

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

OSWALDO GOMES JUNIOR

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO INSETICIDA FIPRONIL: OTIMIZAÇÃO
MULTIVARIADA, IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO E
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

UBERLÂNDIA

2017

OSWALDO GOMES JUNIOR

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO INSETICIDA FIPRONIL: OTIMIZAÇÃO
MULTIVARIADA, IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO E
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

G633d
2017 Gomes Junior, Oswaldo, 1991-
 Degradação fotocatalítica do inseticida Fipronil : otimização
 multivariada, identificação dos produtos de degradação e avaliação da
 toxicidade / Oswaldo Gomes Junior. - 2017.
 108 f. : il.

 Orientador: Alam Gustavo Trovó.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Química.
 Inclui bibliografia.

 1. Química - Teses. 2. Fotocatálise - Teses. 3. Dióxido de titânio -
 Teses. 4. Pesticidas - Teses. I. Trovó, Alam Gustavo. II. Universidade
 Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
 Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 253/PPQUI.

DATA: 17/02/2017

DISCENTE: Oswaldo Gomes Júnior

MATRÍCULA: 11512QMI013

TÍTULO DO TRABALHO: Degradação fotocatalítica do inseticida fipronil: otimização multivariada, identificação dos produtos de degradação e avaliação da toxicidade.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Tratamento de efluentes industriais por processos físico-químicos e de oxidação avançada visando o reuso de água.

Às quatorze horas do dia dezessete de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Camila Costa de Amorim, da Universidade Federal de Minas Gerais, Sebastião de Paula Eiras e Alam Gustavo Trovó, da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 15 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Camila Costa de Amorim
UFMG

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
UFU

Orientador(a): Prof Dr. Alam Gustavo Trovó – IQUFU

Dedico este trabalho *in memoriam* ao meu pai, um exemplo de determinação e responsabilidade. Seus ensinamentos foram essenciais na minha formação pessoal, assim como para alcançar os meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pela vida, por sempre me abençoar e dar capacidade, força e disposição para superar todos os obstáculos e conseguir alcançar meus objetivos!

Ao meu pai Oswaldo Gomes Sobrinho que sempre estará presente em minha memória sendo meu maior exemplo de dignidade, responsabilidade e coragem. Seus conselhos e broncas foram essenciais para minha formação pessoal.

A minha mãe Edna Luiza Gomes, pelo amor, cuidado, carinho e por sempre estar ao meu lado dando todo apoio necessário.

A todos meus familiares, irmão e irmãs que sempre me apoiaram a todo momento, especialmente a minha irmã Kerley Gomes da Silva que sempre acreditou no meu potencial, me incentivou, e por ter proporcionado todo suporte que precisei durante esses anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó pelo apoio e confiança, amizade, dedicação, e principalmente por tudo que me ensinou durante todos esses anos de convivência e por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos integrantes de grupo: Bárbara, Arlene, Valdislaine, Nayara, Vinícius, Jader, Ivo, Cleiseano, Eduardo e Maria Gabriela pelas sugestões, ajuda, amizade, atenção e por tornar esse período mais agradável e proveitoso possível.

Aos Profs. Dr. Waldomiro Borges Neto e Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pela parceria e disponibilidade em auxiliar no que necessário.

A pesquisadora Dra. Daniela Daniel pela parceria e colaboração nas análises de HPLC-ESI-Q-TOF-MS.

Aos professores e membros da banca de qualificação Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes e Dr. Sebastião de Paula Eiras pelas contribuições realizadas no trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida, e à FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro.

Aos docentes e funcionários do Instituto de Química que muito contribuíram para minha formação acadêmica, e ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer acesso e uso do equipamento HPLC-DAD.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização desta pesquisa, meus mais sinceros agradecimentos!

*“Há uma força motriz mais poderosa que
o vapor, a eletricidade e a
energia atômica: a Vontade.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação do inseticida fipronil (FIP) por fotocatalise heterogênea induzida por TiO₂-P25. Utilizando métodos quimiométricos (planejamento fatorial e metodologia da superfície de resposta), foi possível avaliar o efeito das interações entre o pH do meio reacional, o tempo de reação e a concentração de TiO₂, otimizando as condições de degradação do FIP sob radiação artificial. Em condições otimizadas (79,4 mg L⁻¹ de TiO₂ e 66,3 min de reação), foi obtido 90,9% de degradação para 1,1 mg L⁻¹ de FIP, em pH 5,6-5,8 (pH natural da suspensão irradiada), com velocidade de degradação de $1,54 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ kJ}^{-1}$ em termos de dose de energia acumulada UVA, correspondendo a uma constante de velocidade de primeira ordem de $1,34 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e tempo de meia vida de 51,7 min. Sob as mesmas condições, foram feitos ensaios utilizando radiação solar, sendo obtida velocidade de degradação 14% maior, com tempo de meia-vida de 44,7 min, sugerindo que em ambos os casos a degradação de FIP foi bem sucedida. Quatro subprodutos da degradação fotocatalítica FIP foram separados, identificados, e sua formação e consumo monitorado por UHPLC-ESI-Q-TOF-MS. Embora os mesmos produtos de degradação tenham sido obtidos utilizando ambas as fontes de irradiação, observou-se que sob irradiação solar a degradação dos produtos de degradação (PDs) é mais rápida devido ao seu fluxo fotônico expressivo cobrindo os espectros de radiação UVA e UVB. Vale ressaltar que tanto a solução não tratada como os PDs identificados têm baixa toxicidade em relação a bactéria *Vibrio fischeri*, sugerindo que a fotocatalise heterogênea pode ser uma boa alternativa para o tratamento de águas residuais contendo FIP e seus PDs, principalmente quando radiação solar é utilizada como fonte de radiação, uma vez que sob esta condição o consumo de energia durante o tratamento pode ser significativamente reduzido.

Palavras chave: fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, *Vibrio fischeri*, pesticidas, metodologia da superfície de resposta, DFT, radiação solar.

