

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO
AMBIENTAL
NÚCLEO DE ESTUDOS EM SANEAMENTO AMBIENTAL - NESA

RAÍSSA ENGROFF GUIMARÃES

ELETRO-GERAÇÃO *ON-SITE* DE H₂O₂ COMBINADO COM PROCESSO UV:
DEGRADAÇÃO DE MÚLTIPLOS FÁRMACOS EM SISTEMAS DE ÁGUA POTÁVEL

PORTO ALEGRE

2023

RAÍSSA ENGROFF GUIMARÃES

ELETRO-GERAÇÃO *ON-SITE* DE H₂O₂ COMBINADO COM PROCESSO UV:
DEGRADAÇÃO DE MÚLTIPLOS FÁRMACOS EM SISTEMAS DE ÁGUA POTÁVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

PORTO ALEGRE

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Guimarães, Raissa Engroff
ELETRO-GERAÇÃO ON-SITE DE H₂O₂ COMBINADO COM
PROCESSO UV: DEGRADAÇÃO DE MÚLTIPLOS FÁRMACOS EM
SISTEMAS DE ÁGUA POTÁVEL / Raissa Engroff Guimarães.
-- 2023.
137 f.
Orientador: Salatiel Wohlmuth da Silva.

Coorientador: Fernando Henrique Borba.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas,
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Tratamento avançado de água. 2. Geração
eletroquímica de peróxido de hidrogênio. 3. Eletrólito
sólido. 4. Processos híbridos. 5. Contaminantes de
preocupação emergente. I. Wohlmuth da Silva, Salatiel,
orient. II. Henrique Borba, Fernando, coorient. III.
Título.

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

RAÍSSA ENGROFF GUIMARÃES

ELETRO-GERAÇÃO *ON-SITE* DE H₂O₂ COMBINADO COM PROCESSO UV:
DEGRADAÇÃO DE MÚLTIPLOS FÁRMACOS EM SISTEMAS DE ÁGUA POTÁVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Aprovado em: Porto Alegre, 18 de outubro de 2023.

Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva – UFRGS
Orientador

Prof.^a Dra. Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues – UFRGS
Avaliadora

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - FEEVALE
Avaliador

Prof.^a Dra. Montserrat Garcia-Gabaldón - UPV
Avaliadora

Dedico essa dissertação à minha família, especialmente aos meus pais que sempre me apoiaram e forneceram todo o suporte necessário ao longo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, saúde, força e sabedoria necessárias para enfrentar todas as dificuldades e provações durante esta trajetória. Agradeço ainda, as oportunidades que tive, as quais me proporcionaram evoluir como ser humano e como profissional.

Gostaria de agradecer imensamente a minha família, especialmente a minha mãe Rosemeri e ao meu pai Afonso Cezar, por todo apoio e incentivo. Além disso, por todos os momentos de compreensão, devido a minha ausência. Sem vocês, percorrer esta caminhada na vida acadêmica não seria possível. Amo vocês.

Ao meu companheiro de vida, Lucas, agradeço por toda paciência, incentivo, amor, confiança e compreensão. Sou grata por tudo o que estamos construindo juntos.

Ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por toda estrutura, suporte e pelo ensino gratuito e de excelência.

Ao meu orientador, professor Salatiel, agradeço por confiar na minha capacidade desde o início, por todas as oportunidades, pela paciência e por todos os ensinamentos. Além de toda disponibilidade para auxiliar em cada etapa da elaboração desta pesquisa. Sou muito grata também ao meu coorientador, professor Fernando, o qual me acompanha desde a iniciação científica e foi peça fundamental para meu contato com a pesquisa e para minha qualificação profissional.

Aos colegas e amigos do Núcleo de Estudo em Saneamento Ambiental (NESA), agradeço igualmente a todos pela ajuda sempre que necessário, inclusive na realização deste trabalho, bem como, por todos os momentos de descontração compartilhados; o meu agradecimento especial a Camila Zorzo, por todo auxílio nos experimentos e na elaboração das principais e mais belas representações gráficas incluídas nesta dissertação. Ao Louidi, por todas as análises e experimentos realizados, além da troca de conhecimento e parceria para que tudo ocorresse da melhor forma (e o mais rápido) possível.

A todas as minhas amigas que tornam tudo mais leve e divertido, e são pessoas fundamentais em minha vida. Em especial, a Naiara que me incentivou desde a inscrição no processo seletivo do mestrado até o momento. Muito obrigada pela amizade, parceria, apoio, paciência e conhecimento compartilhado.

Agradeço também aos diferentes laboratórios e instituições, como CMM, FEEVALE, LACOR e LAPOL que forneceram seus equipamentos para realização de diferentes análises. Por fim, a CAPES e demais agências de fomento pelo recurso financeiro fornecido.

“Você pode não saber onde terminará (e não precisa), mas de qualquer forma você não pode forçar seguir em uma direção preconcebida”. Adaptado de Sönke Ahrens.

RESUMO

Os produtos farmacêuticos atenolol (ATN), prednisona (PRED) e o sulfametoxazol (SMX) estão entre os fármacos frequentemente empregados no tratamento de doenças. Como consequência, são amplamente detectados em matrizes ambientais, podendo causar efeitos adversos a organismos não-alvo, especialmente quando encontrados como mistura no ambiente devido a seus efeitos sinérgicos. Com base nisso, esse estudo avaliou a degradação desses contaminantes por meio da eletro-geração *on-site* de H₂O₂ (E-H₂O₂) associado ou não ao processo UV. Foi proposto a utilização de um reator eletroquímico equipado com um eletrodo de grafite perfurado e um eletrodo de difusão de gás (GDE), empregados como cátodo e um eletrodo de diamante dopado com boro suportado em nióbio (Nb/BDD) utilizado como ânodo. As câmaras anódica e catódica foram separadas por uma membrana de troca catiônica, buscando garantir a E-H₂O₂ no compartimento catódico. Tendo em vista uma futura aplicação no tratamento de água potável, almejando a redução da utilização de reagentes químicos, a condução de prótons na câmara catódica foi realizada por meio da utilização de um eletrólito sólido. Assim, a interação do eletrólito sólido com os fármacos foi investigada, e os resultados indicam que esse pode exercer o papel de um adsorvente iônico, no qual o principal mecanismo são as interações eletrostáticas entre os grupos funcionais da resina e os compostos orgânicos carregados com cargas opostas. Ainda, foi avaliada a influência da densidade de corrente elétrica na taxa de produção de H₂O₂. A partir da melhor densidade de corrente elétrica obtida experimentalmente—30 mA cm⁻²—foi realizada a avaliação da degradação dos fármacos. Ao comparar os processos de fotólise direta (FD), E-H₂O₂ e o processo combinado (E-H₂O₂/UV-C), o sistema combinado indicou maior degradação dos fármacos avaliados em 15 min de reação, formando ácidos carboxílicos de menor complexidade e indicando ausência de fitotoxicidade para *Allium cepa*. Com isso, o sistema proposto demonstra-se como uma alternativa para E-H₂O₂ e o processo investigado apresentou potencial para aplicação em águas contaminadas com multicontaminantes. No entanto, os resultados de caracterização do GDE retratam que sua estrutura morfológica ao final dos testes experimentais teve alterações e perda do material catalítico, podendo prejudicar o processo de E-H₂O₂ ao longo do tempo. Dessa forma, ainda são necessários maiores estudos em relação ao material do GDE utilizado, garantindo estabilidade e durabilidade do eletrodo para aplicação em larga escala.

Palavras-chave: tratamento avançado de água; geração eletroquímica de H₂O₂; eletrólito sólido; processos híbridos; contaminantes de preocupação emergente.

ABSTRACT

The pharmaceuticals atenolol (ATN), prednisone (PRED), and sulfamethoxazole (SMX) are among the medicines frequently used to treat diseases. Therefore, they are widely detected in environmental and can cause adverse effects on non-target organisms, especially when found as a mixture in the environment due to their synergistic effects. Based on this, this study evaluated the degradation of these contaminants through the on-site electro-generation of H₂O₂ (E-H₂O₂) associated or not with the UV process. It was proposed to use an electrochemical reactor equipped with a perforated graphite electrode and a gas diffusion electrode (GDE), used as a cathode, and a boron doped diamond supported on niobium (Nb/BDD) electrode used as anode. The anode and cathode chambers were separated by a cation exchange membrane, seeking to guarantee E-H₂O₂ in the cathode compartment. With a view to a future application in the treatment of drinking water, aiming to reduce the use of chemical reagents, the conduction of protons in the system was carried out using a solid electrolyte. Thus, the interaction of the solid electrolyte with drugs was investigated, and the results indicate that it can play a role as an ionic adsorbent, in which the main mechanism is the electrostatic interactions between the functional groups of the resin and the organic compounds with opposite charges. The influence of current density on the H₂O₂ production rate was also evaluated. Based on the best current density obtained experimentally -30 mA cm^{-2} – the degradation of the drugs was evaluated. When comparing the direct photolysis (DP), E-H₂O₂, and the combined process (E-H₂O₂/UV-C), the combined system indicated higher degradation of the drugs in 15 min of reaction, forming carboxylic acids of lower complexity and indicating an absence of phytotoxicity for *Allium cepa*. Therefore, the proposed system demonstrates an alternative to E-H₂O₂, and the investigated treatment showed potential for application in waters contaminated with multi-contaminants. However, the GDE characterization results show that its morphological structure at the end of the experimental tests had changes and loss of the catalytic material, which could harm the E-H₂O₂ process over time. Therefore, further studies are still needed regarding the GDE material used, to ensure stability and durability of the electrode for large-scale application.

Keywords: advanced water treatment; electrochemical H₂O₂ generation; solid electrolyte; hybrid processes; contaminants of emerging concern.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma resumido do procedimento experimental e analítico.	41
Figura 2. (a) Representação esquemática do processo combinado e detalhes do reator de geração eletroquímica <i>on-site</i> de H ₂ O ₂ e do sistema UV (b) Representação da <i>Electro MP- Cell*</i>	43
Figura 3. (a) Microesferas da resina de troca iônica, (b) resina adicionada na câmara catódica, (c) indicação do tecido sintético adicionado dentro da armação de passagem do líquido afluyente na câmara catódica.....	44
Figura 4. (a) saturando a solução com ar (b) célula utilizada nas análises de VVL e (c) equipamento autolab.....	46
Figura 5. Distribuição das espécies de (a) ATN, (b) PRED e (c) SMX em função do pH e as variações das moléculas ionizadas.	49
Figura 6. (a) Bulbos de <i>Allium cepa</i> em falcons contendo as amostras (b) crescimento das raízes de uma das amostras em concentrações de 100, 50 e 25%.	52
Figura 7. Gota de água ultrapura (Milli-Q [®]) utilizada para estimar o ângulo de contato do GDE (a) antes dos testes experimentais (b) ao término dos testes experimentais.....	54
Figura 8. Ilustração da estrutura interna e da interface reacional para produção de H ₂ O ₂ do GDE na célula eletroquímica.	55
Figura 9. Imagens de MEV da superfície do GDE antes dos testes experimentais de geração do H ₂ O ₂ , (a) topografia do revestimento catalítico em 370× e (b) visão transversal da superfície do eletrodo em 470×; (c) e (d) diferentes pontos da topografia do revestimento catalítico após os testes experimentais em 370× (e) visão transversal da superfície do eletrodo após os testes experimentais em 470×	58
Figura 10. Análise da composição elementar por EDS da área da superfície catalítica do GDE antes e após os ensaios experimentais (ampliação de 500x).	59
Figura 11. Imagens do GDE (a) virgem e (b) após a realização dos ensaios experimentais....	60
Figura 12. (a) Voltamograma de varredura linear do eletrodo de Grafite (preto) e GDE (vermelho), com 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ (pH=2), em uma janela de potencial de 0,0 V a -2,5 V e com uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ . As setas indicam a direção da varredura. (b) Voltamogramas obtidos para diferentes eletrodos*.....	62
Figura 13. Adsorção da mistura de fármacos (mg fármaco g ⁻¹ resina) em diferentes faixas de pH. (a) Adsorção em pH 3; (b) Adsorção em pH 7 e (c) Adsorção em pH 11.....	64

Figura 14. Efeito da fotólise direta (UV-C) na degradação e mineralização de (a) ATN; (b) PRED e (c) SMX em soluções isoladas de cada fármaco e (d) da solução de mistura dos múltiplos fármacos.	66
Figura 15. Aspecto da solução de múltiplos fármacos (a) concentração inicial de 5 mg L ⁻¹ e (b) após o tratamento por FD.	69
Figura 16. Representação esquemática da E-H ₂ O ₂ em reator de membrana com utilização de eletrólito sólido.	70
Figura 17. (a) Geração on-site de H ₂ O ₂ , (b) eficiência de corrente elétrica e (c) consumo de energia elétrica. (Vazão de água = 50 L h ⁻¹ , vazão de ar = 5 L min ⁻¹).	72
Figura 18. Influência do sistema (a) eletro-geração on-site de H ₂ O ₂ (E-H ₂ O ₂) e (b) do sistema combinado (E-H ₂ O ₂ /UV-C), na degradação e mineralização dos múltiplos fármacos. Condições fixas de corrente elétrica aplicada: 30 mA cm ⁻² ; vazão de afluente: 50 L h ⁻¹ ; vazão de ar: 5 L min ⁻¹	74
Figura 19. Quantificação dos ácidos carboxílicos: Cítrico, Fórmico, Acético, Propiônico, Butírico e Isovalérico; em cada experimento (a) UV-C, (b) E-H ₂ O ₂ e (c) E-H ₂ O ₂ /UVC.	77
Figura 20. Valores de CR de cebola (A. cepa) para as amostras não-tratadas e tratadas por (a) E-H ₂ O ₂ e E-H ₂ O ₂ /UV-C e (b) UV-C em diferentes concentrações (25%, 50% e 100%).	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos farmacêuticos que foram utilizados nos experimentos, suas classes, aplicações na medicina, propriedades e estruturas.	27
Tabela 2. Valores do CR das raízes de <i>A. cepa</i> expostos à solução de múltiplos fármacos antes e após diferentes tratamentos comparadas com o controle.....	78
Tabela 3. Amostras do CR de <i>A. cepa</i> expostos à solução de múltiplos fármacos antes e após diferentes tratamentos comparadas com o controle.....	81
Tabela 4. Grupo de CR das amostras de <i>A. cepa</i> expostos à solução de múltiplos fármacos antes e após diferentes tratamentos em diferentes concentrações que apresentaram diferença significativa após o teste de ANOVA não paramétrica, seguido do teste de comparações múltiplas DSCF.	83
Tabela 5. Melhores condições experimentais obtidas para geração on-site de H ₂ O ₂ descritas na literatura.....	86
Tabela 6. Resultados da análise estatística utilizando ANOVA não paramétrica de um fator (Kruskal-Wallis), seguida do teste de comparações múltiplas DSCF entre os grupos de amostras A e B para os resultados de CR de <i>A. cepa</i>	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATN	Atenolol
BDD	Diamante dopado com boro, do inglês “ <i>boron-doped diamond</i> ”
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CPE	Contaminante de preocupação emergente
EDC	Perturbadores químicos do sistema endócrino, do inglês <i>Endocrine Disruptors Chemicals</i>
E-H ₂ O ₂	Eletro-geração <i>on-site</i> de H ₂ O ₂
E-H ₂ O ₂ /UV-C	Eletro-geração <i>on-site</i> de H ₂ O ₂ combinando com radiação UV-C
EPA	Agência de proteção ambiental, do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>
ETA	Estações de tratamento de água
ETE	Estações de tratamento de efluentes
FD	Fotólise Direta
GDE	Eletrodo de difusão de gás, do inglês <i>Gas Diffusion Electrode</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês <i>High performance liquid chromatography</i>
<i>j</i>	Densidade de corrente elétrica aplicada
NPOC	Carbono orgânico não purgável, do inglês <i>Non-Purgeable Organic Carbon</i>
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de raios X, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
MIEX	Resina de troca iônica magnética, do inglês <i>Magnetic ion exchange resin</i>
HO•	Radical hidroxila
HOO•	Hidroperoxila
ONU	Organização das Nações Unidas
ODS	Objetivos do desenvolvimento sustentável
pH	Potencial hidrogeniônico
PEOA	Processos eletroquímicos de oxidação avançada
POA	Processos oxidativos avançados
PRED	Prednisona
ORR	Reação de redução de oxigênio, do inglês <i>Oxygen Reduction Reaction</i>
SNIS	Sistema nacional de informações sobre saneamento

SUS	Sistema único de saúde
SMX	Sulfametoxazol
TMP	Trimetoprim
UV	Ultravioleta
UE	União Europeia
VVL	Voltametria de varredura linear

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 ÁGUA PARA ABASTECIMENTO	20
3.2 QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	21
3.2.1 Contaminantes de preocupação emergente	23
3.2.2 Características gerais dos fármacos abordados no estudo	27
3.3 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA	29
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	31
3.4.1 Processos baseados em H₂O₂	33
3.4.2 Processos baseados em irradiação UV	37
3.4.3 Processos combinados (UV/H₂O₂)	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 SISTEMA OPERACIONAL E MATERIAIS DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	42
4.2 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	44
4.2.1 Ângulo de contato	45
4.2.2 Caracterização morfológica do GDE	45
4.2.3 Voltametria de varredura linear (VVL)	45
4.3 ETAPA II: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.3.1 Afluente sintético ao reator eletroquímico	47
4.3.2 Adsorção por resina de troca iônica	47
4.4 ETAPA III: DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	50
4.5 ETAPA IV: TOXICIDADE	51
4.6 AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA E EFICIÊNCIA DE CORRENTE ELÉTRICA	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	54
5.1.1 Ângulo de contato	54
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de raios-X	56
5.2.3 Caracterização eletroquímica	61
5.2 ETAPA II: ENSAIOS EXPERIMENTAIS	62
5.2.1 Adsorção por resina de troca iônica	62

5.2.2 Fotólise direta com UV-C	65
5.2.3 Eletrogeração <i>on-site</i> de H ₂ O ₂ (E- H ₂ O ₂)	69
5.2.4 Aplicação do processo E-H ₂ O ₂ , com e sem radiação UV (E- H ₂ O ₂ /UV-C) na degradação dos produtos farmacêuticos	73
5.2.5 Identificação dos ácidos carboxílicos gerados como subprodutos de degradação	75
5.3 ETAPA IV: TOXICIDADE	78
6 CONCLUSÕES	84
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
APÊNDICE A	86
APÊNDICE B	91
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Diferentes produtos químicos são amplamente utilizados nas mais diversas atividades humanas, como os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, agroquímicos, medicamentos de uso veterinário, plastificantes e surfactantes, dentre outros [1–3]. Por consequência, contribuem com o aumento da geração de efluentes e com o carreamento de grande parte desses compostos para os corpos hídricos [4,5].

Muitos desses compostos são referidos como Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE). Os CPE são substâncias existentes no ambiente que vêm sendo investigadas nas últimas décadas e vem despertando a atenção da comunidade científica em relação a seus possíveis impactos adversos [3,6]. Diversos estudos relatam a presença de uma grande variedade de CPE em matrizes ambientais, os quais são regularmente encontrados em águas superficiais, subterrâneas e inclusive em água potável [7–9].

Analgésicos, antibióticos, β -bloqueadores, antidepressivos, hormônios, esteróides e estimulantes estão entre os produtos farmacêuticos frequentemente encontrados no ambiente aquático [10,11]. Fármacos como o atenolol (ATN), sulfametoxazol (SMX) e prednisona (PRED), já foram detectados em águas superficiais de Porto Alegre, no estado do Rio Grande do Sul [12–14] e em outras regiões do Brasil [15–17]. A ocorrência desses fármacos no ambiente representa uma ameaça para todo o ecossistema considerando que, a exposição de longo prazo a medicamentos, pode ocasionar impactos em seres humanos e organismos aquáticos, como distúrbios no sistema reprodutivo, anomalias físicas e outros efeitos tóxicos, bem como o desenvolvimento e proliferação de bactérias resistentes a antibióticos [18–20].

Os CPE chegam até as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e as Estações de Tratamento de Água (ETA), onde não são eficazmente degradados e/ou removidos. Isso ocorre porque estas estações possuem sistemas convencionais de tratamento, não tendo sido projetadas para realizar a degradação e/ou remoção desses contaminantes [21,22]. Logo, faz-se necessário o estudo, desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias de tratamento de efluentes e águas visando a degradação e/ou remoção desses compostos [23,24].

Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado pela capacidade de degradação e mineralização de contaminantes refratários, de baixa biodegradabilidade e de alta estabilidade química, por meio da geração de oxidantes fortes como o radical hidroxila (HO^\bullet) [25,26]. Assim, várias técnicas químicas, fotoquímicas e eletroquímicas podem ser usadas para permitir a formação de diferentes POA [27,28].

Dentre os POA, o processo baseado na associação de radiação ultravioleta (UV) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) têm sido empregado para o tratamento avançado de água potável e para o reuso de água, tendo em vista as vantagens relacionadas a sua capacidade para degradação de CPE [29–31], possibilidade de escalabilidade, potencialidade para degradação de subprodutos de desinfecção (cloração) e ausência da formação de lodo durante o processo [32–34].

No entanto, a utilização de H_2O_2 em ETA possui restrições relacionadas ao armazenamento e transporte das soluções de H_2O_2 em alta concentração, visto que estas são instáveis e inflamáveis [35]. Somado a isso, o processo de produção de H_2O_2 é usualmente realizado industrialmente pela oxidação da antraquinona, a qual necessita de uma alta demanda energética e resulta na geração intensiva de resíduos [36,37]. Assim, tendo em vista uma proposta mais segura, econômica e verde, visando reduzir a utilização de reagentes químicos [38–40], métodos alternativos para a geração de H_2O_2 vem sendo investigados, como a síntese direta, eletrossíntese e síntese fotocatalítica [41–44].

A produção de H_2O_2 por eletrossíntese ocorre pela reação eletroquímica de redução de oxigênio (do inglês *oxygen reduction reaction*, ORR) em cátodos de materiais carbonosos, metais nobres ou ligas metálicas. Dentre esses, os eletrocatalisadores de carbono são os mais utilizados, pois possuem propriedades não tóxicas e são de baixo custo [36,45,46]. No entanto, eletrodos convencionais são limitados pela baixa solubilidade do O_2 em água e consequentemente, possuem maior resistência na transferência de massa da reação, obtendo menor eficiência e maior consumo de energia no processo [47–49]. Para sobrepor essa barreira a utilização de eletrodos de difusão de gás (do inglês *gas diffusion electrode*, GDE), podem ser uma alternativa de substituição a esses eletrodos, pois possuem maior área superficial e, uma interface trifásica (água/cátodo/ O_2), na qual ocorre a difusão de O_2 pelo eletrodo, favorecendo a ORR e aumentando a eficiência da eletrossíntese de H_2O_2 [50,51].

Cabe destacar que o funcionamento dos processos eletroquímicos é dependente da condutividade do sistema, podendo ser aplicados com sucesso em concentrados de processos de separação por membranas e efluentes [51–53]. Entretanto, em soluções sintéticas ou de baixa carga iônica é necessário o emprego de um eletrólito suporte, usualmente um sal (ex. cloreto ou sulfato de sódio) para prover o aumento de condutividade. Consequentemente, a utilização desses sais pode ser uma fonte de contaminação secundária, tornando o processo inviável para aplicação no tratamento de água para abastecimento [54,55]. Deste modo, a utilização de eletrólitos sólidos em conjunto aos GDE estão sendo estudados e surgem como alternativa para

tornar possível a empregabilidade do processo de eletrossíntese no tratamento de água potável [40,56,57].

Neste contexto, este estudo justifica-se pela investigação de um processo de eletro-geração *on-site* de H_2O_2 (E- H_2O_2) mediante a utilização de um GDE e um eletrólito sólido, associado ou não ao processo UV aplicado como estratégia para degradação de uma mistura de três classes de fármacos: um β -bloqueador (ATN), um glicocorticoide (PRED) e um antibiótico (SMX) em um sistema de água potável. Essa proposta de sistema visa contribuir com o aprimoramento das técnicas avançadas aplicadas na degradação de multicontaminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de eletro-geração *on-site* de H_2O_2 (E- H_2O_2) combinado ou não com processo UV, visando a degradação de múltiplos fármacos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os materiais utilizados como cátodo na E- H_2O_2 ;
- Avaliar a E- H_2O_2 em reator eletroquímico com eletrólito sólido e cátodo GDE;
- Determinar a influência da densidade de corrente elétrica aplicada (j) na E- H_2O_2 ;
- Avaliar a influência do eletrólito sólido na remoção dos múltiplos fármacos;
- Comparar o processo de UV-C e E- H_2O_2 , combinado ou não, em relação a degradação dos múltiplos fármacos;
- Identificar os ácidos carboxílicos gerados a partir da degradação dos múltiplos fármacos;
- Estimar a eficiência de corrente elétrica e o consumo energético do processo de E- H_2O_2 ;
- Avaliar a fitotoxicidade das amostras tratadas e não-tratadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

O abastecimento público se encontra dentro de um dos grandes eixos do saneamento básico, que compõe o conjunto de serviços públicos, infraestruturas e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos, bem como, de drenagem e manejo das águas pluviais urbanas [58]. Nesse sentido, a importância do saneamento básico foi reconhecida internacionalmente pela Organização das Nações Unidas (ONU) por meio da incorporação do Objetivo 6: “Água e saneamento para todos” aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), o qual tem como finalidade garantir a disponibilidade e a gestão sustentável de água e saneamento para toda população [59,60].

Tendo em vista que a água é um dos recursos mais importantes para a manutenção da vida na Terra, sua preservação é fundamental para a garantia da saúde e qualidade de vida das populações [3]. O acesso à água potável é um direito humano básico e um importante fator para o desenvolvimento nos diferentes níveis de um país. Dessa forma, o investimento em saneamento e acesso de água com qualidade pode gerar um benefício econômico, mediante a minimização dos efeitos adversos e nos custos relacionados à saúde humana, pois o tratamento de doenças associadas à falta de acesso a esses serviços superam os valores necessários para o investimento em infraestrutura e tratamento de água [61,62].

Apesar da importância do acesso aos serviços de saneamento, ocorre uma considerável desigualdade da cobertura desses em toda extensão do Brasil [60,63]. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), no país, 93,5% da população urbana possui água potável disponível para suprir suas necessidades básicas. Porém, cerca de 15,8% do total dos brasileiros não possui acesso à rede de abastecimento de água e 44,2% não possuem acesso a serviços de saneamento [64]. Sendo assim, essa é uma questão preocupante de saúde pública e ocorre simultaneamente com o aumento dos impactos causados principalmente pela rápida urbanização e aumento da demanda de água, despertando grandes preocupações referente a manutenção e preservação da qualidade da água [65].

As principais fontes de abastecimento de água são os mananciais subterrâneos e superficiais [23,66]. No Brasil, a maioria dos municípios, especialmente em grandes centros urbanos, realiza a captação da água de fontes superficiais [63]. Vale ressaltar que, do total de esgoto gerado no Brasil, apenas 51,2% são tratados e do total de esgoto coletado, apenas 80,8%

são tratados, o que significa que 19,2% do esgoto coletado é descartado no meio ambiente sem tratamento. Como consequência, prejudicam a qualidade dos mananciais que servem como fontes do abastecimento de água [64]. Dessa maneira, devido à baixa qualidade das águas superficiais, é necessário o emprego de um tratamento mais complexo. Em contraponto, de um modo geral, as águas subterrâneas apresentam como característica um teor de qualidade superior. Sendo assim, essas muitas vezes, podem ser tratadas somente pelo processo de desinfecção [67].

Desse modo, ressalta-se a necessidade de melhorias na eficiência da prestação de serviços de água e saneamento, por meio do desenvolvimento de políticas públicas, além do investimento em técnicas avançadas de tratamento e no monitoramento da qualidade da água e dos padrões de descarte de efluentes, promovendo assim a proteção dos recursos hídricos [8,63].

3.2 QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

A qualidade das águas em suas condições naturais é normalmente inadequada para consumo humano, dependendo da qualidade do manancial de captação. A Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece a classificação dos corpos hídricos e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como o tipo de tratamento indicado para cada classe, quando destinada ao abastecimento para consumo humano [68]. Sendo assim, é necessário que a água passe por um tratamento adequado antes de ser distribuída à população, visando a ausência ou redução das concentrações de substâncias químicas e microrganismos, de modo que não prejudiquem à saúde humana [69]. No entanto, a qualidade dos recursos hídricos está relacionada diretamente com as diferentes atividades humanas que estão causando grandes impactos no ecossistema em geral [70]. A poluição e a contaminação da água, geram riscos ao meio ambiente e à saúde pública, mediante o aumento de doenças veiculadas a água e as modificações na biota aquática [65,71]. Nesse sentido, a comunidade científica vem dedicando esforços a fim de avaliar a qualidade dessas águas e o risco da presença de contaminantes no ambiente aquático [72–74].

A poluição ambiental por meio da intensiva utilização de produtos químicos pode estar atribuída a fontes não pontuais, como ao manejo e descarte incorreto de resíduos sólidos que são carreados por águas pluviais, além do escoamento e uso excessivo de produtos agrícolas [75,76]. Outra possibilidade de contaminação são as fontes pontuais, incluindo as ETE. Estas, em alguns casos realizam o lançamento de efluentes sem tratamento ou de efluentes que passaram por um tratamento ineficiente [77,78]. Nesse sentido, as altas concentrações de

diferentes tipos de contaminantes influenciam diretamente na qualidade da água e, conseqüentemente, impactam a determinação de seus respectivos usos [79]. Além da contaminação por compostos tóxicos, ações antrópicas podem gerar outros impactos negativos aos ecossistemas aquáticos, como a proliferação de algas e a perda da biodiversidade, afetando a subsistência dos seres vivos [80–83].

O consumo de água proveniente de fontes inseguras por bilhões de pessoas em todo o mundo, especialmente as que vivem em países em desenvolvimento de baixa e média renda, está relacionado à ocorrência de aproximadamente 829.000 mortes anualmente [84–86]. Normas nacionais e internacionais estabelecem critérios de qualidade que devem ser atendidos para a água ser considerada potável e segura. Valores máximos permitidos são estabelecidos para parâmetros físicos, químicos, microbiológicos, organolépticos, concentração de cianobactérias/cianotoxinas e de radioatividade [87–89]. Assim, dependendo das características da água a ser tratada, pode-se determinar as técnicas de tratamento que serão adotadas visando a proteção da saúde humana e a qualidade de vida da população [79].

A legislação referente a qualidade das águas superficiais, nos Estados Unidos, é de responsabilidade de cada Estado. Porém, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) estabelece os padrões nacionais de qualidade da água potável para os Estados Unidos [8]. Os compostos candidatos a contaminantes são inseridos nas listas a cada cinco anos, os quais são compostos ainda não regulamentados, mas que podem ser nocivos a saúde humana. A Lista 5, é a lista atual de candidatos a contaminantes da água potável, lançada em 2022 e consta com 81 contaminantes ou grupos de contaminantes, incluindo 66 produtos químicos, um grupo de cianotoxinas, um grupo de subprodutos de desinfecção e um grupo de substâncias perfluoroalquiladas (PFAS). Além disso, também inclui 12 micróbios (bactérias, vírus e protozoários) [90].

Na União Europeia (UE) existem diretrizes relacionadas a qualidade das águas superficiais. Atualmente, a Diretiva 2013/39/UE estabelece uma lista de vigilância de 45 substâncias prioritárias no domínio da política da água, alterando as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE relacionadas a normas de qualidade ambiental [89,91,92]. Além disso, a UE estabeleceu desde 2015 uma lista de vigilância das substâncias que devem ser monitoradas a nível da União no domínio da política da água. A lista deve ser atualizada a cada dois anos, incluindo novas substâncias e retirando aquelas que já foi obtido dados suficientes para realizar uma avaliação de risco. O período de monitoramento contínuo de uma substância não pode ultrapassar 4 anos. Dessa forma, a lista foi atualizada em 2018 (Decisão UE 2018/840) a qual incluiu na lista de vigilância substâncias farmacêuticas e em 2020 (Decisão de Execução (UE)

2020/1161) foram retiradas 5 substâncias e 6 foram incluídas. A lista de vigilância em vigor atualmente é a Decisão de Execução (UE) 2022/1307, totalizando 15 substâncias ou grupo de substâncias [93].

No Brasil as regulamentações são limitadas, pois há um número reduzido de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE) que estão previstos em legislação, quando comparado a normas internacionais [88,89,93]. A Portaria GM/MS Nº 888/2021 traz uma lista de padrões de potabilidade com limites individuais para agroquímicos e metabólitos e outras substâncias químicas orgânicas e inorgânicas que representam risco à saúde e devem ser monitorados. Porém, esta não prevê, por exemplo, parâmetros de controle e tolerância para produtos farmacêuticos, dificultando o monitoramento e previsão de medidas de mitigação/prevenção desses em matrizes ambientais e na água potável [87].

Além disso, a fragilidade das regulamentações acerca da fiscalização e controle dos CPE no ambiente e dentro das estações de tratamento, contribui para que haja a eliminação incompleta ou parcial de contaminantes pelas tecnologias adotadas [3,94]. A falta de concentrações máximas admissíveis e regulamentações que estabeleçam a inclusão dos CPE em monitoramentos de rotina, representa uma possível ameaça à saúde humana e ao meio ambiente devido à descarga contínua de efluentes nos corpos hídricos [9,95,96].

3.2.1 Contaminantes de preocupação emergente

Uma vasta gama de produtos químicos industriais, produtos farmacêuticos, herbicidas e outros agroquímicos, corantes, drogas/marcadores antropogênicos, hormônios, produtos de cuidados pessoais, compostos fluoretados, adoçantes artificiais, plastificantes e surfactantes, bem como algumas sequências biológicas (organismos, proteínas, genes, resíduos provenientes de processos biotecnológicos quando descartados incorretamente) são lançados diariamente em diferentes matrizes ambientais [9,97–99]. Esses compostos, também conhecidos como contaminantes emergentes, podem ser descritos de diferentes maneiras. Primeiramente, por um grupo de compostos recentemente identificados no ambiente, cujos efeitos ainda estão em estudo. Ou ainda, como substâncias que podem estar presente no ambiente por um longo período, mas seus impactos ao ecossistema e a saúde humana foram relatados recentemente [6,100,101].

Além disso, em sua maioria, seu potencial poluidor e possíveis efeitos adversos não são completamente conhecidos [102]. Porém, com o surgimento e aprimoramento das técnicas de

determinação analítica e equipamentos de alta resolução, foi possível a identificação e quantificação de contaminantes a níveis de traços em amostras ambientais [98,103]. Os CPE são normalmente detectados em concentrações que variam de pg L^{-1} e/ou ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ [14,25,104,105].

Assim, diversos autores relatam a ocorrência de CPE no meio ambiente. Seibert et al. [8] realizaram o levantamento de estudos publicados entre 2015 e 2020 e identificaram 89 CPE que foram detectados em mananciais e/ou em água potável tratada em todo o mundo. Em um estudo realizado nos Estados Unidos, 148 contaminantes foram detectados em fontes de água e 121 detectados em água potável tratada [106].

Em outro estudo, Perin et al. [14] realizaram a avaliação da presença de 41 produtos farmacêuticos, 62 agrotóxicos e 27 elementos químicos no Lago Guaíba, localizado na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. Durante o período de amostragem, que decorreu de janeiro a agosto de 2019, entre a lista de compostos estudados, os autores identificaram 15 produtos farmacêuticos e 25 pesticidas em concentrações que variaram de $6,00 \text{ ng L}^{-1}$ a $580,00 \text{ ng L}^{-1}$. Ainda, em outro estudo realizado no Brasil, durante os anos de 2016 e 2017, foram detectados 18 fármacos em água superficial e 11 em fontes de água potável, em concentrações que variaram do limite de quantificação do método a 11.960 ng L^{-1} [16].

Em relação aos produtos farmacêuticos, há uma crescente tendência em sua utilização, especialmente devido ao aumento da acessibilidade a esses medicamentos, crescimento populacional e facilidade de deslocamento populacional [107,108]. Seus respectivos usos estão associados principalmente a fins preventivos, terapêuticos, uso veterinário e a necessidade do tratamento de doenças crônicas ou de distúrbios causados pelo envelhecimento, bem como ao melhoramento da qualidade de vida [109,110].

Entre as classes de medicamentos existentes, podemos citar analgésicos, antibióticos, anticancerígenos, anticonvulsivantes, antidepressivos, antissépticos, hormônios, β -bloqueadores, anti-inflamatórios não esteroides, barbitúricos e reguladores lipídicos, por exemplo [23,24,111].

Assim, estima-se uma taxa de crescimento global da indústria farmacêutica em 6,5% ao ano [112]. Em um panorama mundial, no ano de 2001 o mercado farmacêutico foi avaliado em 390 bilhões de dólares. Desde então, houve um aumento significativo nas receitas farmacêuticas ao longo dos anos, totalizando 1,27 trilhão de dólares em 2020 e chegando a cerca de 1,42 trilhão de dólares no final de 2021 [113]. Ainda, com os avanços em pesquisa e

desenvolvimento, espera-se que aproximadamente 300 novos medicamentos sejam desenvolvidos nos próximos anos até 2026 [114].

A preocupação da ampla utilização de produtos farmacêuticos está na absorção incompleta pelo organismo humano e animal, resultando após o metabolismo e excreção em frações de compostos inalterados ou metabólitos que são descartados no meio ambiente indiretamente por meio da urina e/ou fezes [3,115]. Outras fontes geralmente relacionadas ao carreamento desses compostos para as águas superficiais são efluentes de hospitais e indústrias farmacêuticas, além do descarte impróprio de resíduos vencidos ou não utilizados [7,116]. Desse modo, há um aumento da descarga de fármacos e seus metabólitos em efluentes e nos corpos hídricos [117].

Em um levantamento de dados disponíveis na literatura, foram encontradas 631 substâncias farmacêuticas diferentes presentes no ambiente, em mais de 70 países [118]. Nesse sentido, mesmo que detectadas em baixas concentrações, essas substâncias apresentam risco potencial de acumulação no meio ambiente, tornando grande parte dos compostos pseudo-persistentes e responsáveis por causar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, bem como nos seres humanos [107,119,120]. Alguns fatores como tempo e meios de exposição, concentração, entre outros, estão diretamente relacionados aos possíveis efeitos tóxicos causados nos organismos [121].

Por essa razão, grande parte dos contaminantes, incluindo os produtos farmacêuticos, são considerados perturbadores químicos do sistema endócrino (do inglês *endocrine disrupting chemicals*, EDC). Portanto, podem alterar as funções hormonais e causar efeitos adversos no desenvolvimento e na reprodução, bem como nas funções neurológicas e imunológicas de seres humanos e animais [122–124]. Alguns impactos relacionados à exposição a EDC são relatados em seres humanos, por exemplo, doenças como alzheimer, câncer, obesidade, diabetes e doenças cardiovasculares; distúrbios reprodutivos femininos e masculinos; malformações congênitas em crianças; cânceres sensíveis a hormônios; problemas de tireóide, entre outros [125–127].

Outra preocupação relacionada à presença de fármacos no ambiente são os danos causados em animais. Várias pesquisas evidenciam os impactos causados na vida selvagem, tais como alterações no sistema reprodutivo e no desenvolvimento de diferentes espécies, feminização de peixes, anomalias físicas e perturbação no comportamento de nidificação [122,128,129]. Além disso, alguns estudos relatam efeitos tóxicos em outros organismos, bem como as possíveis consequências causadas a microbiota aquática devido a presença de antibióticos nas águas superficiais [73,130–132].

