

REMOÇÃO DE FÁRMACOS DE EFLUENTES POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

**KAUÊ CÂMARA LEAL DE OLIVEIRA^{1,2*}, BIANCA TRINDADE OLDONI³,
VITÓRIA BÔAVENTURA MIDON⁴, YAGO VITÓRIO COLARES PINTO³, GEAN
DELISE LEAL PASQUALI⁵**

1 Introdução

Fármacos são contaminantes emergentes que resistem aos tratamentos convencionais de água e esgoto (Mansouri et al., 2021), chegando aos corpos hídricos mesmo em baixas concentrações e representando riscos à saúde e ao ambiente (Patel et al., 2019), com risco de reentrada no ciclo de consumo humano (Cunha et al., 2017). Entre esses compostos, fármacos psicoativos, como o bromazepam, vêm ganhando destaque por sua presença constante em efluentes e pela escassez de pesquisas sobre sua remoção (Cunha et al., 2022).

Para preencher essa lacuna, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que geram radicais hidroxila capazes de degradar contaminantes orgânicos em intermediários biodegradáveis (Pandis et al., 2022), surgem como alternativa promissora. Dentro dessa abordagem, destaca-se a ozonização, com forte poder oxidativo direto (via ozônio molecular) e indireto (via formação de radicais) (Roslan et al., 2024), além da pirita, um resíduo da mineração de carvão, pode atuar como catalisador na geração de radicais hidroxila em processos oxidativos, para degradação de compostos orgânicos (Wu et al., 2016).

Assim, o trabalho tem como objetivo avaliar, individualmente, a eficácia da ozonização e da pirita na degradação do bromazepam em água, em escala laboratorial.

2 Objetivos

Avaliar os efeitos dos processos individuais de ozonização e do uso da pirita em reator de escala laboratorial, na remoção do fármaco bromazepam na água.

1 Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), campus Erechim, contato: kaue.oliveira@estudante.uffs.edu.br

2 Grupo de Pesquisa: REGEOAMB

3 Doutorando(a) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UFFS, campus Erechim

4 Graduanda em Ciências Biológicas, UFFS, campus Erechim,

5 Doutora em Engenharia Química, UFFS, **Orientadora.**

3 Metodologia

3.1 Ensaio conduzido em laboratório

Os ensaios em escala laboratorial foram conduzidos em um reator contínuo de leito fixo com capacidade de 1 L, modelo R-700 e fluxo ascendente. A pirita utilizada, fornecida por uma indústria de mineração da região, foi separada granulometricamente na faixa de 2 a 4 mm e lavada com água ultrapura para a remoção de impurezas. Os experimentos foram realizados com uma solução de bromazepam de concentração inicial de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, o volume de solução tratada foi de 2 L, esta percolada pelo reator por meio de uma bomba (vazão de 90 L/h) sendo o tempo de residência no reator de 1,33 minutos, com o leito preenchido por diferentes massas de pirita: 750 g (ensaio B) e 1000 g (ensaio C).

O ensaio conduzido apenas com a ozonização utilizou uma taxa de ozônio de 600 mg/h (ensaio A), uma vez que a ozonização isolada, sem a presença do leito de pirita, pode ser capaz de degradar poluentes orgânicos, servindo assim como um parâmetro comparativo.

Todos os ensaios foram conduzidos com tempo cinético total de 8 horas, onde foram realizadas coletas de amostra em: 0, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360 e 480 min. No caso do ozonizador, em razão de uma limitação operacional do próprio equipamento, foi necessário adotar ciclos de 30 minutos de operação, seguidos de 10 minutos de pausa, mantidos ao longo de todo o período experimental.

3.2 Caracterização da amostra de efluente

As análises físico-químicas realizadas foram: pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT). Em relação aos fármacos, utilizou-se o bromazepam um composto de preocupação emergente de alta estabilidade, sua identificação foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), utilizando coluna C18 e como fase móvel solução contendo metanol.