ABSTRACT

In this work it was evaluated the degradation of the insecticide fipronil (FIP) by heterogeneous photocatalysis induced by TiO₂-P25. Using chemometric methods (Factorial Design and Response Surface methodology), it was possible to evaluate the role of interaction between pH of the reaction medium, the reaction time and concentration of TiO₂, optimizing the conditions for degradation of FIP using artificial radiation. At optimized conditions (79.4 mg L⁻¹ TiO₂ and 66.3 min of reaction time for 1.1 mg L⁻¹ of FIP, at pH 5.6-5.8 (natural pH of the irradiated suspension)), 90.9% of FIP degradation was achieved at a degradation rate of 1.54 x 10⁻² m² kJ⁻¹ in terms of accumulated UVA radiation, corresponding to a first order rate constant of 1.34 x 10⁻² min⁻¹ and a half-life of 51.7 min. Under the same conditions, these assays were extended to the use of solar radiation, when the degradation rate was 14% higher, with half-life of 44.7 min, suggesting that in both cases FIP degradation was successful. Four by-products of FIP photocatalytic degradation could be separated, identified, and their formation and consumption followed by UHPLC-ESI-Q-TOF. Although the same intermediates have been obtained using both irradiation sources, a faster degradation of the degradation products (DPs) was observed under solar irradiation due to its expressive photonic flux covering the UVA and UVB. It is noteworthy that both the untreated solution and the identified compounds have low toxicity with respect to the *Vibrio fischeri* bacteria, suggesting that the heterogeneous photocatalysis may be a good alternative for treatment of wastewaters containing FIP and its DPs, mainly when solar radiation is the source of radiation, since under this condition the power consumption during the treatment can be significantly reduced.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, *Vibrio fischeri*, pesticides, response surface methodology, DFT, solar radiation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Fórmula estrutural do FIP ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$).....	19
Figura 2 - Metabólitos primários obtidos por mineralização incompleta do FIP.....	21
Figura 3 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor durante a fotocatalise heterogênea.	31
Figura 4 - Estruturas polimorfas do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase, (c) broquita.	36
Figura 5 - Reatores fotoquímico tipo tanque: A) reator utilizado no processo de otimização; B) reator utilizado nos experimentos de cinética sob condições otimizadas.....	47
Figura 6- Sistema completo do reator fotoquímico utilizado para experimentos de fotodegradação com radiação artificial, (A) lâmpada desligada; (B) lâmpada ligada.....	50
Figura 7- Representação do sistema utilizado para experimentos sob luz solar	50
Figura 8 - Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade.....	53
Figura 9 - Solubilidade FIP obtida em água destilada em função do tempo.....	56
Figura 10- Contribuição da fotólise na degradação de FIP sob radiação artificial e solar em diferentes valores de pH.	57
Figura 11- Espectros da (A) lâmpada de luz negra; (B) FIP em água destilada em diferentes valores de pH e (C) luz solar.	59
Figura 12 - Contribuição da hidrólise na degradação de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de FIP em diferentes valores de pH.....	60
Figura 13 - Avaliação da adsorção-dessorção de FIP na superfície do semicondutor. Condição inicial: $[FIP] = 1,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2] = 60 \text{ mg L}^{-1}$	61
Figura 14 – Estrutura do FIP em função do pH.....	62
Figura 15- Influência univariada dos parâmetros operacionais (pH, tempo de tratamento e concentração de TiO_2) durante degradação de FIP por fotocatalise heterogênea.	63
Figura 16 - Gráfico de Pareto obtido por PF (2^3) para a degradação FIP por fotocatalise heterogênea.....	65
Figura 17 - Superfície de resposta de modelos quadráticos para a degradação FIP por fotocatalise heterogênea em pH inicial natural da solução de FIP $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 5,6-5,8).	69
Figura 18- A) Perfil da degradação de FIP sob radiação solar e artificial; B) Cinética sob radiação artificial; C) Cinética sob radiação solar. Condições iniciais: $[FIP] = 1,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2] = 79,4 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 5,6-5,8.....	71
Figura 19 – (A) Cromatograma dos íons totais para a solução inicial de FIP $1,1 \text{ mg L}^{-1}$; (B) Espectro MS do composto de tempo de retenção de 3,9 min e (C) Espectro MS-MS do íon m/z 434,9282Da.	72
Figura 20- Espectros (A) MS e (B) MS-MS do íon m/z 450,9263Da; (C) MS-MS do íon m/z 418,9327Da e (D) MS-MS do íon m/z 382,9557Da.	74
Figura 21 - (A) Cromatograma dos íons totais obtido após 28 kJ m^{-2} utilizando radiação artificial e espectros (B) MS do composto de tempo de retenção de 3,5 min e (C) MS-MS do íon de m/z 279,9630Da.....	77
Figura 22- (A) Cromatograma dos íons totais obtido após 84 kJ m^{-2} durante fotocatalise heterogênea sob radiação artificial e espectros (B) MS do composto com tempo de retenção de 1,4 min e (C) MS-MS do íon de m/z 238,9856Da.	78

Figura 23 - FIP e PDs, identificados por HPLC-ESI-Q-TOF-MS.	80
Figura 24 – Perfil da: A) degradação de FIP e B) evolução dos PDs formados durante a degradação fotocatalítica sob radiação artificial (símbolos fechados) e solar (símbolos abertos). Condição inicial: [FIP] = 1,1 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 79,4 mg L ⁻¹ ; pH = 5,6-5,8.	80
Figura 25 - Densidade eletrônica a partir de uma densidade total de campo auto-consistente, mapeados com potencial eletrostático para FIP, calculado usando TFD. A cor da superfície sobre a molécula varia de vermelho (carga eletrônica alta) para azul escuro.	82
Figura 26 – Etapas da formação do PD1 pelo ataque de radicais hidroxila sob a estrutura de FIP. Identificação dos átomos: H - branco; O - vermelho; S - amarelo; N - azul; C - cinza; Cl - verde; F - azul claro.	83
Figura 27 - Representação do estado HOMO de: (a) PD4, calculada utilizando a metodologia TFD; (b) PD1, calculada utilizando metodologia TFD, indicando alguns pontos de provável ruptura nas ligações.	84
Figura 28 - Evolução da ecotoxicidade aguda para bactéria <i>Vibrio fischeri</i> durante a degradação fotocatalítica de FIP sob artificial (símbolos fechados) e irradiação solar (símbolos abertos). Condições iniciais: [FIP] = 1,1 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 79,4 mg L ⁻¹ ; pH = 5,6-5,8.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de pesticidas e seus respectivos organismos-alvo.	16
Tabela 2 - Classificação toxicológica dos pesticidas.....	17
Tabela 3 - Concentração de FIP e seus metabólitos em diferentes ambientes em vários países do mundo.	22
Tabela 4 - Toxicidade do FIP e de seus metabólitos para organismos aquáticos.....	24
Tabela 5 - Métodos convencionais para o tratamento de água, utilizando processos Físicos, Químicos e Biológicos.	27
Tabela 6 - Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.	29
Tabela 7 - Sistemas homogêneos e heterogêneos nos POA.	30
Tabela 8 - Classe da radiação UV segundo a norma ISO 21348.....	38
Tabela 9 - Planejamento fatorial e resultados experimentais da porcentagem de degradação de FIP por fotocatalise heterogênea.	64
Tabela 10 - ANOVA para o planejamento fatorial (2^3), para degradação de FIP, utilizando fotocatalise heterogênea.	66
Tabela 11 - PCC e os resultados experimentais para a degradação de FIP em pH natural da solução (5,6-5,8).	68
Tabela 12 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais obtidos na degradação de FIP por fotocatalise heterogênea sob condições otimizadas.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC - banda de condução

BV - banda de valência

EPA - *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

FIP - Fipronil

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

NUPEA - Núcleo de Pesquisa em Engenharia Ambiental

PCC - Planejamento composto central

PCZ - Ponto de carga zero

PDs - Produtos de degradação

PE - Potencial eletrostático

PF - Planejamento fatorial

PFF - Planejamento fatorial fracionado

POA - Processo de oxidação avançada

RPM - Rotação por minuto

TiO₂-P25 – Dióxido de titânio comercializado na forma de 75% anatase e 25% rutilo

TFD - Teoria funcional da densidade

UHPLC-ESI-Q-TOF-MS - High-Performance Liquid Chromatography coupled to Electrospray Ionization and Quadropole Time-of-Flight Mass Spectrometry (Cromatografia líquida de ultra performance acoplada à espectrometria de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Crescimento populacional e a qualidade das águas.....	14
1.2. Poluentes emergentes	15
1.3. Pesticidas	15
1.4. O uso de pesticidas como fonte de contaminação ambiental	18
1.5. Fipronil (FIP).....	19
1.6. Métodos de tratamento de efluentes	26
1.7. Processos de Oxidação Avançada (POA).....	28
1.7.1. Fotocatálise heterogênea	30
1.8. Dióxido de titânio (TiO ₂).....	35
1.9. Fonte de luz e o uso da radiação solar na fotocatálise.....	38
1.10. Métodos quimiométricos	39
1.11. Degradação de FIP por POA	43
2. OBJETIVOS.....	45
2.1. Geral	45
2.2. Específicos.....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1. Reagentes.....	46
3.2. Equipamentos	46
3.2.1 Reator fotoquímico	47
3.3. Metodologia.....	48
3.3.1. Experimentos de fotodegradação	48
3.3.2 Análises químicas e bioensaios	51
3.3.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos – HPLC-DAD	51
3.3.2.2. Cromatografia líquida de ultra performance acoplado à espectrometria de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (UHPLC-ESI- Q-TOF-MS)	52
3.3.2.3. Bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	52
3.3.2.4. Cálculos teóricos	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Solubilidade FIP	56
4.2. Fotólise e hidrólise	57