Antibióticos de variadas classes estão presentes nos efluentes domésticos e em águas residuais de indústrias farmacêuticas, como consequência, acabam atingindo e provocando a contaminação dos corpos d'água [133,134]. Alguns desses medicamentos, como norfloxacin, enrofloxacin, ofloxacin e ciprofloxacina, azitromicina e eritromicina, amoxicilina e seus produtos de hidrólise, sulfadiazina e sulfametoxazol são amplamente encontrados em águas superficiais e correspondem às famílias de antibióticos das fluoroquinolonas, macrolídeos, β -lactâmicos e sulfonamidas, respectivamente [135–138].

Um dos principais impactos do uso indiscriminado desses medicamentos, bem como da recorrência e/ou persistência de antibióticos nas águas, é a geração de bactérias e genes super-resistentes. Isso ocorre porque os antibióticos estão entre os contaminantes menos biodegradáveis, devido à sua resistência genética [138,139]. Portanto, há uma séria preocupação ambiental em relação à crescente identificação de patógenos resistentes, que possivelmente estão relacionados ao ressurgimento de doenças contagiosas, e levando a uma maior dificuldade no tratamento de infecções humanas [140,141]. Além disso, a resistência a antimicrobianos está aumentando o tempo das internações hospitalares, elevando os custos médicos e as taxas de mortalidade [142].

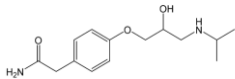
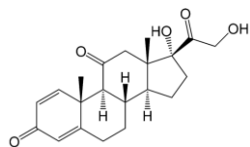
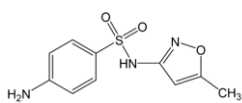
O foco desta pesquisa é abranger três classes de fármacos diferentes, considerando que os contaminantes dificilmente são encontrados individualmente no ambiente. Dessa forma, a mistura de CPE pode causar efeitos sinérgicos, que tornam ainda mais difícil sua detecção e quantificação, e acabam necessitando de processos de tratamento de água e efluentes mais sofisticados [140,143]. Dentre os fármacos que foram investigados neste estudo, o ATN foi detectado em amostras ambientais em uma faixa de concentração de $1,3 \text{ ng L}^{-1}$ a $8,199 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [120,144–147]. A PRED, foi detectada em concentrações que variaram de 22 ng L^{-1} a $8,105 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [14,16]. Enquanto o SMX tem sido detectado em concentrações de $4,13 \text{ ng L}^{-1}$ a $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais [14,15,120,148,149]. Estes compostos também são considerados EDC pela EPA dos Estados Unidos [148,150].

Por conseguinte, estes compostos foram escolhidos devido sua ampla detecção em matrizes ambientais. Especialmente, no Brasil, o ATN esteve entre as 20 substâncias mais comercializadas em 2019 [151] e foi detectado em todas as amostras de águas superficiais em um estudo realizado por Perin et al. [14]. Enquanto a PRED foi um dos fármacos mais detectados no estudo de Reis et al. [16] e em sistemas de abastecimento de água [7]. Já o SMX esteve entre os contaminantes com maiores concentrações no Sudeste do país [152]. Além disso, esses medicamentos também foram encontrados em efluentes hospitalares [11,153,154].

3.2.2 Características gerais dos fármacos abordados no estudo

A Tabela 1 contém uma visão geral dos fármacos que foram estudados. Além da ampla ocorrência no ambiente, outros fatores foram considerados ao selecionar esses compostos, como sua toxicidade, disponibilidade e a existência de métodos já estabelecidos para sua detecção analítica. Ainda, os produtos farmacêuticos escolhidos pertencem à lista de medicamentos essenciais do Sistema Único de Saúde (SUS) de Porto Alegre, Brasil, durante os anos de 2019 e 2020 [14,155].

Tabela 1. Produtos farmacêuticos que foram utilizados nos experimentos, suas classes, aplicações na medicina, propriedades e estruturas.

Fármaco (número CAS)	Classe e aplicação	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Estrutura molecular
Atenolol (29122-68-7)	β-bloqueador Anti-hipertensivo Uso humano	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266,34	
Prednisona (53-03-2)	Imunossupressor Antialérgico Anti-inflamatório Uso humano	C ₂₁ H ₂₆ O ₅	358,43	
Sulfametoxazol (723-46-6)	Antibiótico Uso humano e veterinário	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28	

Fonte: [156,157].

O ATN pertence à classe dos β-bloqueadores e seu uso é normalmente associado ao tratamento de hipertensão arterial, glaucoma, arritmia e angina. Esse grupo de fármaco é considerado um dos mais perigosos para diferentes organismos devido a seus efeitos tóxicos mesmo em baixas concentrações [158,159]. Cerca de 50% da dose ingerida de ATN não é completamente metabolizada pelo corpo humano, e portanto, é eliminada na urina, mantendo 90% de sua composição original sem alteração [158,160,161]. Dessa forma, após a excreção, essas substâncias são despejadas no esgoto e transportadas até as ETE convencionais, onde sua

degradação total não é concluída. Como consequência, os β -bloqueadores vêm causando preocupação em relação à sua acumulação no meio ambiente, especialmente devido ao seu tempo de meia-vida que consiste em um período de 166 dias [162]. Ainda, estudos relatam os riscos ambientais aquáticos associados à sua exposição, como por exemplo, efeitos toxicológicos em espécies de peixes e algas [163,164].

Já a PRED é um glicocorticóide sintético e possui os efeitos como pró-droga, pois é metabolizada pelo fígado em prednisolona. Sua utilização é realizada no tratamento de problemas inflamatórios, alergias e doenças imunológicas. Além disso, tem função como agente antineoplásico e agente adrenérgico [165]. Os glicocorticóides possuem propriedades hidrofílicas que facilitam a metabolização e excreção pelo corpo humano, contribuindo para o carregamento desses compostos inalterados ou biotransformados para o meio ambiente [166,167]. Ainda, essa característica de solubilidade em água possivelmente explica sua resistência à degradação, obtendo menores eficiências em processos de remoção convencionais [7,168].

Há um número reduzido de estudos relatam que relataram o potencial tóxico da PRED no meio ambiente. Entretanto, sua ocorrência em corpos hídricos pode causar alguns efeitos negativos sobre organismos aquáticos [169], e diferentes efeitos genotóxicos foram observados em camundongos e em uma espécie de mosca (*Drosophila melanogaster*) [170].

Por fim, o SMX está entre os antibióticos mais amplamente utilizados e é usualmente administrado em combinação com trimetoprim (TMP) que é um agente que também possui atividade antibacteriana. O uso desses dois compostos em conjunto, tem o objetivo de inibir a formação dos precursores responsáveis pela biossíntese de ácidos nucléicos e proteínas, as quais são responsáveis pelo crescimento e divisão bacteriana. Além disso, a resistência bacteriana é possivelmente retardada quando aplicada essa combinação [132,171]. O SMX é um antibacteriano normalmente empregado no tratamento de diversas infecções, como as dos tratos urinário, respiratório e gastrointestinal e sua utilização também é aplicada na aquicultura intensiva e na pecuária para controlar as doenças infecciosas e promover o crescimento animal [172].

Estudos relataram o potencial que o SMX possui de causar efeitos adversos em seres vivos, como riscos ecotoxicológicos e alterações na estrutura das células de algas [173,174]. Além disso, ocorre a bioconcentração em peixes devido à baixa eficiência dos organismos aquáticos em metabolizar esse tipo de composto [175,176].

Um estudo também avaliou os efeitos toxicológicos cerebrais do SMX em embriões de peixe-zebra e concluiu que concentrações de 250 mg L^{-1} podem causar impactos na formação,

taxa de eclosão, comprimento do corpo e taxa de sobrevivência de embriões e também induzir ao edema cerebral [177]. No entanto, a maior preocupação está relacionada à sua persistência no meio ambiente [178]. Dessa maneira, devido suas propriedades antibióticas, possui a capacidade de selecionar bactérias potencialmente patogênicas e contribuir para o aumento da resistência a antimicrobianos [140,152,179].

Em uma avaliação dos produtos farmacêuticos em águas superficiais e águas residuais de uma cidade do México, 12 dos 35 compostos farmacêuticos analisados estavam presentes na área investigada. Os autores também avaliaram o quociente de perigo dos produtos farmacêuticos mais detectados e concluíram que o ATN estava entre os fármacos que foram mais tóxicos para os peixes do que para as dáfnias e as algas [180]. Já o SMX estava entre o grupo de contaminantes que apresentavam os maiores riscos ecotoxicológicos em águas superficiais [180,181].

Tendo em vista os potenciais riscos ao ambiente e à saúde causados por fármacos, a lista de observação de substâncias para o monitoramento da União Européia foi atualizada e desde 2020 foi realizando a inclusão do SMX e do TMP com um limite máximo de detecção do método aceitável de 100 ng L^{-1} [93]. No entanto, ainda há muito a evoluir nas regulamentações de vigilância dos CPE em todo o mundo, pois grande parte dos compostos, incluindo ATN e PRED, ainda não possuem valores de referência [8,98].

Desse modo, levando em consideração que os produtos farmacêuticos podem ser encontrados no ambiente individualmente ou em misturas, sua toxicidade pode ser potencializada [182]. Assim, a complexidade química dos diferentes grupos de compostos, causam, possivelmente, alterações fisiológicas e bioquímicas em diferentes níveis tróficos [23,183,184]. Nessa perspectiva, a introdução contínua dos produtos farmacêuticos em matrizes ambientais, pode causar a bioacumulação dessas substâncias, afetando toda a cadeia alimentar e aumentando os riscos de causar efeitos adversos à saúde humana e efeitos toxicológicos em organismos não-alvo [23,121,185]. Diante disso, evidencia-se a necessidade da aplicação de um tratamento eficaz na degradação destes contaminantes.

3.3 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Como mencionado anteriormente, os produtos farmacêuticos atingem as águas superficiais por meio de diferentes fontes, principalmente por meio da excreção de urina/fezes, descarte inadequado de medicamentos em pias, vasos sanitários ou como resíduos sólidos, aplicação de esterco animal como fertilizantes orgânicos, instalações de aquicultura, efluentes

domésticos, de hospitais e indústrias farmacêuticas, entre outras [7,98]. No Brasil, muitas cidades não dispõem de sistemas de coleta e tratamento do esgoto, realizando o despejo de seus efluentes diretamente no meio ambiente [16]. Além disso, grande parte dos hospitais descartam seus efluentes brutos diretamente na rede pública de esgoto, para posterior tratamento nas ETE municipais [11].

Uma vez que, as ETE são projetadas para remover materiais grosseiros, nutrientes e compostos orgânicos moderadamente degradáveis na faixa de mg L^{-1} , visando atender aos requisitos mínimos de descarga [156,186,187], usualmente é realizado o lançamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos de difícil degradação e potencialmente tóxicos em águas superficiais ou em solos sem a devida descontaminação [78,188].

No tratamento de lodo ativado, por exemplo, o ATN teve uma eficiência de degradação menor que 30% [189]. Em um estudo de revisão sobre a ocorrência de compostos farmacêuticos em estações de tratamento de águas residuárias de várias regiões do mundo, concentrações de ATN ($73 \mu\text{g L}^{-1}$) e SMX ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) foram detectadas em efluentes biológicos secundários. Estes resultados corroboram com aqueles relatados por Köck-Schulmeyer et al. [190], em que ETE podem liberar ao ambiente uma concentração maior de CPE do que a que está chegando na entrada, devido a dessorção que ocorre no lodo. Essas informações causam preocupação em relação ao lançamento desses resíduos na natureza [191].

Dessa forma, outras técnicas de tratamento biológicas estão sendo investigadas para aplicação na remoção de fármacos, como biorremediação aeróbica e anaeróbica, fitorremediação e biorremediação fúngica, aumentando as eficiências de degradação [192]. No entanto, estes processos aplicados isoladamente normalmente não realizam a degradação de todos os CPE [193]. Ainda, a sua eficiência é dependente de vários fatores, como o tipo do composto, e suas propriedades químicas e biológicas, sua toxicidade, concentração, a eficiência da cepa microbiana utilizada, condições físico-químicas durante o processo de degradação, tempo de retenção, bem como a presença e concentrações de outros compostos [22,23,194].

Em relação aos tratamentos físico-químicos, que são aplicados nas ETA convencionais, estes consistem normalmente nas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, alcalinização e fluoretação. Estes processos são geralmente eficientes na remoção de patógenos, partículas suspensas e coloidais e grande parte da matéria orgânica [31,66,69,195]. No entanto, compostos de sabor e odor e contaminantes biorefratários, como alguns CPE, não são efetivamente removidos durante processos convencionais, como

consequência, são encontrados em amostras de água mineral e em água da torneira [67,196,197].

A desinfecção no Brasil, é realizada por cloração devido sua facilidade operacional, baixo custo e capacidade de desinfecção residual para controlar o crescimento microbiano em todo o sistema de distribuição (reservatório e rede) e no ponto de consumo, conforme exigido no ART. 32 da Portaria GM/MS N° 888/2021 [87,198,199]. Entretanto, a desinfecção por cloro pode levar, em muitos casos, à formação de subprodutos de cloração, por meio de reações entre o cloro e a matéria orgânica. Esses subprodutos organoclorados, podem ser prejudiciais à saúde humana devido sua toxicidade, o que vem motivando o estudo e aplicação de outras técnicas de desinfecção, como a utilização de UV/H₂O₂ e O₃. Além disso, os processos de UV/H₂O₂ e O₃ também podem ser aplicados após o processo de cloração visando a eliminação dos subprodutos de cloração [51,200–203].

Levando em consideração que muitas ETA realizam a captação da água em corpos hídricos que recebem a descarga de diferentes efluentes, especialmente em grandes centros urbanos [66,146], faz-se necessário, o desenvolvimento e aplicação de tecnologias de tratamento seguras, que possam ser aplicadas no tratamento de água, com condições operacionais simples e que sejam eficazes na degradação de diferentes tipos de compostos, especialmente CPE [7,186].

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

As tecnologias de tratamentos avançadas podem ser aplicadas em conjunto com os tratamentos convencionais, pois se apresentam como uma alternativa promissora para degradação de compostos orgânicos [204]. Dentre os principais tratamentos aplicados na degradação desses compostos incluem-se os métodos avançados de oxidação [74,98,160,188]. A eficiência de degradação dos CPE por esses processos, está diretamente relacionada com suas propriedades, como reatividade química e hidrofobicidade [193].

Estudos vêm demonstrando que os POA são capazes de degradar diferentes contaminantes, visto que possuem como principal função a geração *in situ* de espécies com alto poder de oxidação, como o HO• [205–207]. Este radical é o segundo oxidante mais forte conhecido e é altamente visado, pois possui potencial redox (E°) de 2,80 V vs. eletrodo de hidrogênio, sendo capaz de degradar compostos de forma não seletiva, conduzindo até a mineralização da maioria dos contaminantes em dióxido de carbono (CO₂), água e íons

inorgânicos [51,161]. Outra possibilidade é a transformação dos compostos originais em subprodutos com menor ou maior potencial de toxicidade e/ou biodegradabilidade [30,193].

Para aumentar a geração do HO[•], outros agentes oxidantes podem ser empregados de forma combinada, como o H₂O₂, O₃, catalisadores e irradiação ultravioleta (UV) [193,208]. Dentre os POA, alguns processos estão sendo estudados para degradação de produtos farmacêuticos, como fotocátalise (TiO₂/UV) [209], foto-eletrocátalise [210], processos a base de ozônio (O₃/H₂O₂, O₃/UV) [211], processos baseados na reação de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) [212], processos baseados em H₂O₂ [29], entre outras possibilidades como os Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada (PEOA) [121,213,214].

Nessa perspectiva, várias técnicas estão sendo avaliadas para degradar ATN, PRED e SMX. Processos como os PEOA [137,158,215], eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton [161,216], processos UV/H₂O₂, UV/peroxodissulfato [217], processo híbrido integrando eletrodialise e eletrooxidação [218] foram algumas das tecnologias aplicadas para degradar ATN. Para a degradação da PRED, processos como ozonização, processos de radiação UV, UV/O₃ e UV/H₂O₂ [154,219] e PEOA [167] foram investigados. Já para a degradação de SMX, os POA baseados no sistema persulfato aprimorado pela luz visível [220], fotólise, UV/H₂O₂, UV/persulfato [221,222], eletro-Fenton heterogêneo [223], foto-Fenton solar [224], oxidação fotoeletrocatalítica [225], catálise heterogênea [226] e os processos de oxidação eletroquímica também foram aplicados [227,228].

No entanto, alguns fatores são importantes na escolha da tecnologia empregada, especialmente para aplicação em grande escala, como o custo energético, utilização de produtos químicos e a sustentabilidade do processo, incluindo a potencial geração de subprodutos de oxidação [229,230]. Nesse sentido, com base nas técnicas avançadas citadas anteriormente, processos como UV/H₂O₂ vem se destacando para realizar a descontaminação das águas, devido sua alta capacidade de degradação dos CPE e formação primária do HO[•]. Esse processo é aplicado principalmente como tratamento terciário de água para consumo humano e efluentes [29,231–233]. Em relação aos processos eletroquímicos, estes possuem algumas vantagens comparado a outros POA, pois não necessitam da utilização de produtos químicos, alcançando altas taxas de degradação com baixo custo energético [51,234,235].

Além disso, vários pesquisadores relatam diferentes combinações de POA aplicados no tratamento de água [229,236]. Assim, processos de eletrogeração *on-site* de H₂O₂ são visados atualmente para degradação de diferentes contaminantes e podem ser integrados em sistemas assistidos com UV visando a produção de HO[•] e buscando maneiras mais atraentes do ponto

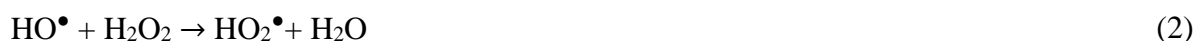
de vista de aplicação em escala real [203,237,238]. Perante o exposto, as próximas seções deste referencial teórico serão destinadas a elucidar as técnicas de tratamento baseadas em H₂O₂ e sua eletrogeração, processos que utilizam radiação UV e a oxidação combinada de UV e H₂O₂.

3.4.1 Processos baseados em H₂O₂

O H₂O₂ é um agente oxidante, com potencial redox de 1,77 (V) vs. eletrodo padrão de hidrogênio, utilizado industrialmente como, por exemplo, no branqueamento de celulose e papel, síntese química, produção farmacêutica e clareamento de cabelos na indústria de cosméticos [239–241]. Além disso, vem sendo amplamente aplicado como oxidante em diversos estudos para a desinfecção, degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes [242] e CPE [136,243].

Uma desvantagem da utilização de H₂O₂ como oxidante para degradação de CPE, consiste no seu baixo poder de oxidação quando empregado isoladamente, necessitando de mecanismos de ativação para geração do HO•, como a utilização de metais de transição (Fe²⁺) e/ou irradiação [235,244]. Assim, o emprego de H₂O₂ combinado com outras técnicas também vem sendo investigadas para desinfecção e tratamento de água, bem como para o tratamento de efluentes [203,238,245]. Alguns processos combinados e baseados em H₂O₂ são, por exemplo, o processo de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), peroxona (O₃/H₂O₂) e assistidas por UV, como UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ e UV/Fe²⁺/H₂O₂ [246–248].

O processo Fenton consiste na utilização de íons Fe²⁺ como catalisador para decompor H₂O₂ em radicais, como HO• e hidroperoxila (HO₂•), conforme Equações (1) e (2). Um fator crucial para a aplicação desta técnica é o potencial hidrogeniônico (pH) ácido, em torno de 2 a 3, o que pode ser considerado uma limitação em muitos casos, além da geração de lodo [51,247,249].



Já no processo de peroxona, o HO• é gerado pela decomposição de O₃ em meio aquoso, conforme demonstrado resumidamente por meio da Equação (3) [247,250,251]. O mecanismo de decomposição e produção de radicais pode ocorrer por diferentes reações, conforme as Equações (4) e (5) [208]. Além disso, para aprimorar a degradação dos contaminantes, este processo pode ser combinado com irradiação (UV/O₃/H₂O₂), onde o H₂O₂ é gerado como

oxidante primário por meio da fotólise de O₃ (Equações (6)-(9)) [236,252]. Porém, a principal desvantagem dessa combinação é o alto custo do processo [253].



Grande parte dos estudos baseados na aplicação de H₂O₂ realizam a injeção do H₂O₂ como solução no sistema [179,233,254], que por sua vez necessita de um processo extensivo até a sua produção e comercialização [35,238]. A oxidação da antraquinona ainda é o método mais utilizado na produção de H₂O₂ em escala industrial [36,255]. Porém, esta técnica possui algumas desvantagens, como alto custo energético, riscos relacionados ao transporte e armazenamento do H₂O₂ concentrado, além da geração de resíduos com alto potencial poluidor [256]. O processo de antraquinona exige grandes volumes de solventes orgânicos e requer a utilização de estabilizantes para evitar a decomposição do H₂O₂, o que acaba reduzindo sua aplicação dependendo das necessidades de alguns consumidores [37].

Tendo em vista estas limitações, diversos estudos estão sendo desenvolvidos para otimizar a produção *on-site* de H₂O₂, visando obter práticas sustentáveis, seguras e economicamente viáveis como alternativa ao método convencional de produção e evitando a necessidade da adição externa de H₂O₂ aos processos de tratamento [240,257,258].

Dessa maneira, a geração de H₂O₂ pode ocorrer por meio da síntese direta de hidrogênio (H₂) e O₂, por fotocatalise e, *on-site* em cátodos com boa atividade eletrocatalítica, seletividade e estabilidade. Nesse último caso, a geração de H₂O₂ ocorre por meio de reações eletroquímicas, especialmente pela ORR via transferência de dois elétrons (2e-ORR), de acordo com a Equação (10) [40,259,260]. Durante a ORR, outras reações individuais também acontecem, como a produção de água através de uma via de redução com quatro elétrons (4e-ORR), conforme demonstrado na Equação (11) [36,261]. A reação (11), também ocorre em cátodos convencionais, pois, a reação de oxidação da água é reversível no cátodo. No entanto, a via 4e-

ORR é desejada para tecnologias de conversão de energia química em elétrica, como células de combustível e baterias de metal-ar [256].



Entre os métodos de produção de H_2O_2 , a via 2e-ORR é uma das alternativas mais promissoras, visto que pode ser realizada em condições de temperatura e pressão moderadas e com materiais alternativos [55,237]. No entanto, é um mecanismo complexo, pois depois de gerado o H_2O_2 , este pode ser reduzido a H_2O no cátodo em pH ácido (Equação (12)) ou oxidado a O_2 no ânodo (Equações (13) - (14)) [262]. Dessa forma, a utilização de reatores eletroquímicos operados com membrana está sendo estudada [35,40,263–265], pois a adição de membranas íons-seletivas, entre os eletrodos, pode ser uma alternativa para evitar a decomposição de espécies oxidantes, como é o caso do H_2O_2 que é gerado no cátodo e pode ser oxidado no ânodo [266,267]. Assim, a utilização de membranas de troca catiônica impedem o transporte de H_2O_2 para o ânodo e contribuem para o transporte de prótons para o cátodo, consequentemente podem aumentar a eficiência do processo [215,268,269].

Outra reação indesejada é a evolução de H_2 que ocorre simultaneamente no cátodo (Equação (15)) e compete com a reação de 2e-ORR, reduzindo a eficiência de produção de H_2O_2 . Em soluções alcalinas, a presença dos íons hidroxila (OH^-) e hidroperóxido (HO_2^-) também podem catalisar a decomposição do H_2O_2 (Equação (4) e (16–19)) [266,268,270,271]. Assim, diferentes parâmetros operacionais devem ser considerados para obter as maiores taxas de reação e melhores eficiências para geração *on-site* de H_2O_2 [55,272].



Um importante fator para obter eficiência na eletrogeração de H_2O_2 é o material empregado como cátodo, devido a influência da energia de ligação da molécula de O_2 e o material catódico [256]. Os materiais carbonáceos estão sendo amplamente utilizados como cátodo devido a suas características, como grandes áreas superficiais, porosidade, condutividade elétrica, estabilidade química, resistência à corrosão, baixo custo e também possuem a vantagem de não apresentarem efeitos tóxicos ao meio ambiente [43,258,265]. Além disso, suas propriedades químicas e estruturais podem ser adaptadas, possibilitando obter maior seletividade para ORR e favorecendo a eletrogeração de H_2O_2 [40,273,274].

Materiais como grafite, fibra de carbono, fibra de carbono ativado, feltro de grafite, nanotubos de carbono, grafeno e GDE composto por carbono-politetrafluoretileno (C-PTFE), estão entre os materiais carbonáceos mais utilizados para eletrogeração de H_2O_2 [267,272,275]. Enquanto os catalisadores modificados por metais não são recomendáveis para utilização no tratamento de água potável, tendo em vista os potenciais riscos à saúde humana associados a lixiviação de íons metálicos, além do maior custo e escassez de metais preciosos [40,46].

A baixa solubilidade do O_2 em água, aproximadamente 8 mg L^{-1} em pressão e temperatura ambiente, exige a utilização de eletrocatalisadores eficientes que favoreçam a transferência de massa e promovam uma cinética de reação mais rápida [258,276]. Assim, os GDE estão sendo utilizados por serem capazes de promover um limite trifásico, ou seja, pontos em que cátodo, água e O_2 estão em contato [51]. Por esta razão, favorecem a difusão de O_2 para a zona de reação e aumentam a velocidade da ORR, melhorando a eficiência da eletrossíntese de H_2O_2 [237,277]. Dessa forma, o uso de GDE se destacam, pois apresentam maior custo-benefício, menor consumo de energia e maior eficiência na degradação de contaminantes orgânicos [263,272].

Além disso, outros parâmetros são importantes para eficiência do processo e aplicação em larga escala, como concentração dos contaminantes, potencial do eletrodo, eficiência de corrente elétrica, faixa de pH operacional, eletrólito, temperatura, fluxo da solução, consumo de energia e utilização de oxigênio [55,272]. Dentre os estudos descritos na literatura, muitos relatam as variáveis operacionais investigadas e apresentam as melhores condições obtidas para eletrogeração de H_2O_2 [57,278,279]. Na Tabela 5 (Apêndice A) pode ser visualizado um resumo da comparação do desempenho de eletrogeração de H_2O_2 , eficiência de corrente elétrica e consumo de energia de diferentes materiais utilizados como cátodo.

3.4.2 Processos baseados em irradiação UV

Os processos utilizando fontes de radiação UV podem ser aplicados diretamente, por meio da Fotólise Direta (FD), na qual a incidência de luz é capaz de promover a fotólise, fotodissociação ou fotodecomposição, que consiste na dissociação das ligações químicas das moléculas orgânicas até a sua degradação ou mineralização [280]. Isso normalmente ocorre em compostos que absorvem facilmente a radiação UV [208]. Assim, a FD pode ser aplicada utilizando diferentes fontes de radiação, como uma fonte de luz natural (solar) ou fontes artificiais, utilizando lâmpadas UV. As lâmpadas possuem comprimentos de onda distintos de 200 – 280 nm (UV-C), 280 – 315 nm (UV-B) e 315 – 400 nm (UV-A) [236,252]. Entre essas fontes, a radiação UV-C é utilizada na desinfecção de água devido seu alto potencial em realizar a degradação de microrganismos [281,282]. Além disso, a irradiação UV pode ser acoplada a diferentes oxidantes, como UV/H₂O₂ e/ou O₃, UV/persulfato, UV/catalisadores e UV/cloro, por exemplo [252,283].

Processos baseados em UV foram estudados para o tratamento de água, efluentes e degradação de diferentes CPE, incluindo compostos farmacêuticos e microplásticos [122,252,284,285]. Lucas et al. [285] avaliaram os efeitos de diferentes processos na degradação de compostos dissolvidos das águas residuais de vinícola, incluindo a FD por meio da irradiação UV-C e relataram que sua ação foi insignificante. Entretanto, o processo combinado de O₃/UV/H₂O₂ obteve maiores rendimentos na degradação da carga orgânica do mesmo efluente.

Assim, pesquisas também foram realizadas para avaliar a degradação de ATN, PRED e SMX por POA utilizando radiação UV [286–288]. Em um estudo realizado por Dong et al. [287], a concentração de ATN permaneceu constante durante 5 dias de exposição a FD.

Pesquisadores também avaliaram os efeitos da fotodegradação de PRED e outros glicocorticoides em amostras de águas superficiais e água da torneira em concentrações de 50 µg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, por meio de um simulador solar. Os resultados demonstraram que a PRED foi totalmente degradada em torno de 3 h de exposição, tanto em água da torneira quanto em água superficial. Ainda, os autores relatam que o tempo de irradiação necessário para geração máxima de fotoprodutos durante o processo é de 120 min, obtendo uma conversão do composto original de 93% e um residual de 0,7 mg L⁻¹ [289]. Outro estudo relatou que a taxa de degradação de PRED depende da disponibilidade do oxigênio em meio aquoso e que os

subprodutos gerados no processo apresentaram maior toxicidade do que o medicamento original [286].

Já o SMX é considerado um fármaco fotossensível e sua degradação por FD pode ser eficiente. No entanto, uma desvantagem é o potencial de geração de subprodutos ainda mais tóxicos [222,290]. Um estudo realizou a avaliação dos efeitos da fotólise na degradação de três antimicrobianos, incluindo o SMX, bem como a investigação dos produtos de transformação e sua toxicidade *in silico*. Como resultado, os autores identificaram 10 subprodutos da fotólise do SMX, e os testes de toxicidade indicaram que a maioria dos compostos possui potencial mutagênico, tóxico, carcinogênico ou não são facilmente biodegradáveis [291].

Além disso, a persistência desses compostos no ambiente está relacionada com o tempo de meia-vida, capacidade de hidrólise, sorção, biodegradação e estabilidade fotoquímica de cada molécula [182,292,293]. A fotodegradação de β -bloqueadores foi avaliada em água e efluente de ETE e os resultados indicaram que o ATN permaneceu estável fotoquimicamente em condições ambientais durante 50 h [294]. Entretanto, em outro estudo, os autores mediram as meias-vidas de diferentes compostos durante a FD com lâmpada de xenônio (290–800 nm) e chegaram em um valor de aproximadamente 350 h para ATN [295].

Dessa maneira, a combinação de fontes de radiação com outras técnicas vem se destacando, pois apresentam efeito sinérgico e contribuem para o aumento da eficiência de degradação e formação de subprodutos biodegradáveis [205,207,290,296,297].

3.4.3 Processos combinados (UV/H₂O₂)

A tecnologia de UV/H₂O₂ é um dos processos que têm sido amplamente empregada na degradação de contaminantes recalcitrantes, principalmente em processos de tratamento e desinfecção de águas [203,252,298]. As reações entre UV e H₂O₂ formam o radical HO[•], por meio de fotólise do H₂O₂ a qual ocorre em comprimentos de onda menores que 400 nm, conforme as Equações (7), (8) e (9) [32,236]. Ainda, em comprimentos de onda de 254 nm há uma menor absorção da radiação UV pela água e por substâncias usualmente presentes na água natural, o que acaba aumentando o rendimento da formação dos HO[•] [299,300].

Investigações do efeito de UV/H₂O₂ vêm sendo realizadas para avaliar a eficiência da degradação de diferentes contaminantes, como bactérias, genes resistentes e antibióticos [301], pesticidas [302], EDC [303] e outros produtos farmacêuticos [29,304,305]. Alguns parâmetros operacionais são determinantes na eficiência do processo como, por exemplo, fonte de

irradiação, tempo de retenção, pH inicial da solução, temperatura, concentração de H₂O₂, matriz hídrica, concentração inicial de contaminante e o tipo de contaminante [32,306].

Dessa forma, diversos autores avaliam as condições ideais para o tratamento de diferentes contaminantes. Zorzo et al. [243] estudaram a degradação de uma solução aquosa contendo bisfenol A pelo processo UV/H₂O₂, utilizando como fonte de radiação a energia solar. Os resultados de melhor desempenho foram em pH próximo a neutro e em temperatura de 50 °C.

Em relação aos produtos farmacêuticos, Cibati et al. [29], investigaram a eficiência do processo UV-C/H₂O₂ em diferentes matrizes reais, incluindo efluentes de duas ETE urbanas, águas cinzas, efluentes hospitalares e efluentes de indústria farmacêutica. Os autores avaliaram a remoção de 30 produtos farmacêuticos e 13 produtos de transformação, sendo observado que efluentes com maior complexidade afetaram negativamente a absorção da radiação, sequestrando os HO•, o que reduziu a eficácia do processo. As ETE urbanas obtiveram maior degradação dos produtos farmacêuticos (69% – 86%), seguido por efluentes de águas cinzas (59%), hospitalares (36%) e industriais (17%).

Em outro estudo, a FD e o processo UV-C/H₂O₂ foram avaliados para degradação de diclofenaco (DCF), carbamazepina (CBZ), TMP e SMX. Os resultados indicaram que DCF e SMX foram altamente suscetíveis a FD, sendo completamente degradados, enquanto o processo integrado de H₂O₂ com UV melhorou significativamente a taxa de degradação de TMP (91%) e CBZ (99,7%) e ainda reduziu a toxicidade de todas as soluções abaixo do limite de detecção do ensaio. Em contrapartida, DCF, CBZ e SMX, apresentaram um aumento na toxicidade da solução após o tratamento apenas com UV, indicando a formação de subprodutos tóxicos [221]. Ainda, pesquisadores investigaram a degradação de 40 fármacos por UV/H₂O₂ e observaram diferenças nas taxas de degradação de cada composto, pois a eficiência do processo está diretamente relacionada com as propriedades químicas do contaminante alvo [307].

Os processos UV-C/H₂O₂, UV-C/persulfato, FD (UV-C) e somente H₂O₂ foram avaliados para degradação do antibiótico sulfadimetoxina na água. Os autores concluíram que a eficiência de degradação do sulfadimetoxina seguiu a ordem: UV-C/H₂O₂ > UV-C/persulfato > FD > somente H₂O₂, alcançando 90% de degradação por meio do tratamento UV-C/H₂O₂. Praticamente não houve degradação quando o H₂O₂ foi aplicado individualmente, enquanto a FD aplicada isoladamente removeu quase 70% do sulfadimetoxina. Entretanto, a cinética de oxidação por HO• formado pelo processo UV-C/H₂O₂ foi seis vezes mais rápida que a da FD por UV-C, resultando em sua maior eficiência e menor toxicidade [308].

No entanto, como citado anteriormente, a intensiva produção de H_2O_2 pelo processo de antraquinona, suas limitações relacionadas ao transporte, armazenamento e manuseio são fatores que despertam o interesse na geração *on-site* deste oxidante [237]. A combinação destas tecnologias vem se destacando, uma vez que apresenta várias vantagens, como por exemplo, ausência da geração de resíduos (lodo) após o tratamento. Além disso, é considerada mais segura e econômica, pois não envolve os custos e riscos adicionais de produção, transporte, manuseio e adição externa de H_2O_2 [32,240,279].

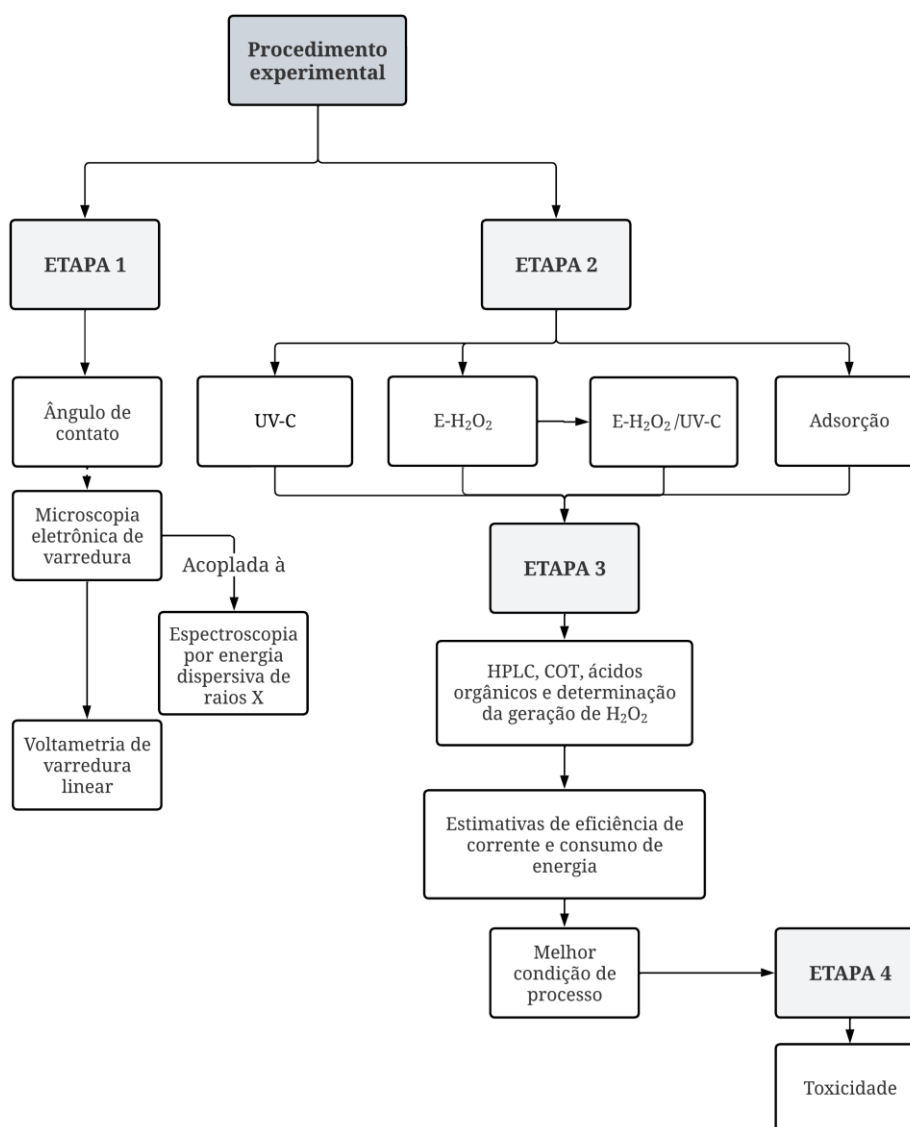
Além disso, um dos parâmetros essenciais para garantir a eficiência dos processos eletroquímicos, incluindo o processo de E- H_2O_2 , é a condutividade do sistema, especialmente em soluções sintéticas ou de baixa carga iônica, sendo necessário a adição de um eletrólito suporte [54]. Em relação a utilização de condutores sólidos para essa finalidade, algumas vantagens estão relacionadas a sua aplicação, como o fornecimento de prótons na solução sem adição de impurezas iônicas, capacidade de regeneração e reutilização da resina [35,55,309]. Além disso, diferentes autores vêm utilizando condutores de íons de polímeros para aplicações eletroquímicas, levando em consideração sua facilidade de processamento, confiabilidade e rápida capacidade de condução iônica à temperatura ambiente [35,40,310]. Assim, a geração de H_2O_2 pela reação de $2e$ -ORR pode ser obtida sem a utilização de eletrólitos líquidos [57].