4 Resultados e Discussão

Os parâmetros físico-químicos monitorados ao longo das 8 horas de ensaio evidenciaram comportamentos distintos entre os processos avaliados, refletindo diferentes mecanismos de oxidação envolvidos. Nos sistemas contendo pirita, observou-se acidificação acentuada e imediata da solução. Nos ensaios B e C, o pH inicial de 6,2 e 6,1, caiu para 3,2 e 2,5 nos primeiros 5 minutos, estabilizando-se em 3,0 e 2,7 ao final de 8 horas, respectivamente.

Essa rápida redução de pH promovida pela oxidação da pirita é comprovada na literatura (Bae et al., 2013). Já no tratamento com ozônio, a acidificação foi gradual, reduzindo o pH de 5,67 a 2,99 ao final do ensaio. Esse comportamento reflete um mecanismo distinto, associado à geração progressiva de ácidos orgânicos como subprodutos da degradação do bromazepam por ozônio molecular e radicais hidroxila (Von Gunten, 2003).

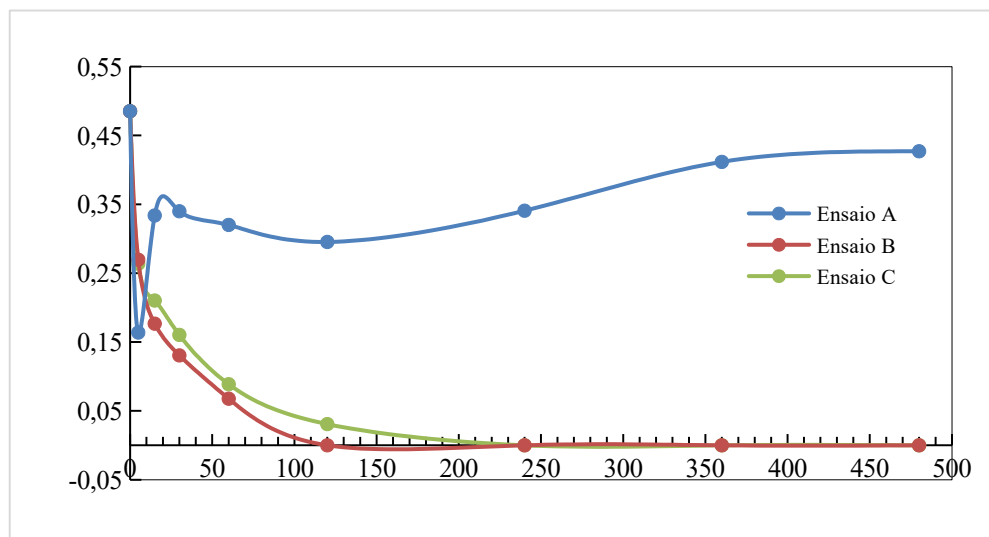
Quanto ao carbono orgânico total (COT), não se observou remoção consistente nos tratamentos. O ozônio apresentou oscilação nos valores (202,6 a 193,6 mg/L), enquanto a pirita promoveu discreta redução no ensaio B (214,3 para 181,3 mg/L) e leve aumento no ensaio C (1000 g; 203,0 para 231,0 mg/L). Esse comportamento indica a degradação do bromazepam em intermediários orgânicos, sem mineralização completa a CO₂ e água, padrão característico de POAs (Kanakaraju et al., 2018); o aumento na concentração de COT pode estar associado a liberação do carbono presente na pirita, visto que, este faz parte da composição deste material.

O nitrogênio total (NT) apresentou aumento progressivo em todos os tratamentos, destacando-se o processo com ozônio (A), onde foi de 0 a 21,41 mg L⁻¹, valor expressivamente superior aos sistemas com pirita, de 0 a 1,09 mg L⁻¹ (B) e de 0,245 a 5,39 mg L⁻¹ (C). Essa elevação indica a liberação de nitrogênio inorgânico a partir do rompimento do anel benzodiazepínico do bromazepam, sugerindo uma oxidação mais extensiva dessas frações nitrogenadas via ozonização (Tekle-Röttering et al., 2016).