4.3. Adsorção de FIP com TiO_2	60
4.4. Planejamento experimental e análise de superfície de resposta	62
4.4.1. <i>Triagem</i>	62
4.4.2. <i>Planejamento Fatorial - PF</i>	64
4.4.3. <i>Planejamento do Composto Central - PCC</i>	67
4.5. Identificação dos PDs de FIP por fotocatalise heterogênea utilizando radiação artificial e solar sob condição otimizada.....	72
4.6. Cálculos teóricos utilizando Teoria Funcional da Densidade (TFD)	81
4.7. Evolução da ecotoxicidade aguda durante o processo fotocatalítico	85
4.8. Gastos com consumo de energia elétrica.....	86
5. CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS	89
ANEXO I - DADOS CURRICULARES	105

1. INTRODUÇÃO

1.1. Crescimento populacional e a qualidade das águas

Atualmente a qualidade da água é um tópico bastante discutido pelos pesquisadores na área de química ambiental. A crescente preocupação dada a esse tema está relacionada com a sua ampla utilização em diversas atividades humanas (MELO et al., 2009).

Concomitantemente com o crescimento populacional, a produção de alimentos precisou ser melhorada e os padrões não sustentáveis de produção e consumo adotados pela população, têm causado graves consequências ao ambiente, atingindo principalmente as reservas de água. A geração de resíduos, em quantidade e complexidade, é cada vez maior, dentre os quais podemos destacar efluentes industriais e agrícolas, além do esgoto doméstico, que em sua maioria são dispensados nos corpos d'água ou acabam chegando a eles (DÍAZ; O'GREEN; DAHLGREN, 2012; KANZARI et. al., 2014), o que contribui para o agravamento de problemas com a qualidade, e, consequente disponibilidade da água para a população.

A poluição de águas subterrâneas passou a ser considerado um problema a partir de 1980, pois até então não havia monitoramentos e nem tecnologias capazes de identificar substâncias indesejáveis. Em geral, as águas subterrâneas são as principais fontes de abastecimento em locais onde há déficit de água superficial potável ou desprovidos de sistemas de abastecimento de água (BAIRD, 1995; CHAU et al., 2015). Atualmente são muitos os trabalhos publicados que retratam a contaminação de águas subterrâneas (LAPWORTH et al., 2012; CHAU et al., 2015; LAPWORTH et al., 2015; CHEN et al., 2016; KURUNC et al., 2016; SHRESTHA; SEMKUYU; PANDEY, 2016; LU et al., 2016).

Preservar os recursos naturais e a saúde humana, bem como garantir a qualidade das reservas aquáticas e atender às normas de emissão de efluentes, são algumas das metas objetivadas pelos pesquisadores na área de química ambiental. Para isso, algumas alternativas vêm sendo discutidas, como por exemplo, a prevenção da poluição ou minimização da geração de resíduos, o melhoramento das técnicas de tratamento existentes, assim como o desenvolvimento de novas tecnologias que promovam tratamentos mais eficientes para cada tipo de contaminante, uma vez que os processos convencionais não são adequados para muitos destes poluentes (MELO et al., 2009).

1.2. Poluentes emergentes

Os poluentes emergentes englobam tanto substâncias que passaram a ser utilizadas há pouco tempo, como também substâncias que já vem sendo utilizadas a um longo tempo, mas que só atualmente tem sido possível detectá-las devido ao desenvolvimento de técnicas analíticas, como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM), capazes de detectar compostos em baixas concentrações (ng a $\mu\text{g L}^{-1}$). Com o desenvolvimento das técnicas analíticas a partir da década de 90 a química ambiental, até então voltada especialmente aos contaminantes convencionais, passou a dar enfoque aos poluentes emergentes.

O termo poluente emergente é utilizado para diversos compostos, incluindo produtos farmacêuticos, drogas ilícitas, produtos de higiene pessoal, esteroides e hormônios, aditivos industriais, aditivos da gasolina, dentre outros. De um modo geral, esses compostos não são especificados em legislações de qualidade de água, e são considerados potenciais ameaças aos ecossistemas ambientais e saúde humana. Não há uma lista abrangente com todos os poluentes emergentes, pois novos produtos químicos são continuamente desenvolvidos e produzidos (LA FARRE et al., 2008; MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010; ROSAL et al., 2010; LAPWORTH et al., 2015).

Atualmente, o desenvolvimento de processos que visam o tratamento de efluentes constituídos de poluentes emergentes, tem sido objetivo de diversos estudos. A crescente preocupação ambiental, principalmente em relação aos ambientes aquáticos, é um tanto desafiadora devido à complexidade destes contaminantes. Uma vez que a maioria dessas substâncias são persistentes, ou seja, não são degradadas facilmente quando submetidas aos processos de tratamento convencionais (MIRANDA-GARCIA et al., 2011; PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012; KLAMERTH et al., 2013).

1.3. Pesticidas

De acordo com a Lei nº 7.802, de 11/7/1989, pesticidas são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso agrícola, de forma que possam interferir na produção, colheita, armazenamento, transporte, estocagem de alimentos e produtos agrícolas em geral, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989).

Os pesticidas são chamados popularmente de defensivos agrícolas. Também são conhecidos como agrotóxicos, uma denominação geral para diferentes substâncias que têm como objetivo específico proteger as lavouras contra eventuais pragas. Os agrotóxicos possuem em sua composição, substâncias químicas tóxicas, denominados ingredientes ativos, os quais atuam na atividade biológica dos seres vivos-alvo, inibindo sua ação danosa (BRASIL, 1989).

A diversidade de uso dos pesticidas se dá pelos seus diferentes modos de ação. Eles podem ser classificados de acordo com sua composição, atuando sobre diferentes organismos-alvo: plantas, insetos, fungos, microrganismos de solo, moluscos, entre outros (Tabela 1) (BAIRD, 2002).

Tabela 1 - Tipos de pesticidas e seus respectivos organismos-alvo.

Tipos de pesticidas	Organismos-alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Alga
Avicida	Aves
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas
Nematicida	Nematóides
Molusquicida	Caracóis, lesmas
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Fonte: BAIRD, 2002.

A toxicidade dos pesticidas não se limita aos seus organismos-alvo. A ecotoxicidade, ou seja, os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos é variável e depende das propriedades dos ingredientes ativos que compõem o produto, podendo causar danos aos homens, peixes e animais silvestres. Os efeitos nocivos em seres humanos não dependem de altas concentrações, pois mesmo em pequenas doses podem ser responsáveis por envenenamento agudo (imediato), subcrônicos (médio prazo) e crônicos

(longo prazo). Esses efeitos podem interferir na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida, na reprodução dos organismos, entre outros fatores (HERNÁNDEZ et al., 2013).

Para efeito de classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico, a Portaria nº 03 de 1992/Anexo III do MS/ANVISA classifica os pesticidas em classes que variam de I a IV, de acordo com a toxicidade de cada produto (Tabela 2). Quanto menor a classe, maior será o perigo de dano ambiental da sua utilização. Assim, produtos da *classe I* são considerados “*Extremamente tóxicos*” enquanto os produtos da *classe IV* são considerados “*Pouco tóxicos*”. As classes são representadas por cores que devem constar na forma de uma faixa, no rótulo de cada produto (RE nº 5.237/12 – ANVISA/MS).

Para efeito de classificação toxicológica é considerada tanto exposição por via oral, dérmica, inalatória e ocular, onde os limites de DL_{50} são avaliados de acordo com a Portaria nº 03 de 1992/Anexo III (ANVISA/MS, 1992).