Nesse sentido, estudos envolvendo E- H_2O_2 em reatores eletroquímicos empregando cátodos carbonosos, GDE e eletrólitos sólidos associados devem ser estudados e condições de contorno aprimoradas para possíveis aplicações em escala real. Por serem sistemas compactos, podem ser adaptados em ETA já existentes com o mínimo de intervenção civil; além das vantagens associadas da combinação ao processo UV- C_{254nm} , como a alta geração de HO^\bullet e consequentemente alta capacidade de degradação de compostos orgânicos, CPE e produtos de desinfecção/cloração [32,311].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atender os objetivos propostos, o estudo foi dividido em quatro etapas: (1) Caracterização dos materiais; (2) Ensaio experimentais de E-H₂O₂ e ensaios de degradação ou remoção dos fármacos; (3) Determinação analítica e (4) Ensaio de toxicidade. A descrição das etapas do procedimento experimental e analítico estão representadas na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma resumido do procedimento experimental e analítico.

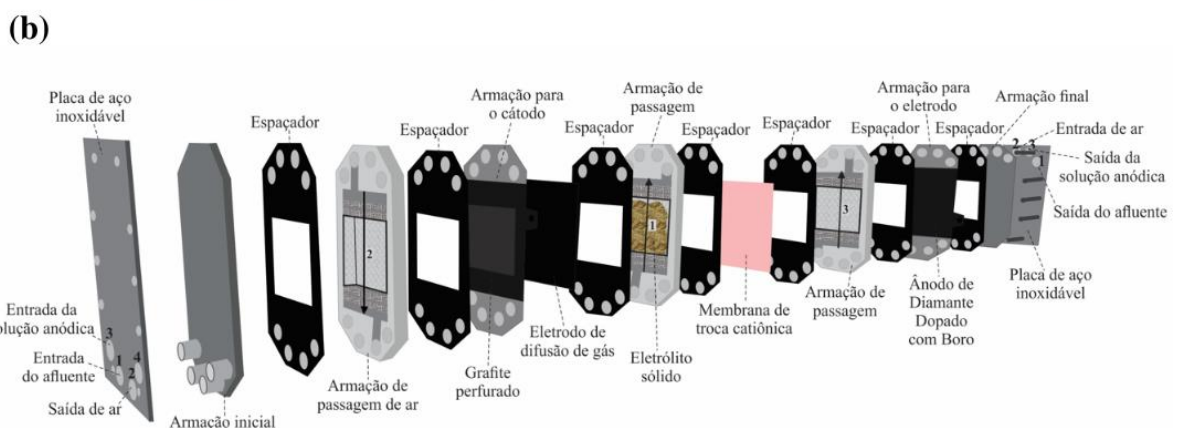
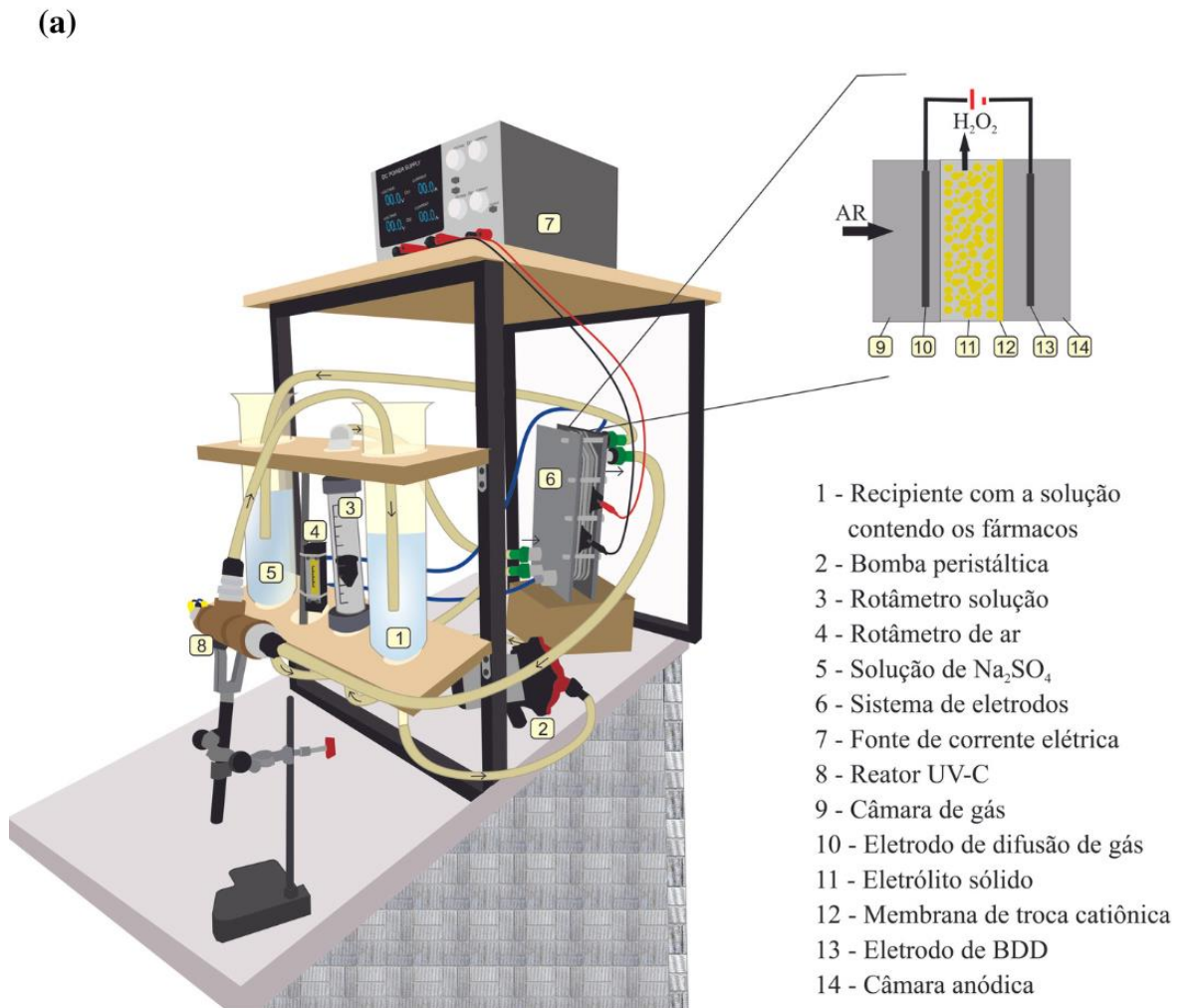


4.1 SISTEMA OPERACIONAL E MATERIAIS DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

O reator eletroquímico para geração *on-site* de H_2O_2 consiste em um sistema combinado com irradiação UV-C, conforme representado na Figura 2 - (a). Dessa forma, o sistema contém uma câmara anódica (10 cm \times 10 cm), uma câmara catódica (10 cm \times 10 cm) e uma câmara de gás (10 cm \times 10 cm). A corrente elétrica foi aplicada ao par de eletrodos utilizando uma fonte de alimentação (DC Power Supply MPS-3005B). O ar foi fornecido continuamente por um compressor de ar (SCHULZ MSA 8.1/25) e a vazão de ar foi regulada por um rotâmetro de ar (Blaster Controles BLI200). O afluente (1 L) foi recirculado para a célula eletroquímica por meio de uma bomba Seaflo (SFDPI-040-060-51), sob uma taxa de fluxo regulada por um rotâmetro (Blaster Controles BLI200), passando através do eletrólito sólido (aproximadamente 35 gramas de resina); ao passo que 1 L de uma solução de 0,035 M Na_2SO_4 sob um fluxo circulante de 2 L min^{-1} foi empregada na câmara anódica (Figura 2 (a) – 5). A fonte de irradiação UV foi fornecida por uma lâmpada UV-C (13 W, Philips TUV PL-S), que emite radiação com pico de intensidade máxima em torno de 254 nm.

O sistema eletroquímico consiste em uma célula *Electro MP Cell* (Tarm, Dinamarca) do tipo filtro-prensa (Figura 2 – (b)), constituída de uma placa DIACHEM[®] de diamante dopado com boro (do inglês “*boron-doped diamond*”, BDD) suportado em nióbio (Nb), que foi utilizada como ânodo e uma placa perfurada de grafite (Grafites Sulamericana) mais o GDE comercial que foram empregados como cátodo, ambos com área ativa de 100 cm^2 . O material utilizado como ânodo foi BDD, pois era o único material disponível em laboratório nas dimensões da célula eletroquímica. No entanto, para a finalidade deste sistema, o ideal seria utilizar um material de eletrodo mais barato como ânodo, como por exemplo, o grafite. Ainda, o GDE utilizado era constituído por tecido de carbono e uma camada microporosa de nanopartículas de carbono e polímero de PTFE (Teflon[®]). O PTFE torna o GDE hidrofóbico para reduzir os problemas de molhabilidade e alagamento da área ativa. Sobre esta camada é aplicado a tinta de catalisador metálico, composto por nanopartículas de Platina (\varnothing padrão de 3,0 nm) ancoradas sobre o carbono e Náfion[®] 177 (30% Pt/C).

Figura 2. (a) Representação esquemática do processo combinado e detalhes do reator de geração eletroquímica *on-site* de H_2O_2 e do sistema UV (b) Representação da *Electro MP-Cell**.

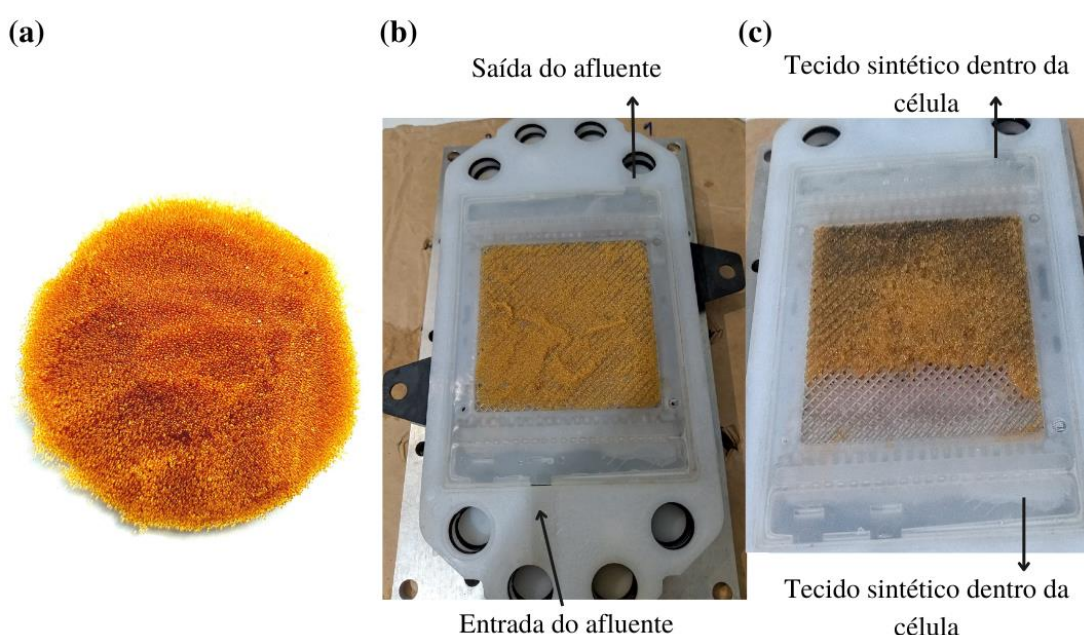


*Fonte: Adaptado de Moreira et al., [312].

A câmara anódica (Figura 2 (b) – 3) e a câmara catódica (Figura 2 (b) – 1) foram separadas por uma membrana de troca catiônica IONSEP-HC-C (HDX 100, fornecida pela Hidrodex), visando evitar a decomposição do H_2O_2 no ânodo. Ainda, uma resina de troca iônica

(AMBERLITETM IRC120 H) foi selecionada como eletrólito sólido (Figura 3 – (a)) e adicionada na câmara catódica para fornecer condutividade a solução afluyente que flui através da resina (Figura 3 – (b)). Tendo em vista que a condução de prótons é usualmente mais rápida que a condução de ânions [313], optou-se por a utilização de uma resina de troca catiônica em gel e de ácido forte. Assim, a resina utilizada nesse estudo consiste em microesferas de copolímero de estireno-divinilbenzeno, funcionalizadas com grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3^-$) para condução de cátions (H^+), em substituição aos eletrólitos líquidos usualmente utilizados [40,56,57]. O tamanho da partícula da resina é de 300-1800 μm . Visando evitar que a resina recirculasse em todo sistema, foi adicionado um tecido sintético (100% Poliéster) na entrada e na saída do afluyente (Figura 3 – (c)), dentro da armação de passagem do afluyente da câmara catódica, mantendo-a sempre dentro da célula. A resina não era trocada entre os ensaios, sendo mantida sempre a mesma até o fim dos testes experimentais.

Figura 3. (a) Microesferas da resina de troca iônica, (b) resina adicionada na câmara catódica, (c) indicação do tecido cintético adicionado dentro da armação de passagem do líquido afluyente na câmara catódica.



4.2 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados como cátodo foram caracterizados, quando necessário, por ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) e voltametria de varredura linear (VVL).

4.2.1 Ângulo de contato

A hidrofobicidade do GDE foi caracterizada pela metodologia da gota séssil. Para isso, o ângulo de contato do GDE foi determinado por meio do equipamento Drop Shape Analyzer - Kruss®, DSA30 e para calcular o ângulo foram utilizados os softwares Surfaware 9 e o Surftens 4.5.

O GDE foi fixado em uma plataforma plana onde as medições foram efetuadas à temperatura ambiente e em triplicata. Uma gota de água ultrapura MilliQ® de 3 µL foi depositada a uma distância vertical de 0,7 cm na superfície do GDE. Após, as imagens de no mínimo três deposições de gotículas espalhadas horizontalmente na superfície do GDE foram capturadas com uma câmera de alta resolução, essas imagens foram então importadas para o software Surftens, no qual o sistema de análise de imagem calculou o contorno da gota e determinou o valor do ângulo de contato e sua respectiva hidrofobicidade [314,315].

4.2.2 Caracterização morfológica do GDE

A morfologia do GDE foi caracterizada por MEV em equipamento Zeiss EVO MA10, com detector de elétrons, INCA system version 5.03. O equipamento foi operado a 15 kV e as imagens de MEV do GDE antes da eletrogeração de H₂O₂ foram capturadas com aumentos de 370 e 470 vezes. As análises elementares por EDS foram realizadas no mesmo equipamento, detector de raios-X (modelo INCAx-act) e com a mesma tensão de aceleração de 15 kV, em ampliação de 500 vezes.

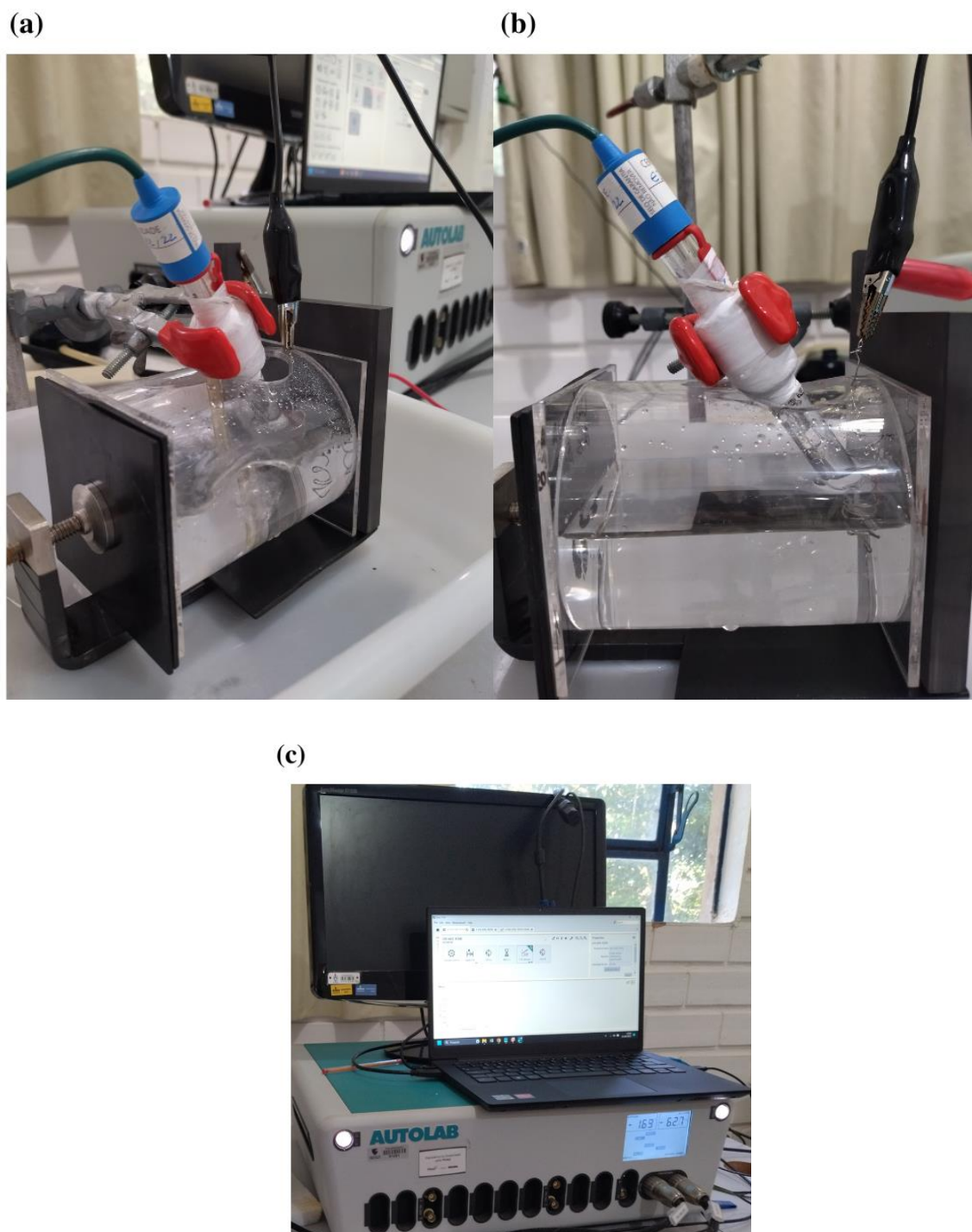
4.2.3 Voltametria de varredura linear (VVL)

A caracterização eletroquímica da 2e-ORR em eletrodo de grafite e de GDE foi realizada em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 4), em que o eletrodo de grafite e/ou o GDE foram o eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) preenchido com solução saturada de KCl, foi o eletrodo de referência [267]. Os testes de VVL foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGCTAT 302N controlado por um computador. A área superficial geométrica exposta dos eletrodos de trabalho foi de 0,785 cm².

Os testes foram realizados em 250 mL de uma solução eletrolítica de 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de potássio (K₂SO₄) em pH = 2 [316] ajustado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) [317],

saturado com O_2 por borbulhamento de ar (HAILEA[®], ACO-6602) durante 10 min antes de cada varredura [318]. As varreduras ocorreram no sentido catódico, em uma faixa de potencial de 0,0 V a -2,5 V [48], com um passo de -0,45 mV [137], adotando uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} [265,319].

Figura 4. (a) saturando a solução com ar (b) célula utilizada nas análises de VVL e (c) equipamento autolab.



4.3 ETAPA II: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de obter a máxima geração *on-site* de H₂O₂ em pH inicial neutro, foi avaliado o efeito da densidade de corrente elétrica (10; 20; 30 mA cm⁻²), mantendo fixa a vazão do afluente (50 L h⁻¹) e a vazão de ar (5 L min⁻¹) em um tempo de processo de 0 a 120 min, conforme as condições experimentais normalmente realizadas e descritas na literatura (Apêndice A).

Após, experimentos de degradação dos múltiplos fármacos foram realizados em três configurações: i) por meio da geração eletroquímica de H₂O₂; ii) utilizando apenas UV-C e; iii) o processo combinado (E-H₂O₂/UV-C). Todos os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata.

4.3.1 Afluente sintético ao reator eletroquímico

Para avaliar a geração *on-site* de H₂O₂, água deionizada (pH = 5,6, condutividade = 1 µScm⁻¹, a 25°C) produzida por um sistema Permutation RO0420 foi utilizada como afluente.

A fim de avaliar a degradação de múltiplos fármacos, Atenolol (ATN) CAS 29122-68-7 (≥ 99%), prednisona (PRED) CAS 53-03-2 (≥ 99%) e o sulfametoxazol (SMX) CAS 723-46-6, (≥ 99%), foram adquiridos em farmácia local (Porto Alegre/RS). Inicialmente, para preparar a solução contendo os múltiplos fármacos foi ajustado o pH de 500 mL de água deionizada (pH próximo a 3) e então realizada a pesagem de 0,04 g de PRED em balança analítica seguida da dissolução na água previamente acidificada para facilitar a solubilização da PRED [167]. Após isto, 300 mL de água deionizada foi adicionado a esta solução e o pH foi ajustado para neutro. Posteriormente, a mesma pesagem foi realizada para ATN e SMX, seguida da dissolução nessa solução e avolumada para 1 litro. Por fim, a solução de trabalho foi diluída até uma concentração final de 5 mg L⁻¹.

Quando necessário, o pH dos afluentes foi ajustado utilizando soluções de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e NaOH. Após, o afluente foi adicionado no reservatório (Figura 2 (a) – 1) e recirculado no sistema.

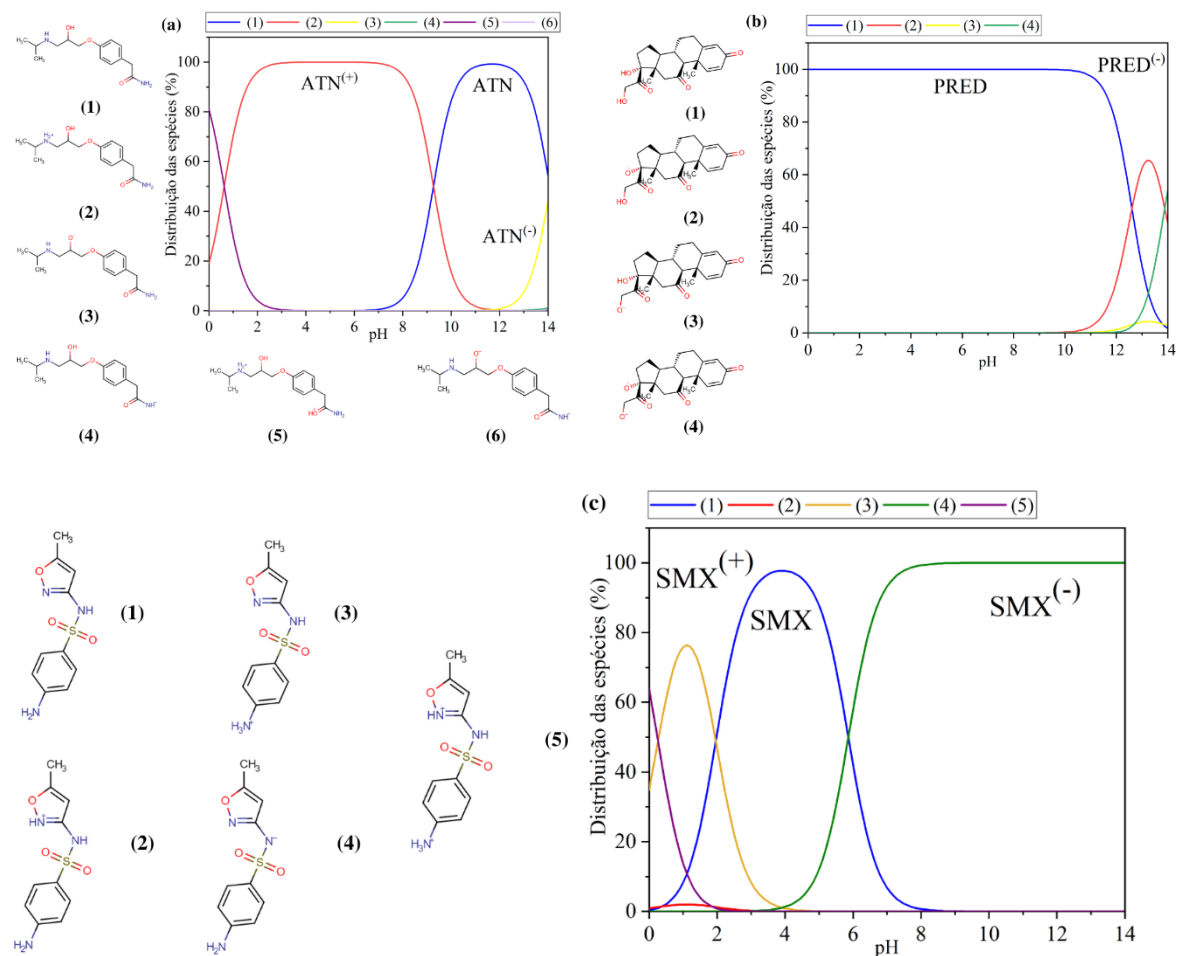
4.3.2 Adsorção por resina de troca iônica

Além dos ensaios de degradação, buscou-se avaliar também a interação da resina de troca iônica com os fármacos utilizados no estudo. Levando em consideração que o pH pode

influenciar a estrutura molecular de cada composto orgânico e, conseqüentemente, pode causar a protonação [309]. Nesse caso, como a resina possui sua estrutura grupos funcionais $-\text{SO}_3^-$, ocorrerá maior interação dessas espécies protonadas com a resina, por meio de troca catiônica, afetando a degradação desses compostos por oxidação eletroquímica.

Para o ATN, sua molécula possui carga positiva, ou seja, apresenta-se na forma catiônica em pH menor que 9,27 (pKa básico mais forte), como pode ser visualizado na Figura 5- (a), representada pela curva vermelha (molécula (2)). Em valores de pH menores que 4, moléculas de ATN duplamente protonadas também predominam, representadas pela curva roxa (molécula (5)). No entanto, em valores acima do pKa, a molécula de ATN pode estar na sua forma neutra, sem carga (curva azul – molécula (1)) ou na sua forma negativa, representada pela curva amarela (molécula (3)), com o pKa ácido mais forte de 14,08 [320]. Para a PRED, sua estrutura molecular predominante é neutra (curva azul – molécula (1)), em valores de pH menores que o pKa de 12,58. No entanto, em pHs acima do valor do pKa, sua estrutura é predominantemente negativa, representadas pelas curvas vermelha, verde e amarela, moléculas (2), (3) e (4), respectivamente (Figura 5– (b)) [320]. Já a molécula do SMX (Figura 5 – (c)) começa a ser carregada positivamente em pH abaixo de 4, em pH 1,1 predomina a molécula 3 (76,38%), representada pela curva amarela (pKa básico mais forte: 1,97). Em pH 4 predomina 97,7% da molécula neutra de SMX, (curva azul - molécula (1)). No entanto, em pH acima de 5,8 a estrutura que predomina é negativa, representada pela curva verde (molécula (4)), com pKa ácido mais forte de 5,86 [320].

Figura 5. Distribuição das espécies de (a) ATN, (b) PRED e (c) SMX em função do pH e as variações das moléculas ionizadas.



Fonte: Adaptado de Chemicalize® [320].

Dessa forma, visando entender melhor os mecanismos de interação de cada fármaco com a resina, foram realizados ensaios de adsorção, em diferentes pHs (3, 7 e 11). Para tanto, foi adicionado 5 gramas de resina em béqueres de boro silicato de 600 mL, contendo 250 mL de solução com concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de ATN, PRED e SMX isolados e soluções na mesma concentração compondo uma mistura dos três fármacos. Os ensaios foram realizados no aparelho Jar-Test modelo (FC 6S, marca Velp Científica), com agitação constante em 200 rpm.

O pH das soluções foi controlado durante o ensaio utilizando soluções de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1 mol L⁻¹ de NaOH, quando necessário. Para o monitoramento da adsorção ao longo do tempo, inicialmente, foram retiradas alíquotas de 3 mL do meio aquoso durante as primeiras 8 h de ensaio, em tempos pré-determinados de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 min. E posteriormente, com 22 h e 30 min, foram coletadas amostras a cada meia hora, totalizando um período de 1.440 min (24 h). As amostras coletadas

em cada tempo foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *high performance liquid chromatography*, HPLC), a fim de monitorar a concentração de fármaco que não foi adsorvida. O balanço de massa entre os fármacos e a resina foi calculado pela Equação (20).

$$q_{\text{fármaco}} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (20)$$

Onde:

$q_{\text{fármaco}}$ = Quantidade do fármaco adsorvido por resina de troca iônica (mg g⁻¹);

C_0 = Concentração inicial do fármaco (mg L⁻¹);

C_e = Concentração do fármaco da amostra no tempo t (mg L⁻¹);

V = Volume do adsorvato adicionado (L);

m = Massa da resina de troca iônica (g).

4.4 ETAPA III: DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As amostras tratadas e não tratadas foram caracterizadas por diferentes métodos analíticos, como pH, condutividade, HPLC e carbono orgânico total (COT).

Um medidor multiparâmetro portátil SX836 da SANXIN foi utilizado para determinar o pH e a condutividade sempre que necessário.

Para acompanhar a degradação dos compostos, as amostras foram analisadas por um HPLC Shimadzu LC20A com detector DAD SPD-20AV, amostrador automático SIL-20A e uma coluna C18 (Shim-pack XR-ODS, 3,0 mm ID × 50 mm, Shimadzu). As fases móveis, suas proporções, vazão, tempo de corrida e comprimentos de onda foram adaptados da literatura [14,16,137,222]. Assim, foi utilizado tampão fosfato 0,025 M (pH = 2,5) como fase móvel A e acetonitrila como fase móvel B, em uma proporção 55A:45B, em um fluxo de 1 mL min⁻¹ e um tempo de corrida de 6 min. O volume de injeção de cada amostra foi de 20 µL e os comprimentos de onda foram ajustados em 227 nm para ATN, 246 nm para PRED e 269 nm para o SMX. Com tempos de retenção de 3,085, 4,683, 5,129 min, respectivamente.

A mineralização dos fármacos foi determinada utilizando um equipamento Shimadzu (TOC-LCPH) equipado com um injetor de amostra automático (ASI-L). As análises foram realizadas por oxidação térmica catalítica a 680°C com fornecimento contínuo de fluxo de oxigênio. Todos os procedimentos foram realizados seguindo as instruções do manual padrão do COT Shimadzu. Foi aplicado o método de carbono orgânico não purgável (do inglês *non-*

purgeable organic carbon, NPOC), pois apresenta melhor sensibilidade para amostras com baixas concentrações de carbono [137,167].

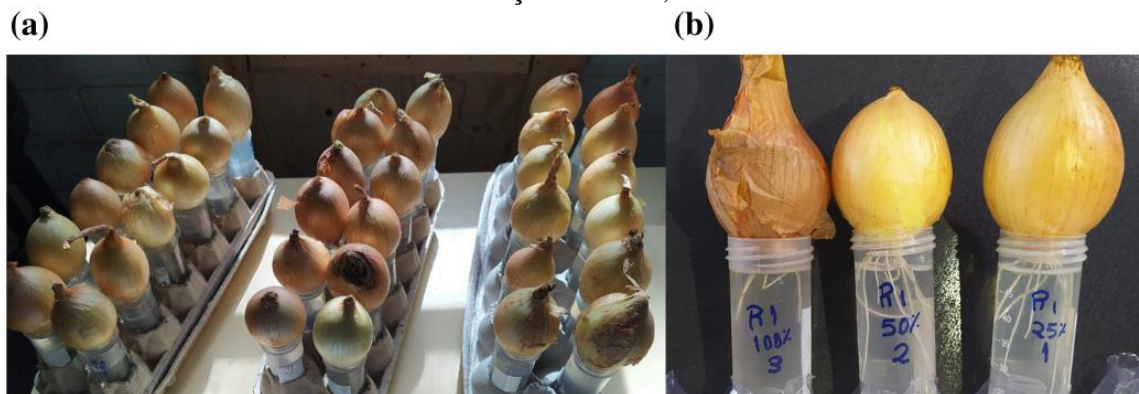
A determinação dos ácidos carboxílicos gerados foi realizada por HPLC utilizando o equipamento Thermo scientific (DIONEX ICS 3000) acoplado ao Ultimate 3000, equipado com uma coluna de exclusão *roa-organic acid* H⁺ (8%, 100 x 4,6 mm, *Allcrom Rezex*). A fase móvel utilizada foi uma solução de 50 mM de H₂SO₄ (Merck, pureza 95 - 97%) com fluxo de 0,1 mL min⁻¹ e volume de injeção 20 µL. A detecção no DAD foi ajustada para o comprimento de onda de 210 nm [215]. Os tempos de retenção dos ácidos carboxílicos nessas condições foram: cítrico (7,56 min), fórmico (11,59 min), acético (12,25 min), propiônico (14,13 min), butírico (18 min) e isovalérico (25 min).

A determinação do H₂O₂ foi realizada utilizando uma solução de oxissulfato de titânio (IV) (≥ 29% Ti) como reagente indicador, adquirido da Sigma-Aldrich. O método consiste na adição de 4 mL da solução indicadora e 0,5 mL de amostra em um balão volumétrico de 10 mL, posteriormente avolumando-o com água deionizada. A análise de quantificação (mg L⁻¹) foi realizada por espectroscopia UV-Vis (a $\lambda = 408$ nm) utilizando o equipamento Espectrofotômetro UV (Pró-Análise UV-1600) [321,322]. O Peróxido de hidrogênio (H₂O₂, NEON, 35% P.A., 34,01 g mol⁻¹) foi utilizado para a curva de calibração para a determinação da geração de H₂O₂.

4.5 ETAPA IV: TOXICIDADE

Para avaliar os efeitos adversos das amostras em organismos vivos, foram realizados testes de fitotoxicidade com cebola (*Allium cepa*) como organismo-teste [323–325]. Os bulbos de *A. cepa* utilizados foram adquiridos localmente. As raízes velhas e secas foram previamente retiradas. Dessa maneira, todos os ensaios foram baseados na exposição da área radicular do bulbo às amostras dos tratamentos por 120 h (5 dias), sem ajuste de pH visando representar a situação real da amostra [326]. Para tanto, foram utilizados tubos falcons de 50 mL contendo a triplicata das amostras em concentrações de 25, 50 e 100% diluídas em água deionizada (Figura 6). Os tubos foram mantidos em temperatura controlada de 25°C, com exposição em fotoperíodo de 12 h/12 h. O grupo controle (branco) foi preparado com água deionizada e também foi comparado com a água deionizada após recirculação pela resina de troca iônica, visando obter um segundo controle referente a influência da resina no processo.

Figura 6. (a) Bulbos de *Allium cepa* em falcons contendo as amostras (b) crescimento das raízes de uma das amostras em concentrações de 100, 50 e 25%.



Após o período de exposição, o comprimento das três maiores raízes de cada bulbo foi medido e comparado com o grupo controle. Para fins de avaliação, considerou-se como tóxicas as amostras cujo valor obtido tenha causado efeito inibitório superior a 50% em relação ao grupo controle [325,327]. Os dados de comprimento radicular (CR) foram analisados utilizando o software estatístico Jamovi 2.4.8, por meio da análise de variância (ANOVA) seguida de teste de comparações múltiplas *Dwass-Steel-Critchlow-Fligner* (DSCF). Como o crescimento das raízes não teve uma distribuição normal, realizou-se um teste não paramétrico *Kruskal-Wallis* com nível de confiança de 95% e foi estabelecido o valor de nível de significância (p) < 0,05 para considerar uma diferença significativa do crescimento das raízes entre as amostras [328].

4.6 AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA E EFICIÊNCIA DE CORRENTE ELÉTRICA

A eficiência de corrente elétrica (ECE, %) para a eletrossíntese de H_2O_2 , foi estimada pela Equação (21), conforme descrito por Zhao et al. [40].

$$ECE = \frac{2 \cdot C \cdot V \cdot F}{Q} \cdot 100 \quad (21)$$

onde C representa a concentração de H_2O_2 produzida ($mol L^{-1}$), V representa o volume da solução (L), F é a constante de Faraday ($96,486 C mol^{-1}$), Q é a quantidade de carga que passa pela célula (C).

Já o consumo de energia elétrica (CEE, $kWh kg_{H_2O_2}^{-1}$), foi estimado pela Equação (22), conforme descrito por Wang et al. [258].

$$CEE = \frac{1000 \cdot U \cdot I \cdot t}{(C_{H_2O_2}) \cdot V} \quad (22)$$

onde U representa a tensão aplicada (V), I representa a corrente elétrica na célula (A), t é o tempo de eletrólise (h), $C_{H_2O_2}$ é a concentração de H_2O_2 ($mg L^{-1}$) produzida durante o processo e V é o volume da solução (L).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização dos materiais, capacidade de E-H₂O₂, avaliação da remoção e degradação dos fármacos por diferentes processos e ensaios de toxicidade estão descritos e discutidos a seguir.

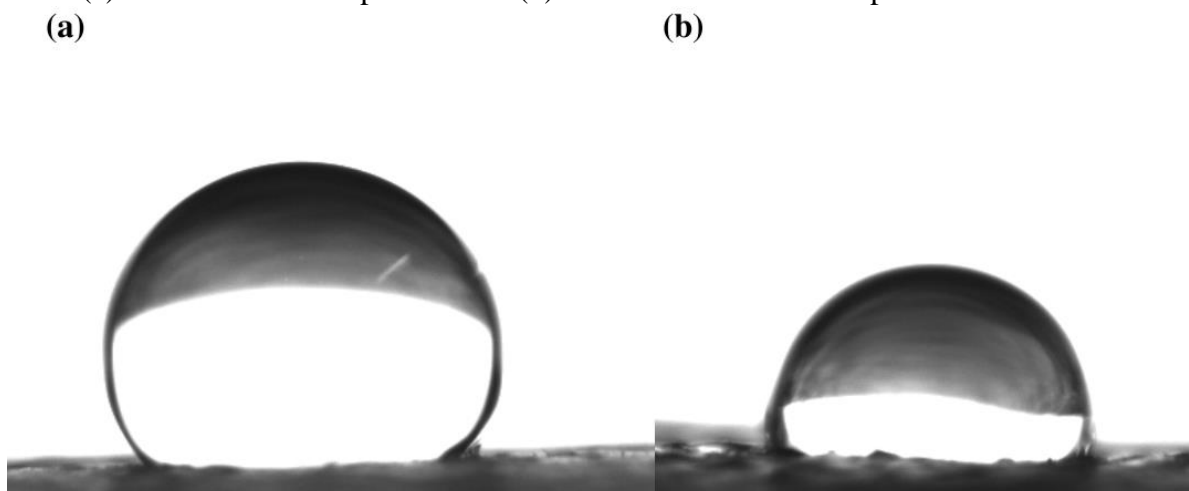
5.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os testes de caracterização do GDE em sua condição original e após os ensaios experimentais foram realizados por meio da medição do ângulo de contato, MEV-EDS e VVL; e os resultados dessa etapa podem ser visualizados a seguir.