A demanda química de oxigênio (DQO) manteve-se elevada nos três tratamentos após 8 horas, apresentando apenas redução parcial. Essa persistência da carga orgânica oxidável reforça a ocorrência de degradação parcial, onde os processos fragmentam o bromazepam, mas geram subprodutos que ainda exercem demanda de oxigênio significativa, sem atingir a mineralização completa (Oller et al., 2011).

As análises de HPLC, apresentadas na Figura 1, revelaram comportamentos distintos entre os tratamentos. No ensaio A (ozônio), não foi obtida a remoção do bromazepam, detectando-se apenas a formação de compostos intermediários, já observado por Kosjek et al. (2012) na remoção de benzodiazepínicos. Em contrapartida, os sistemas contendo pirita promoveram a oxidação do fármaco, atingindo a degradação da molécula aos 120 min de reação no ensaio B, e aos 240 min no ensaio C. As reações causadas na presença da pirita, podem ser consideradas similares as que ocorrem no processo Fenton-heterogêneo, devido à presença de ferro neste material e a redução do pH durante o processo (Bae et al., 2013).

Figura 1. Cinética de remoção do bromazepam utilizando o processo de ozonização (A) e a pirita como material oxidante em diferentes massas 750 g (ensaio B) e 1000 g (ensaio C).



Fonte: os autores (2026).

Em síntese, os resultados evidenciam que a pirita apresentou melhor desempenho se comparada a ozonização de forma isolada, promovendo a degradação do bromazepam via processo similar ao Fenton-heterogêneo. Contudo, o perfil conjunto de COT, NT e DQO, confirma que a oxidação ocorreu por fragmentação molecular com formação de subprodutos estáveis, sem atingir a mineralização completa do contaminante nas condições testadas.

5 Conclusão

A pirita apresentou desempenho superior à ozonização isolada na degradação do bromazepam, promovendo a remoção da molécula por mecanismo similar ao Fenton-heterogêneo. Entretanto, a persistência dos valores de COT e DQO indicam que, nas condições avaliadas, ocorreu apenas degradação parcial do fármaco, com possível formação de subprodutos e sem mineralização completa. Os resultados evidenciam o potencial da pirita, como material alternativo para o tratamento de contaminantes de preocupação emergente, indicando a necessidade de estudos futuros voltados à otimização do processo e à avaliação da combinação da pirita com outros POAs.

Referências Bibliográficas

BAE, S.; KIM, D.; LEE, W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 134-135, p. 93-102, 2013.

CUNHA, D. L. et al. Optimization of Ozonation Process to Remove Psychoactive Drugs from Two Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 233, n. 2, 2022.

CUNHA, D. L.; DE ARAUJO, F. G.; MARQUES, M. Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity - a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 31, p. 24076-24091, 2017.

KANAKARAJU, D. et al. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 219, p. 189-207, 2018.

KOSJEK, T. et al. Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment. *Water Research*, v. 46, n. 2, p. 355-368, 2012.

MANSOURI, F. et al. Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends. *Applied Sciences*, v. 11, n. 14, p. 6659, 2021.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PANDIS, P. K. et al. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering*, v. 6, n. 1, p. 8, 2022.

PATEL, M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, v. 119, n. 6, p. 3510-3673, 2019.

ROSLAN, N. N. et al. Recent Advances in Advanced Oxidation Processes for Degrading Pharmaceuticals in Wastewater - A Review. *Catalysts*, v. 14, n. 3, p. 189, 2024.

TEKLE-RÖTTERING, A. et al. Ozonation of pyridine and other N-heterocyclic aromatic compounds: Kinetics, stoichiometry, identification of products and elucidation of pathways. *Water Research*, v. 102, p. 582-593, 2016.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

WU, D.; LIU, Y.; HE, H.; ZHANG, Y. Magnetic pyrite cinder as an efficient heterogeneous ozonation catalyst and synergetic effect of deposited Ce. *Chemosphere*, v. 155, p. 127-134, 2016.

Palavras-chave: Bromazepam; Processos Oxidativos Avançados; Ozonização; Pirita; Contaminantes emergentes

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2025-0228

Financiamento UFFS