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos pesticidas.

<i>Classe toxicológica</i>	<i>Toxicidade</i>	<i>Cor da faixa</i>
I	Extremamente tóxico	Vermelha
II	Altamente tóxico	Amarela
III	Moderadamente tóxico	Azul
IV	Pouco tóxico	Verde

Fonte: ANVISA, 2016.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* - EPA) estabelece limites de tolerância baseados em dados de toxicidade e assim, cada pesticida tem um nível máximo permitido. Na União Européia (EU), o valor máximo permitido pela legislação para água potável é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas individuais e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de vários (CHAU et al., 2015). Os valores da EU não são baseados em dados toxicológicos. Assim, o valor de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ficou estabelecido como sendo o limite máximo para todos os pesticidas que não apresentam ensaios de toxicidade. Em alguns casos, níveis maiores são aceitáveis.

A potabilidade da água no Brasil é regulamentada pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004, a qual estabelece limites para 54 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, dentre as quais 22 são pesticidas. Contudo, nesta legislação, o FIP não está presente. As substâncias químicas não regulamentadas pela Portaria do Ministério da

Saúde nº 518/2004 necessitam de análise de evidências epidemiológicas e toxicológicas e, dos riscos à saúde associados às estas substâncias para estabelecimento de limites máximos permitidos com o objetivo de garantir o padrão de potabilidade de água contaminada por essas substâncias. Portanto, é notório que a legislação brasileira necessita discutir a inclusão de novas substâncias e o estabelecimento de seus respectivos valores máximos permitidos. No Brasil assim como na EU, o que é feito é estabelecer $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ como limite para substâncias que não apresentam estudos de toxicidade regulamentado pela legislação que controla a qualidade das águas.

1.4. O uso de pesticidas como fonte de contaminação ambiental

O crescimento populacional aumentou a demanda por alimentos. O aumento na produção alimentícia tem sido alcançado pelo uso excessivo de fertilizantes e pesticidas, provocando um sério problema ambiental.

Embora ainda existam inúmeros exemplos de safras perdidas devido à ação predatória de pragas, os problemas ambientais poderiam ser drasticamente reduzidos se houvesse uma maior conscientização nas aplicações de pesticidas, controle de dosagens, manuseios dos recipientes, descargas de restos de produtos e lavagens dos galões. As consequências oriundas da contaminação de solos e águas por pesticidas estão diretamente relacionadas ao grau de contaminação, tempo de aplicação e à toxicidade do composto. Os parâmetros comumente adotados para determinar a qualidade de água é a concentração do pesticida presente em água e sua toxicidade (BLANKSON et al., 2016; SONGA; OKONKWO, 2016).

Em área de agricultura intensiva, as maiores fontes de poluição de água por agrotóxicos são: a) práticas rotineiras de agricultura que utilizam pesticidas; b) águas de lavagens de vasilhames de pesticidas e equipamentos pulverizadores; c) água da limpeza de frutas e vegetais; d) lixiviação carregando os agrotóxicos para rios e lagoas; e, e) percolação no solo pela água da chuva atingindo águas subterrâneas (CHAU et al., 2015; SONGA; OKONKWO, 2016).

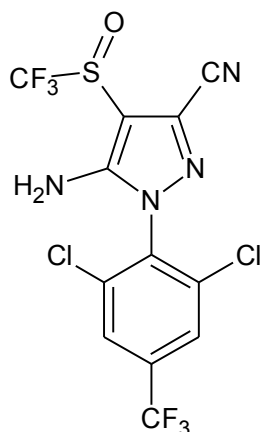
Estudos indicam que de todos os agrotóxicos utilizados na agricultura, menos de 1% chegam às lavouras, sendo o restante dispersado e acumulado no solo, ar e água. A maioria dos compostos são tóxicos, recalcitrantes, e, de baixa biodegradabilidade, os quais podem contribuir para o desencadeamento de efeitos adversos em humanos e animais (SONGA; OKONKWO, 2016).

Como apresentado, a contaminação ambiental resultante do uso indiscriminado de pesticidas na agricultura, tem gerado grande preocupação devido à alta toxicidade destes compostos e persistência no ambiente. Neste contexto, maior rigor no descarte e no armazenamento de vasilhames tem sido estabelecido por órgãos de controle ambiental para minimizar os impactos. Contudo, ainda há muitas medidas a serem tomadas como, por exemplo, a conscientização para aplicações não tão rotineiras e em altas dosagens dos pesticidas, manutenção periódica dos pulverizadores, utilização das águas de lavagens de vasilhames nas aplicações agrícolas, dentre outras práticas.

1.5. Fipronil (FIP)

Fipronil (Figura 1) é um inseticida do grupo químico fenil pirazol, o qual se enquadra na classe toxicológica II, sendo considerado altamente tóxico (Tabela 2).

Figura 1- Fórmula estrutural do FIP ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$)



Fonte: Autor, 2016.

O FIP é amplamente utilizado na agricultura no tratamento foliar nas culturas de algodão e soja e, no tratamento de solo nas culturas de batata, cana-de-açúcar e milho, para combater: curuquerê, bicudo, tripes, tamanduá-da-soja, vaquinha-verde amarela, cupim e outros. Também é muito utilizado na medicina veterinária para o controle de uma vasta variedade de insetos como: baratas, mosquitos, carrapatos e pulgas.

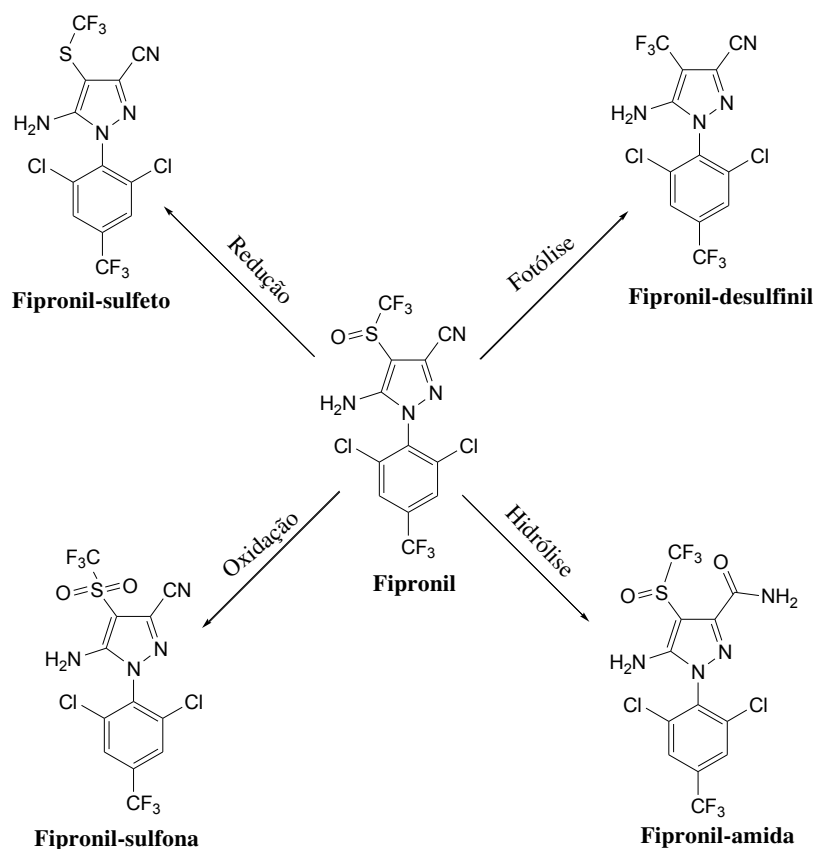
O nome químico de acordo com a IUPAC, é [5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)sulfinil]-1H-pirazol-3-carbonitrila]. Foi descoberto em 1987 pela *Rhône-Poulenc Agrochemie* (atual Bayer CropScience) (FENOLL et al., 2014; WU et al., 2015).