5.1.1 Ângulo de contato

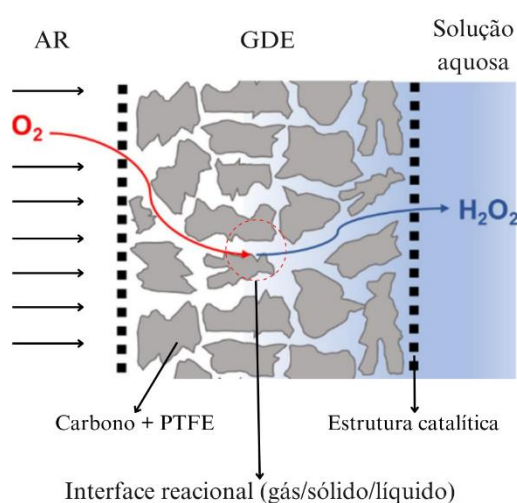
Para avaliar o grau de hidrofobicidade do GDE, foram realizados ensaios analíticos de ângulo de contato (θ). Por meio da análise de imagem da gota (Figura 7) é possível calcular o seu contorno, usando o software Surftens 4.5 e estimar o ângulo de contato entre a gota e a superfície catalítica do eletrodo. O ângulo de contato médio da superfície do GDE foi de $\theta = 137,35^\circ \pm 6,96^\circ$ e $\theta = 102,9^\circ \pm 4,59^\circ$ antes e após os testes experimentais, o que caracteriza o material como hidrofóbico, ou seja, ângulo de contato superior a 90° [329,330].

Figura 7. Gota de água ultrapura (Milli-Q[®]) utilizada para estimar o ângulo de contato do GDE (a) antes dos testes experimentais (b) ao término dos testes experimentais.



O GDE atua como uma barreira permeável entre o ar contendo O_2 e a solução afluyente, como pode ser visualizado na Figura 8. O eletrodo possui uma face catalítica que mantém o contato com a solução, permitindo a penetração parcial da solução no dispositivo, enquanto a estrutura porosa de difusão gasosa está voltada para a câmara de ar/oxigênio [275,317]. Assim, um material com propriedade hidrofóbica é importante para impedir a passagem de água para a camada de difusão de gás e evitar a submersão das partículas de catalisador pela solução, mantendo sua área ativa e possibilitando que a difusão do ar possa ocorrer facilmente através dos microporos da camada de difusão para a camada ativa do catalisador [258,331]. Desse modo, a ação do catalisador presente na superfície do eletrodo favorece a 2e-ORR, através da passagem do ar bombeado pela estrutura porosa do GDE e a dissolução de O_2 na própria superfície, minimizando a limitação de transferência de massa da reação e como resultado promovendo maior eficiência na geração de H_2O_2 [266,332].

Figura 8. Ilustração da estrutura interna e da interface reacional para produção de H_2O_2 do GDE na célula eletroquímica.



Fonte: Adaptado de Cordeiro-Júnior [317].

No entanto, com os resultados do ângulo de contato obtido por meio da Figura 7, percebe-se que o grau de hidrofobicidade diminuiu 25,08% depois da realização dos testes experimentais (ângulo de contato mais baixo do que o GDE inicial), indicando que a camada hidrofóbica que favorece a difusão de O_2 pode se alterar com o tempo. Isso pode estar relacionado com a corrosão superficial do GDE, tendo em vista sua composição carbonácea. A oxidação eletroquímica do carbono (Equação (23)) pode ocorrer em altas densidades de corrente elétrica, danificando sua estrutura porosa [270,333]. Ainda, alguns autores sugerem

que a perda da hidrofobicidade pode estar relacionada a outros fatores, como por exemplo, exposição do eletrodo à força de cisalhamento [334], contaminação por moléculas orgânicas [335] e degradação da camada hidrofóbica ocasionada pela formação dos reagentes oxidantes gerados [336,337]. Assim, sugere-se que o GDE possui uma redução da estabilidade quando utilizado a longo prazo, o que pode influenciar na diminuição da eficiência da geração eletroquímica de H_2O_2 ao longo do tempo [40,266,267].



Ainda, diversos autores vêm investigando estratégias para melhorar a eficiência dos GDE por meio da adaptação da hidrofobicidade [262,337], como o desenvolvimento de materiais superhidrofóbicos [338] e materiais com camada de catalisador hidrofóbica [258], visando aumentar o coeficiente de difusão de O_2 sem a necessidade da inserção de ar e melhorando a taxa de produção de H_2O_2 [262,339]. Além disso, alguns estudos modularam a interface trifásica do GDE criando uma região de equilíbrio entre uma camada hidrofílica e uma camada hidrofóbica [265,340]. O eletrodo de molhabilidade assimétrica é chamado de Janus e possui uma camada hidrofóbica de armazenamento de gás e uma camada hidrofílica do catalisador, apresentando uma melhoria no desempenho do GDE em relação a outros eletrodos [341]. Porém, um inconveniente do processo para esses eletrodos é o alagamento do cátodo após a operação contínua do reator, assim como a configuração da célula, que acaba dificultando a manutenção ou substituição do eletrodo ao longo de sua utilização [342].

Além disso, deve-se considerar que a aplicação de altas taxas de vazão de água, resultam no aumento da pressão dentro do sistema, e em sequência, na superfície do GDE. Isso pode ocasionar uma penetração mais profunda da água na estrutura porosa do eletrodo, diminuindo a área ativa e, assim, reduzindo a produção de H_2O_2 [48]. Dessa forma, a estrutura e durabilidade do cátodo está diretamente relacionada com a eficiência do processo e sua possível aplicação prática [337,343].

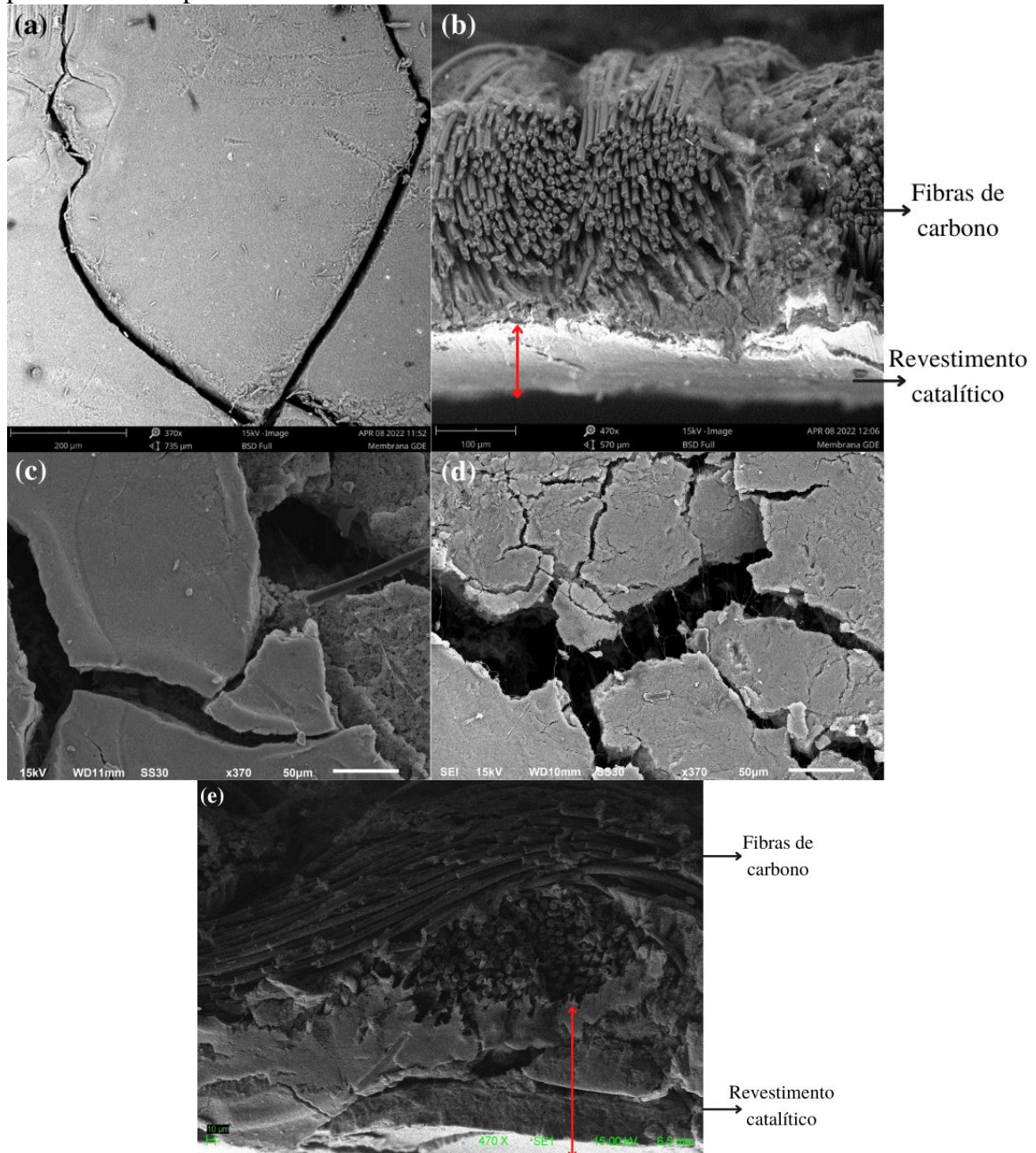
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

Em relação a caracterização da estrutura morfológica do GDE, foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes da utilização do eletrodo no sistema. As imagens com ampliação de $370\times$ (visão da topografia) e $470\times$ (visão transversal) em diferentes ângulos (a-b) estão demonstradas na Figura 9. Na imagem (a) é possível observar que a estrutura do revestimento catalítico é uniforme e compacta, sem a formação de grumos e com uma única

camada de catalisador. Porém, possui algumas fissuras em sua superfície, conforme também observado por outros autores [270,344]. Já na imagem (b) é possível visualizar as tramas do tecido de PTFE (fibras de carbono) e na sua base o revestimento catalítico (demonstrada pela seta em vermelho).

Posteriormente, ao fim dos ensaios experimentais, foram obtidas novamente imagens de MEV a fim de comparar com as imagens das superfícies originais e verificar se o GDE possui uma estrutura estável mesmo após longas horas de uso (Figura 9 (c-e)). Percebe-se que a superfície catalítica do GDE está desagregada, com camadas se sobrepondo e com as fissuras do revestimento mais evidentes. Além disso, possui vários pontos em que a camada microporosa de carbono-PTFE está aparente, indicando perda do material catalítico. Dessa maneira, estas alterações na morfologia e a degradação da superfície podem estar relacionadas com o pH da solução de trabalho (ácido ou alcalino), bem como com as altas taxas de fluxo de água e vazão de ar utilizadas. Isso pode danificar a superfície do cátodo GDE de forma permanente, por meio da perda da cobertura de carbono/catalisador e diminuição da sua área ativa, conseqüentemente resultando em mudanças na taxa de produção de H_2O_2 [266,270].

Figura 9. Imagens de MEV da superfície do GDE antes dos testes experimentais de geração do H_2O_2 , (a) topografia do revestimento catalítico em 370 \times e (b) visão transversal da superfície do eletrodo em 470 \times ; (c) e (d) diferentes pontos da topografia do revestimento catalítico após os testes experimentais em 370 \times (e) visão transversal da superfície do eletrodo após os testes experimentais em 470 \times .

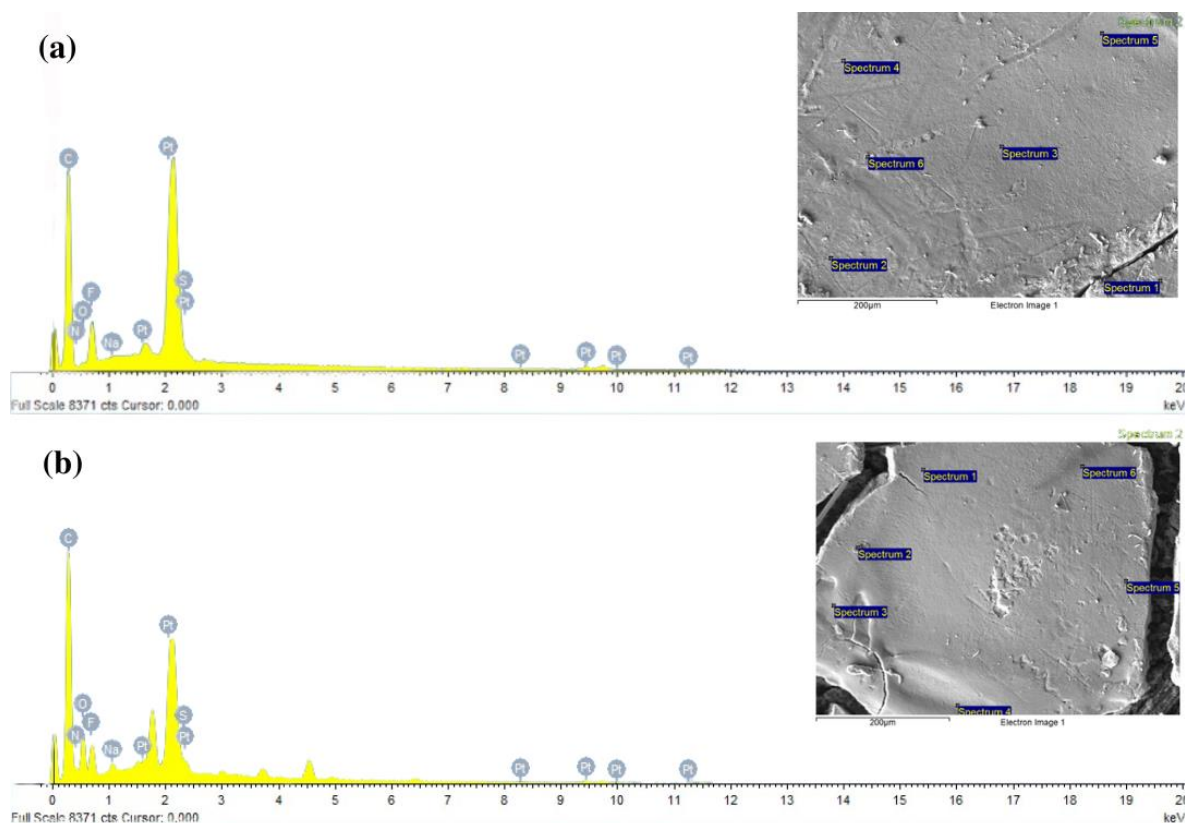


A análise elementar da superfície catalítica do GDE foi realizada antes e após os ensaios experimentais (Figura 10), por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS). Inicialmente, a composição do revestimento catalítico resultou em 64,72% de peso de carbono, 12,07% de flúor e 18,45% de platina no GDE novo. O PTFE $((\text{C}_2\text{F}_4)_n)$ consiste em um flúor-polímero sintético, o que justifica a presença de flúor na amostra [270,345]. A porcentagem

restante foram sinais de elementos selecionados em uma proporção de peso baixa como nitrogênio (2,65%), oxigênio (1,66%), sódio (0,02%) e enxofre (0,42%).

Após a realização dos experimentos a composição do revestimento catalítico foi de 61,36% de peso de carbono, 14,18% de flúor, 16,49% de platina, nitrogênio (4,07%), oxigênio (3,30%), sódio (0,23%) e enxofre (0,36%). Assim, percebe-se uma pequena redução na porcentagem de carbono e platina e um aumento para os outros elementos ao fim dos ensaios experimentais. Esses elementos podem ter aumentado devido a interação dos compostos orgânicos com o cátodo, enquanto que a perda de carbono e platina pode ser resultante da degradação da superfície do GDE [270]. Alguns autores destacam a importância da dosagem do catalisador na superfície, neste caso a platina, pois ao carregar com muito catalisador o GDE pode impedir fisicamente o fluxo de gás e diminuir a j , prejudicando o desempenho da E-H₂O₂ [266,275].

Figura 10. Análise da composição elemental por EDS da área da superfície catalítica do GDE antes e após os ensaios experimentais (ampliação de 500x).

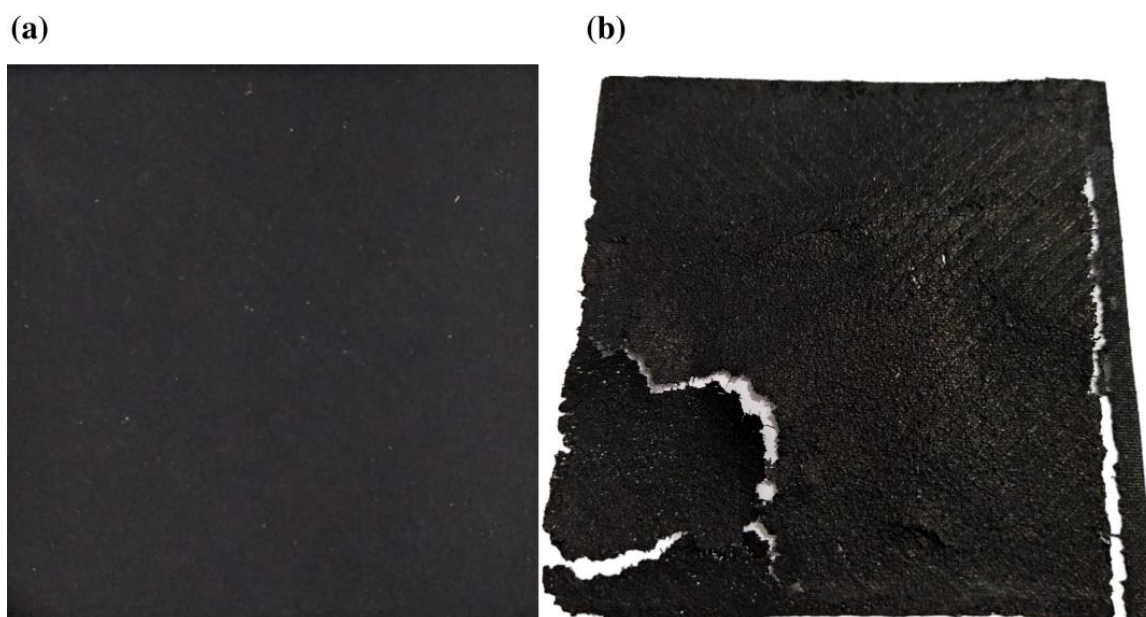


Além das análises por MEV pode-se perceber alterações visíveis na estrutura do eletrodo (Figura 11), indicando a degradação do GDE após 120 h de uso. A estabilidade e resistência do eletrodo exposto a diferentes condições operacionais é um fator importante para

garantir a durabilidade do material e eficiência contínua de geração de H_2O_2 . An et al., [336] avaliaram os mecanismos de decaimento de H_2O_2 em seis cátodos em diferentes sistemas por um período de 200 h. Os cátodos foram investigados sob a influência de processos de E- H_2O_2 em pH neutro e ácido, processo de UV/E- H_2O_2 , cátodo sob irradiação UV, foto-eleto-Fenton e eletro-Fenton. Os autores concluíram que ao utilizar um processo catalisador de H_2O_2 , com base em Fe^{2+} ou UV, visando a geração de HO^\bullet , o material carbonáceo do cátodo era danificado pelo HO^\bullet e o decaimento da geração de H_2O_2 ao longo do tempo acabou sendo 42,2% a 72,3% maior que em processos de apenas E- H_2O_2 . Dessa maneira, como neste estudo avaliamos a E- H_2O_2 seguido da E- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a possível geração de HO^\bullet pelo último processo pode ter acelerado a deterioração do GDE.

Outro estudo avaliou a degradação de cátodos GDE de carbono-PTFE sob diferentes condições de pH e pressão, durante a operação de uma planta eletroquímica piloto utilizada para o tratamento avançado de águas residuais por eletro-Fenton. Os autores também observaram uma degradação da superfície do cátodo nas diferentes condições de estudo após 26 e 50 h de processo [270]. Além disso, Perry et al. [266], ressaltam que o uso repetido de um eletrodo, mesmo em sobrepotenciais moderados, pode causar a degradação dos catalisadores. Assim, a investigação da vida útil dos eletrodos é um fator crucial visando a aplicação prática dos processos em larga escala [262,270].

Figura 11. Imagens do GDE (a) virgem e (b) após a realização dos ensaios experimentais.



5.2.3 Caracterização eletroquímica

Foram conduzidos testes de VVL visando caracterizar a reação eletroquímica de ORR no GDE e compará-la com a de um eletrodo comum de grafite. Para isso, as VVL foram conduzidas em uma janela de potencial de 0,0 V a -2,5 V, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os resultados obtidos em solução de K_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) para o GDE e o eletrodo de grafite podem ser visualizados na Figura 12 – (a).

Nenhum pico de redução que possa ser atribuído a uma maior taxa de ORR para formação de H_2O_2 , foi observado nos eletrodos estudados. Outros autores que conduziram a VVL em uma faixa mais ampla de potencial também não observaram nenhuma corrente elétrica de pico de redução que indicasse a ORR [265]. Entretanto, percebe-se que com o aumento do potencial aplicado ocorre um aumento no valor da j para os dois eletrodos. Como a solução foi saturada com ar, o aumento da corrente elétrica é atribuído a ORR, conseqüentemente, levando à $\text{E-H}_2\text{O}_2$ e H_2O [346]. Para o GDE pode-se observar que foram obtidos valores superiores de corrente elétrica de redução, em comparação com o eletrodo de grafite, diferença que está associada a maior atividade do eletrodo GDE e seu efeito eletrocatalítico para a ORR [332]. Isso pode favorecer a redução de O_2 a H_2O_2 por meio da transferência de dois elétrons, conforme Equação (10), ocorrendo uma maior geração de H_2O_2 em potenciais menos negativos [48,260].

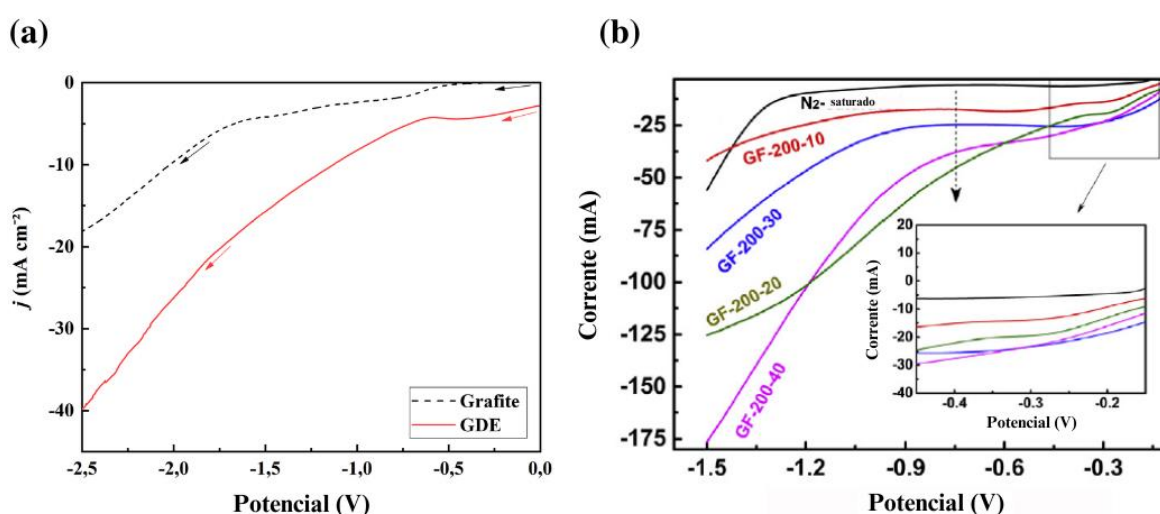
No entanto, correntes elétricas muito altas não garantem maior rendimento de H_2O_2 , tendo em vista que sua geração não ocorre pela via de quatro elétrons. Dessa forma, a $\text{E-H}_2\text{O}_2$ é predominantemente dependente da seletividade do eletrodo pela 2e-ORR [346,347]. Zhou et al. [343], avaliaram as rotas de decomposição do H_2O_2 por VVL e relataram que as respostas de corrente elétrica mais altas foram observadas com o aumento da concentração do oxidante no meio, indicando também que há uma maior eletrorredução do oxidante conforme aumenta a sua concentração.

Ainda, Cordeiro-Júnior et al. [317] buscaram reduzir os custos relacionados ao gasto energético envolvido no processo e obtiveram a melhor relação de custo-benefício no potencial de -1,5 V. Fato esse que pode ser explicado, por vista que em potenciais mais elevados há perda da eficiência na geração de H_2O_2 , pois parte da intensidade de corrente elétrica tende a ser destinada para reações paralelas, como a reação de evolução de H_2 (Equação (15)) devido a condição ácida [265,267].

Na Figura 12 – (b) percebe-se que outros autores obtiveram voltamogramas parecidos para diferentes tipos de eletrodos em condições operacionais semelhantes. Nesse sentido, esse resultado justifica a utilização do GDE no sistema eletroquímico aplicado como cátodo visando

aumentar a eficiência do processo de geração de H_2O_2 , uma vez que, esses eletrodos possuem grandes áreas de superfície, contendo mais sítios ativos capazes de participar das reações de redução de O_2 e formação de H_2O_2 , além de obter maiores taxas de reação [50,240]. Desse modo, ressalta-se a importância da utilização de um material que facilite a reação de 2 elétrons, visto que o produto dessa reação é justamente o H_2O_2 [240,348].

Figura 12. (a) Voltamograma de varredura linear do eletrodo de Grafite (preto) e GDE (vermelho), com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 ($\text{pH}=2$), em uma janela de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $-2,5 \text{ V}$ e com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As setas indicam a direção da varredura. (b) Voltamogramas obtidos para diferentes eletrodos*.



Nota: *Fonte: Adaptado de Zhou et al. [49].

5.2 ETAPA II: ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Os testes experimentais foram realizados em quatro configurações experimentais diferentes. Inicialmente, foram realizados os ensaios de adsorção dos fármacos em diferentes pHs. Posteriormente, a degradação dos fármacos foi realizada por ensaios de fotólise direta, utilizando apenas a radiação UV-C e por geração eletroquímica de H_2O_2 , obtendo a melhor condição experimental do processo. Por fim, foi aplicado o processo combinado E- H_2O_2 /UV-C visando a geração de HO^\bullet . Os resultados estão descritos a seguir.

5.2.1 Adsorção por resina de troca iônica

Diversos estudos vêm avaliando a eficiência de remoção de CPE, incluindo produtos farmacêuticos, de água e efluentes por resina de troca iônica [309,349,350]. No entanto, estudos que utilizaram resinas como eletrólitos sólidos em reatores eletroquímicos, normalmente, não

relatam a influência que o eletrólito pode apresentar na remoção de compostos orgânicos presentes no afluente [35,40]. Portanto, avaliar a interação dos compostos com o eletrólito auxilia no entendimento dos processos que estão ocorrendo no sistema.

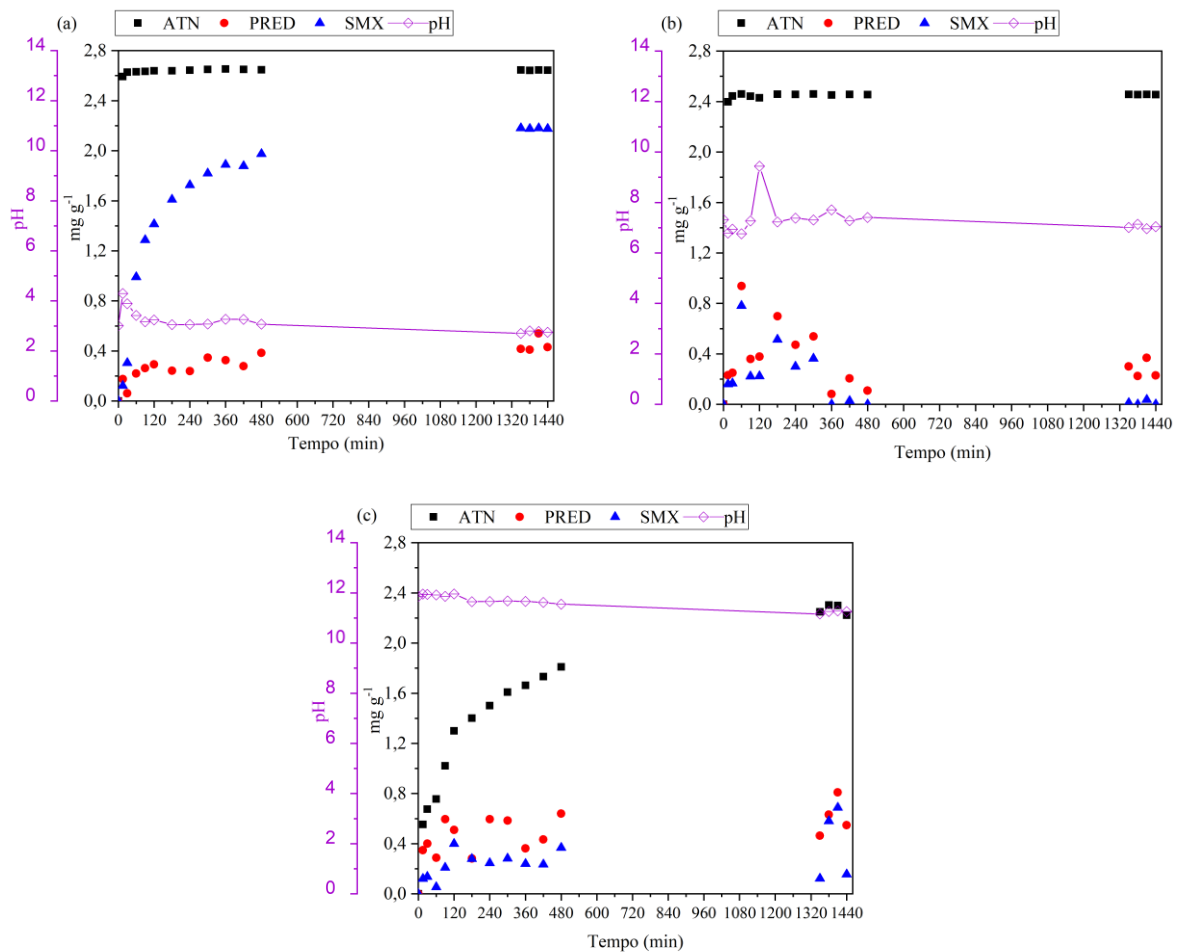
Inicialmente, a fim de compreender o efeito da resina de troca iônica na remoção dos fármacos, realizou-se ensaios de adsorção durante um período de 24 h, em diferentes pHs (3, 7 e 11). Os mecanismos de adsorção por resinas de troca iônica envolvem os grupos funcionais, ionizáveis ou não ionizáveis, da superfície do polímero que entram em contato com os íons dos compostos orgânicos de cargas opostas, por meio de interações eletrostáticas e não eletrostáticas, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e outras interações mais fracas como as hidrofóbicas e π - π [351,352].

Percebe-se que o ATN é o fármaco que mais adsorve, independente do pH (Figura 13), isso pode estar relacionado com a sua estrutura que apresenta-se majoritariamente na forma catiônica, especialmente em pH menor que 9,27 (valor do pKa), conforme abordado anteriormente sobre o diagrama de especiação (Figura 5 – (a)). Assim, em pH ácido e neutro o ATN está carregado positivamente e troca prótons com a resina de troca catiônica, devido a atração eletrostática, ficando adsorvido na mesma. Porém, no ensaio de pH 11, a saturação da resina acontece de forma mais lenta, tendo em vista que nessa faixa de pH a molécula de ATN possui carga predominantemente neutra ou negativa (Figura 13 – (c)).

Em contrapartida, a PRED é a que menos adsorve em pH ácido (Figura 13 – (a)), pois sua estrutura molecular é totalmente neutra até o pH 8,2 e predominantemente neutra na faixa de 8,2 a 12,58 (valor do pKa). Acima do valor do pKa sua estrutura começa a adquirir carga negativa, o que diminuiria ainda mais sua interação com os grupos funcionais da resina. Ainda assim, uma parcela de PRED é adsorvida na resina em todos os pHs, isso pode estar associado a interações não eletrostáticas, como uma adsorção na superfície do poro por uma força de atração física fraca ou outros tipos de interações, como ligações de hidrogênio entre a molécula de PRED e a estrutura polimérica da resina [309,353,354].

Ao passo que o SMX é o fármaco que menos adsorve em pH neutro e básico (Figura 13 – (b-c)), isso pode ser atribuído a sua molécula que é predominantemente negativa em pHs acima de 5,8, reduzindo a interação com os grupos funcionais da resina de troca catiônica. Entretanto, em pH ácido, sua molécula adsorve quase totalmente (91,53 %). Contudo, com uma curva de saturação mais lenta que o ATN, isso possivelmente ocorre, devido ao fato de o ATN possuir carga totalmente positiva nesse pH, enquanto o SMX apresenta-se tanto na forma positiva quanto neutra (Figura 5).

Figura 13. Adsorção da mistura de fármacos (mg fármaco g^{-1} resina) em diferentes faixas de pH. (a) Adsorção em pH 3; (b) Adsorção em pH 7 e (c) Adsorção em pH 11.



Um estudo avaliou a remoção de três antibióticos, incluindo o SMX, por resina de troca iônica magnética (MIEX, do inglês *magnetic ion exchange resin*), a qual consiste em uma resina de troca aniônica de base forte com óxido de ferro integrado em uma matriz poliacrílica macroporosa e que geralmente possui cloreto como íon de troca. Os resultados indicaram um equilíbrio de adsorção em 30 min para os três compostos e uma maior adsorção quanto maior a concentração dos antibióticos. Além disso, a remoção para os três fármacos foi maior em pH 7 e à medida que o pH aumentou as concentrações adsorvidas diminuíram. Isso pode estar relacionado com a alteração da propriedade superficial da resina e com a especiação dos adsorbatos em solução [353]. Assim, conforme abordado anteriormente, o SMX possui carga negativa em pH 7 e devido a troca aniônica com os grupos funcionais da MIEX houve uma maior capacidade de adsorção nesse pH [355], ao contrário dos resultados obtidos para a resina de troca catiônica (não magnética) observados neste estudo, indicando que há uma relação

direta de troca iônica dependendo do pH, da resina utilizada e da estrutura química do composto [354].

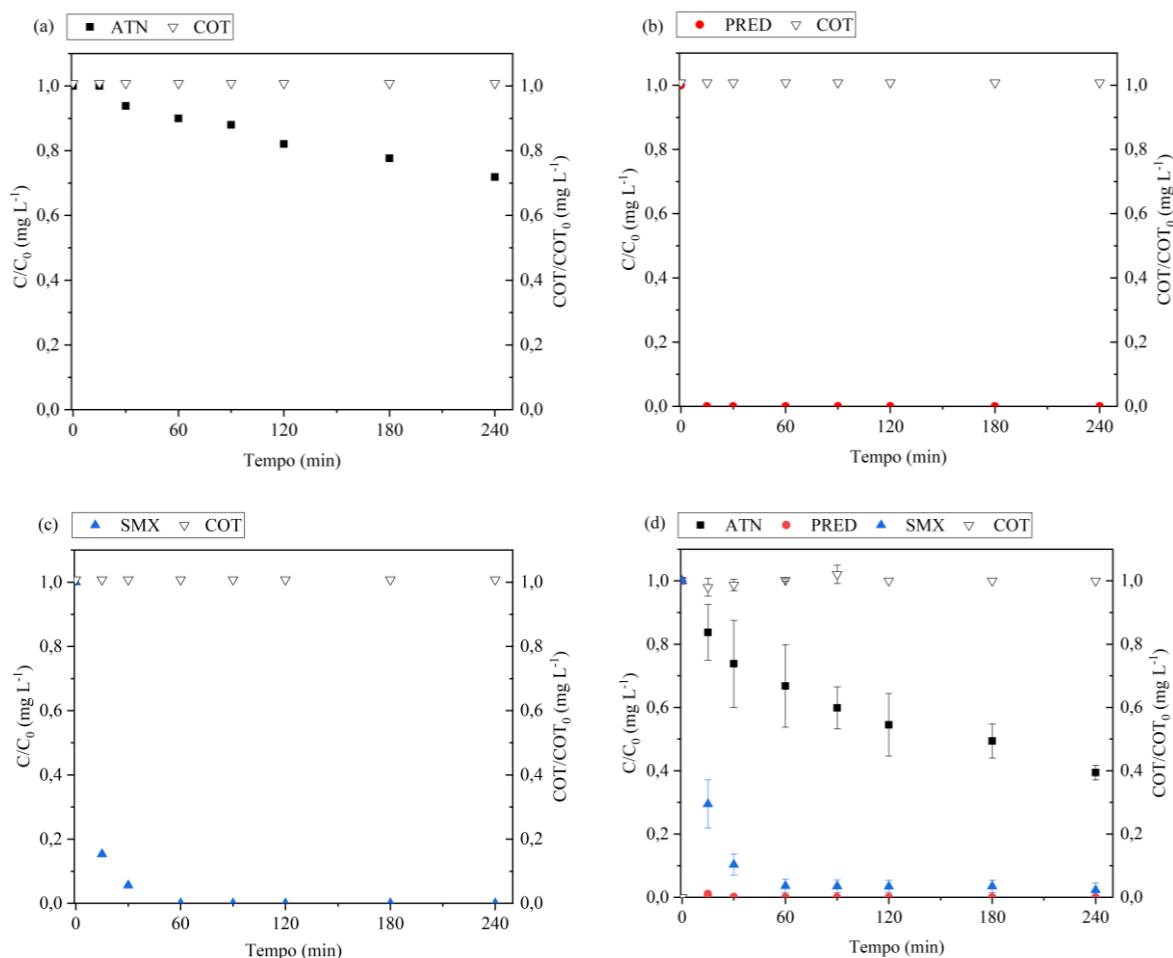
Dessa forma, em pH básico deveria haver uma menor interação dos fármacos com os grupos funcionais da resina (Figura 13 – (c)), pois os três fármacos apresentam-se predominantemente na forma neutra ou negativa nesse pH. Em contrapartida, em pH básico é observado uma porcentagem de adsorção maior de 19,7% e 5,8% do que em pH neutro para PRED e SMX, respectivamente, mesmo estes apresentando a mesma especiação nos dois pHs após 24 h. Isso pode estar relacionado com a menor adsorção da molécula de ATN nesse pH, facilitando a interação dos outros fármacos com os sítios ativos livres da resina. Além disso, pode ocorrer a interferência de íons coexistentes, pois foi realizada uma maior adição de NaOH para correção do pH para básico, conseqüentemente, com a maior presença de cátions (Na^+) pode ocorrer uma adsorção competitiva nesse pH, reduzindo a capacidade de adsorção dos fármacos que estão em solução [309,353,356] ou proporcionando um efeito sinérgico de coadsorção não competitiva ou adsorção sucessiva entre os compostos, podendo aumentar a capacidade de adsorção [357]. Ainda, a adição de H_2SO_4 aparentemente não apresentou influência na adsorção dos fármacos, provavelmente porque não há interação com os grupos funcionais da resina, conseqüentemente, em pH ácido ocorreu uma maior adsorção dos multicontaminantes, especialmente pela maior presença de cargas positivas de ATN e SMX.

No sistema eletroquímico de $\text{E-H}_2\text{O}_2$, sem correção do pH, o comportamento é semelhante ao ensaio em pH básico, levando em consideração a adição de uma membrana de troca catiônica e a formação de condições alcalinas na câmara catódica, como será abordado no item 5.2.3.

5.2.2 Fotólise direta com UV-C

A degradação e mineralização dos fármacos por fotólise direta (FD) foi avaliada empregando radiação UV-C para soluções contendo cada fármaco dissolvido separadamente (Figura 14 - (a), (b) e (c)) e uma solução de mistura dos múltiplos fármacos (Figura 14 – (d)) durante um período de 240 min (4 h).

Figura 14. Efeito da fotólise direta (UV-C) na degradação e mineralização de (a) ATN; (b) PRED e (c) SMX em soluções isoladas de cada fármaco e (d) da solução de mistura dos múltiplos fármacos.