O FIP foi utilizado pela primeira vez em 1993 e foi registrado nos Estados Unidos em 1996 (BOBÉ et al., 1998). É um inseticida que atua diretamente no sistema nervoso central dos insetos, sendo um potente inibidor do canal de cloro dependente do ácido gamma-aminobutírico. Ele bloqueia a passagem do impulso nervoso normal, que resulta em atividade neural excessiva causando convulsões, paralisia e morte do inseto (CHANTON et al 2002; OHI, 2002; BHARDWAJ et al., 2012; FENOLL et al., 2014).

O FIP é pouco solúvel em água, e portanto tem afinidade por lipídios, óleos, lignina, proteínas e solventes orgânicos (GUNASEKARA et al., 2007). Sua formulação é bastante variada podendo ser encontrado comercialmente na forma sólida, líquida, ou granulada (isca para insetos). Trata-se de um composto extremamente ativo, sendo necessária uma pequena quantidade para o controle de insetos (apenas algumas gramas do inseticida por hectare) (GUNASEKARA et al., 2007; BHARDWAJ et al., 2012; WU et al., 2015). Este inseticida também é utilizado como alternativa em casos onde os insetos desenvolveram resistência a outros inseticidas como piretóides, organofosforados e carbamatos (BHARDWAJ et al., 2012; MANDAL; SINGH, 2013). Inseticidas que possuem o FIP como composto ativo em sua formulação são encontrados no mercado em diferentes marcas: Frontline[®], Termidor[®], Icon[®] e Top Spot[®].

A mineralização, conversão a dióxido de carbono e água, incompleta do FIP por oxidação, redução, fotólise e hidrólise, gera diferentes produtos de degradação, sendo os principais deles: fipronil sulfona, fipronil sulfeto, fipronil desulfenil e fipronil amida, respectivamente (Figura 2).

Figura 2 - Metabólitos primários obtidos por mineralização incompleta do FIP.



Fonte: BHARDWAJ et al., 2012; MANDAL; SINGH, 2013.

Nos últimos anos, os inseticidas do grupo fenil pirazol tem sido amplamente utilizados. O FIP tem sido aplicado para o controle de pragas na atividade agrícola, medicina veterinária e atividade doméstica (BHARDWAJ et al., 2012; KNAUS et al., 2014) sendo frequentemente encontrado em ambientes urbanos e agrícolas (Tabela 3).

Tabela 3 - Concentração de FIP e seus metabólitos em diferentes ambientes em vários países do mundo.

Contaminante	Concentração (ng L ⁻¹)	Ambiente	Referência
FIP	14,5 - 27,4	Riachos urbanos/ Califórnia	WESTON; CHEN; LYDY, 2015
FIP-sulfona	8,3 - 11,9	Riachos urbanos/ Califórnia	WESTON; CHEN; LYDY, 2015
FIP-desulfenil	4,8 - 7,1	Riachos urbanos/ Califórnia	WESTON; CHEN; LYDY, 2015
FIP-sulfeto	1,7 - 8,4	Riachos urbanos/ Califórnia	WESTON; CHEN; LYDY, 2015
FIP-sulfeto	2500,0	Riachos agrícola/ Luisiana	DEMCHECK; SKROBIALOWSKI, 2003
FIP-sulfona	11000,0	Riachos agrícola/ Luisiana	DEMCHECK; SKROBIALOWSKI, 2003
FIP	0,54 - 207,3	Riachos urbanos/ Saint Lucie County	WU et al., 2015
FIP-sulfona	0,46 - 57,75	Riachos urbanos/ Saint Lucie County	WU et al., 2015
FIP-sulfeto	0,40 - 26,92	Riachos urbanos/ Saint Lucie County	WU et al., 2015
FIP	3450	Riachos agrícola/ Sul do Brasil	DA SILVA et al., 2009
FIP	410	Riachos rural/ Vietnã	CHAU et al., 2015
FIP	11 - 280	Riachos urbanos/ Califórnia	ENSMINGER et al., 2013
FIP-sulfona	37 - 120	Riachos urbanos/ Califórnia	ENSMINGER et al., 2013

Fonte: Autor, 2017.

A Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011, do Ministério da Saúde estabelece que o plano de amostragem para avaliação dos níveis de pesticidas em água deve considerar a avaliação do seu uso na bacia hidrográfica do manancial de contribuição, bem como a sazonalidade das culturas.

Conforme apresentado na Tabela 3, o FIP é comumente detectado em diferentes ambientes aquáticos, como por exemplo em riachos urbanos (rios e lagos) em Saint Lucie County na Flórida, com concentrações que variam de 0,54 a 207,3 ng L⁻¹ (WU et al., 2015) e em águas superficiais urbana na Califórnia, com concentração de 11 a 280 ng L⁻¹ (ENSMINGER et al., 2013). Por outro lado, Wu e colaboradores (2015) encontraram os produtos de degradação FIP-sulfeto e FIP-sulfona em concentrações variando de 0,40 a 26,92 ng L⁻¹ e 0,46 a 57,75 ng L⁻¹ respectivamente, enquanto Ensminger e colaboradores (2013)

relataram valores entre 37 a 120 ng L⁻¹ para FIP-sulfona. O FIP e seus produtos de degradação também foi encontrado em riachos agrícolas no sul do Brasil, o FIP foi encontrado com concentrações máxima de 3,45 µg L⁻¹ (DA SILVA et al., 2009), enquanto que em Luisiana os produtos FIP-sulfeto e FIP-sulfona têm sido encontrados em concentrações de 2,5 e 11 µg L⁻¹, respectivamente (DEMCHECK; SKROBIALOWSKI, 2003).

No estudo de Wu e colaboradores (2015), também foi avaliada a ecotoxicidade para alguns organismos aquáticos, onde foi observado que FIP e seus PDs FIP-sulfona e FIP-sulfeto podem apresentar riscos significativos para os organismos aquáticos. Os PDs constituem uma preocupação por parte dos pesquisadores, uma vez que tais compostos podem ser mais ativos em mamíferos do que em insetos, quando comparados ao FIP (Tabela 4). Isso ocorre porque os produtos gerados a partir da degradação apresentam menor afinidade de ligação para complexos receptores de insetos, enquanto o FIP possui uma certa seletividade para esses organismos (GUNASEKARA et al., 2007; BHARDWAJ et al., 2012; RAMASUBRAMANIAN et al., 2014).

Tabela 4 - Toxicidade do FIP e de seus metabólitos para organismos aquáticos.

<i>Organismos aquáticos</i>	<i>Teste</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>			
		<i>FIP</i>	<i>FIP-desulfinil</i>	<i>FIP-sulfona</i>	<i>FIP-sulfeto</i>
Blue Gill (peixe)	96-h CL_{50}	n.d	20	25	n.d
Truta arco-íris	96-h CL_{50}	n.d	31	39	n.d
<i>Daphnia magna</i>	21-d CE_{50}	n.d	230	4,5	27
<i>Daphnia magna</i>	48-d CE_{50}	n.d	n.d.	29	100
Blue Gill (peixe)	96-h CL_{50}	83	n.d.	n.d.	n.d.
Truta arco-íris	96-h CL_{50}	250	n.d.	n.d.	n.d.
Lagostim	96-h CL_{50}	14,3	n.d.	n.d.	n.d.
Pulga d'água	10-d CL_{50}	16	n.d.	n.d.	n.d.
Crustáceo (<i>Hemimysis anomala</i>)	CE_{50}	0,14	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: não determinado.