Pode-se visualizar na Figura 14 que a degradação da PRED e SMX foi rápida, atingindo a maior redução da concentração nos primeiros minutos do processo. Em 15 min a porcentagem de degradação chegou a 98,97% e 70,5% para PRED e SMX, respectivamente. Entretanto, para o ATN a degradação foi menor, alcançando a maior porcentagem de redução (60,58%) em 4 h de reação na solução dos múltiplos fármacos.

Conforme abordado anteriormente na seção 3.4.2, esses resultados estão de acordo com o que foi relatado por outros autores [286–288,290]. Yu et al. [280], desenvolveram um sistema de classificação, dividido em 3 grupos, para compostos orgânicos em níveis de traço conforme sua reatividade à exposição por FD (lâmpadas UV de baixa e média pressão) e o POA. O grupo 1 se refere a compostos facilmente fotodegradados, sem a presença de outros oxidantes, como o HO•. Para lâmpadas UV de baixa pressão, que emitem luz monocromática em 254 nm (UV-C), nesse primeiro grupo está incluído a PRED e o SMX. O grupo 2 consiste em compostos

moderadamente foto-suscetíveis e com alta reatividade à oxidação por HO[•]. O ATN pertence ao grupo 3, o qual inclui os compostos fotorresistentes, mas que possuem alta reatividade com os HO[•]. No entanto, para lâmpadas de média pressão que emitem luz policromática de 200 a 320 nm, a PRED e o SMX continuam no grupo 1, mas o ATN passa a pertencer ao grupo 2. Segundo os autores, a degradação mais eficiente do ATN por radiação policromática pode ser atribuída a emissão de comprimentos de onda em uma faixa mais ampla do espectro UV por este tipo de lâmpada, bem como a uma maior absorção de fótons em comprimentos de ondas mais baixos [307].

Assim, a alta porcentagem de degradação do SMX corrobora com o que é relatado na literatura, tendo em vista que o SMX é um composto fotossensível e sua degradação ocorre facilmente por FD [280,290]. Isso pode estar associado as várias ligações dissociáveis presentes na molécula de SMX [288]. Diferentes autores abordam que o pH influencia na absorção de luz pela molécula de SMX [288], levando isso em consideração, o valor médio do pH inicial das soluções tratadas por FD era de $7,04 \pm 0,34$ e ia gradativamente diminuindo ao longo do processo, atingindo um valor médio final de $5,52 \pm 0,97$ em 240 min, que possivelmente está relacionado com a formação de subprodutos ácidos [161]. Neste caso, a molécula de SMX está carregada negativamente no início do processo e ao longo do tempo a sua forma neutra aumenta conforme o pH diminui para valores menores que 5,8. Isso pode proporcionar uma maior absorção da luz e conseqüentemente elevar a taxa de degradação do SMX ao longo do tempo [290,358,359]. De acordo com outros autores, as formas catiônicas e aniônicas são mais estáveis, o que justifica sua degradação ocorrer de forma mais lenta nestas especiações [360,361].

Ainda, como anteriormente mencionado nesse trabalho, outros pesquisadores também avaliaram os efeitos da fotodegradação de PRED em amostras de águas superficiais e água da torneira, utilizando um simulador solar. Os resultados indicaram 100% de degradação da PRED em torno de 3 h de exposição, nas duas matrizes estudadas [289]. Por outro lado, outro estudo relatou que a maioria dos subprodutos gerados no processo de FD apresentaram maior toxicidade do que o medicamento original [286].

Ainda, um estudo avaliou a degradação de 26 produtos farmacêuticos de um concentrado de água superficial após passar por destilação por membrana, incluindo a PRED e o ATN, utilizando os processos de radiação UV, UV/H₂O₂ e ozonização [219]. Os processos com radiação UV foram realizados com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (6 W), emitindo radiação a 254 nm. A PRED esteve entre os fármacos menos suscetíveis à degradação por todos os processos avaliados nesse estudo, atingindo uma redução de apenas

56,8%, enquanto o ATN obteve uma degradação superior a 95% por FD em 120 min, esses resultados contrariam o que observamos no nosso estudo. Isso pode ser atribuído a utilização de uma matriz real, com alguns parâmetros físico-químicos (nitrogênio total, condutividade e sólidos suspensos totais) em alta concentração que podem influenciar na eficiência do processo. Os autores atribuíram a baixa degradação da PRED devido a sua baixa solubilidade em água. Além disso, os autores utilizaram uma lâmpada de menor potência, enquanto nesta pesquisa utilizou-se uma lâmpada de 13W, atingindo uma maior degradação da PRED em menos tempo (Figura 14). Os autores também observaram um aumento nas capacidades de degradação, independentemente do processo, enquanto aumentava a dosagem de H₂O₂ ou a vazão de O₃ [219].

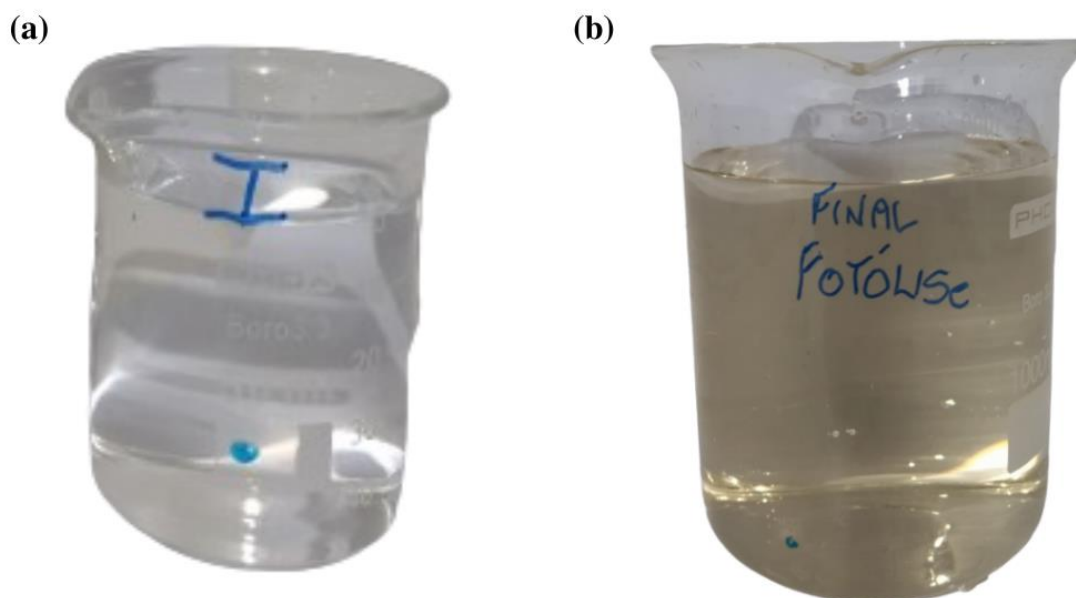
Entretanto, de maneira oposta do que foi observado no estudo realizado por Alvim et al. [219], outros autores abordam que o ATN é um fármaco moderadamente fotosuscetível ou fotorresistente, ou seja, sua degradação por FD não é representativa quando comparado ao emprego de outros processos, como por exemplo, UV/H₂O₂ [280,287,295].

Em relação a mineralização, representada pela concentração de COT, essa se manteve constante para todos os ensaios. Este comportamento está relacionado a maior dificuldade de mineralizar compostos contendo grupos aromáticos em sua estrutura, devido sua maior estabilidade [362] e com a possível formação de subprodutos [219,328]. Segalin et al. [291], relatam como principal limitação do processo de FD a formação de subprodutos tóxicos, como será abordado na seção 5.3.

Ainda, outro fator interessante observado quando empregado o tratamento por FD é a mudança de coloração na solução tratada dos múltiplos fármacos (Figura 15). Porém, quando realizado os ensaios de cada fármaco separadamente, observou-se que a solução ficou com a mesma coloração amarelada apenas no ensaio de degradação do SMX. Isso possivelmente ocorre devido a presença de espécies de nitrogênio e enxofre na estrutura molecular do SMX conduzindo a produtos de transformação como as sulfonamidas [363].

Além disso, a maioria dos compostos que absorvem luz possuem ligações duplas ou ligações duplas conjugadas, abrangendo átomos de carbono, oxigênio ou nitrogênio. Os compostos contendo estruturas cromóforas, ou seja, que absorvem luz, incluem alcenos, compostos aromáticos e heterocíclicos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. No entanto, os compostos que possuem ligações químicas saturadas, não absorvem a luz com 205–210 nm. Nesse sentido, a estrutura molecular e a capacidade de um composto absorver fótons da radiação incidente é crucial para sua degradação por FD [280].

Figura 15. Aspecto da solução de múltiplos fármacos (a) concentração inicial de 5 mg L^{-1} e (b) após o tratamento por FD.



5.2.3 Eletrogeração *on-site* de H_2O_2 (E- H_2O_2)

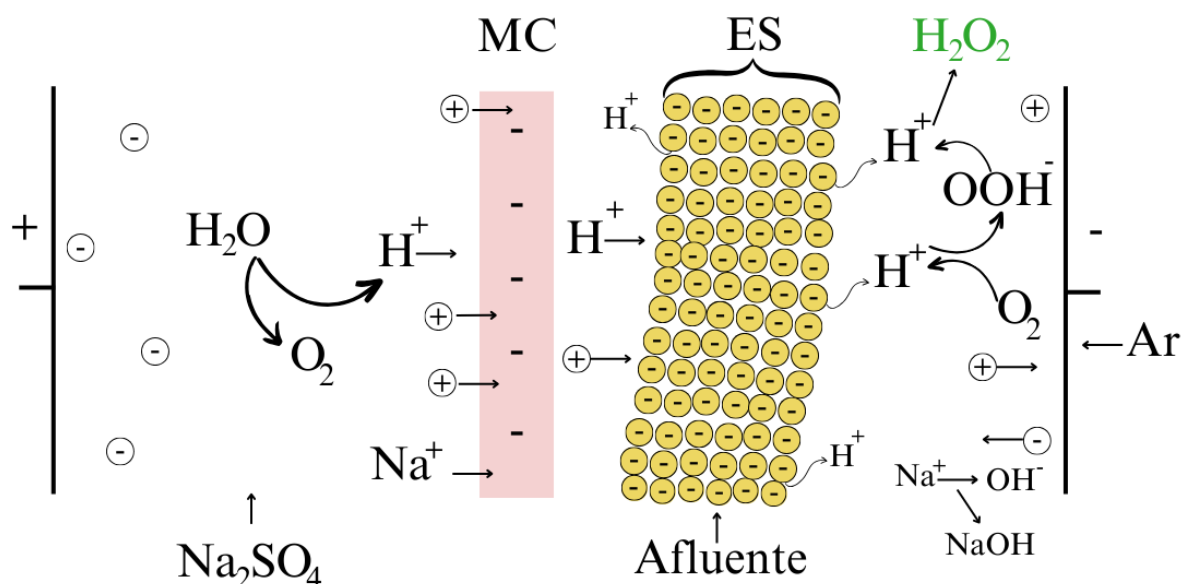
Vários estudos relatam uma maior eficiência na geração de H_2O_2 em pH neutro, devido que altas concentrações de íons H^+ reduziria a eficiência na geração e acúmulo de H_2O_2 por meio de reações competitivas que consomem O_2 para formar H_2O (Equação (11)) [332]. Outros autores relatam que as reações 2e-ORR são mais favorecidas em meio ácido, porém, a saturação da concentração de O_2 em solução é muito menor em meio ácido que em meio básico, dificultando a ORR em pH ácido. Dessa maneira, os eletrocatalisadores a base de carbono, possuem menor rendimento de H_2O_2 em meio ácido quando comparado a eletrocatalisadores a base de metais [241,256]. No entanto, os mecanismos para ORR são complexos, tendo em vista as diferentes rotas de reação. Um estudo avaliou a influência do pH na interface eletrodo-eletrólito com o emprego de um catalisador de 30% Pt/C. Os autores verificaram que em meio alcalino ocorre a formação de óxido de platina devido à adsorção específica de espécies hidroxila no catalisador, promovendo a transferência de elétrons, principalmente pela via de 2e-ORR, favorecendo a produção de H_2O_2 [364]. Assim, diferentes estudos relatam que a produção de H_2O_2 pode ocorrer em amplas faixas de pH e sua reação é favorecida conforme as condições experimentais aplicadas e material utilizado como catalisador [50,241,263].

Entretanto, com a inserção da membrana catiônica para separar a câmara catódica da câmara anódica (Figura 16), o controle do pH se torna difícil e custoso, necessitando da adição

constante de ácido para manter o pH em neutro ou ácido. Isso ocorre devido a tendência de formação de condições alcalinas na câmara catódica (pH se manteve na faixa de 10 a 13), tanto pelo transporte de íons Na^+ para o cátodo, quanto pela formação constante do íon hidroxila (OH^-) durante a hidrólise da água (Equação (24)) [263]. Além disso, a taxa de consumo de prótons na câmara catódica é mais rápida do que a taxa de transmissão através da membrana [271]. Dessa forma, considerando uma possível aplicação no tratamento de água potável, não foi controlado o pH durante os experimentos, pois haveria um maior custo relacionado a utilização de reagentes para reproduzir em escala real.



Figura 16. Representação esquemática da E- H_2O_2 em reator de membrana com utilização de eletrólito sólido.



Nota: MC: Membrana de troca catiônica; ES: Eletrólito Sólido. Afluente: Solução 5 mg L^{-1} contendo os múltiplos fármacos. Na_2SO_4 : solução eletrolítica (0,035 M) adicionada na câmara anódica.

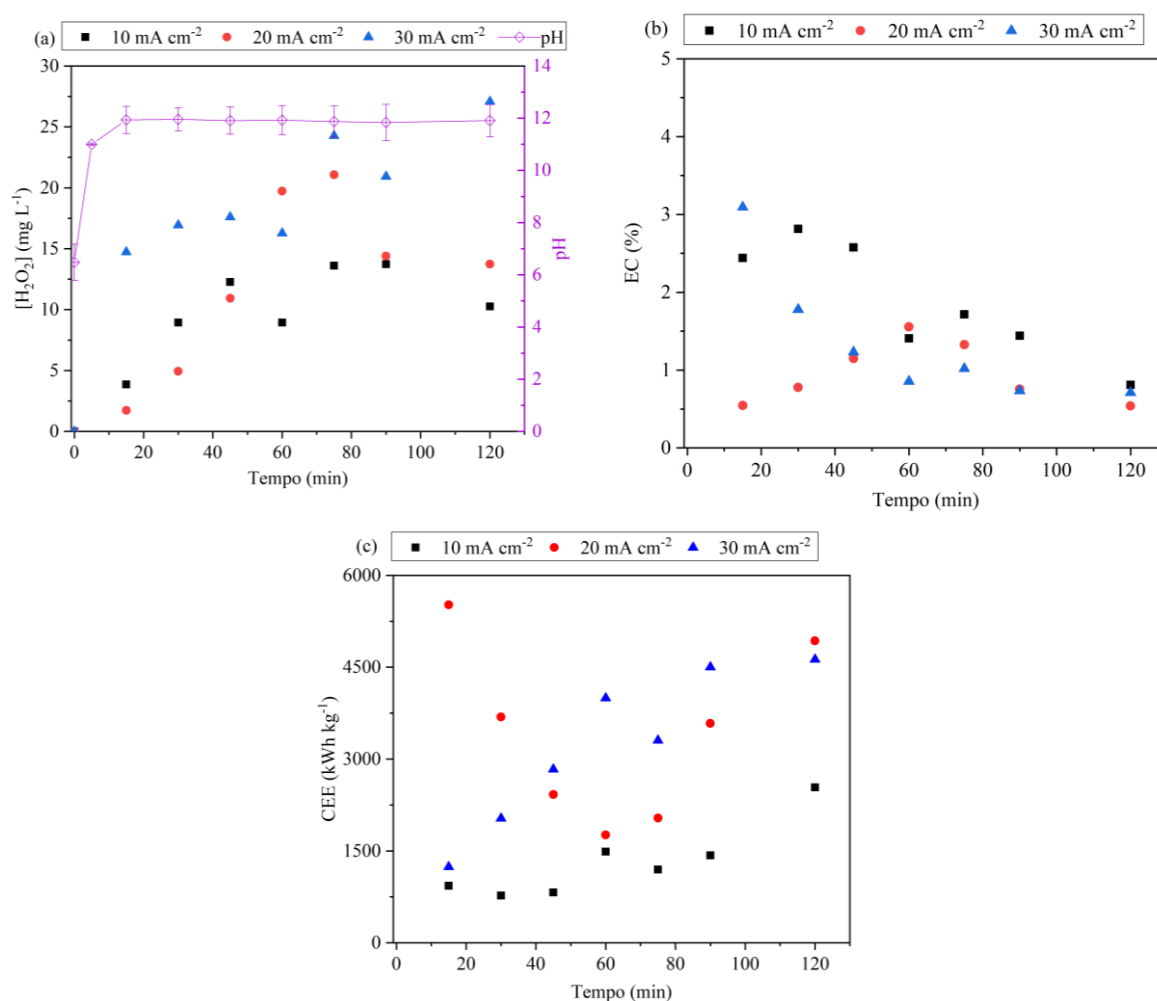
Ainda assim, em uma ETA para que a água seja própria para consumo humano, seria necessário realizar o ajuste de pH ao fim do processo, visando manter o pH da água entre 6,0 a 9,0, conforme exigido na legislação vigente [87]. No entanto, no Brasil é exigido a adição de flúor na água de consumo humano como prevenção de cáries. Portanto, a aplicação do ácido fluorídrico ao fim do sistema de tratamento é uma medida que consequentemente acaba reduzindo o pH da água, essa ação reduziria a adição de grandes volumes de ácido para subsequente neutralização após a aplicação do sistema de E- H_2O_2 *on-site*.

Dessa forma, inicialmente foram realizados ensaios em batelada visando avaliar a influência da densidade de corrente elétrica na E- H_2O_2 *on-site*, em pH inicial médio de 6,48.

Sistemas em batelada tendem a acumular H_2O_2 na solução ao longo da reação até atingir um ponto de concentração máxima, onde o H_2O_2 gerado também é consumido por reações deletérias que ocorrem simultaneamente no cátodo [266,268,270]. Assim, pode-se observar na Figura 17 – (a) que a j com maior geração e acúmulo de H_2O_2 foi a de 30 mA cm^{-2} , atingindo uma concentração máxima média de $27,07 \text{ mg L}^{-1}$. Isso pode estar relacionado com a geração de um campo elétrico mais forte entre o ânodo e o cátodo, devido à elevação da tensão, fornecendo mais prótons para a solução e acelerando a transferência de elétrons, consequentemente favorecendo a reação 2e-ORR [264,267]. Nesse sentido, eletrodos com maiores áreas de superfície e rápido transporte de massa dão origem a altas densidades de corrente elétrica, o que é desejável para escalabilidade dos reatores eletroquímicos [266].

A aplicação de j menores (10 e 20 mA cm^{-2}) necessitou de mais tempo de eletrólise para atingir concentrações mais altas de H_2O_2 , consequentemente atingindo EC menores nos primeiros minutos de processo (Figura 17 – (b)). No entanto, para a densidade de corrente elétrica de 30 mA cm^{-2} houve uma redução da EC com o aumento do tempo de reação, seguido do aumento do CEE (Figura 17 (b) – (c)). Outros pesquisadores também obtiveram baixos valores de EC e com a mesma tendência decrescente em relação ao tempo [39]. A diminuição da EC ao longo do processo pode estar relacionada com a ocorrência das reações parasitárias, onde o H_2O_2 gerado é decomposto na própria solução [268,270].

Figura 17. (a) Geração *on-site* de H₂O₂, (b) eficiência de corrente elétrica e (c) consumo de energia elétrica. (Vazão de água = 50 L h⁻¹, vazão de ar = 5 L min⁻¹).



De acordo com essas considerações, o tempo de 15 min (30 mA cm⁻²) demonstra-se o mais adequado, com maior geração de H₂O₂ (14,54 mg L⁻¹), maior EC e um CEE reduzido. A condição de 10 mA cm⁻² também teve um CEE semelhante, porém a geração de H₂O₂ com essa densidade de corrente elétrica atingiu um valor médio de apenas 3,87 mg L⁻¹. No entanto, esses resultados (Figura 17 - (a)) são valores médios da E-H₂O₂, inicialmente a concentração acumulada de H₂O₂ nessas condições ($j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$; Vazão de água = 50 L h⁻¹, vazão de ar = 5 L min⁻¹) atingiu valores máximos de 35 mg L⁻¹ em 15 min, 39,6 mg L⁻¹ em 30 min e 75,6 mg L⁻¹ em 120 min de processo. Assim, observou-se que à medida que os experimentos foram sendo realizados e, portanto, o tempo total de operação do sistema aumentou, a concentração de H₂O₂ acumulada ao final dos ensaios diminuiu gradativamente de 75,6 mg L⁻¹ para abaixo do limite de quantificação (20 mg L⁻¹) após 120 h de uso, corroborando com os resultados de caracterização do GDE e com condições observadas por outros autores.

Salmerón et al. [270], também observaram uma redução da geração de H_2O_2 em cátodos de carbono-PTFE ao longo da operação do reator. Primeiramente, os autores avaliaram o desempenho do material em dois pH, neutro e ácido (pH 3). Em pH neutro a concentração de H_2O_2 diminuiu de 49 mg L^{-1} para 24 mg L^{-1} após 26 h de operação e em pH ácido de 43 mg L^{-1} para 16 mg L^{-1} após 50 h de operação [270].

Outros estudos investigam as melhores condições experimentais para E- H_2O_2 com diferentes eletrodos aplicados como cátodo, como pode ser visualizado no Apêndice A. Dentre esses, alguns autores atingiram concentrações de H_2O_2 semelhantes as que foram encontradas nesse estudo, para cátodo GDE de carbono-PTFE a geração de H_2O_2 acumulada em 30 min foi de 43 mg L^{-1} em pH 3 e j : $73,6 \text{ mA cm}^{-2}$ [365] e 49 mg L^{-1} em pH neutro e com a mesma j [270]. Outro estudo avaliou a E- H_2O_2 utilizando GDE de carbono-PTFE e atingiu um acúmulo de 86 mg L^{-1} em 360 min, com j : 5 mA cm^{-2} e pH de 3,5 [366]. Em cátodo de feltro de grafite modificado a produção de H_2O_2 atingiu $45,1 \text{ mg L}^{-1}$ em pH neutro e sob corrente elétrica de 50 mA em 60 min [49]. Pesquisadores também avaliaram a aplicação de um cátodo de aerogel de grafeno macroporoso e atingiram uma concentração de H_2O_2 de $107,6 \text{ mg L}^{-1}$ em 90 min em pH 3 e j de 30 mA cm^{-2} .

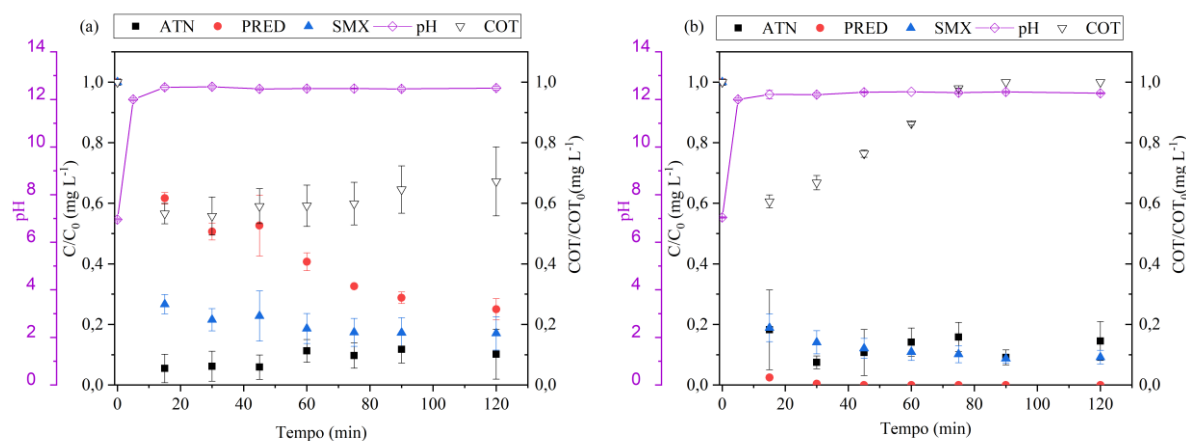
Ainda, percebe-se no Apêndice A que novos materiais de eletrodos estão sendo estudados para aumentar a eficiência dos GDE na E- H_2O_2 . Porém, neste estudo buscou-se avaliar a utilização de um GDE comercial, devido aos custos relacionados a produção de novos materiais e maior facilidade de obtenção do material para aplicação real. Sendo assim, dentre as j avaliadas a condição de 30 mA cm^{-2} foi selecionada para os ensaios subsequentes de investigação da degradação dos multicontaminantes. Entretanto, o tempo de reação de 120 min foi mantido em todos os experimentos, visando obter uma avaliação mais abrangente da degradação e possível formação de subprodutos.

5.2.4 Aplicação do processo E- H_2O_2 , com e sem radiação UV (E- H_2O_2 /UV-C) na degradação dos produtos farmacêuticos

A partir da análise da Figura 18 – (a) é possível verificar que ao final do processo de E- H_2O_2 , a degradação do ATN, PRED e SMX atinge 89,82%, 74,98% e 82,95%, respectivamente. Quando comparado ao processo de FD (seção 5.2.2), o ATN obteve maior redução por E- H_2O_2 , ao contrário do que foi observado para PRED e SMX, que atingiram maior degradação por FD. No entanto, a redução da concentração de COT chegou a 32,78% em 120 min, enquanto por FD não foi observado mineralização. Nestas condições, grande parte da

redução dos compostos, principalmente do ATN, pode estar associada ao processo de adsorção, devido a utilização do eletrólito sólido. Além disso, os fármacos podem desorver da resina em determinados momentos, por isso ocorre um ligeiro aumento da concentração em alguns pontos, tendo em vista que a resina não era substituída entre os experimentos. Além disso, deve ser levando em conta que o H_2O_2 eletro-gerado pode ser transportado até a superfície da resina onde os contaminantes estão adsorvidos conduzindo a sua degradação junto a camada superficial.

Figura 18. Influência do sistema (a) eletro-geração *on-site* de H_2O_2 (E- H_2O_2) e (b) do sistema combinado (E- H_2O_2 /UV-C), na degradação e mineralização dos múltiplos fármacos. Condições fixas de corrente elétrica aplicada: 30 mA cm^{-2} ; vazão de afluente: 50 L h^{-1} ; vazão de ar: 5 L min^{-1} .



No sistema combinado de E- H_2O_2 /UV-C (Figura 18 – (b)), percebe-se um aumento na degradação dos multicontaminantes, especialmente da PRED e do SMX, nos primeiros minutos do processo, quando comparado aos ensaios de apenas FD ou E- H_2O_2 . Em 15 min obteve-se uma degradação de 81,77%, 97,55% e 81,10% para ATN, PRED e SMX, respectivamente e 39,40% de mineralização. Posteriormente, a concentração de COT aumentou depois de 30 min de processo, isso pode estar relacionado a uma possível desorção dos fármacos da resina. No entanto, caso isso tenha ocorrido, a degradação dos fármacos também continuou ocorrendo ao longo do tempo, visto que a degradação teve apenas um ligeiro aumento em alguns pontos (45, 60, 75 e 120 min). Outra hipótese é a formação dos ácidos carboxílicos durante o processo [161] ou a perda da cobertura de carbono da superfície do cátodo devido a degradação do GDE [270]. Além disso, a baixa mineralização pode estar associada a quantidade de H_2O_2 eletro-gerado, consequentemente não atingindo uma conversão significativa do oxidante a HO^\bullet e gerando subprodutos durante a degradação dos fármacos. Isso pode estar

associado ao pH elevado que, por meio da presença de ânions, como o HO_2^- podem competir com os compostos orgânicos, decompondo o H_2O_2 ou sequestrando o HO^\bullet , conforme as equações (25) e (26). Porém, a geração de HO_2^- em pH alcalino também pode aumentar a formação de HO^\bullet , pois sua taxa de reação é 100 vezes mais rápida com HO^\bullet do que com H_2O_2 (Equação (27)) [367].



Entretando, por meio da geração de um oxidante forte, mesmo que em baixa concentração, a degradação dos compostos foi aumentada. Alguns autores relatam que a molécula do SMX na sua forma desprotonada não absorve radiação UV, conseqüentemente, sua degradação em pH elevado é reduzida [290,358]. Assim, pode-se atribuir a degradação do SMX nesse processo pela formação do HO^\bullet .

O sistema combinado indicou maior degradação e mineralização dos três produtos farmacêuticos em estudo em menos tempo de processo, quando comparado aos outros tratamentos. Conseqüentemente, isso pode estar associado a uma redução de produtos de transformação. No entanto, visando a aplicação prática faz-se necessário a investigação da degradação dos múltiplos fármacos em matriz real, tendo em vista que a complexidade das matrizes hídricas pode influenciar na degradação dos contaminantes [290,358].

5.2.5 Identificação dos ácidos carboxílicos gerados como subprodutos de degradação

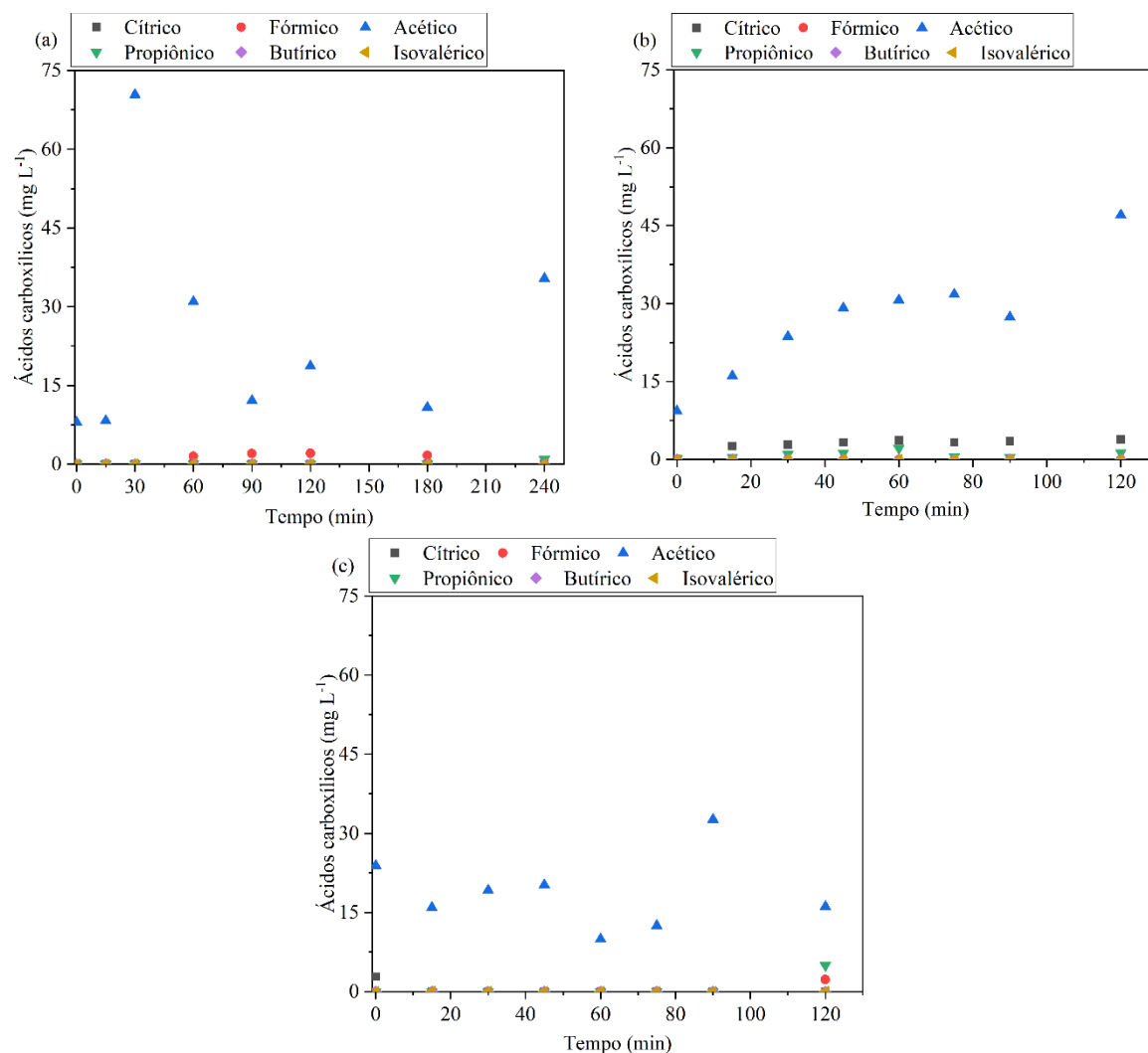
Foram realizadas análises de diferentes ácidos carboxílicos (acético, butírico, cítrico, fórmico, isovalérico e propiônico), buscando avaliar a presença desses nas amostras de cada ensaio ao longo do tempo. A formação de ácidos orgânicos de menor cadeia está relacionada com uma maior biodegradabilidade e possível mineralização em CO_2 , ou seja, a presença dos ácidos fórmico (1 carbono), acético (2 carbonos) e propiônico (3 carbonos), indica que a oxidação dos compostos presentes na solução teve um melhor desempenho [368,369]. Enquanto a formação de ácidos com cadeias de 4 ou mais carbonos indica que a degradação não foi suficiente para atingir a formação de compostos mais biodegradáveis. Assim, a geração dos ácidos butírico (4 carbonos), cítrico (6 carbonos) e isovalérico (5 carbonos) indica que será necessário mais uma etapa de degradação, visando atingir uma mineralização completa.

Dessa forma, pode ser visualizado com o auxílio da Figura 19 que o ácido acético (2 carbonos) está presente em maior concentração em todos os tratamentos, enquanto os ácidos butírico e isovalérico não foram detectados em nenhuma amostra. O maior acúmulo do ácido

ácetico foi pelo processo utilizando apenas UV-C (Figura 19 – (a)), no qual também foi detectado o ácido fórmico e propriônico em algumas amostras. Percebe-se uma oscilação na concentração dos ácidos carboxílicos, pois ao mesmo tempo que eles podem ter sido gerados, podem ser consumidos ao longo do tempo. Em contrapartida, o processo de E-H₂O₂ (Figura 19 – (b)) teve um aumento gradativo de ácido acético ao longo do tempo, além da presença dos ácidos propriônico e cítrico em todas as amostras. Indicando que mesmo que a mineralização tenha sido maior por esse processo do que por UV-C, conforme relatado em seções anteriores, a oxidação não foi suficiente para geração de subprodutos biodegradáveis.

Ainda, o processo integrado de E-H₂O₂/UVC (Figura 19 – (c)) teve a menor concentração média de ácido acético ao longo do tempo, quando comparado com os outros tratamentos aplicados. Além disso, por este último processo, foi detectado os ácidos fórmico e propriônico no tempo de 120 min. Porém, todos os ácidos são de cadeia curta, o que indica maior tendência a mineralização por esse processo. Além disso, o aumento da concentração dos ácidos carboxílicos durante a reação está associado a um aumento da oxidação dos fármacos, o que comprova que houve degradação e não apenas adsorção pela resina.

Figura 19. Quantificação dos ácidos carboxílicos: Cítrico, Fórmico, Acético, Propiônico, Butírico e Isovalérico; em cada experimento (a) UV-C, (b) E-H₂O₂ e (c) E-H₂O₂/UVC.



Dessa forma, o processo E-H₂O₂/UVC destaca-se por atingir maior degradação e mineralização dos múltiplos fármacos, bem como formação de subprodutos biodegradáveis. Entretanto, não se descarta a possível presença de outros ácidos carboxílicos e subprodutos provenientes da degradação dos fármacos que não foram incluídos nestas análises, mas que já estão relatados na literatura [161,300,363]. Nesse sentido, ressalta-se a importância de uma análise mais abrangente para identificação dos produtos de transformação gerados, visando relacionar com o potencial efeito tóxico da solução tratada.

5.3 ETAPA IV: TOXICIDADE

Ensaio de toxicidade aguda foram realizados com *A. cepa* visando avaliar a fitotoxicidade das amostras tratadas por UV-C, E-H₂O₂ e E-H₂O₂/UV-C. Os valores médios da triplicata do crescimento radicular (CR) em cm para cada amostra sem diluição (100%) e em diferentes diluições (50% e 25%) podem ser visualizados na Tabela 2. Os ensaios de UV-C foram analisados em dois tempos de tratamento, pois a duração total de irradiação foi de 240 min. Porém, como os ensaios de degradação utilizando E-H₂O₂ e E-H₂O₂/UV-C foram realizados por um período de 120 min, optou-se por realizar os ensaios de toxicidade também nesse mesmo tempo para fins de comparação.

Tabela 2. Valores do CR das raízes de *A. cepa* expostos à solução de múltiplos fármacos antes e após diferentes tratamentos comparadas com o controle.

Ensaio/Amostra	Tempo (min)	CR (cm)		
		Bruta (100%)	Diluída (50%)	Diluída (25%)
Controle	0		4,57	
R	120	2,99	5,03	4,57
SB	0	3,90	3,01	3,33
S1	120	3,74	4,83	4,19
S2	120	3,79	4,34	4,83
UV-C	120	2,08	2,12	2,61
UV-C	240	2,23	2,24	3,42

Nota: SB: solução bruta de 5 mg L⁻¹ dos múltiplos fármacos; R: água deionizada recirculada pela resina de troca iônica. UV-C: fotólise direta por UV-C. S1: Sistema de eletro-geração de H₂O₂ nas condições de vazão de água de 50 L h⁻¹, vazão de ar de 5 L min⁻¹, j: 30 mA cm⁻². S2: Sistema combinado de eletro-geração de H₂O₂ nas mesmas condições citadas anteriormente e radiação UV-C.

Os valores de CR inferiores a 50% da média da amostra controle (4,57 cm) indicam toxicidade (Tabela 2), ou seja, valores menores que 2,29 cm (destacados em vermelho). Assim, pode-se observar que a solução bruta dos múltiplos fármacos (SB) não apresenta toxicidade para *A. cepa*. Enquanto os resultados obtidos para as amostras de FD brutas e diluídas em 50% e em diferentes tempos de tratamento (120 e 240 min) podem ser considerados tóxicos em relação ao controle. As amostras com concentração de 25%, ou seja, mais diluídas, não apresentaram toxicidade. Além disso, os outros tratamentos e o segundo controle (R) utilizando água deionizada passando pela resina de troca iônica também não indicaram a presença de efeitos tóxicos para este organismo teste.

Nesse sentido, percebe-se que após passar pelo tratamento por fotólise com UV-C a amostra afetou negativamente o crescimento das raízes. Este efeito pode estar relacionado com a formação de subprodutos mais tóxicos que os compostos originais [291]. Em contrapartida,

as amostras tratadas por E-H₂O₂ (S1) e E-H₂O₂/UV-C (S2) não apresentaram toxicidade, indicando possivelmente que o tratamento não resulta em subprodutos mais tóxicos para *A. cepa*.

Cantalupi et al. [289], avaliaram a toxicidade aguda e crônica de glicocorticoides após passar pelo processo de FD por simulação solar, incluindo a PRED e seus fotoprodutos, por meio de ensaios de inibição da luz da bactéria luminescente *Vibrio fischeri* e da taxa de crescimento da microalga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*. Os resultados indicaram efeito eutrófico para PRED nas soluções irradiadas e não irradiadas, causando inibição da bioluminescência para *V. fischeri* e um aumento taxa de crescimento da *P. subcapitata*, o que pode aumentar a proliferação das algas e causar a eutrofização dos corpos hídricos. Outro estudo avaliou o efeito citotóxico da PRED em células de primatas (*Chlorocebus aethiops*), visando obter informações semelhantes aos efeitos que podem ser causados em células humanas. Os principais resultados demonstraram que os subprodutos gerados por meio da FD da PRED e dos outros glicocorticoides avaliados, são normalmente mais citotóxicos que os compostos originais [286].

Um estudo avaliou a degradação do SMX por um processo integrado de micro-ondas e radiação UV (MW/UV) e realizou a avaliação da toxicidade aguda e crônica dos subprodutos de transformação gerados em comparação com o composto original. Inicialmente, testes de toxicidade aguda com bactérias luminescentes demonstraram que a toxicidade aguda da solução de SMX diminuiu nos primeiros minutos do processo, porém, aumentou rapidamente após 5 min de reação. Sugerindo que subprodutos de transformação mais tóxicos foram gerados a medida que o tempo de processo aumentou. Além disso, os autores realizaram a previsão da toxicidade pelo software EcoSAR. Os resultados indicaram maior toxicidade aguda para peixes quando expostos aos subprodutos de transformação do que quando expostos ao SMX, causando efeitos nocivos ao organismo-teste. Contudo, em relação a predição da toxicidade crônica, os resultados da maioria dos subprodutos de transformação foram menores ou iguais ao SMX. Porém, alguns subprodutos de transformação obtiveram efeitos superiores ao composto original, considerados como “muito tóxicos”. Ainda, para algas verdes a toxicidade crônica de alguns subprodutos de transformação também foi superior à SMX, chegando ao nível considerado tóxico. Dessa forma, os autores ressaltam que o processo MW/UV poderia reduzir a toxicidade crônica, mas, a geração de alguns intermediários com alta toxicidade crônica ainda deve ser observada na aplicação desses processos [290].

Ao passo que a utilização de radiação UV pode gerar subprodutos tóxicos, o processo de UV/H₂O₂ é conhecido por ser um tratamento que reduz a toxicidade dos CPE [221].

Inclusive, a degradação do SMX foi avaliada por esse processo e a sua fitotoxicidade foi praticamente eliminada, utilizando como organismo-teste a *Lactuca sativa* [363].

Nesse sentido, um estudo avaliou a absorção de β -bloqueadores, incluindo o ATN, em plantas de alface (*Lactuca sativa*) e tomate (*Lycopersicon esculentum*), os resultados indicaram que ocorre a absorção dos compostos pelas plantas, os quais podem ser transferidos para raízes, folhas e até frutos. Os autores ressaltam a necessidade de atenção relacionada a utilização de águas de reuso para irrigação agrícola, devido aos potenciais efeitos adversos ocasionados pela possível ingestão de vegetais contendo contaminantes [370]. No entanto, alguns autores relatam que os efeitos resultantes da exposição a substâncias tóxicas podem não inibir o CR, sugerindo que não há toxicidade aguda. Porém, podem ocasionar outros distúrbios, como por exemplo, desequilíbrio osmótico, instabilidade de membrana ou cromossômica, conseqüentemente causando genotoxicidade [326,328]. Assim, faz-se necessário a avaliação da genotoxicidade para complementação dos ensaios de toxicidade.

Ainda, a análise estatística dos dados referente ao CR foi realizada pelo teste de variância ANOVA e os resultados podem ser visualizados na (Tabela 3). Como os dados não apresentaram uma distribuição normal, os valores de CR (cm) correspondem ao valor da mediana de cada amostra. A diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras não está relacionada com a presença ou não de toxicidade, mas está diretamente relacionada com a variação dos dados, os quais possuem valores estatisticamente diferentes.

Tabela 3. Amostras do CR de *A. cepa* expostos à solução de múltiplos fármacos antes e após diferentes tratamentos comparadas com o controle.

Amostra	Tempo de Tratamento (min)	Concentração (%)	Crescimento radicular (cm)	p
Controle	0	0	4,5	-
SB	0	25	3,5	0,4
SB	0	50	2,7	0,313
SB	0	100	3,8	0,993
R	120	25	4,4	1
R	120	50	5	0,982
R	120	100	2,3	0,891
UV-C	120	25	2,6	0,041*
UV-C	120	50	2	0,062
UV-C	120	100	1,5	0,233
UV-C	240	25	3,3	0,608
UV-C	240	50	2,1	0,040*
UV-C	240	100	2,3	0,041*
S1	120	25	4,5	1
S1	120	50	4,6	1
S1	120	100	3,9	0,893
S2	120	25	5,1	1
S2	120	50	4,3	1
S2	120	100	3,2	0,995

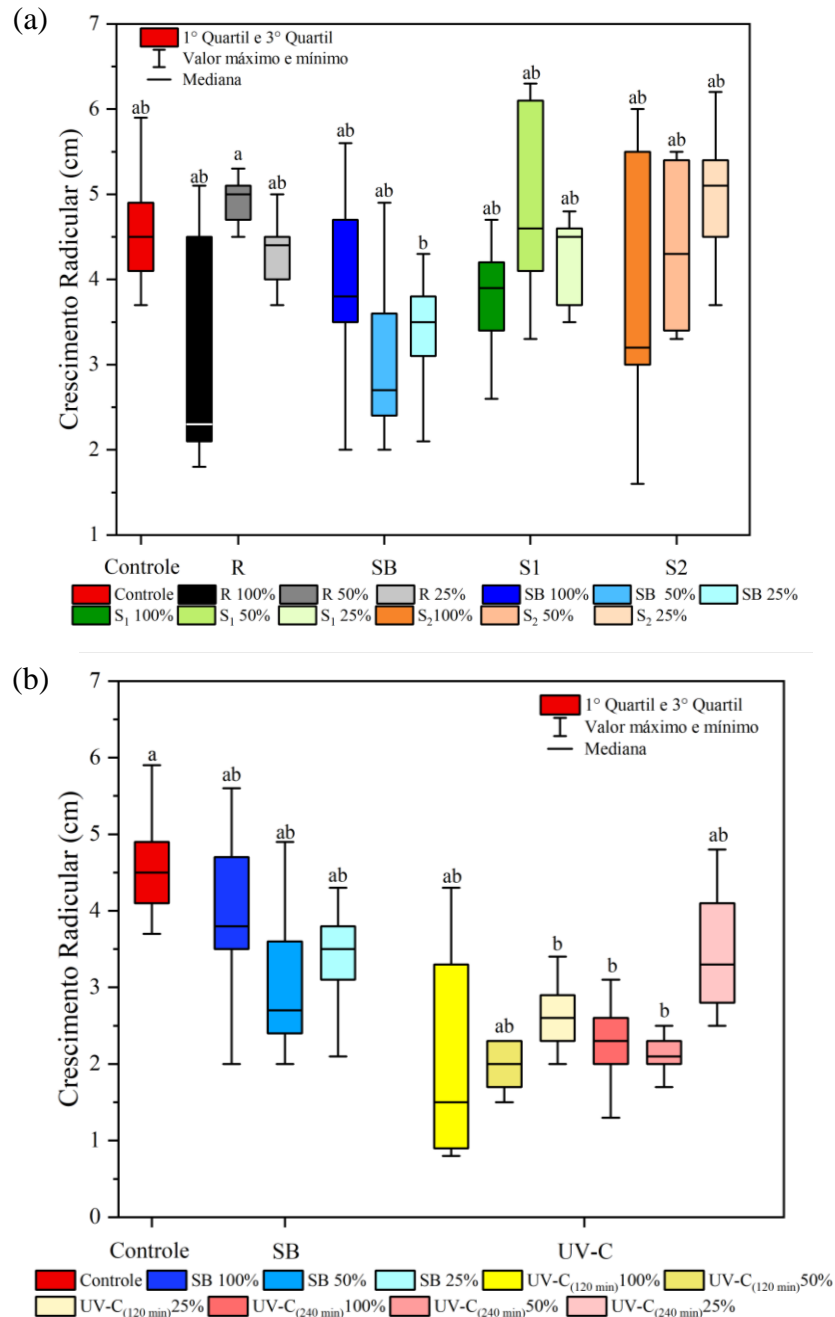
Nota: *Valores que possuem diferença estatística significativa ($p < 0,05$) em comparação ao grupo controle. SB: solução bruta de 5 mg L^{-1} dos múltiplos fármacos; R: água deionizada recirculada pela resina de troca iônica. UV-C: fotólise direta por UV-C. S1: Sistema de eletro-geração de H_2O_2 nas condições de vazão de água de 50 L h^{-1} , vazão de ar de 5 L min^{-1} , j : 30 mA cm^{-2} . S2: Sistema combinado de eletro-geração de H_2O_2 nas mesmas condições citadas anteriormente e radiação UV-C. Os valores de CR (cm) correspondem ao valor da mediana de cada amostra.

Assim, percebe-se que a amostra tratada por FD com concentração de 25% no tempo de 120 min e as amostras nas concentrações de 50% e 100% em 240 min apresentaram diferença significativa em relação ao controle. No entanto, a amostra $\text{FD}_{120\text{min}}$ (25%) não indicou toxicidade, enquanto as amostras de $\text{FD}_{240\text{min}}$ (50 e 100%) indicaram efeitos tóxicos, possivelmente por serem amostras mais concentradas e que podem resultar na formação de subprodutos diferentes e mais tóxicos ao longo do processo, resultando em um CR menor [363].

Em relação a distribuição dos dados, pode ser visualizado na Figura 20 que há uma grande variação do CR na maioria das amostras. Na Figura 20 - (a) percebe-se que na solução bruta 25% houve um CR menor do que na solução que passou pela resina (R 50%), resultando em diferença significativa entre estas amostras. Assim, mesmo que não haja toxicidade, a presença dos fármacos na solução pode causar redução no CR. Porém, nenhuma dessas amostras apresentou diferença significativa em relação ao controle. Ainda, verificou-se que

para as amostras de FD do tempo de 120 min nas concentrações de 100 e 50% não houve diferença significativa comparando com o controle (Figura 20 - (b)).

Figura 20. Valores de CR de cebola (*A. cepa*) para as amostras não-tratadas e tratadas por (a) E-H₂O₂ e E-H₂O₂/UV-C e (b) UV-C em diferentes concentrações (25%, 50% e 100%).



Nota: SB: solução bruta de 5 mg L⁻¹ dos múltiplos fármacos; R: água deionizada recirculada pela resina de troca iônica. S1: Sistema de Eletro-geração de H₂O₂ nas condições de Vazão de água de 50 L h⁻¹, vazão de ar de 5 L min⁻¹, j: 30mA cm⁻². S2: Sistema combinado de Eletro-geração de H₂O₂ nas mesmas condições citadas anteriormente e radiação UV-C. UV-C: fotólise direta por UV-C em diferentes tempos de tratamento (120 e 240 min). As diferenças estatísticas foram testadas utilizando ANOVA não paramétrica (*Kruskal-Wallis*), e letras diferentes dentro de cada gráfico indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras.

Além disso, um teste de comparações múltiplas entre os diferentes grupos de amostras também foi realizado. Na Tabela 4 estão apenas os resultados que indicaram diferença significativa entre os tratamentos. Percebe-se que as amostras diluídas (25% e 50%) de S1 e S2 resultaram em diferença significativa quando comparado as amostras tratadas por FD, em diferentes concentrações e tempos de processo. Isto pode ser atribuído ao menor CR das amostras tratadas por FD, causado principalmente pelos efeitos adversos citados anteriormente.

Tabela 4. Grupo de CR das amostras de *A. cepa* expostos à solução de múltiplos fármacos antes e após diferentes tratamentos em diferentes concentrações que apresentaram diferença significativa após o teste de ANOVA não paramétrica, seguido do teste de comparações múltiplas DSCF.

Amostra A	Amostra B	p (< 0,05)
R (50%)	SB (25%)	0,04
S1 (50%)	UV-C _{240 min} (100%)	0,041
S1 (25%)	UV-C _{120 min} (25%)	0,04
S1 (25%)	UV-C _{240 min} (100%)	0,04
S1 (25%)	UV-C _{240 min} (50%)	0,039
S2 (50%)	UV-C _{240 min} (100%)	0,041
S2 (25%)	UV-C _{240 min} (100%)	0,047

Nota: A tabela completa com as diferenças estatísticas testadas utilizando ANOVA não paramétrica (*Kruskal-Wallis*), seguida do teste de comparações múltiplas DSCF pode ser visualizada no Apêndice B.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e visando a aplicação no tratamento de água, a utilização de uma resina de troca iônica para condução de prótons deve ser utilizada com cautela, pois pode apresentar influência no sistema eletroquímico dependendo do pH da solução. Principalmente, devido a ocorrência de interações eletrostáticas, entre os grupos funcionais da resina e os compostos carregados com cargas opostas, ocasionando adsorção.

A E-H₂O₂ está diretamente relacionada ao material empregado como cátodo e a densidade de corrente elétrica aplicada. Assim, dentre as densidades investigadas, a j de 30 mA cm⁻² foi a que proporcionou maior acúmulo de H₂O₂ (35 mg L⁻¹) em menor tempo (15 min), atingindo uma maior EC (3,10%) e um CEE de 1240,38 kWh kg⁻¹ durante o processo. Os resultados de caracterização do GDE retratam um material hidrofóbico, porém de baixa resistência, levando em consideração a perda do material catalítico ao final dos testes experimentais. Isto sugere que a durabilidade e estabilidade do material exerceu influência na baixa concentração de H₂O₂ acumulada no sistema e na diminuição da E-H₂O₂ conforme os experimentos foram sendo realizados. Assim, materiais que suportem as condições operacionais aplicadas com maior estabilidade e durabilidade devem ser investigados, visando uma aplicação prática.

Comparando os processos de UV-C, E-H₂O₂ e o processo de E-H₂O₂/UV-C, o último alcançou uma maior degradação e mineralização do ATN, PRED e SMX em 15 min, além da formação de ácidos carboxílicos de menor cadeia e passíveis de biodegradação. Os resultados indicaram ausência de fitotoxicidade para *A. cepa* expostas as amostras brutas e tratadas por E-H₂O₂/UV-C, enquanto o processo só por UV-C indicou toxicidade nos diferentes tempos de tratamento. Além disso, mesmo com a diminuição da E-H₂O₂, o processo combinado apresentou potencial para aplicação no tratamento de água contendo multicontaminantes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Levando em consideração os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste estudo, sugere-se a realização de alguns experimentos como forma de contribuir e dar continuidade a essa linha de pesquisa:

- Avaliar a aplicação de outros GDE no sistema de E-H₂O₂ *on-site* em célula com membrana e resina de troca iônica, visando aumentar a geração de H₂O₂;
- Avaliar a influência de outros parâmetros operacionais, como vazão de ar, de água, na eletro-geração *on-site* de H₂O₂.
- Avaliar processo E-H₂O₂ *on-site* + UV na degradação de múltiplos fármacos em matriz real;
- Estimar as cinéticas de degradação dos múltiplos fármacos;
- Identificar os produtos de transformação gerados durante a degradação dos múltiplos fármacos por cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massas;
- Avaliar os efeitos de genotoxicidade em *Allium cepa*;
- Avaliar a toxicidade em diferentes organismos-teste.

APÊNDICE A

Tabela 5. Melhores condições experimentais obtidas para geração *on-site* de H₂O₂ descritas na literatura.

Cátodo	Condições experimentais	UV	Eficiência de corrente elétrica (%)	Energia consumida (kWh·kg ⁻¹)	Eficiência de geração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Referência
Cátodo respirável à base de uma malha de aço inoxidável	Área do cátodo: 120 cm ² ; j: 10 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de O ₂ ambiente; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	84,7	-	322	[342]
Cátodo respirável à base de uma malha de aço inoxidável e óxido de grafeno reduzido termicamente	Área do cátodo: 7 cm ² ; j: 40 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	81	-	481	[279]
GDE	Área do cátodo: 16cm ² ; j: 30 mA cm ⁻² ; pH: não informado; Fluxo de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Resina de troca iônica	UV	69,8	6,7	780,9	[40]
GDE	Área do cátodo: 3 cm ² ; j: 10 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 0,6 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 360 min.	-	60,5	-	445,59	[43]
Cátodo respirável à base de tecido de carbono com catalisador derivado de bambu	Área do cátodo: 4 cm ² ; j: 100 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M	-	64,2	33,3	813,8	[258]
Cátodo respirável à base de tecido de carbono com catalisador derivado de bambu natural	Área do cátodo: 4 cm ² ; j: 30 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	74,1	-	282,1	[273]

Cátodo	Condições experimentais	UV	Eficiência de corrente elétrica (%)	Energia consumida (kWh·kg ⁻¹)	Eficiência de geração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Referência
Cátodo respirável à base de tecido de carbono com catalisador derivado da casca de pitaya	Área do cátodo: 4 cm ² ; j: 70 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	71,4	-	633,7	[371]
GDE à base de tecido de fibra de carbono com catalisador com catalisador de nanotubo de carbono e negro de fumo dopado com nitrogênio	Área do cátodo: 7 cm ² ; j: 30 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 1,5 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,2 M; Tempo: 120 min.	-	-	-	520,05	[372]
Carbono mesoporoso ordenado suportado por um tecido de carbono	Área do cátodo: 5 cm ² ; Potencial: 0,5 V; pH:-; Fluxo de O ₂ : 0; Eletrólito: KOH 0,1 M; Tempo: 120 min.	-	73,6	-	366,9	[373]
Aerogel de grafeno macroporoso	Área do cátodo: 3 cm ² ; j: 30 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 90 min.	-	12,6	-	107,6	[39]
Cátodo respirável híbrido: negro de fumo, grafite e emulsão de PTFE	Área do cátodo: 7 cm ² ; j: 20 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	UV-C	55	-	2.044	[203]
Cátodo respirável super-hidrofóbico à base de feltro de carbono	Área do cátodo: 5 cm ² ; j: 60 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	66,79	19,35	101,67 mg h ⁻¹ cm ⁻²	[338]

Cátodo	Condições experimentais	UV	Eficiência de corrente elétrica (%)	Energia consumida (kWh·kg ⁻¹)	Eficiência de geração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Referência
Cátodo respirável à base de uma malha de aço inoxidável	Área do cátodo: 7 cm ² ; j: 35 mA cm ⁻² ; pH: 7; O ₂ : 20 kPa; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	89	-	461	[265]
GDE	Área do cátodo: 100 cm ² ; j: 73,6 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 10 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 30 min.	Solar	46	0,4 kWh m ⁻³	43	[365]
Cátodo respirável híbrido: negro de fumo, grafite e emulsão de PTFE	Área do cátodo: 7 cm ² ; j: 25 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : difusão de ar natural; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M Tempo: 60 min.	-	76	-	3.005	[260]
Feltro de grafite modificado	Área do cátodo: 8 cm ² ; j: 50 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : fornecido <i>in situ</i> pelo ânodo de Ti/MMO; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	-	-	45,1	[49]
Cátodo GDL revestido com catalisadores	Área do cátodo: 4 cm ² ; j: 120 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : -; Eletrólito: eletrólito sólido poroso; Tempo: 100 h.	-	-	-	11.000	[35]
Feltro de grafite ativado	Área do cátodo: 0,5 cm ² ; Potencial: -0,7 V; pH: 1; Fluxo de O ₂ : 0,6 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	68	-	472,9	[240]
Feltro de grafite modificado com óxido de cério	Área do cátodo: 9,4 cm ² ; j: 50 mA cm ⁻² ; pH: 2; Fluxo de O ₂ : 0,2 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 120 min.	-	75,7	4,8	260,7	[267]

Cátodo	Condições experimentais	UV	Eficiência de corrente elétrica (%)	Energia consumida (kWh·kg ⁻¹)	Eficiência de geração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Referência
Grafite tratado com plasma	Área do cátodo: 5 cm ² ; j: 30 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : Aeração do ar; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 150 min.	-	-	-	4.047,78	[374]
Feltro de carbono	Área do cátodo: 50 cm ² ; j: 15 mA cm ⁻² ; pH: 6,4; Fluxo de O ₂ : 4,13 g O ₂ h ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	90	-	9,2 mg h ⁻¹ cm ⁻²	[345]
GDE	Área do cátodo: 20 cm ² ; Potencial: -1,1 V (vs. Ag/AgCl); pH: alcalino; Fluxo de O ₂ : 0,2 bar; Eletrólito: KOH 0,1 M; Tempo: 90 min.	-	-	8	3.370	[50]
GDE	Área do cátodo: 10 cm ² ; j: 5 mA cm ⁻² ; pH: 3,5; Fluxo de O ₂ : 5 L min ⁻¹ ; Eletrólito: 7 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; Tempo: 360 min.	UV-A e solar	-	-	86	[366]
GDE	Área do cátodo: 14 cm ² ; j: 7,1 mA cm ⁻² ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : 0,5 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 180 min.	-	59,4	8,6	566	[332]
Grafite	Área do cátodo: 5 cm ² ; j: 2 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 0,35 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,035 M	-	8	-	204 mg	[257]
GDE	Área do cátodo: 20 cm ² ; Potencial: -2,25 V; pH: 1; Fluxo de O ₂ : 0,2 bar; Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 M; Tempo: 120 min.	-	-	22,1	414	[48]

Cátodo	Condições experimentais	UV	Eficiência de corrente elétrica (%)	Energia consumida (kWh·kg⁻¹)	Eficiência de geração de H₂O₂ (mg L⁻¹)	Referência
GDE à base de malha de aço inoxidável	Área do cátodo: 4 cm ² ; j: 20 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 2 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 150 min.	-	92,7	-	58,9	[331]
GDE modificado	Área do cátodo: 19 cm ² ; Potencial: -0,6 V pH: 1; Fluxo de O ₂ : 0,16 bar; Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,1 M + K ₂ SO ₄ 0,1 M; Tempo: 60 min.	-	-	325,2	850	[278]
Cátodo de carbono misto	Área do cátodo: 2 cm ² ; Potencial: -0,3 V ; pH: 7; Fluxo de O ₂ : -; Eletrólito: eletrólito sólido poroso; Tempo: 6 h.	-	25	-	8% de peso	[57]
GDE baseado em malha de níquel	Área do cátodo: 6,15 cm ² ; j: 30 mA cm ⁻² ; pH: 3; Fluxo de O ₂ : 1,2 L min ⁻¹ ; Eletrólito: Na ₂ SO ₄ 0,05 M; Tempo: 60 min.	-	53	-	329,94 mg	[375]

APÊNDICE B

Tabela 6. Resultados da análise estatística utilizando ANOVA não paramétrica de um fator (*Kruskal-Wallis*), seguida do teste de comparações múltiplas DSCF entre os grupos de amostras A e B para os resultados de CR de *A. cepa*.

Amostra A	Amostra B	p
Controle	R - 100%	0,891
Controle	R - 50%	0,982
Controle	R - 25%	1
Controle	SB - 100%	0,993
Controle	SB - 50%	0,313
Controle	SB - 25%	0,4
Controle	S1 - 100%	0,893
Controle	S1 - 50%	1
Controle	S1 - 25%	1
Controle	S2 - 100%	0,995
Controle	S2 - 50%	1
Controle	S2 - 25%	1
Controle	UV-C _{120min} - 100%	0,233
Controle	UV-C _{120min} - 50%	0,062
Controle	UV-C _{120min} - 25%	0,041*
Controle	UV-C _{240min} - 100%	0,041*
Controle	UV-C _{240min} - 50%	0,04*
Controle	UV-C _{240min} - 25%	0,608
R - 100%	R - 50%	0,371
R - 100%	R - 25%	0,982
R - 100%	SB - 100%	0,997
R - 100%	SB - 50%	1
R - 100%	SB - 25%	1
R - 100%	S1 - 100%	0,998
R - 100%	S1 - 50%	0,645
R - 100%	S1 - 25%	0,969
R - 100%	S2 - 100%	0,995
R - 100%	S2 - 50%	0,872
R - 100%	S2 - 25%	0,437
R - 50%	R - 25%	0,362
R - 50%	SB - 100%	0,711

Amostra A	Amostra B	p
R - 50%	SB - 50%	0,119
R - 50%	SB - 25%	0,04*
R - 50%	S1 - 100%	0,082
R - 50%	S1 - 50%	1
R - 50%	S1 - 25%	0,364
R - 50%	S2 - 100%	0,995
R - 50%	S2 - 50%	0,998
R - 50%	S2 - 25%	1
R - 25%	SB - 100%	1
R - 25%	SB - 50%	0,374
R - 25%	SB - 25%	0,375
R - 25%	S1 - 100%	0,939
R - 25%	S1 - 50%	1
R - 25%	S1 - 25%	1
R - 25%	S2 - 100%	1
R - 25%	S2 - 50%	1
R - 25%	S2 - 25%	0,987
SB - 100%	SB - 50%	0,987
SB - 100%	SB - 25%	1
SB - 100%	S1 - 100%	1
SB - 100%	S1 - 50%	0,995
SB - 100%	S1 - 25%	1
SB - 100%	S2 - 100%	1
SB - 100%	S2 - 50%	1
SB - 100%	S2 - 25%	0,987
SB - 100%	UV-C _{120min} - 100%	0,68
SB - 100%	UV-C _{120min} - 50%	0,287
SB - 100%	UV-C _{120min} - 25%	0,407
SB - 100%	UV-C _{240min} - 100%	0,236
SB - 100%	UV-C _{240min} - 50%	0,254
SB - 100%	UV-C _{240min} - 25%	1
SB - 50%	SB - 25%	1
SB - 50%	S1 - 100%	0,951
SB - 50%	S1 - 50%	0,344

Amostra A	Amostra B	p
SB - 50%	S1 - 25%	0,677
SB - 50%	S2 - 100%	1
SB - 50%	S2 - 50%	0,541
SB - 50%	S2 - 25%	0,287
SB - 50%	UV-C _{120min} - 100%	0,982
SB - 50%	UV-C _{120min} - 50%	0,676
SB - 50%	UV-C _{120min} - 25%	1
SB - 50%	UV-C _{240min} - 100%	0,987
SB - 50%	UV-C _{240min} - 50%	0,92
SB - 50%	UV-C _{240min} - 25%	0,999
SB - 25%	S1 - 100%	1
SB - 25%	S1 - 50%	0,642
SB - 25%	S1 - 25%	0,739
SB - 25%	S2 - 100%	1
SB - 25%	S2 - 50%	0,909
SB - 25%	S2 - 25%	0,439
SB - 25%	UV-C _{120min} - 100%	0,939
SB - 25%	UV-C _{120min} - 50%	0,538
SB - 25%	UV-C _{120min} - 25%	0,91
SB - 25%	UV-C _{240min} - 100%	0,575
SB - 25%	UV-C _{240min} - 50%	0,602
SB - 25%	UV-C _{240min} - 25%	1
S1 - 100%	S1 - 50%	0,962
S1 - 100%	S1 - 25%	0,997
S1 - 100%	S2 - 100%	1
S1 - 100%	S2 - 50%	0,999
S1 - 100%	S2 - 25%	0,68
S1 - 100%	UV-C _{120min} - 100%	0,773
S1 - 100%	UV-C _{120min} - 50%	0,121
S1 - 100%	UV-C _{120min} - 25%	0,236
S1 - 100%	UV-C _{240min} - 100%	0,107
S1 - 100%	UV-C _{240min} - 50%	0,081
S1 - 100%	UV-C _{240min} - 25%	1
S1 - 50%	S1 - 25%	1

Amostra A	Amostra B	p
S1 - 50%	S2 - 100%	0,952
S1 - 50%	S2 - 50%	1
S1 - 50%	S2 - 25%	1
S1 - 50%	UV-C _{120min} - 100%	0,258
S1 - 50%	UV-C _{120min} - 50%	0,072
S1 - 50%	UV-C _{120min} - 25%	0,072
S1 - 50%	UV-C _{240min} - 100%	0,041*
S1 - 50%	UV-C _{240min} - 50%	0,071
S1 - 50%	UV-C _{240min} - 25%	0,675
S1 - 25%	S2 - 100%	1
S1 - 25%	S2 - 50%	1
S1 - 25%	S2 - 25%	0,976
S1 - 25%	UV-C _{120min} - 100%	0,286
S1 - 25%	UV-C _{120min} - 50%	0,092
S1 - 25%	UV-C _{120min} - 25%	0,04*
S1 - 25%	UV-C _{240min} - 100%	0,04*
S1 - 25%	UV-C _{240min} - 50%	0,039*
S1 - 25%	UV-C _{240min} - 25%	0,825
S2- 100%	S2 - 50%	1
S2- 100%	S2 - 25%	0,999
S2- 100%	UV-C _{120min} - 100%	0,893
S2- 100%	UV-C _{120min} - 50%	0,577
S2- 100%	UV-C _{120min} - 25%	0,892
S2- 100%	UV-C _{240min} - 100%	0,441
S2- 100%	UV-C _{240min} - 50%	0,642
S2- 100%	UV-C _{240min} - 25%	1
S2 - 50%	S2 - 25%	1
S2 - 50%	UV-C _{120min} - 100%	0,371
S2 - 50%	UV-C _{120min} - 50%	0,093
S2 - 50%	UV-C _{120min} - 25%	0,082
S2 - 50%	UV-C _{240min} - 100%	0,041*
S2 - 50%	UV-C _{240min} - 50%	0,08
S2 - 50%	UV-C _{240min} - 25%	0,87
S2 - 25%	UV-C _{120min} - 100%	0,153

Amostra A	Amostra B	p
S2 - 25%	UV-C _{120min} - 50%	0,072
S2 - 25%	UV-C _{120min} - 25%	0,063
S2 - 25%	UV-C _{240min} - 100%	0,047*
S2 - 25%	UV-C _{240min} - 50%	0,053
S2 - 25%	UV-C _{240min} - 25%	0,474
UV-C _{120min} - 100%	UV-C _{120min} - 50%	1
UV-C _{120min} - 100%	UV-C _{120min} - 25%	0,999
UV-C _{120min} - 100%	UV-C _{240min} - 100%	1
UV-C _{120min} - 100%	UV-C _{240min} - 50%	1
UV-C _{120min} - 100%	UV-C _{240min} - 25%	0,926
UV-C _{120min} - 50%	UV-C _{120min} - 25%	0,798
UV-C _{120min} - 50%	UV-C _{240min} - 100%	1
UV-C _{120min} - 50%	UV-C _{240min} - 50%	1
UV-C _{120min} - 50%	UV-C _{240min} - 25%	0,191
UV-C _{120min} - 25%	UV-C _{240min} - 100%	0,999
UV-C _{120min} - 25%	UV-C _{240min} - 50%	0,949
UV-C _{120min} - 25%	UV-C _{240min} - 25%	0,773
UV-C _{240min} - 100%	UV-C _{240min} - 50%	1
UV-C _{240min} - 100%	UV-C _{240min} - 25%	0,286
UV-C _{240min} - 50%	UV-C _{240min} - 25%	0,207

Nota: *Valores que possuem diferença estatística significativa ($p < 0,05$) em comparação ao grupo controle. SB: solução bruta de 5 mg L⁻¹ dos múltiplos fármacos; R: água deionizada recirculada pela resina de troca iônica. UV-C: fotólise direta. S1: Sistema de Eletro-geração de H₂O₂ nas condições de vazão de água de 50 L h⁻¹, vazão de ar de 5 L min⁻¹, j : 30 mA cm⁻². S2: Sistema combinado de eletro-geração de H₂O₂ nas mesmas condições citadas anteriormente e radiação UV-C.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Aravind kumar, T. Krithiga, S. Sathish, A.A. Renita, D. Prabu, S. Lokesh, R. Geetha, S.K.R. Namasivayam, M. Sillanpaa, Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis, *Sci. Total Environ.* 831 (2022) 154808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>.
- [2] K. He, A.D. Soares, H. Adejumo, M. McDiarmid, K. Squibb, L. Blaney, Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106 (2015) 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.020>.
- [3] J.C.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>.
- [4] B. Huidobro-López, I. López-Heras, C. Alonso-Alonso, V. Martínez-Hernández, L. Nozal, I. de Bustamante, Analytical method to monitor contaminants of emerging concern in water and soil samples from a non-conventional wastewater treatment system, *J. Chromatogr. A* 1671 (2022) 463006. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463006>.
- [5] A. Mukhopadhyay, S. Duttagupta, A. Mukherjee, Emerging organic contaminants in global community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107560. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107560>.
- [6] Y. Chen, M. Lin, D. Zhuang, Wastewater treatment and emerging contaminants: Bibliometric analysis, *Chemosphere* 297 (2022) 133932. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133932>.
- [7] A.V. Santos, C.F. Couto, Y.A.R. Lebron, V.R. Moreira, A.F.S. Foureaux, E.O. Reis, L.V. de S. Santos, L.H. de Andrade, M.C.S. Amaral, L.C. Lange, Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in water supply systems in Brazil, *Sci. Total Environ.* 746 (2020) 141011. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141011>.
- [8] D. Seibert, C.F. Zorzo, F.H. Borba, R.M. de Souza, H.B. Quesada, R. Bergamasco, A.T. Baptista, J.J. Inticher, Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review, *Sci. Total Environ.* 748 (2020) 141527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>.
- [9] P. Valbonesi, M. Profita, I. Vasumini, E. Fabbri, Contaminants of emerging concern in drinking water: Quality assessment by combining chemical and biological analysis, *Sci. Total Environ.* 758 (2021) 143624. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143624>.

- [10] M. de J.S. Chaves, S.C. Barbosa, M. de M. Malinowski, D. Volpato, Í.B. Castro, T.C.R. dos S. Franco, E.G. Primel, Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.* 734 (2020) 139374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>.
- [11] R. Wielens Becker, M. Ibáñez, E. Cuervo Lumbaque, M.L. Wilde, T. Flores da Rosa, F. Hernández, C. Sirtori, Investigation of pharmaceuticals and their metabolites in Brazilian hospital wastewater by LC-QTOF MS screening combined with a preliminary exposure and in silico risk assessment, *Sci. Total Environ.* 699 (2020) 134218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134218>.
- [12] J.B. Arsand, R.B. Hoff, L. Jank, A. Dallegrave, C. Galeazzi, F. Barreto, T.M. Pizzolato, Wide-Scope Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in Water Samples: Qualitative and Confirmatory Screening Method Using LC-qTOF-MS, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018) 399. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4036-2>.
- [13] L. Jank, R.B. Hoff, F.J. da Costa, T.M. Pizzolato, Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 94 (2014) 1013–1037. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.914184>.
- [14] M. Perin, A. Dallegrave, L. Suchecki Barnet, L. Zanchetti Meneghini, A. de Araújo Gomes, T.M. Pizzolato, Pharmaceuticals, pesticides and metals/metalloids in Lake Guaíba in Southern Brazil: Spatial and temporal evaluation and a chemometrics approach, *Sci. Total Environ.* 793 (2021) 148561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148561>.
- [15] M. Monteiro, B. Spisso, R. Ferreira, M. Pereira, J. Grutes, B. de Andrade, L. d’Avila, Development and Validation of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Methods for Determination of Beta-Lactams, Macrolides, Fluoroquinolones, Sulfonamides and Tetracyclines in Surface and Drinking Water from Rio de Janeiro, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.* (2018). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170203>.
- [16] E.O. Reis, A.F.S. Foureaux, J.S. Rodrigues, V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, L.V.S. Santos, M.C.S. Amaral, L.C. Lange, Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants, *Environ. Pollut.* 250 (2019) 773–781. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.102>.
- [17] F.F. Sodr e, P.M. Dutra, V.P. dos Santos, Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental

contamination and risks, *Eclética Quím. J.* 43 (2018) 22–34. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v43.1SI.2018.p22-34>.

[18] E. Felis, J. Kalka, A. Sochacki, K. Kowalska, S. Bajkacz, M. Harnisz, E. Korzeniewska, Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications, *Eur. J. Pharmacol.* 866 (2020) 172813. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172813>.

[19] P. Kovalakova, L. Cizmas, T.J. McDonald, B. Marsalek, M. Feng, V.K. Sharma, Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review, *Chemosphere* 251 (2020) 126351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>.

[20] C.Y. Ojemaye, L. Petrik, Occurrences, levels and risk assessment studies of emerging pollutants (pharmaceuticals, perfluoroalkyl and endocrine disrupting compounds) in fish samples from Kalk Bay harbour, South Africa, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 562–572. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.091>.

[21] K.M. Blum, P.L. Andersson, G. Renman, L. Ahrens, M. Gros, K. Wiberg, P. Haglund, Non-target screening and prioritization of potentially persistent, bioaccumulating and toxic domestic wastewater contaminants and their removal in on-site and large-scale sewage treatment plants, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.135>.

[22] C. Grandclément, I. Seyssiecq, A. Piram, P. Wong-Wah-Chung, G. Vanot, N. Tiliacos, N. Roche, P. Doumenq, From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review, *Water Res.* 111 (2017) 297–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>.

[23] R.B. González-González, P. Sharma, S.P. Singh, J.H.P. Américo-Pinheiro, R. Parra-Saldívar, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, Persistence, environmental hazards, and mitigation of pharmaceutically active residual contaminants from water matrices, *Sci. Total Environ.* 821 (2022) 153329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153329>.

[24] R.Y. Krishnan, S. Manikandan, R. Subbaiya, M. Biruntha, M. Govarthan, N. Karmegam, Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review, *Environ. Technol. Innov.* 23 (2021) 101757. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101757>.

[25] S.W. da Silva, J.B. Welter, L.L. Albornoz, A.N.A. Heberle, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes, Advanced Electrochemical Oxidation Processes in the Treatment of Pharmaceutical Containing Water and Wastewater: a Review, *Curr. Pollut. Rep.* 7 (2021) 146–159. <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00176-6>.

- [26] A. Kujawska, U. Kielkowska, A. Atisha, E. Yanful, W. Kujawski, Comparative analysis of separation methods used for the elimination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water – A critical review, *Sep. Purif. Technol.* 290 (2022) 120797. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120797>.
- [27] M. Coha, G. Farinelli, A. Tiraferri, M. Minella, D. Vione, Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128668. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>.
- [28] S.I. Kaya, E. Gumus, A. Cetinkaya, E. Zor, S.A. Ozkan, Trends in on-site removal, treatment, and sensitive assay of common pharmaceuticals in surface waters, *TrAC Trends Anal. Chem.* 149 (2022) 116556. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116556>.
- [29] A. Cibati, R. Gonzalez-Olmos, S. Rodriguez-Mozaz, G. Buttiglieri, Unravelling the performance of UV/H₂O₂ on the removal of pharmaceuticals in real industrial, hospital, grey and urban wastewaters, *Chemosphere* 290 (2022) 133315. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133315>.
- [30] Y. Huang, M. Kong, S. Coffin, K.H. Cochran, D.C. Westerman, D. Schlenk, S.D. Richardson, L. Lei, D.D. Dionysiou, Degradation of contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂ for water reuse: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis, *Water Res.* 174 (2020) 115587. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115587>.
- [31] C.-W. Pai, G.-S. Wang, Treatment of PPCPs and disinfection by-product formation in drinking water through advanced oxidation processes: Comparison of UV, UV/Chlorine, and UV/H₂O₂, *Chemosphere* 287 (2022) 132171. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132171>.
- [32] A. Buthiyappan, A.R.A. Aziz, W.M.A.W. Daud, Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments, *Rev. Chem. Eng.* 31 (2015) 263–302. <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0039>.
- [33] W. Chu, N. Gao, D. Yin, S.W. Krasner, W.A. Mitch, Impact of UV/H₂O₂ Pre-Oxidation on the Formation of Haloacetamides and Other Nitrogenous Disinfection Byproducts during Chlorination, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 12190–12198. <https://doi.org/10.1021/es502115x>.
- [34] J. Hollman, J. Albino Dominic, L. Jackson, G. Achari, Application-Scale Parametric Evaluation of Ultraviolet Photolysis (UV) and UV/H₂O₂ for the Degradation of Neutral Pharmaceuticals in Municipal Wastewaters, *J. Environ. Eng.* 147 (2021) 04021061. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001936](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001936).