CL_{50} : concentração letal – requerida para provocar morte de 50% da população testada em um determinado intervalo de tempo.

CE_{50} : concentração efetiva – necessária para que se atinja 50% da resposta biológica máxima. Quanto maior o CE_{50} , menor é a afinidade do composto pelo receptor.

Fonte: GUNASEKARA et al., 2007.

Na região sul do Brasil, um estudo de monitoramento sobre a ocorrência de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais provenientes de áreas da produção de arroz, mostrou que o FIP foi o pesticida detectado em maior número de amostras analisadas em sete regiões produtoras de arroz dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Neste mesmo estudo foi observado que independente da época analisada (antes do cultivo de arroz, durante o cultivo de arroz e após a drenagem das lavouras) e da região orizícola analisada, esse inseticida foi encontrado em todas as amostras analisadas, com concentrações médias e máximas que variaram respectivamente entre 0,026 e 0,737 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,058 e 3,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DA SILVA et al., 2009).

Recentemente um estudo feito para verificar a contaminação de diferentes fontes de água potável (águas superficiais, águas subterrâneas, águas de abastecimento público, águas superficiais quimicamente tratadas, água proveniente da chuva, e água industrializada-engarrafada), revelou a presença de agrotóxicos em quase todas as amostras. Entre as fontes de água estudadas, as águas superficiais apresentaram maior frequência de contaminação por pesticidas, sendo estes detectados em 98% das amostras analisadas. O FIP foi encontrado em

83% das amostras em concentrações máximas de $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$. O estudo também identificou a presença de FIP em águas subterrâneas, água proveniente da chuva e águas superficiais quimicamente tratadas em concentrações superiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, valor superior ao máximo estabelecido pela EU (CHAU et al., 2015).

A literatura também relata a ocorrência de inseticidas nas áreas urbanas provenientes das aplicações para controlar pragas indesejáveis, como formigas, cupins e aranhas. Um estudo recente feito no sul da Califórnia mostrou que, em 100% das amostras analisadas, o FIP e/ou seus metabólitos (FIP-sulfona, FIP-sulfeto, FIP-desulfinil) foram identificados na poeira presente na parte interna e externa de um conjunto de apartamentos, em concentrações entre 1069 e 6188 ng g^{-1} (RICHARDS et al., 2016). Consequentemente, as partículas de poeira urbana contaminada podem ser a principal fonte da contaminação de águas superficiais urbanas por pesticidas, uma vez que estes contaminantes podem ser arrastados através da chuva (RICHARDS et al., 2016).

Um estudo feito em seis grandes comunidades de Sacramento County e Orange County na Califórnia, analisou a ocorrência de FIP nas águas provenientes de escoamento coletadas nas comunidades durante 26 meses. Os níveis mais altos de FIP ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) ocorreram entre abril e outubro, havendo uma redução em sua concentração no período de outubro a março. Tal fato é justificado devido aos padrões de uso do inseticida nas diferentes estações, e ao efeito de escoamento promovido pela maior intensidade de chuva neste período (GAN et al., 2012). Os resultados deste estudo corroboram com as observações descritas por Richards e colaboradores (2016), onde destacam a drenagem residencial como a principal fonte de contaminação das águas superficiais urbanas por pesticidas.

A quantidade de trabalhos de monitoramento ambiental publicados nos últimos anos, retratam a crescente preocupação da contaminação de diferentes compartimentos aquáticos por FIP (DEMCHECK; SKROBIALOWSKI, 2003; GUNASEKARA et al., 2007; DA SILVA et al., 2009; BHARDWAJ et al., 2012; GAN et al., 2012; RAMASUBRAMANIAN et al., 2014; FENOLL et al., 2014; KNAUS et al., 2014; WESTON; CHEN; LYDY, 2015; CHAU et al., 2015; WU et al., 2015; RICHARDS et al., 2016). A presença desse inseticida constitui um problema para ecossistemas aquáticos, pois o FIP apresenta toxicidade elevada, sendo necessárias pequenas concentrações, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, para matar 50% da população de diversos organismos aquáticos em um determinado intervalo de tempo (CE_{50} e CL_{50}) (Tabela 4). Este composto também apresenta caráter bioacumulativo em alguns animais (GUNASEKARA et al., 2007; REYNAUD et al., 2012). Além disso, pode ser observado que

alguns PDs do FIP podem apresentar elevada toxicidade (Tabela 4), sendo importante avaliar tecnologias visando a completa mineralização deste composto-alvo, bem como seus metabólitos.

1.6. Métodos de tratamento de efluentes

Segundo a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

De maneira geral, os processos convencionais de tratamento apresentam escassa utilidade na remoção de diversos poluentes emergentes. Assim, estudos da literatura mostram cada vez mais a tendência da combinação de diferentes processos para o tratamento de águas e efluentes (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; CAVALCANTI et al., 2013; GASPARINI, 2011; SALAZAR; IZÁRIO FILHO, 2010). Em função deste fato, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de novas propostas de tratamento. Pesquisadores têm avaliado tecnologias para o tratamento de água e efluentes (VELO-GALA et al., 2014; MADSEN; SRAGAARD; MUFF, 2015; SHARMA et al., 2015; PERISIC et al., 2016), uma vez que sistemas mais eficientes, baratos e ecologicamente amigáveis são uma demanda real e urgente, visando promover o reuso de um dos recursos naturais mais importantes e indispensável para a existência da vida humana e animal, a água.

Atualmente existe uma variedade de métodos e processos para o tratamento de contaminantes em água, que podem ser divididos em: tratamentos biológicos, tratamentos físicos e químicos. A finalidade de tais processos é a remoção de todo e qualquer material que torne a água imprópria para consumo ou mesmo para retornar ao ambiente, seja ele físico, químico ou biológico (Tabela 5) (GÁLVEZ, 2001).

Tabela 5 - Métodos convencionais para o tratamento de água, utilizando processos Físicos, Químicos e Biológicos.

<i>Processos Físicos</i>	<i>Processos Químicos</i>	<i>Processos Biológicos</i>
Adsorção com carvão ativado	Catálise	Digestão anaeróbica
Destilação	Tratamento com Cloro	Tratamento enzimático
Evaporação	Hidrólise	Lodos ativos
Filtração	Eletrólise	Filtros de percolação
Floculação	Oxidação / Redução	Lagoas aeradas
Troca iônica	Fotólise	Lagoas de estabilização
Osmose reversa	Precipitação	
Sedimentação	Ozonólise	

Fonte: GÁLVEZ, 2001.

Os processos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes são: adsorção em carvão ativado, incineração e o tratamento biológico. Entretanto, eles podem apresentar alguns inconvenientes.

A adsorção em carvão é um processo físico amplamente utilizado na remoção de contaminantes orgânicos da água por proporcionar bons resultados no que se refere à retirada do contaminante da fase aquosa. Estudos avaliando a remoção de vários pesticidas por carvão ativo mostram que em média 75% dos contaminantes foram adsorvidos no material, sendo removidos do meio aquoso. Entretanto, por se tratar de uma técnica não destrutiva, a qual apenas transfere o problema da fase aquosa para o adsorvente sólido, é necessário um tratamento posterior, como a incineração, para a degradação do(s) contaminante(s) (ORMAD et al., 2008; NINKOVIC; PETROVIC; LAUSEVIC, 2010; MICHAEL et al., 2013).

A incineração apresenta desvantagens como o alto custo, devido à alta quantidade de energia, além da possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta para compostos organoclorados (HU et al., 2016). O tratamento biológico apesar de ser um processo de baixo custo, apresenta inconvenientes como: elevado tempo de reação, demanda por grandes áreas, além da possibilidade de existirem substâncias tóxicas e não passíveis à biodegradação pelos microorganismos, persistindo e se acumulando no ambiente, inviabilizando a aplicação deste processo para determinados tipos de efluentes (XU et al., 2016).