- [35] C. Xia, Y. Xia, P. Zhu, L. Fan, H. Wang, Direct electrosynthesis of pure aqueous H₂O₂ solutions up to 20% by weight using a solid electrolyte, *Science* 366 (2019) 226–231. <https://doi.org/10.1126/science.aay1844>.
- [36] S. Siahrostami, S.J. Villegas, A.H. Bagherzadeh Mostaghimi, S. Back, A.B. Farimani, H. Wang, K.A. Persson, J. Montoya, A Review on Challenges and Successes in Atomic-Scale Design of Catalysts for Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide, *ACS Catal.* 10 (2020) 7495–7511. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01641>.
- [37] S. Yang, A. Verdager-Casadevall, L. Arnarson, L. Silvioli, V. Čolić, R. Frydendal, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, Toward the Decentralized Electrochemical Production of H₂O₂: A Focus on the Catalysis, *ACS Catal.* 8 (2018) 4064–4081. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00217>.
- [38] J.M. Barazesh, C. Prasse, J. Wenk, S. Berg, C.K. Remucal, D.L. Sedlak, Trace Element Removal in Distributed Drinking Water Treatment Systems by Cathodic H₂O₂ Production and UV Photolysis, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 195–204. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04396>.
- [39] Y. Wang, J. Chen, J. Gao, H. Meng, S. Chai, Y. Jian, L. Shi, Y. Wang, C. He, Selective electrochemical H₂O₂ generation on the graphene aerogel for efficient electro-Fenton degradation of ciprofloxacin, *Sep. Purif. Technol.* 272 (2021) 118884. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118884>.
- [40] Y. Zhao, N. Deng, Z. Fan, Z.-T. Hu, L. Fan, J. Zhou, X. Huang, On-site H₂O₂ electro-generation process combined with ultraviolet: A promising approach for odorous compounds purification in drinking water system, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132829. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132829>.
- [41] X. Ji, D. Chen, L. Peng, F. Frison, C.D. Valle, C. Tubaro, M. Zecca, P. Centomo, D. Ye, P. Chen, Sustainable direct H₂O₂ synthesis over Pd catalyst supported on mesoporous carbon: The effect of surface nitrogen functionality, *Catal. Today* 376 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.036>.
- [42] T. Yang, C. Yang, J. Le, Z. Yu, L. Bu, L. Li, S. Bai, Q. Shao, Z. Hu, C.-W. Pao, J. Cheng, Y. Feng, X. Huang, Atomically isolated Pd sites within Pd-S nanocrystals enable trifunctional catalysis for direct, electrocatalytic and photocatalytic syntheses of H₂O₂, *Nano Res.* 15 (2022) 1861–1867. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3786-0>.
- [43] Y. Zhang, G. Daniel, S. Lanzalaco, A.A. Isse, A. Facchin, A. Wang, E. Brillas, C. Durante, I. Sirés, H₂O₂ production at gas-diffusion cathodes made from agarose-derived

carbons with different textural properties for acebutolol degradation in chloride media, *J. Hazard. Mater.* 423 (2022) 127005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127005>.

[44] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development, *ChemSusChem* 9 (2016) 3374–3381. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>.

[45] M. Melchionna, P. Fornasiero, M. Prato, The Rise of Hydrogen Peroxide as the Main Product by Metal-Free Catalysis in Oxygen Reductions, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1802920. <https://doi.org/10.1002/adma.201802920>.

[46] X. Zhang, Y. Xia, C. Xia, H. Wang, Insights into Practical-Scale Electrochemical H₂O₂ Synthesis, *Trends Chem.* 2 (2020) 942–953. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.07.007>.

[47] C.A.R. Ragnini, R.A. Di Iglia, R. Bertazzoli, Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, *Quím. Nova* 24 (2001) 252–256. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000200017>.

[48] R.M. Reis, A.A.G.F. Beati, R.S. Rocha, M.H.M.T. Assumpção, M.C. Santos, R. Bertazzoli, M.R.V. Lanza, Use of Gas Diffusion Electrode for the In Situ Generation of Hydrogen Peroxide in an Electrochemical Flow-By Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 649–654. <https://doi.org/10.1021/ie201317u>.

[49] W. Zhou, L. Rajic, X. Meng, R. Nazari, Y. Zhao, Y. Wang, J. Gao, Y. Qin, A.N. Alshawabkeh, Efficient H₂O₂ electrogeneration at graphite felt modified via electrode polarity reversal: Utilization for organic pollutants degradation, *Chem. Eng. J.* 364 (2019) 428–439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.175>.

[50] W.R.P. Barros, T. Ereno, A.C. Tavares, M.R.V. Lanza, In Situ Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide in Alkaline Aqueous Solution by using an Unmodified Gas Diffusion Electrode, *ChemElectroChem* 2 (2015) 714–719. <https://doi.org/10.1002/celec.201402426>.

[51] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.

[52] S.H. Lin, C.T. Shyu, M.C. Sun, Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Water Res.* 32 (1998) 1059–1066. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00327-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00327-8).

[53] P. Ma, H. Ma, S. Sabatino, A. Galia, O. Scialdone, Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.046>.

- [54] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361>.
- [55] W. Zhou, X. Meng, J. Gao, A.N. Alshwabkeh, Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: A state-of-the-art review, *Chemosphere* 225 (2019) 588–607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.042>.
- [56] N. Klidi, D. Clematis, M.P. Carpanese, A. Gadri, S. Ammar, M. Panizza, Electrochemical oxidation of crystal violet using a BDD anode with a solid polymer electrolyte, *Sep. Purif. Technol.* 208 (2019) 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.042>.
- [57] I. Yamanaka, T. Murayama, Neutral H₂O₂ Synthesis by Electrolysis of Water and O₂, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1900–1902. <https://doi.org/10.1002/anie.200704431>.
- [58] BRASIL, LEI N° 14.026, (2020). http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm (accessed May 29, 2022).
- [59] M. Chaitkin, S. McCormick, J. Alvarez-Sala Torrealano, I. Amongin, S. Gaya, O.N. Hanssen, R. Johnston, T. Slaymaker, C. Chase, G. Hutton, M. Montgomery, Estimating the cost of achieving basic water, sanitation, hygiene, and waste management services in public health-care facilities in the 46 UN designated least-developed countries: a modelling study, *Lancet Glob. Health* 10 (2022) e840–e849. [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(22\)00099-7](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(22)00099-7).
- [60] M. Clara de Oliveira Leite, E.S. Felipe, M. Fogaça, R. Maher, A comparison of Brazilian, North American, and English water supply regulation models, *Groundw. Sustain. Dev.* 18 (2022) 100748. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100748>.
- [61] J. Abellán, J.A. Alonso, Promoting global access to water and sanitation: A supply and demand perspective, *Water Resour. Econ.* 38 (2022) 100194. <https://doi.org/10.1016/j.wre.2022.100194>.
- [62] World Health Organization (WHO), Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda, (2022). <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/water-safety-and-quality/drinking-water-quality-guidelines> (accessed August 2, 2022).
- [63] M. Tourinho, P.R. Santos, F.T. Pinto, A.S. Camanho, Performance assessment of water services in Brazilian municipalities: An integrated view of efficiency and access, *Socioecon. Plann. Sci.* 79 (2022) 101139. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2021.101139>.

- [64] SNIS, SNIS - PAINEL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, (2022). <http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-abastecimento-agua> (accessed May 19, 2022).
- [65] N. Jain, R. Yevatkar, T.S. Raxamwar, Comparative study of physico-chemical parameters and water quality index of river, *Mater. Today Proc.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.508>.
- [66] M. LIBÂNIO, Fundamentos de qualidade e tratamento de água, 3rd ed., Editora Átomo, Campinas, SP, 2010.
- [67] K.C. Machado, M.T. Grassi, C. Vidal, I.C. Pescara, W.F. Jardim, A.N. Fernandes, F.F. Sodré, F.V. Almeida, J.S. Santana, M.C. Canela, C.R.O. Nunes, K.M. Bichinho, F.J.R. Severo, A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil, *Sci. Total Environ.* 572 (2016) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>.
- [68] BRASIL, RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005, (2005).
- [69] L. DI BERNARDO, A.D.B. DANTAS, Métodos e técnicas de tratamento de água, 2nd ed., RiMa, São Carlos, 2005.
- [70] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>.
- [71] J. Wolf, R. Johnston, P.R. Hunter, B. Gordon, K. Medlicott, A. Prüss-Ustün, A Faecal Contamination Index for interpreting heterogeneous diarrhoea impacts of water, sanitation and hygiene interventions and overall, regional and country estimates of community sanitation coverage with a focus on low- and middle-income countries, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 222 (2019) 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.11.005>.
- [72] M. Abtahi, S. Dobaradaran, M. Torabbeigi, S. Jorfi, R. Gholamnia, A. Koolivand, H. Darabi, A. Kavousi, R. Saeedi, Health risk of phthalates in water environment: Occurrence in water resources, bottled water, and tap water, and burden of disease from exposure through drinking water in tehran, Iran, *Environ. Res.* 173 (2019) 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.071>.
- [73] M. Söregård, H. Campos-Pereira, M. Ullberg, F.Y. Lai, O. Golovko, L. Ahrens, Mass loads, source apportionment, and risk estimation of organic micropollutants from hospital and municipal wastewater in recipient catchments, *Chemosphere* 234 (2019) 931–941. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.041>.

- [74] D. Yadav, S. Rangabhashiyam, P. Verma, P. Singh, P. Devi, P. Kumar, C.M. Hussain, G.K. Gaurav, K.S. Kumar, Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches, *Chemosphere* 272 (2021) 129492. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129492>.
- [75] J.A.M. de Castro Lima, J. Labanowski, M.C. Bastos, R. Zanella, O.D. Prestes, J.P.R. de Vargas, L. Mondamert, E. Granado, T. Tiecher, M. Zafar, A. Troian, T. Le Guet, D.R. dos Santos, “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 10581–10598. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06550-8>.
- [76] C. Noutsopoulos, E. Koumaki, V. Sarantopoulos, D. Mamais, Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river system, *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.033>.
- [77] K. Noguera-Oviedo, D.S. Aga, Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment, *J. Hazard. Mater.* 316 (2016) 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.
- [78] M. Zhong, T. Wang, W. Zhao, J. Huang, B. Wang, L. Blaney, Q. Bu, G. Yu, Emerging Organic Contaminants in Chinese Surface Water: Identification of Priority Pollutants, *Engineering* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.12.023>.
- [79] K. Rabaey, T. Vandekerckhove, A.V. de Walle, D.L. Sedlak, The third route: Using extreme decentralization to create resilient urban water systems, *Water Res.* 185 (2020) 116276. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116276>.
- [80] J.S. Albert, G. Destouni, S.M. Duke-Sylvester, A.E. Magurran, T. Oberdorff, R.E. Reis, K.O. Winemiller, W.J. Ripple, Scientists’ warning to humanity on the freshwater biodiversity crisis, *Ambio* 50 (2021) 85–94. <https://doi.org/10.1007/s13280-020-01318-8>.
- [81] L. Girones, A.L. Oliva, V.L. Negrin, J.E. Marcovecchio, A.H. Arias, Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling, *Mar. Pollut. Bull.* 172 (2021) 112864. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112864>.
- [82] X. Hu, D. Zuo, Z. Xu, Z. Huang, B. Liu, Y. Han, Y. Bi, Response of macroinvertebrate community to water quality factors and aquatic ecosystem health assessment in a typical river in Beijing, China, *Environ. Res.* (2022) 113474. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113474>.
- [83] J. Liu, Y. Feng, Y. Zhang, N. Liang, H. Wu, F. Liu, Allometric releases of nitrogen and phosphorus from sediments mediated by bacteria determines water eutrophication in coastal

river basins of Bohai Bay, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 235 (2022) 113426. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113426>.

[84] B.J.M. Chauque, F.G. Brandão, M.B. Rott, Development of solar water disinfection systems for large-scale public supply, state of the art, improvements and paths to the future – A systematic review, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107887. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107887>.

[85] C.D. Mathers, D. Loncar, Projections of Global Mortality and Burden of Disease from 2002 to 2030, *PLOS Med.* 3 (2006) e442. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.0030442>.

[86] World Health Organization (WHO), International Scheme to Evaluate Household Water Treatment Technologies, (2019). <https://www.who.int/tools/international-scheme-to-evaluate-household-water-treatment-technologies> (accessed June 1, 2022).

[87] I. BRASIL, PORTARIA GM/MS N° 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, (2021). <https://www.in.gov.br/web/dou> (accessed May 15, 2022).

[88] EPA, National Primary Drinking Water Regulations, (2009). <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (accessed May 20, 2022).

[89] EU, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policyText with EEA relevance, 2013.

[90] O. US EPA, Contaminant Candidate List 5 - CCL 5, (2022). <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-5-ccl-5> (accessed October 11, 2023).

[91] EU, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, 2008. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj> (accessed February 8, 2024).

[92] EU, Directive - 2000/60 - EN - Water Framework Directive - EUR-Lex, 2000. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj> (accessed February 8, 2024).

[93] EU, Commission Implementing Decision (EU) 2022/1307 of 22 July 2022 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council (notified under document C(2022) 5098) (Text with EEA relevance), 2022. http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2022/1307/oj/eng (accessed January 31, 2024).

- [94] M.C.V.M. Starling, C.C. Amorim, M.M.D. Leão, Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil, *J. Hazard. Mater.* 372 (2019) 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>.
- [95] E. Archer, B. Petrie, B. Kasprzyk-Hordern, G.M. Wolfaardt, The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters, *Chemosphere* 174 (2017) 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.101>.
- [96] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [97] R. Akhbarizadeh, S. Dobaradaran, T.C. Schmidt, I. Nabipour, J. Spitz, Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: A review of the recent scientific literature, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122271>.
- [98] S. Khan, Mu. Naushad, M. Govarthan, J. Iqbal, S.M. Alfadul, Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research, *Environ. Res.* 207 (2022) 112609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>.
- [99] J.L. Schnoor, Re-Emergence of Emerging Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 11019–11020. <https://doi.org/10.1021/es504256j>.
- [100] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.
- [101] P. Sardiña, P. Leahy, L. Metzeling, G. Stevenson, A. Hinwood, Emerging and legacy contaminants across land-use gradients and the risk to aquatic ecosystems, *Sci. Total Environ.* 695 (2019) 133842. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133842>.
- [102] F. Menger, L. Ahrens, K. Wiberg, P. Gago-Ferrero, Suspect screening based on market data of polar halogenated micropollutants in river water affected by wastewater, *J. Hazard. Mater.* 401 (2021) 123377. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123377>.
- [103] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G.T. Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundw. Sustain. Dev.* 6 (2018) 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- [104] J.I. Martínez-Costa, M.I. Maldonado Rubio, R. Leyva-Ramos, Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector, *Catal. Today* 341 (2020) 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.021>.

- [105] D. Seben, M. Toebe, A.D. Wastowski, K. Hofstätter, F. Volpatto, R. Zanella, O.D. Prestes, J.I. Golombieski, Water quality variables and emerging environmental contaminant in water for human consumption in Rio Grande do Sul, Brazil, *Environ. Chall.* 5 (2021) 100266. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100266>.
- [106] S.T. Glassmeyer, E.T. Furlong, D.W. Kolpin, A.L. Batt, R. Benson, J.S. Boone, O. Conerly, M.J. Donohue, D.N. King, M.S. Kostich, H.E. Mash, S.L. Pfaller, K.M. Schenck, J.E. Simmons, E.A. Varughese, S.J. Vesper, E.N. Villegas, V.S. Wilson, Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States, *Sci. Total Environ.* 581–582 (2017) 909–922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.004>.
- [107] A.S. Adeleye, J. Xue, Y. Zhao, A.A. Taylor, J.E. Zenobio, Y. Sun, Z. Han, O.A. Salawu, Y. Zhu, Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127284>.
- [108] T.P.V. Boeckel, S. Gandra, A. Ashok, Q. Caudron, B.T. Grenfell, S.A. Levin, R. Laxminarayan, Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data, *Lancet Infect. Dis.* 14 (2014) 742–750. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(14\)70780-7](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(14)70780-7).
- [109] O.I. González Peña, M.Á. López Zavala, H. Cabral Ruelas, Pharmaceuticals Market, Consumption Trends and Disease Incidence Are Not Driving the Pharmaceutical Research on Water and Wastewater, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18 (2021) 2532. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052532>.
- [110] I. Tamura, Y. Yasuda, K. Kagota, S. Yoneda, N. Nakada, V. Kumar, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako, H. Yamamoto, Contribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) to whole toxicity of water samples collected in effluent-dominated urban streams, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144 (2017) 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.032>.
- [111] K. Samal, S. Mahapatra, M. Hibzur Ali, Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health, *Energy Nexus* 6 (2022) 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>.
- [112] M. Caban, P. Stepnowski, How to decrease pharmaceuticals in the environment? A review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 3115–3138. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01194-y>.

- [113] M. Mikulic, Global pharmaceutical market size 2001-2021, Statista (2021). <https://www.statista.com/statistics/263102/pharmaceutical-market-worldwide-revenue-since-2001/> (accessed July 17, 2022).
- [114] The IQVIA Institute, The Global Use of Medicines 2022, (2021). <https://www.iqvia.com/insights/the-iqvia-institute/reports/the-global-use-of-medicines-2022> (accessed July 16, 2022).
- [115] J. Garcia-Ivars, L. Martella, M. Massella, C. Carbonell-Alcaina, M.-I. Alcaina-Miranda, M.-I. Iborra-Clar, Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants, *Water Res.* 125 (2017) 360–373. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>.
- [116] E. Aydin, I. Talinli, Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey, *Chemosphere* 90 (2013) 2004–2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.074>.
- [117] J. Argaluz, S. Domingo-Echaburu, G. Orive, J. Medrano, R. Hernandez, U. Lertxundi, Environmental pollution with psychiatric drugs, *World J. Psychiatry* 11 (2021) 791–804. <https://doi.org/10.5498/wjp.v11.i10.791>.
- [118] T. aus der Beek, F.-A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>.
- [119] S. Barışçı, O. Turkay, E. Ulusoy, M.G. Şeker, E. Yüksel, A. Dimoglo, Electro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1820–1827. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.105>.
- [120] B.M. Sharma, J. Bečanová, M. Scheringer, A. Sharma, G.K. Bharat, P.G. Whitehead, J. Klánová, L. Nizzetto, Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India, *Sci. Total Environ.* 646 (2019) 1459–1467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235>.
- [121] I. Lozano, C.J. Pérez-Guzmán, A. Mora, J. Mahlknecht, C.L. Aguilar, P. Cervantes-Avilés, Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes, *Sci. Total Environ.* 827 (2022) 154348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154348>.

- [122] M. Canle, M.I. Fernández Pérez, J.A. Santaballa, Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 6 (2017) 101–138. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.008>.
- [123] A.C. Johnson, E. Dumont, R.J. Williams, R. Oldenkamp, I. Cisowska, J.P. Sumpter, Do Concentrations of Ethinylestradiol, Estradiol, and Diclofenac in European Rivers Exceed Proposed EU Environmental Quality Standards?, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2013) 12297–12304. <https://doi.org/10.1021/es4030035>.
- [124] T.K. Kasonga, M.A.A. Coetzee, I. Kamika, V.M. Ngole-Jeme, M.N. Benteke Momba, Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review, *J. Environ. Manage.* 277 (2021) 111485. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111485>.
- [125] M. Beszterda, R. Franski, Endocrine disruptor compounds in environment: As a danger for children health, *Pediatr. Endocrinol. Diabetes Metab.* 24 (2018) 88–95. <https://doi.org/10.18544/PEDM-24.02.0107>.
- [126] A.C. Gore, V.A. Chappell, S.E. Fenton, J.A. Flaws, A. Nadal, G.S. Prins, J. Toppari, R.T. Zoeller, Executive Summary to EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals, *Endocr. Rev.* 36 (2015) 593–602. <https://doi.org/10.1210/er.2015-1093>.
- [127] W.T. Vieira, M.B. de Farias, M.P. Spaolonzi, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 1113–1143. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>.
- [128] V.C. Kalia, 2 - Pharmaceutical and personal care product contamination: a global scenario, in: M.N.V. Prasad, M. Vithanage, A. Kapley (Eds.), *Pharm. Pers. Care Prod. Waste Manag. Treat. Technol.*, Butterworth-Heinemann, 2019: pp. 27–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00002-0>.
- [129] T.T. Schug, A.F. Johnson, L.S. Birnbaum, T. Colborn, L.J. Guillette Jr., D.P. Crews, T. Collins, A.M. Soto, F.S. vom Saal, J.A. McLachlan, C. Sonnenschein, J.J. Heindel, Minireview: Endocrine Disruptors: Past Lessons and Future Directions, *Mol. Endocrinol.* 30 (2016) 833–847. <https://doi.org/10.1210/me.2016-1096>.
- [130] K. Kümmerer, Resistance in the environment, *J. Antimicrob. Chemother.* 54 (2004) 311–320. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh325>.

- [131] X. Xin, G. Huang, B. Zhang, Review of aquatic toxicity of pharmaceuticals and personal care products to algae, *J. Hazard. Mater.* 410 (2021) 124619. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124619>.
- [132] X. Zhang, S. Yan, J. Chen, R.D. Tyagi, J. Li, 3 - Physical, chemical, and biological impact (hazard) of hospital wastewater on environment: presence of pharmaceuticals, pathogens, and antibiotic-resistance genes, in: R.D. Tyagi, B. Sellamuthu, B. Tiwari, S. Yan, P. Drogui, X. Zhang, A. Pandey (Eds.), *Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng.*, Elsevier, 2020: pp. 79–102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819722-6.00003-1>.
- [133] J. Leichtweis, Y. Vieira, N. Welter, S. Silvestri, G.L. Dotto, E. Carissimi, A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic, *Process Saf. Environ. Prot.* 160 (2022) 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.085>.
- [134] X. Li, Y. Jia, J. Zhang, Y. Qin, Y. Wu, M. Zhou, J. Sun, Efficient removal of tetracycline by H₂O₂ activated with iron-doped biochar: Performance, mechanism, and degradation pathways, *Chin. Chem. Lett.* 33 (2022) 2105–2110. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.08.054>.
- [135] J.B. Arsand, R.B. Hoff, L. Jank, R. Bussamara, A. Dallegrove, F.M. Bento, L. Kmetzsch, D.A. Falção, M. do Carmo Ruaro Peralba, A. de Araujo Gomes, T.M. Pizzolato, Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil, *Sci. Total Environ.* 738 (2020) 139781. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139781>.
- [136] H.-J. Cui, Y. Ning, C. Wu, W. Peng, D. Cheng, L. Yin, W. Zhou, W. Liao, Role of interfacial electron transfer reactions on sulfamethoxazole degradation by reduced nontronite activating H₂O₂, *J. Environ. Sci.* 124 (2023) 688–698. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.02.012>.
- [137] S.W. da Silva, J.M. do Prado, A.N.A. Heberle, D.E. Schneider, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode, *J. Electroanal. Chem.* 844 (2019) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.011>.
- [138] M. Salari, M.R. Nikoo, A. Al-Mamun, G.R. Rakhshandehroo, M.G. Mooselu, Optimizing Fenton-like process, homogeneous at neutral pH for ciprofloxacin degradation: Comparing RSM-CCD and ANN-GA, *J. Environ. Manage.* 317 (2022) 115469. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115469>.

- [139] N.G.H. Taylor, D.W. Verner-Jeffreys, C. Baker-Austin, Aquatic systems: maintaining, mixing and mobilising antimicrobial resistance?, *Trends Ecol. Evol.* 26 (2011) 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2011.03.004>.
- [140] H.B. Quesada, A.T.A. Baptista, L.F. Cusioli, D. Seibert, C. de Oliveira Bezerra, R. Bergamasco, Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review, *Chemosphere* 222 (2019) 766–780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- [141] P. Saxena, I. Hiwrale, S. Das, V. Shukla, L. Tyagi, S. Pal, N. Dafale, R. Dhodapkar, Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: An Indian perspective, *J. Hazard. Mater.* 408 (2021) 124877. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124877>.
- [142] Organização Mundial da Saúde (OMS), Antibiotic resistance, (2020). <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance> (accessed May 15, 2022).
- [143] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- [144] M.B. Campanha, A.T. Awan, D.N.R. de Sousa, G.M. Grosseli, A.A. Mozeto, P.S. Fadini, A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 7936–7947. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>.
- [145] D.N.R. de Sousa, A.A. Mozeto, R.L. Carneiro, P.S. Fadini, Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater, *Sci. Total Environ.* 484 (2014) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.135>.
- [146] M. Huerta-Fontela, M.T. Galceran, F. Ventura, Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, *Water Res.* 45 (2011) 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>.
- [147] C.D.S. Pereira, L.A. Maranhão, F.S. Cortez, F.H. Pusceddu, A.R. Santos, D.A. Ribeiro, A. Cesar, L.L. Guimarães, Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone, *Sci. Total Environ.* 548–549 (2016) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.051>.

- [148] D.R.S. Lima, M.C. Tonucci, M. Libânio, S.F. de Aquino, Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção, *Eng. Sanit. E Ambient.* 22 (2017) 1043–1054. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017165207>.
- [149] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2711–2723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>.
- [150] O. UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, Universe of Chemicals for Potential Endocrine Disruptor Screening and Testing, (2012). <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/universe-chemicals-potential-endocrine-disruptor-screening-and-testing> (accessed July 16, 2022).
- [151] ANVISA, Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico 2019/20, Agência Nac. Vigilância Sanitária ANVISA (2020). <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/medicamentos/cmed/anuario-estatistico-2019-versao-para-impressao.pdf/view> (accessed July 21, 2022).
- [152] G. Reichert, S. Hilgert, S. Fuchs, J.C.R. Azevedo, Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America, *Environ. Pollut.* 255 (2019) 113140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>.
- [153] M. Schriks, J.A. van Leerdam, S.C. van der Linden, B. van der Burg, A.P. van Wezel, P. de Voogt, High-Resolution Mass Spectrometric Identification and Quantification of Glucocorticoid Compounds in Various Wastewaters in The Netherlands, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4766–4774. <https://doi.org/10.1021/es100013x>.
- [154] F.S. Souza, V.V. Da Silva, C.K. Rosin, L. Hainzenreder, A. Arenzon, T. Pizzolato, L. Jank, L.A. Féris, Determination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater and their elimination by advanced oxidation processes, *J. Environ. Sci. Health Part A* 53 (2018) 213–221. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1387013>.
- [155] P.M. Porto Alegre, Relação Municipal de Medicamentos Essenciais - Remume 2020, Prefeitura Munic. Porto Alegre (2020). http://www2.portoalegre.rs.gov.br/sms/default.php?p_secao=960 (accessed July 23, 2022).
- [156] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>.
- [157] PubChem, National Institutes of Health (NIH): National Center for Biotechnology Information, Natl. Inst. Health NIH U. S. Am. (2022). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed July 20, 2022).

- [158] J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, M.T. Montañés, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Enhanced Atenolol oxidation by ferrites photoanodes grown on ceramic SnO₂-Sb₂O₃ anodes, *J. Alloys Compd.* 908 (2022) 164629. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164629>.
- [159] Y. Gao, N. Gao, J. Chen, J. Zhang, D. Yin, Oxidation of β -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine: Kinetics, degradation pathways and toxicity assessment, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2020) 115927. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115927>.
- [160] T. Bhattacharjee, S. Rahman, D. Deka, M.K. Purkait, D. Chowdhury, G. Majumdar, Synthesis and characterization of exfoliated beta-cyclodextrin functionalized graphene oxide for adsorptive removal of atenolol, *Mater. Chem. Phys.* 288 (2022) 126413. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126413>.
- [161] E. Isarain-Chávez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas, Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.033>.
- [162] G.Z. Kyzas, A. Koltsakidou, S.G. Nanaki, D.N. Bikiaris, D.A. Lambropoulou, Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide, *Sci. Total Environ.* 537 (2015) 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.144>.
- [163] M. Cleuvers, Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment, *Chemosphere* 59 (2005) 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.090>.
- [164] W. Lin, Z. Huang, S. Ping, S. Zhang, X. Wen, Y. He, Y. Ren, Toxicological effects of atenolol and venlafaxine on zebrafish tissues: Bioaccumulation, DNA hypomethylation, and molecular mechanism, *Environ. Pollut.* 299 (2022) 118898. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118898>.
- [165] PubChem, Prednisone, Natl. Inst. Health NIH Natl. Cent. Biotechnol. Inf. (2022). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5865> (accessed July 23, 2022).
- [166] S. Kugathas, R.J. Williams, J.P. Sumpter, Prediction of environmental concentrations of glucocorticoids: The River Thames, UK, as an example, *Environ. Int.* 40 (2012) 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.007>.
- [167] J.B. Welter, S.W. da Silva, D.E. Schneider, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, Performance of Nb/BDD material for the electrochemical advanced oxidation of prednisone in

- different water matrix, *Chemosphere* 248 (2020) 126062. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126062>.
- [168] D. Wang, Q. Sui, S.-G. Lu, W.-T. Zhao, Z.-F. Qiu, Z.-W. Miao, G. Yu, Occurrence and removal of six pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant employing anaerobic/anoxic/aerobic and UV processes in Shanghai, China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 4276–4285. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2363-9>.
- [169] H. Franquet-Griell, C. Gómez-Canela, F. Ventura, S. Lacorte, Anticancer drugs: Consumption trends in Spain, prediction of environmental concentrations and potential risks, *Environ. Pollut.* 229 (2017) 505–515. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.011>.
- [170] L.C. de Oliveira, A.V. de Melo Bisneto, S.C. Puga, A.S. Fernandes, J.H. Vêras, C.G. Cardoso, C. Ribeiro e Silva, C.C. Carneiro, L. Chen-Chen, Prednisone is genotoxic in mice and *Drosophila melanogaster*, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 865 (2021) 503334. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2021.503334>.
- [171] PubChem, Sulfamethoxazole, Natl. Inst. Health NIH Natl. Cent. Biotechnol. Inf. (2022). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5329> (accessed July 23, 2022).
- [172] M. Zhao, X. Ma, X. Liao, S. Cheng, Q. Liu, H. Wang, H. Zheng, X. Li, X. Luo, J. Zhao, F. Li, B. Xing, Characteristics of algae-derived biochars and their sorption and remediation performance for sulfamethoxazole in marine environment, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 133092. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133092>.
- [173] Q. Wu, S.-K. Xiao, C.-G. Pan, C. Yin, Y.-H. Wang, K.-F. Yu, Occurrence, source apportionment and risk assessment of antibiotics in water and sediment from the subtropical Beibu Gulf, South China, *Sci. Total Environ.* 806 (2022) 150439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150439>.
- [174] D. Xu, Y. Xie, J. Li, Toxic effects and molecular mechanisms of sulfamethoxazole on *Scenedesmus obliquus*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 232 (2022) 113258. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113258>.
- [175] S. Liu, H. Zhao, H.-J. Lehmler, X. Cai, J. Chen, Antibiotic Pollution in Marine Food Webs in Laizhou Bay, North China: Trophodynamics and Human Exposure Implication, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 2392–2400. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04556>.
- [176] H. Zhao, S. Liu, J. Chen, J. Jiang, Q. Xie, X. Quan, Biological uptake and depuration of sulfadiazine and sulfamethoxazole in common carp (*Cyprinus carpio*), *Chemosphere* 120 (2015) 592–597. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.075>.

- [177] Y. Xu, L. Luo, J. Chen, Sulfamethoxazole induces brain capillaries toxicity in zebrafish by up-regulation of VEGF and chemokine signalling, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 238 (2022) 113620. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113620>.
- [178] P. Grenni, L. Patrolecco, J. Rauseo, F. Spataro, M. Di Lenola, G. Aimola, M. Zacchini, F. Pietrini, D. Di Baccio, I.C. Stanton, W.H. Gaze, A. Barra Caracciolo, Sulfamethoxazole persistence in a river water ecosystem and its effects on the natural microbial community and *Lemna minor* plant, *Microchem. J.* 149 (2019) 103999. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.103999>.
- [179] J. Hollman, J.A. Dominic, G. Achari, Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: Kinetics, degradation pathways and comparison with UV/H₂O₂, *Chemosphere* 248 (2020) 125911. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125911>.
- [180] J.A. Rivera-Jaimes, C. Postigo, R.M. Melgoza-Alemán, J. Aceña, D. Barceló, M. López de Alda, Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.* 613–614 (2018) 1263–1274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.134>.
- [181] F. Desbiolles, L. Malleret, C. Tiliacos, P. Wong-Wah-Chung, I. Laffont-Schwob, Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment?, *Sci. Total Environ.* 639 (2018) 1334–1348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.351>.
- [182] A.A. Godoy, F. Kummrow, P.A.Z. Pamplin, Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment - A review, *Chemosphere* 138 (2015) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.024>.
- [183] Z. Pandelides, E.J. Ussery, M.D. Overturf, J. Guchardi, D.A. Holdway, Inhibition of swim bladder inflation in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos following exposure to select pharmaceuticals alone and in combination, *Aquat. Toxicol.* 234 (2021) 105796. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105796>.
- [184] P. Rodrigues, V. Cunha, L. Oliva-Teles, M. Ferreira, L. Guimarães, Norfluoxetine and venlafaxine in zebrafish larvae: Single and combined toxicity of two pharmaceutical products relevant for risk assessment, *J. Hazard. Mater.* 400 (2020) 123171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123171>.

- [185] X.-P. Nie, B.-Y. Liu, H.-J. Yu, W.-Q. Liu, Y.-F. Yang, Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole exposure to the antioxidant system in *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Environ. Pollut.* 172 (2013) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.013>.
- [186] E. Brillas, A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies, *Chemosphere* 250 (2020) 126198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>.
- [187] H.-Q. Liu, J.C. Lam, W.-W. Hi, H.-Q. Yu, P.K.S. Lam, Desempenho espacial de distribuição e remoção de produtos farmacêuticos em estações de tratamento de águas residuais municipais na China - ScienceDirect, *Sci. Total Environ.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.107>.
- [188] L. Rizzo, S. Malato, D. Antakyali, V.G. Beretsou, M.B. Đolić, W. Gernjak, E. Heath, I. Ivancev-Tumbas, P. Karaolia, A.R. Lado Ribeiro, G. Mascolo, C.S. McArdell, H. Schaar, A.M.T. Silva, D. Fatta-Kassinos, Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater, *Sci. Total Environ.* 655 (2019) 986–1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.
- [189] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045>.
- [190] M. Köck-Schulmeyer, M. Villagrasa, M. López de Alda, R. Céspedes-Sánchez, F. Ventura, D. Barceló, Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact, *Sci. Total Environ.* 458–460 (2013) 466–476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010>.
- [191] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>.
- [192] A. Shah, M. Shah, Characterisation and bioremediation of wastewater: A review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater, *Groundw. Sustain. Dev.* 11 (2020) 100383. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100383>.
- [193] D. da Silva Vilar, N.H. Torres, R.N. Bharagava, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, G.R. Salazar-Banda, K.I.B. Eguiluz, L.F.R. Ferreira, Chapter 1 - Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes, in: A. Kumar, V.K. Singh, P. Singh, V.K. Mishra (Eds.),

Microbe Mediat. Remediat. Environ. Contam., Woodhead Publishing, 2021: pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821199-1.00001-8>.

[194] T. Tang, M. Liu, Y. Chen, Y. Du, J. Feng, H. Feng, Influence of sulfamethoxazole on anaerobic digestion: Methanogenesis, degradation mechanism and toxicity evolution, *J. Hazard. Mater.* 431 (2022) 128540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128540>.

[195] D. Simazaki, R. Kubota, T. Suzuki, M. Akiba, T. Nishimura, S. Kunikane, Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health, *Water Res.* 76 (2015) 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.059>.

[196] R. Tröger, H. Ren, D. Yin, C. Postigo, P.D. Nguyen, C. Baduel, O. Golovko, F. Been, H. Joerss, M.R. Boleda, S. Polesello, M. Roncoroni, S. Taniyasu, F. Menger, L. Ahrens, F. Yin Lai, K. Wiberg, What's in the water? – Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia, *Water Res.* 198 (2021) 117099. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117099>.

[197] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.* 596–597 (2017) 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.

[198] P. Liao, T. Zhang, L. Fang, R. Jiang, G. Wu, Chlorine decay and disinfection by-products transformation under booster chlorination conditions: A pilot-scale study, *Sci. Total Environ.* 851 (2022) 158115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158115>.

[199] A.M. Nielsen, L.A.T. Garcia, K.J.S. Silva, L.P. Sabogal-Paz, M.M. Hincapié, L.J. Montoya, L. Galeano, A. Galdos-Balzategui, F. Reygadas, C. Herrera, S. Golden, J.A. Byrne, P. Fernández-Ibáñez, Chlorination for low-cost household water disinfection – A critical review and status in three Latin American countries, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 244 (2022) 114004. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.114004>.

[200] M. Bedner, W.A. MacCrehan, Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 516–522. <https://doi.org/10.1021/es0509073>.

[201] D.G. Ebsa, W.T. Dibaba, Assessment of drinking water treatment and disinfection by-products, *South Afr. J. Chem. Eng.* 41 (2022) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.05.003>.

[202] I. Fisher, G. Kastl, A. Sathasivan, A suitable model of combined effects of temperature and initial condition on chlorine bulk decay in water distribution systems, *Water Res.* 46 (2012) 3293–3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.017>.

- [203] Q. Zhao, N. Li, C. Liao, L. Tian, J. An, X. Wang, The UV/H₂O₂ process based on H₂O₂ in-situ generation for water disinfection, *J. Hazard. Mater. Lett.* 2 (2021) 100020. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.100020>.
- [204] E.O. Marson, C.E.S. Paniagua, O. Gomes Júnior, B.R. Gonçalves, V.M. Silva, I.A. Ricardo, M.C. V. M. Starling, C.C. Amorim, A.G. Trovó, A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices, *Sci. Total Environ.* 836 (2022) 155605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>.
- [205] S.W. da Silva, C.R. Klauck, M.A. Siqueira, A.M. Bernardes, Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 282 (2015) 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>.
- [206] S. Korpe, P.V. Rao, Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105234. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105234>.
- [207] D.B. Miklos, W.-L. Wang, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TORC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation, *Chem. Eng. J.* 362 (2019) 537–547. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.041>.
- [208] V. Kumar, K. Singh, M.P. Shah, 1 - Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, in: M.P. Shah (Ed.), *Adv. Oxid. Process. Effl. Treat. Plants*, Elsevier, 2021: pp. 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3>.
- [209] L.L. Albornoz, S.W. da Silva, J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, P. Brussino, M.A. Ulla, A.M. Bernardes, Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO₂-doped TiO₂ structured catalysts: Activity and stability, *Chemosphere* 268 (2021) 128858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128858>.
- [210] L.F. Ramos, S.W. da Silva, D.E. Schneider, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Mineralization of erythromycin by UV-based and electro-oxidation processes, *J. Water Process Eng.* 33 (2020) 101039. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101039>.
- [211] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J. Environ. Manage.* 219 (2018) 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- [212] H.T. Van, L.H. Nguyen, T.K. Hoang, T.T. Nguyen, T.N.H. Tran, T.B.H. Nguyen, X.H. Vu, M.T. Pham, T.P. Tran, T.T. Pham, H.D. Nguyen, H.-P. Chao, C.-C. Lin, X.C. Nguyen, Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a

- catalyst: Degradation mechanisms and kinetics, *Environ. Technol. Innov.* 18 (2020) 100670. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100670>.
- [213] S.W. Da Silva, E.M.O. Navarro, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin, *J. Electroanal. Chem.* 832 (2019) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.049>.
- [214] S.W. Da Silva, A.N. Arenhart Heberle, A. Pereira Santos, M.A. Siqueira Rodrigues, V. Pérez-Herranz, A. Moura Bernardes, Antibiotics mineralization by electrochemical and UV-based hybrid processes: evaluation of the synergistic effect, *Environ. Technol.* 40 (2019) 3456–3466. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1478453>.
- [215] A.N.A. Heberle, G.G.F. Vianna, S.W. da Silva, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes, Evaluation of an electrochemical membrane reactor for the removal of β -blocker compound from water, *J. Water Process Eng.* 47 (2022) 102830. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102830>.
- [216] E. Isarain-Chávez, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, J.A. Garrido, E. Brillas, Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector, *Water Res.* 45 (2011) 4119–4130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.026>.
- [217] X. Liu, L. Fang, Y. Zhou, T. Zhang, Y. Shao, Comparison of UV/PDS and UV/H₂O₂ processes for the degradation of atenolol in water, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 1519–1528. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60289-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60289-7).
- [218] J.B. Welter, M.F. Simonaggio, S.W. da Silva, M.C. Martí-Calatayud, V. Pérez-Herranz, J.Z. Ferreira, Transport dynamics of atenolol in an electro dialysis cell: Membrane sorption and electric field-driven effects, *J. Water Process Eng.* 48 (2022) 102870. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102870>.
- [219] C.B. Alvim, V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, A.V. Santos, L.C. Lange, R.P.M. Moreira, L.V. de S. Santos, M.C.S. Amaral, Comparison of UV, UV/H₂O₂ and ozonation processes for the treatment of membrane distillation concentrate from surface water treatment: PhACs removal and environmental and human health risk assessment, *Chem. Eng. J.* 397 (2020) 125482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125482>.
- [220] X. Deng, Z. Zhao, C. Wang, R. Chen, J. Du, W. Shi, F. Cui, Insight into the nonradical mechanism of persulfate activation via visible-light for enhanced degradation of sulfonamides without catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 316 (2022) 121653. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121653>.

- [221] S.K. Alharbi, J. Kang, L.D. Nghiem, J.P. van de Merwe, F.D.L. Leusch, W.E. Price, Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures, *Process Saf. Environ. Prot.* 112 (2017) 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.015>.
- [222] Y. Yang, X. Lu, J. Jiang, J. Ma, G. Liu, Y. Cao, W. Liu, J. Li, S. Pang, X. Kong, C. Luo, Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate, *Water Res.* 118 (2017) 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.054>.
- [223] A. Fu, Z. Liu, Z. Sun, Cu/Fe oxide integrated on graphite felt for degradation of sulfamethoxazole in the heterogeneous electro-Fenton process under near-neutral conditions, *Chemosphere* 297 (2022) 134257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134257>.
- [224] P. Soriano-Molina, I. De la Olla, S. Miralles-Cuevas, E. Gualda-Alonso, J.L. Casas López, J.A. Sánchez Pérez, Assessment of different iron sources for continuous flow solar photo-Fenton at neutral pH for sulfamethoxazole removal in actual MWWTP effluents, *J. Water Process Eng.* 42 (2021) 102109. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102109>.
- [225] P.J. Mafa, A.T. Kuvarega, B.B. Mamba, B. Ntsendwana, Photoelectrocatalytic degradation of sulfamethoxazole on g-C₃N₄/BiOI/EG p-n heterojunction photoanode under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 506–520. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.281>.
- [226] R. Zhou, G. Zhou, Y. Liu, S. Liu, S. Wang, Y. Fu, Activated peracetic acid by Mn₃O₄ for sulfamethoxazole degradation: A novel heterogeneous advanced oxidation process, *Chemosphere* 306 (2022) 135506. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135506>.
- [227] H. Hai, X. Xing, S. Li, S. Xia, J. Xia, Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation, *Sci. Total Environ.* 738 (2020) 139909. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139909>.
- [228] G. Loos, T. Scheers, K. Van Eyck, A. Van Schepdael, E. Adams, B. Van der Bruggen, D. Cabooter, R. Dewil, Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode, *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.009>.
- [229] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

- [230] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- [231] M.P. Astuti, R. Rangsidek, L.P. Padhye, Laboratory and pilot-scale UV, UV/H₂O₂, and granular activated carbon (GAC) treatments for simultaneous removal of five chemicals of emerging concerns (CECs) in water, *J. Water Process Eng.* 47 (2022) 102730. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102730>.
- [232] D. Borikar, M. Mohseni, S. Jasim, Evaluations of conventional, ozone and UV/H₂O₂ for removal of emerging contaminants and THM-FPs, *Water Qual. Res. J.* 50 (2014) 140–151. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2014.018>.
- [233] D.B. Miklos, R. Hartl, P. Michel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* 136 (2018) 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.044>.
- [234] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
- [235] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- [236] M.I. STEFAN, *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*, IWA Publishing, 2018.
- [237] S.A. Hejazi, F. Taghipour, A novel UV-LED hydrogen peroxide electrochemical photoreactor for point-of-use organic contaminant degradation, *Chemosphere* 292 (2022) 133353. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133353>.
- [238] C. Qu, D. Liang, Novel electrochemical advanced oxidation processes with H₂O₂ generation cathode for water treatment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107896. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107896>.
- [239] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>.

- [240] Z. Pan, K. Wang, Y. Wang, P. Tsiakaras, S. Song, In-situ electrosynthesis of hydrogen peroxide and wastewater treatment application: A novel strategy for graphite felt activation, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.079>.
- [241] Y. Pang, H. Xie, Y. Sun, M.-M. Titirici, G.-L. Chai, Electrochemical oxygen reduction for H₂O₂ production: catalysts, pH effects and mechanisms, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 24996–25016. <https://doi.org/10.1039/D0TA09122G>.
- [242] Z. Luo, M. Liu, D. Tang, Y. Xu, H. Ran, J. He, K. Chen, J. Sun, High H₂O₂ selectivity and enhanced Fe²⁺ regeneration toward an effective electro-Fenton process based on a self-doped porous biochar cathode, *Appl. Catal. B Environ.* 315 (2022) 121523. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121523>.
- [243] C.F. Zorzo, J.J. Inticher, F.H. Borba, L.C. Cabrera, J.S. Dugatto, S. Baroni, G.K. Kreutz, D. Seibert, R. Bergamasco, Oxidative degradation and mineralization of the endocrine disrupting chemical bisphenol-A by an eco-friendly system based on UV-solar/H₂O₂ with reduction of genotoxicity and cytotoxicity levels, *Sci. Total Environ.* 770 (2021) 145296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145296>.
- [244] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>.
- [245] J.A. Malvestiti, R.F. Dantas, Modelling secondary effluents disinfection by UV/H₂O₂ in presence of HO* scavengers using the ROH concept, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107879. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107879>.
- [246] Y. Ahmed, J. Zhong, Z. Yuan, J. Guo, Roles of reactive oxygen species in antibiotic resistant bacteria inactivation and micropollutant degradation in Fenton and photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 430 (2022) 128408. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128408>.
- [247] A.L. Garcia-Costa, A. Alves, L.M. Madeira, M.S.F. Santos, Oxidation processes for cytostatic drugs elimination in aqueous phase: A critical review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104709. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104709>.
- [248] S. Ouali, P.-F. Biard, P. Loulergue, R. You, N. Nasrallah, R. Maachi, A. Szymczyk, Water treatment intensification using a monophasic hybrid process coupling nanofiltration and ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135263>.

- [249] J. Wang, R. Zhuan, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, *Sci. Total Environ.* 701 (2020) 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>.
- [250] H. Chen, J. Wang, Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O_3/H_2O_2) process, *Chemosphere* 269 (2021) 128775. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128775>.
- [251] M.E. Zappi, R. Hernandez, K. Zappi, C. Trahan, D. Gang, R. Bajpai, C.H. Kuo, K.D.P. Nigam, Optimization of peroxone oxidation for removal of TNT from aqueous solutions using a process-intensified hydrogen peroxide dosing strategy, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 180 (2022) 108808. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108808>.
- [252] S. Kim, A. Sin, H. Nam, Y. Park, H. Lee, C. Han, Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend, *Chem. Eng. J. Adv.* 9 (2022) 100213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100213>.
- [253] N. Wardenier, Z. Liu, A. Nikiforov, S.W.H. Van Hulle, C. Leys, Micropollutant elimination by O_3 , UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs, *Chemosphere* 234 (2019) 715–724. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.033>.
- [254] M. Nihemaiti, D.B. Miklos, U. Hübner, K.G. Linden, J.E. Drewes, J.-P. Croué, Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/ H_2O_2 and UV/PDS, *Water Res.* 145 (2018) 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.052>.
- [255] Y. Yi, L. Wang, G. Li, H. Guo, A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1593–1610. <https://doi.org/10.1039/C5CY01567G>.
- [256] K. Wang, J. Huang, H. Chen, Y. Wang, S. Song, Recent advances in electrochemical 2e oxygen reduction reaction for on-site hydrogen peroxide production and beyond, *Chem. Commun.* 56 (2020) 12109–12121. <https://doi.org/10.1039/D0CC05156J>.
- [257] O. Scialdone, A. Galia, S. Sabatino, Electro-generation of H_2O_2 and abatement of organic pollutant in water by an electro-Fenton process in a microfluidic reactor, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 45–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.006>.
- [258] S. Wang, D. Ye, H. Liu, X. Zhu, Q. Lan, Y. Yang, R. Chen, Q. Liao, Engineering a concordant microenvironment with air-liquid-solid interface to promote electrochemical H_2O_2 generation and wastewater purification, *Sep. Purif. Technol.* (2022) 121527. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121527>.

- [259] K. Jiang, J. Zhao, H. Wang, Catalyst Design for Electrochemical Oxygen Reduction toward Hydrogen Peroxide, *Advanced Functional Materials* (2020). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202003321> (accessed September 10, 2022).
- [260] Q. Zhao, J. An, S. Wang, Y. Qiao, C. Liao, C. Wang, X. Wang, N. Li, Superhydrophobic Air-Breathing Cathode for Efficient Hydrogen Peroxide Generation through Two-Electron Pathway Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 35410–35419. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09942>.
- [261] M.H.M.T. Assumpção, R.F.B. De Souza, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, M.L. Calegari, I. Gaubeur, T.R.L.C. Paixão, P. Hammer, M.R.V. Lanza, M.C. Santos, A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports, *Carbon* 49 (2011) 2842–2851. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.014>.
- [262] G.O.S. Santos, P.J.M. Cordeiro-Junior, I. Sánchez-Montes, R.S. Souto, M.S. Kronka, M.R. de V. Lanza, Recent advances in H₂O₂ electrosynthesis based on the application of gas diffusion electrodes: Challenges and opportunities, *Curr. Opin. Electrochem.* 36 (2022) 101124. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101124>.
- [263] H. Luo, C. Li, C. Wu, W. Zheng, X. Dong, Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode, *Electrochimica Acta* 186 (2015) 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.194>.
- [264] S.A. Hejazi, F. Taghipour, Polytetrafluoroethylene-based gas diffusion electrode for electrochemical generation of hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta* 439 (2023) 141695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141695>.
- [265] J. An, N. Li, Q. Zhao, Y. Qiao, S. Wang, C. Liao, L. Zhou, T. Li, X. Wang, Y. Feng, Highly efficient electro-generation of H₂O₂ by adjusting liquid-gas-solid three phase interfaces of porous carbonaceous cathode during oxygen reduction reaction, *Water Res.* 164 (2019) 114933. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114933>.
- [266] S.C. Perry, D. Pangotra, L. Vieira, L.-I. Csepei, V. Sieber, L. Wang, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen, *Nat. Rev. Chem.* 3 (2019) 442–458. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0110-6>.
- [267] L. Cui, P. Ding, M. Zhou, W. Jing, Energy efficiency improvement on in situ generating H₂O₂ in a double-compartment ceramic membrane flow reactor using cerium oxide modified graphite felt cathode, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 1316–1325. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.092>.

- [268] G.R. Agladze, G.S. Tsurtsumia, B.-I. Jung, J.-S. Kim, G. Gorelishvili, Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 375–383. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9269-x>.
- [269] T.H. Chung, M.N.A. Meshref, F.I. Hai, A. Al-Mamun, B.R. Dhar, Microbial electrochemical systems for hydrogen peroxide synthesis: Critical review of process optimization, prospective environmental applications, and challenges, *Bioresour. Technol.* 313 (2020) 123727. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123727>.
- [270] I. Salmerón, I. Oller, K.V. Plakas, S. Malato, Carbon-based cathodes degradation during electro-Fenton treatment at pilot scale: Changes in H₂O₂ electrogeneration, *Chemosphere* 275 (2021) 129962. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129962>.
- [271] G. Wang, Y. Yao, K. Tang, G. Wang, W. Zhang, Y. Zhang, H. Rasmus Andersen, Cost-efficient microbial electrosynthesis of hydrogen peroxide on a facile-prepared floating electrode by entrapping oxygen, *Bioresour. Technol.* 342 (2021) 125995. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125995>.
- [272] J. Wang, C. Li, M. Rauf, H. Luo, X. Sun, Y. Jiang, Gas diffusion electrodes for H₂O₂ production and their applications for electrochemical degradation of organic pollutants in water: A review, *Sci. Total Environ.* 759 (2021) 143459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143459>.
- [273] S. Wang, D. Ye, H. Liu, X. Zhu, Z. Liu, R. Chen, Q. Liao, Y. Yang, Natural bamboo-derived O-doped rocky electrocatalyst for high-efficiency electrochemical reduction of O₂ to H₂O₂, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 5961–5973. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.218>.
- [274] W. Zhou, L. Xie, J. Gao, R. Nazari, H. Zhao, X. Meng, F. Sun, G. Zhao, J. Ma, Selective H₂O₂ electrosynthesis by O-doped and transition-metal-O-doped carbon cathodes via O₂ electroreduction: A critical review, *Chem. Eng. J.* 410 (2021) 128368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128368>.
- [275] J.F. Pérez, C. Sáez, J. Llanos, P. Cañizares, C. López, M.A. Rodrigo, Improving the Efficiency of Carbon Cloth for the Electrogeneration of H₂O₂: Role of Polytetrafluoroethylene and Carbon Black Loading, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 12588–12595. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02563>.
- [276] O. Scialdone, A. Galia, C. Gattuso, S. Sabatino, B. Schiavo, Effect of air pressure on the electro-generation of H₂O₂ and the abatement of organic pollutants in water by electro-

- Fenton process, *Electrochimica Acta* 182 (2015) 775–780. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.109>.
- [277] K. Dong, Y. Lei, H. Zhao, J. Liang, P. Ding, Q. Liu, Z. Xu, S. Lu, Q. Li, X. Sun, Noble-metal-free electrocatalysts toward H₂O₂ production, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 23123–23141. <https://doi.org/10.1039/D0TA08894C>.
- [278] J.C. Forti, C.E. Venâncio, M.R.V. Lanza, R. Bertazzoli, Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 643–650. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000400006>.
- [279] W. Li, Y. Feng, J. An, L. Yunfei, Q. Zhao, C. Liao, X. Wang, J. Liu, N. Li, Thermal reduced graphene oxide enhanced in-situ H₂O₂ generation and electrochemical advanced oxidation performance of air-breathing cathode, *Environ. Res.* 204 (2022) 112327. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112327>.
- [280] H.-W. Yu, M. Park, S. Wu, I.J. Lopez, W. Ji, J. Scheideler, S.A. Snyder, Strategies for selecting indicator compounds to assess attenuation of emerging contaminants during UV advanced oxidation processes, *Water Res.* 166 (2019) 115030. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115030>.
- [281] M.D. Labas, R.J. Brandi, C.S. Zalazar, A.E. Cassano, Water disinfection with UVC radiation and H₂O₂. A comparative study, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 670–676. <https://doi.org/10.1039/B817480F>.
- [282] M. Xu, J. Deng, A. Cai, X. Ma, J. Li, Q. Li, X. Li, Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water, *Chem. Eng. J.* 384 (2020) 123320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123320>.
- [283] P. Xie, J. Ma, W. Liu, J. Zou, S. Yue, X. Li, M.R. Wiesner, J. Fang, Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals, *Water Res.* 69 (2015) 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.029>.
- [284] P. Chowdhury, S.R. Sarathy, S. Das, J. Li, A.K. Ray, M.B. Ray, Direct UV photolysis of pharmaceutical compounds: Determination of pH-dependent quantum yield and full-scale performance, *Chem. Eng. J.* 380 (2020) 122460. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122460>.
- [285] M.S. Lucas, J.A. Peres, G. Li Puma, Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.016>.
- [286] R.D. Cacciari, E. Reynoso, F.M. Candela, C. Sabini, H.A. Montejano, M.A. Biasutti, Photochemical study of the highly used corticosteroids dexamethasone and prednisone. Effects

- of micellar confinement and cytotoxicity analysis of photoproducts, *New J. Chem.* 44 (2020) 18119–18129. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03640D>.
- [287] M.M. Dong, R. Trenholm, F.L. Rosario-Ortiz, Photochemical degradation of atenolol, carbamazepine, meprobamate, phenytoin and primidone in wastewater effluents, *J. Hazard. Mater.* 282 (2015) 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.028>.
- [288] S. Luo, Z. Wei, R. Spinney, Z. Zhang, D.D. Dionysiou, L. Gao, L. Chai, D. Wang, R. Xiao, UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: An experimental and modelling study, *J. Hazard. Mater.* 343 (2018) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.019>.
- [289] A. Cantalupi, F. Maraschi, L. Pretali, A. Albin, S. Nicolis, E.N. Ferri, A. Profumo, A. Speltini, M. Sturini, Glucocorticoids in Freshwaters: Degradation by Solar Light and Environmental Toxicity of the Photoproducts, *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 17 (2020) 8717. <https://doi.org/10.3390/ijerph17238717>.
- [290] W. Liao, S. Liao, S. Xu, Q. Li, L. Han, Non-radicals dominated degradation of sulfamethoxazole by a chemical-less microwave enhanced photolysis process, *J. Water Process Eng.* 48 (2022) 102854. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102854>.
- [291] J. Segalin, J.B. Arsand, L. Jank, C.S. Schwalm, L. Streit, T.M. Pizzolato, In silico toxicity evaluation for transformation products of antimicrobials, from aqueous photolysis degradation, *Sci. Total Environ.* 828 (2022) 154109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154109>.
- [292] K. Kümmerer, 3.04 - Emerging Contaminants, in: P. Wilderer (Ed.), *Treatise Water Sci.*, Elsevier, Oxford, 2011: pp. 69–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00052-X>.
- [293] A. Ofrydopoulou, E. Evgenidou, C. Nannou, M.I. Vasquez, D. Lambropoulou, Exploring the phototransformation and assessing the in vitro and in silico toxicity of a mixture of pharmaceuticals susceptible to photolysis, *Sci. Total Environ.* 756 (2021) 144079. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144079>.
- [294] A. Piram, A. Salvador, C. Verne, B. Herbreteau, R. Faure, Photolysis of β -blockers in environmental waters, *Chemosphere* 73 (2008) 1265–1271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.018>.
- [295] Q.-T. Liu, H.E. Williams, Kinetics and Degradation Products for Direct Photolysis of β -Blockers in Water, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 803–810. <https://doi.org/10.1021/es0616130>.

- [296] V.K. Marothu, M. Gorrepati, N.F. Idris, S.A.M. Idris, R.K.C. Lella, Photocatalysis of β -blockers – An overview, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 1290–1297. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.044>.
- [297] M.H. Pinoargote-Chang, A. Fernández-Andrade, L.A. Zambrano-Intriago, L.S. Quiroz-Fernández, G. Villanueva-Ramos, M.C.B.S.M. Montenegro, J.M. Rodríguez-Díaz, Photo-Fenton process for the degradation of blue 1 dye and estradiol benzoate hormone in binary system: Application of sunlight and UV-C radiation, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 6 (2022) 100226. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100226>.
- [298] N. De la Cruz, L. Esquius, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, L.F. de Alencastro, C. Pulgarín, Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant, *Water Res.* 47 (2013) 5836–5845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>.
- [299] G.F. IJpelaar, D.J.H. Harmsen, E.F. Beerendonk, R.C. van Leerdam, D.H. Metz, A.H. Knol, A. Fulmer, S. Krijnen, Comparison of Low Pressure and Medium Pressure UV Lamps for UV/H₂O₂ Treatment of Natural Waters Containing Micro Pollutants, *Ozone Sci. Eng.* 32 (2010) 329–337. <https://doi.org/10.1080/01919512.2010.508017>.
- [300] K. Lekkerkerker-Teunissen, M.J. Benotti, S.A. Snyder, H.C. van Dijk, Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment, *Sep. Purif. Technol.* 96 (2012) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.018>.
- [301] D. Das, A. Bordoloi, M.P. Achary, D.J. Caldwell, R.P.S. Suri, Degradation and inactivation of chromosomal and plasmid encoded resistance genes/ARBs and the impact of different matrices on UV and UV/H₂O₂ based advanced oxidation process, *Sci. Total Environ.* 833 (2022) 155205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155205>.
- [302] A. Adak, I. Das, B. Mondal, S. Koner, P. Datta, L. Blaney, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV 253.7 and UV-H₂O₂: Reaction kinetics and effects of interfering substances, *Emerg. Contam.* 5 (2019) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.02.004>.
- [303] F.P. Chaves, G. Gomes, A. Della-Flora, A. Dallegrave, C. Sirtori, E.M. Saggiaro, D.M. Bila, Comparative endocrine disrupting compound removal from real wastewater by UV/Cl and UV/H₂O₂: Effect of pH, estrogenic activity, transformation products and toxicity, *Sci. Total Environ.* 746 (2020) 141041. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141041>.

- [304] F.L. Rosario-Ortiz, E.C. Wert, S.A. Snyder, Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater, *Water Res.* 44 (2010) 1440–1448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.031>.
- [305] Y. Shi, G. Shen, J. Geng, Y. Fu, S. Li, G. Wu, L. Wang, K. Xu, H. Ren, Predictive models for the degradation of 4 pharmaceutically active compounds in municipal wastewater effluents by the UV/H₂O₂ process, *Chemosphere* 263 (2021) 127944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127944>.
- [306] A.R. Lado Ribeiro, N.F.F. Moreira, G. Li Puma, A.M.T. Silva, Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chem. Eng. J.* 363 (2019) 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.
- [307] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen, E.F. Beerendonk, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Water Res.* 47 (2013) 5876–5888. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.008>.
- [308] X. Xin, S. Sun, A. Zhou, M. Wang, Y. Song, Q. Zhao, R. Jia, Sulfadimethoxine photodegradation in UV-C/H₂O₂ system: Reaction kinetics, degradation pathways, and toxicity, *J. Water Process Eng.* 36 (2020) 101293. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101293>.
- [309] M. Jiang, W. Yang, Z. Zhang, Z. Yang, Y. Wang, Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins, *J. Environ. Sci.* 31 (2015) 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.035>.
- [310] Q. Zhao, X. Liu, S. Stalin, K. Khan, L.A. Archer, Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries, *Nat. Energy* 4 (2019) 365–373. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0349-7>.
- [311] A. Aleboeyeh, Y. Moussa, H. Aleboeyeh, The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74, *Dyes Pigments* 66 (2005) 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.008>.
- [312] F.C. Moreira, J. Soler, A. Fonseca, I. Saraiva, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate, *Water Res.* 81 (2015) 375–387. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.036>.
- [313] S.H. Lee, J.C. Rasaiah, Proton transfer and the mobilities of the H⁺ and OH⁻ ions from studies of a dissociating model for water, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 124505. <https://doi.org/10.1063/1.3632990>.

- [314] T. Mantel, P. Benne, M. Ernst, Electrically conducting duplex-coated gold-PES-UF membrane for capacitive organic fouling mitigation and rejection enhancement, *J. Membr. Sci.* 620 (2021) 118831. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118831>.
- [315] E.H. Rotta, L. Marder, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes, Characterization of an anion-exchange membrane subjected to phosphate and sulfate separation by electrodialysis at overlimiting current density condition, *J. Membr. Sci.* 635 (2021) 119510. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119510>.
- [316] M.S. Kronka, F.L. Silva, A.S. Martins, M.O. Almeida, K.M. Honório, M.R.V. Lanza, Tailoring the ORR selectivity for H₂O₂ electrogeneration by modification of Printex L6 carbon with 1,4-naphthoquinone: a theoretical, experimental and environmental application study, *Mater. Adv.* 1 (2020) 1318–1329. <https://doi.org/10.1039/D0MA00290A>.
- [317] P.J.M. Cordeiro-Junior, A.S. Martins, G.B.S. Pereira, F.V. Rocha, M.A.R. Rodrigo, M.R. de V. Lanza, Bisphenol-S removal via photoelectro-fenton/H₂O₂ process using Coporphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode, *Sep. Purif. Technol.* 285 (2022) 120299. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120299>.
- [318] P.J.M. Cordeiro-Junior, M.S. Kronka, L.A. Goulart, N.C. Veríssimo, L.H. Mascaro, M.C. dos Santos, R. Bertazzoli, M.R. de V. Lanza, Catalysis of oxygen reduction reaction for H₂O₂ electrogeneration: The impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties, *J. Catal.* 392 (2020) 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.020>.
- [319] L. Zhou, M. Zhou, C. Zhang, Y. Jiang, Z. Bi, J. Yang, Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.044>.
- [320] Chemaxon, Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions, Chemicalize (2023). <https://chemicalize.com> (accessed August 6, 2023).
- [321] P.J.M. Cordeiro-Junior, M.R. de V. Lanza, M.A.R. Rodrigo, Modeling the electrosynthesis of H₂O₂: Understanding the role of predatory species, *Chem. Eng. Sci.* (2023) 118647. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118647>.
- [322] M.K. Sales Monteiro, Á. Moratalla, C. Sáez, E.V. Dos Santos, M.A. Rodrigo, Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Supporting Electrolytes for the Synthesis of Chlorine Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 3263–3271. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04845>.
- [323] P. Chowdhary, A. Singh, R. Chandra, P.S. Kumar, A. Raj, R.N. Bharagava, Detection and identification of hazardous organic pollutants from distillery wastewater by GC-MS

- analysis and its phytotoxicity and genotoxicity evaluation by using *Allium cepa* and *Cicer arietinum* L., *Chemosphere* 297 (2022) 134123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134123>.
- [324] A. Yadav, A. Raj, D. Purchase, L.F.R. Ferreira, G.D. Saratale, R.N. Bharagava, Phytotoxicity, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants rich tannery wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in Unnao district, India using *Vigna radiata* and *Allium cepa*, *Chemosphere* 224 (2019) 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.124>.
- [325] G. Fiskesjö, The *Allium* test as a standard in environmental monitoring, *Hereditas* 102 (1985) 99–112. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.1985.tb00471.x>.
- [326] C.R. Klauck, A. Giacobbo, E.D.L. de Oliveira, L.B. da Silva, M.A.S. Rodrigues, Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 6188–6193. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.058>.
- [327] J. Rank, M.H. Nielsen, Genotoxicity testing of wastewater sludge using the *Allium cepa* anaphase-telophase chromosome aberration assay, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 418 (1998) 113–119. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(98\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(98)00118-1).
- [328] A.N.A. Heberle, M.E.P. Alves, S.W. da Silva, C.R. Klauck, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Phytotoxicity and genotoxicity evaluation of 2,4,6-tribromophenol solution treated by UV-based oxidation processes, *Environ. Pollut.* 249 (2019) 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.057>.
- [329] A. Moraes, M.H.M.T. Assumpção, F.C. Simões, V.S. Antonin, M.R.V. Lanza, P. Hammer, M.C. Santos, Surface and Catalytical effects on Treated Carbon Materials for Hydrogen Peroxide Electrogenation, *Electrocatalysis* 7 (2016) 60–69. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0279-5>.
- [330] A. Owais, M. Khaled, B.S. Yilbas, 3.9 Hydrophobicity and Surface Finish, in: M. Hashmi (Ed.), *Compr. Mater. Finish.*, Elsevier, Oxford, 2017: pp. 137–148. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09172-4>.
- [331] Y. Sheng, S. Song, X. Wang, L. Song, C. Wang, H. Sun, X. Niu, Electrogenation of hydrogen peroxide on a novel highly effective acetylene black-PTFE cathode with PTFE film, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8651–8656. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.069>.
- [332] X. Yu, M. Zhou, G. Ren, L. Ma, A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.053>.

- [333] M. Panizza, Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants, in: C. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochem. Environ.*, Springer, New York, NY, 2010: pp. 25–54. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8_2.
- [334] Y. Wu, J. Feng, H. Gao, X. Feng, L. Jiang, Superwettability-Based Interfacial Chemical Reactions, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1800718. <https://doi.org/10.1002/adma.201800718>.
- [335] Z. Li, R. Hu, J. Song, L. Liu, J. Qu, W. Song, C. Cao, Gas–Liquid–Solid Triphase Interfacial Chemical Reactions Associated with Gas Wettability, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021) 2001636. <https://doi.org/10.1002/admi.202001636>.
- [336] J. An, N. Li, Y. Wu, S. Wang, C. Liao, Q. Zhao, L. Zhou, T. Li, X. Wang, Y. Feng, Revealing Decay Mechanisms of H₂O₂-Based Electrochemical Advanced Oxidation Processes after Long-Term Operation for Phenol Degradation, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 10916–10925. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03233>.
- [337] N. Li, C. Huang, X. Wang, Y. Feng, J. An, Electrosynthesis of hydrogen peroxide via two-electron oxygen reduction reaction: A critical review focus on hydrophilicity/hydrophobicity of carbonaceous electrode, *Chem. Eng. J.* 450 (2022) 138246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138246>.
- [338] Q. Zhang, M. Zhou, G. Ren, Y. Li, Y. Li, X. Du, Highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1731. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15597-y>.
- [339] Y. Zheng, J. He, S. Qiu, D. Yu, Y. Zhu, H. Pang, J. Zhang, Boosting hydrogen peroxide accumulation by a novel air-breathing gas diffusion electrode in electro-Fenton system, *Appl. Catal. B Environ.* 316 (2022) 121617. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121617>.
- [340] P. Cao, X. Quan, K. Zhao, X. Zhao, S. Chen, H. Yu, Durable and Selective Electrochemical H₂O₂ Synthesis under a Large Current Enabled by the Cathode with Highly Hydrophobic Three-Phase Architecture, *ACS Catal.* 11 (2021) 13797–13808. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03236>.
- [341] H. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, G. Li, J. Li, F. Zhang, Janus Electrode of Asymmetric Wettability for H₂O₂ Production with Highly Efficient O₂ Utilization, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 705–714. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01908>.
- [342] J. An, Y. Feng, N. Wang, Q. Zhao, X. Wang, N. Li, Amplifying anti-flooding electrode to fabricate modular electro-fenton system for degradation of antiviral drug lamivudine in wastewater, *J. Hazard. Mater.* 428 (2022) 128185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128185>.

- [343] P.J.M. Cordeiro-Junior, J. Lobato Bajo, M.R.V. Lanza, M.A. Rodrigo Rodrigo, Highly Efficient Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide Using the GDE Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 10660–10669. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01669>.
- [344] B. De Mot, J. Hereijgers, M. Duarte, T. Breugelmans, Influence of flow and pressure distribution inside a gas diffusion electrode on the performance of a flow-by CO₂ electrolyzer, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122224. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122224>.
- [345] J.F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, The jet aerator as oxygen supplier for the electrochemical generation of H₂O₂, *Electrochimica Acta* 246 (2017) 466–474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.085>.
- [346] P.J.M. Cordeiro Junior, A.S. Martins, G.B.S. Pereira, F.V. Rocha, M.A.R. Rodrigo, M.R. de V. Lanza, High-performance gas-diffusion electrodes for H₂O₂ electrosynthesis, *Electrochimica Acta* 430 (2022) 141067. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141067>.
- [347] L. Cui, Z. Li, Q. Li, M. Chen, W. Jing, X. Gu, Cu/CuFe₂O₄ integrated graphite felt as a stable bifunctional cathode for high-performance heterogeneous electro-Fenton oxidation, *Chem. Eng. J.* 420 (2021) 127666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127666>.
- [348] L. Osmieri, R. Escudero-Cid, A.H.A. Monteverde Videla, P. Ocón, S. Specchia, Performance of a Fe-N-C catalyst for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell: Cathode formulation optimization and short-term durability, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 253–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.043>.
- [349] W. Yang, F. Zheng, X. Xue, Y. Lu, Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.071>.
- [350] Y.-L. Liu, M. Sun, Ion exchange removal and resin regeneration to treat per- and polyfluoroalkyl ether acids and other emerging PFAS in drinking water, *Water Res.* 207 (2021) 117781. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117781>.
- [351] A. Intisar, A. Ramzan, S. Hafeez, N. Hussain, M. Irfan, N. Shakeel, K.A. Gill, A. Iqbal, M. Janczarek, T. Jesionowski, Adsorptive and photocatalytic degradation potential of porous polymeric materials for removal of pesticides, pharmaceuticals, and dyes-based emerging contaminants from water, *Chemosphere* 336 (2023) 139203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139203>.
- [352] B.F. Urbano, S. Bustamante, D.A. Palacio, M. Vera, B.L. Rivas, Polymer supports for the removal and degradation of hazardous organic pollutants: an overview, *Polym. Int.* 69 (2020) 333–345. <https://doi.org/10.1002/pi.5961>.

- [353] T. Wang, X. Pan, W. Ben, J. Wang, P. Hou, Z. Qiang, Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin, *J. Environ. Sci.* 52 (2017) 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.017>.
- [354] W. Wang, X. Li, S. Yuan, J. Sun, S. Zheng, Effect of resin charged functional group, porosity, and chemical matrix on the long-term pharmaceutical removal mechanism by conventional ion exchange resins, *Chemosphere* 160 (2016) 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.073>.
- [355] P.A. Neale, M. Mastrup, T. Borgmann, A.I. Schäfer, Sorption of micropollutant estrone to a water treatment ion exchange resin, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 311–317. <https://doi.org/10.1039/B913338K>.
- [356] P.S. Bäuerlein, T.L. ter Laak, R.C.H.M. Hofman-Caris, P. de Voogt, S.T.J. Droge, Removal of charged micropollutants from water by ion-exchange polymers – Effects of competing electrolytes, *Water Res.* 46 (2012) 5009–5018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.048>.
- [357] T.X. Bui, H. Choi, Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.072>.
- [358] C. Oliveira, D.L.D. Lima, C.P. Silva, V. Calisto, M. Otero, V.I. Esteves, Photodegradation of sulfamethoxazole in environmental samples: The role of pH, organic matter and salinity, *Sci. Total Environ.* 648 (2019) 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.235>.
- [359] Z. Qiang, C. Adams, Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics, *Water Res.* 38 (2004) 2874–2890. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.017>.
- [360] I.N. Dias, B.S. Souza, J.H.O.S. Pereira, F.C. Moreira, M. Dezotti, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 247 (2014) 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.020>.
- [361] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3933–3940. <https://doi.org/10.1021/es0353053>.

- [362] Y. Ji, C. Zeng, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, X. Yang, Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: Kinetics, toxicity and degradation pathways, *Chemosphere* 88 (2012) 644–649. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.050>.
- [363] K.A. Al-Maqdi, S. Hisaindee, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Detoxification and degradation of sulfamethoxazole by soybean peroxidase and UV + H₂O₂ remediation approaches, *Chem. Eng. J.* 352 (2018) 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.036>.
- [364] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Influence of Inner- and Outer-Sphere Electron Transfer Mechanisms during Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Alkaline Media, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18015–18026. <https://doi.org/10.1021/jp204680p>.
- [365] I. Salmerón, K.V. Plakas, I. Sirés, I. Oller, M.I. Maldonado, A.J. Karabelas, S. Malato, Optimization of electrocatalytic H₂O₂ production at pilot plant scale for solar-assisted water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 242 (2019) 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.045>.
- [366] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 492–505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.052>.
- [367] J. Sharma, I.M. Mishra, V. Kumar, Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems, *J. Environ. Manage.* 156 (2015) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.048>.
- [368] T. Pérez, I. Sirés, E. Brillas, J.L. Nava, Solar photoelectro-Fenton flow plant modeling for the degradation of the antibiotic erythromycin in sulfate medium, *Electrochimica Acta* 228 (2017) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.047>.
- [369] N. Serpone, Photocatalyzed oxidation and mineralization of C₁–C₅ linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions—kinetics, identification of intermediates and quantum yields, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* (2005). https://www.academia.edu/15571923/Photocatalyzed_oxidation_and_mineralization_of_C1_C5_linear_aliphatic_acids_in_UV_irradiated_aqueous_titania_dispersions_kinetics_identification_of_intermediates_and_quantum_yields (accessed September 29, 2023).
- [370] J. Xu, Y. Wang, Q. Zhang, H. Sun, W. Zhang, Uptake and Enantiomeric Selectivity of β -Blockers in Lettuce (*Lactuca sativa* L.) and Tomato (*Lycopersicon esculentum* M.) in Soil–

- Pot Culture, J. Agric. Food Chem. 71 (2023) 8816–8824. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c00957>.
- [371] S. Wang, H. Liu, D. Ye, Q. Lan, X. Zhu, Y. Yang, R. Chen, Q. Liao, Oxygen self-doping formicary-like electrocatalyst with ultrahigh specific surface area derived from waste pitaya peels for high-yield H₂O₂ electrosynthesis and efficient electro-Fenton degradation, Sep. Purif. Technol. 289 (2022) 120687. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120687>.
- [372] J. Lu, X. Liu, Q. Chen, J. Zhou, Coupling effect of nitrogen-doped carbon black and carbon nanotube in assembly gas diffusion electrode for H₂O₂ electro-generation and recalcitrant pollutant degradation, Sep. Purif. Technol. 265 (2021) 118493. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118493>.
- [373] K. Wang, Q. Dai, C. Hu, Y. Tong, Y. Wang, S. Song, L. Dai, Earth-abundant metal-free carbon-based electrocatalysts for Zn-air batteries to power electrochemical generation of H₂O₂ for in-situ wastewater treatment, Chem. Eng. J. 416 (2021) 128338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128338>.
- [374] A. Khataee, S. Sajjadi, S.R. Pouran, A. Hasanzadeh, S.W. Joo, A comparative study on electrogeneration of hydrogen peroxide through oxygen reduction over various plasma-treated graphite electrodes, Electrochimica Acta 244 (2017) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.069>.
- [375] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air, Electrochimica Acta 54 (2008) 876–878. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.063>.