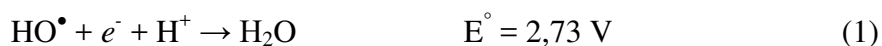
Como descrito acima, os sistemas convencionais muitas vezes não são eficientes para a degradação de uma série de compostos orgânicos tóxicos e persistentes. A preocupação em

relação à preservação dos sistemas aquáticos e os riscos de contaminação de águas de abastecimento público têm estimulado estudos visando o desenvolvimento de processos eficientes de degradação (MELO et al., 2009).

Neste contexto, os processos de oxidação avançada (POA) têm sido investigados devido ao seu alto desempenho no tratamento de resíduos tóxicos e recalcitrantes. Sua boa eficiência na degradação desses compostos é a principal característica que tornam os POA tecnologias cada vez mais eficientes para o tratamento destes tipos de efluentes. Esses processos podem ser aplicados como uma etapa alternativa ou complementar aos processos convencionais comumente utilizados (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; OLLER; MALATO; SANCHEZ-PEREZ, 2011; KLAMERTH et al., 2013; DUTTA et al., 2015; ZHOU et al., 2016).

1.7. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA são baseados na geração de espécies altamente oxidantes, os radicais hidroxila (HO^\bullet) (Eq. 1), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total mineralização da matéria orgânica presente em águas, ar ou solo. Alguns exemplos de compostos eficientemente degradados são: hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, haletos, fenóis, éteres, cetonas dentre muitos outros (SHAH et al., 2013; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; ZHANG et al., 2015; CHENG et al., 2016; LELARIO et al., 2016).



O alto potencial de redução dos radicais hidroxila ($E^\circ = 2,73 \text{ V}$), o torna o segundo oxidante mais forte, menor apenas que o flúor, que é o elemento do topo da série eletroquímica (Tabela 6) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR 2014). O caráter fortemente oxidante do radical hidroxila associado a não seletividade, possibilita reações com várias classes de compostos orgânicos com constantes cinéticas de reação na ordem de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Tabela 6 - Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (HO•)	2,73
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical hidroperoxila (H ₂ O•)	1,70
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,26
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: WARDMAN, 1989; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014.

O radical hidroxila pode ser gerado de várias formas (Tabela 7), pela combinação de irradiação (UV ou luz visível), com compostos oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio) e catalisadores como semicondutores ou íons metálicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR 2014; BOKARE; CHOI, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; RIBEIRO et al., 2015; FERNANDEZ-CASTRO et al., 2015; MARCELINO et al., 2015).

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 7), e os radicais hidroxilas podem ser gerados na presença ou ausência de irradiação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Tabela 7 - Sistemas homogêneos e heterogêneos nos POA.

	SISTEMAS HOMOGÊNEOS	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
SEM IRRADIAÇÃO	Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) O_3/OH^- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Eletro-Fenton Eletroquímico
COM IRRADIAÇÃO	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ O_3/UV Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Eletroquímico Fotocatálise heterogênea (TiO_2/UV) ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)

FONTE: NOGUEIRA; JARDIM, 1998.

As reações que necessitam de radiação para gerar o radical hidroxila (Tabela 7), tornam o processo mais oneroso devido ao consumo de energia pelas lâmpadas. Neste contexto, os processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton ganham cada vez mais destaque, uma vez que os gastos com energia podem ser reduzidos pelo uso de radiação eletromagnética solar como fonte de irradiação (comprimento de onda acima de 300 nm) (BAUER et al., 1999; MALATO et al., 2002a,b).

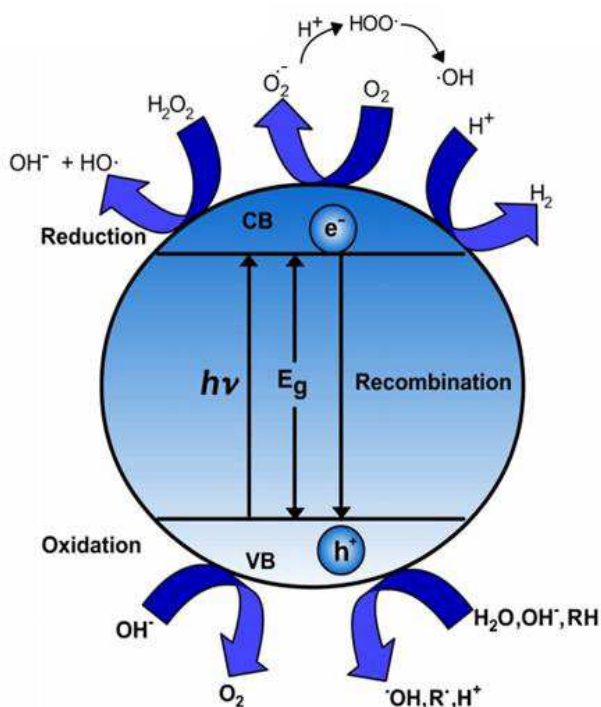
1.7.1. Fotocatálise heterogênea

Dentre as maneiras de gerar o radical responsável pelas reações de fotodegradação, está o uso de semicondutores fotoativados, processo conhecido como fotocatalise heterogênea (LIN et al., 2009; MACHADO et al., 2012; MAMANE et al., 2014; UMAR et al., 2014), o qual tem despertado interesse de pesquisadores de várias regiões do mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

A fotocatalise heterogênea é viabilizada pela iluminação de uma suspensão contendo um semicondutor normalmente o TiO_2 (catalisador), com energia luminosa superior à energia de *band gap* (E_g), que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência (BV) (menor energia) para a banda de condução (BC) (maior energia). A excitação do semicondutor com energia do fóton igual ou maior do que a sua E_g leva à formação de pares elétron-buraco (Figura 3), também chamados na literatura de elétron-

lacuna (HERRMANN, 2010; MACHADO, et al., 2012; IBHADON; FITZPATRICK, 2013 LIU, et al., 2014).

Figura 3 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor durante a fotocatalise heterogênea.



Fonte: MACHADO, et al., 2012.

Os portadores de carga excitados (elétrons e buracos) são radicais altamente reativos que podem migrar para a superfície do fotocatalisador, se recombinar para produzir energia térmica ou participar de reações redox com H_2O , OH^- e O_2 adsorvidos na superfície do fotocatalisador induzindo a geração de radicais oxidantes (Figura 3) (MICHAEL et al., 2010; PELAEZ et al., 2012). Os radicais HO^\bullet responsáveis pela degradação fotocatalítica podem oxidar o contaminante orgânico até a completa mineralização devido à sua baixa seletividade (JANITABAR-DARZI, 2014; YASMINA et al., 2014).

A seguir, são apresentadas as principais reações envolvidas no processo de formação dos radicais responsáveis pela degradação fotocatalítica utilizando o TiO_2 como catalisador (FUJISHIMA et al., 2008; KUMAR; DEVI, 2011; XIONG et al., 2011; MACHADO et al., 2012; PELAEZ et al., 2012; MAIA et al., 2014).

Fotoativação da partícula de semicondutor



Reação entre o buraco e a água adsorvida



Reação entre o buraco e os grupos OH^- na superfície do TiO_2



Formação do íon radical superóxido

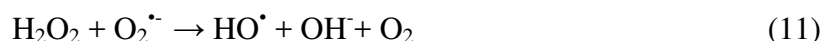


Adicionalmente o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador pode aprisionar o elétron da banda de condução reduzindo na forma de íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) (Figura 3), minimizando a recombinação do par elétron-buraco. Esse radical é bastante ativo, podendo gerar novas formas radicalares como a formação e decomposição de peróxido de hidrogênio, conforme apresentado nas equações 6 a 9 (LEONG et al., 2014).

Formação de peróxido de hidrogênio



Geração de radicais de radicais hidroxila pela clivagem do H_2O_2 (Eq. 10 e 11):



A degradação dos compostos orgânicos pode ocorrer simultaneamente pelas cargas fotogeradas na superfície do catalisador ou pelos radicais HO^\bullet , gerados a partir das reações redox com H_2O , OH^- e O_2 adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Assim, quando a recombinação de cargas for evitada, a fotocatalise pode seguir mecanismos diretos ou indiretos. No mecanismo direto, a degradação ocorre quando o buraco fotogerado reage

diretamente com o contaminante orgânico (Eq. 2). Já no mecanismo indireto, a degradação ocorre pelo HO^\bullet formado na superfície do catalisador (Equações 3 a 11) (FUJISHIMA et al., 2008; MICHAEL et al., 2010; KUMAR; DEVI, 2011; XIONG et al., 2011; MACHADO et al., 2012; PELAEZ et al., 2012).

Em uma reação fotocatalítica ocorre uma integração entre os dois mecanismos (direto e indireto), onde o mecanismo indireto prevalece sobre o direto devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Assim, a presença de oxigênio e água no meio reacional é de suma importância para o desenvolvimento do processo fotocatalítico, visto que a degradação ocorre em maior extensão pela ação dos radicais HO^\bullet gerados a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (PELAEZ et al., 2012; MALATO et al., 2016).

Atualmente há um grande número de semicondutores que podem ser utilizados na degradação de poluentes via fotocatalise heterogênea, tais como TiO_2 , ZnO , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{20}\text{Ti}_{20}$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , BiTiO_3 , SrTiO_3 , ZnWO_4 , CuS / ZnS , WO_3 , Ag_2CO_3 , ZnS (ZHANG et al., 2014; REY et al., 2015; XIE et al., 2015). No entanto, o TiO_2 é o semicondutor mais amplamente empregado, principalmente por ser atóxico, apresentar baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH e, elevada resistência a fotocorrosão (DI PAOLA et al., 2012; NAKATA; FUJISHIMA, 2012; MAIA et al., 2014; MALATO et al., 2016).

A eficiência do processo de fotocatalise heterogênea pode ser influenciada por vários parâmetros operacionais: pH, concentração do catalisador, natureza do contaminante orgânico, tipo da fonte de radiação utilizada (solar ou artificial), presença e concentração de oxidantes auxiliares (O_3 e H_2O_2) e, presença de ânions na matriz (MOZIA; MORAWSKI, 2013; ZHONG; HAGHIGHAT; LEE, 2013).

O pH é um importante parâmetro operacional nas reações fotocatalíticas que ocorrem na superfície das partículas do catalisador, pois afeta a carga das partículas do fotocatalisador, o tamanho dos agregados, a hidrofobicidade, o modo de adsorção e quantidade de HO^\bullet produzido (CARP, HUISMAN, RELLER, 2004; CHONG et al., 2010; FRONTISTIS et al., 2012).

O Ponto de Carga Zero (Point Charge Zero - PCZ) é o fator que determina a carga elétrica de uma superfície sólida em solução aquosa. O PCZ representa o pH em que a superfície encontra-se neutra. Valores de pH inferiores ao PCZ fazem com que a superfície apresente carga positiva e, valores superiores, carga negativa (MORUZZI et al., 2014).

Quando o pH do meio reacional for igual ao pH_{pcz} do fotocatalisador, a carga superficial neutra das partículas é incapaz de produzir a rejeição interativa para a separação sólido-líquido, induzindo-se à agregação do fotocatalisador e levando a posterior sedimentação (CHONG et al., 2010; MALATO et al., 2009). O ajuste do pH ao valor do pH_{pcz} pode ser uma vantagem para separar o fotocatalisador da água (por sedimentação e/ou filtração) (BUTH, 2009; CHONG et al., 2010).

A concentração do catalisador é outro importante parâmetro a ser avaliado, pois influencia diretamente no processo fotocatalítico. O aumento da concentração do catalisador proporciona maior área superficial disponível para a adsorção e consequentemente maior número de sítios oxidativos disponíveis para a degradação do poluente (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHOINA et al., 2013). No entanto, há uma concentração limite para o catalisador, uma vez que em excesso aumenta a turbidez e consequentemente causa um efeito inibidor na penetração de luz e quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos, reduzindo a eficiência de degradação dos poluentes (STRINI et al., 2013; SUAVE, 2013).

Portanto, antes de qualquer aplicação fotocatalítica, a concentração do catalisador deve ser avaliada de forma a encontrar a condição ideal, a fim de evitar o excesso do fotocatalisador e garantir a máxima absorção de luz (HERRMANN, 2010; SUAVE, 2013). A concentração ideal depende da geometria e das condições de trabalho do fotorreator (MALATO et al., 2009).

A concentração e persistência do contaminante orgânico também afeta diretamente no tempo necessário para degradá-lo. Altas concentrações ou compostos altamente persistente demandam maiores tempo de tratamento (PAPAMIJA; SARRIA, 2010; MACHADO, 2012). Assim o tempo de tratamento é um parâmetro que deve ser avaliado para cada tipo e concentração inicial de contaminante.

Sabendo-se que na superfície do fotocatalisador ocorrem as principais etapas do processo fotocatalítico, com o aumento da concentração do contaminante pode haver um decréscimo na taxa de reação, em função da intensidade de luz e o tempo de irradiação serem constantes. Assim, os radicais HO^\bullet formados são constantes e o número relativo de radicais HO^\bullet que atacam os contaminantes orgânicos decai levando a uma diminuição na eficiência da fotodegradação (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; HSU; LEE, LIN, 2011; CHOINA et al., 2013).

No entanto, concentrações muito baixas de contaminante elevam a taxa de degradação de forma linear até o nível de saturação da concentração do poluente. Além disso, produtos gerados durante a fotodegradação podem também afetar a taxa de degradação dos

compostos de origem, em função da maior concentração de intermediários adsorvidos que elevaria o tempo de irradiação necessário para a completa mineralização do contaminante gerado em função da competição direta com os radicais HO^\bullet que não são seletivos (CHOINA et al., 2013; CHONG et al., 2010).

A combinação do processo fotocatalítico com agentes oxidantes pode ser utilizada como uma estratégia para melhorar a eficiência de degradação. Estas espécies atuam com aceptores de elétrons à reação, podendo levar a diferentes efeitos: (i) aumentar o número de elétrons capturados, evitando a recombinação dos pares e^-/h^+ ; (ii) gerar mais radicais HO^\bullet e outras espécies oxidantes; (iii) aumentar a velocidade de oxidação de compostos intermediários; (iv) evitar problemas causados por uma baixa concentração de O_2 (MALATO et al., 2009).

Os agentes oxidantes comumente utilizados em fotocatalise heterogênea são: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), bromato (BrO_3^-), clorato (ClO_3^-) e periodato (IO_4^-). Dentre eles, o H_2O_2 é o mais utilizado em razão da sua versatilidade e baixo custo, podendo se decompor em H_2O e O_2 sem deixar poluição secundária no ambiente (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; MALATO et al., 2009).

Alguns íons inorgânicos tais como: carbonato, bicarbonato, fosfato, sulfato e cloreto, quando presentes na matriz, podem reduzir a velocidade e eficiência de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radicais hidroxila, adsorvem sobre o fotocatalisador ou absorvem luz UV. Tais ânions atuam de forma a retardar as velocidades de oxidação de compostos orgânicos, assim, a ação competitiva desses ânions é descrita como a principal interferência nos processos oxidativos, em que há produção de radicais HO^\bullet (GOGATE; PANDIT, 2004).

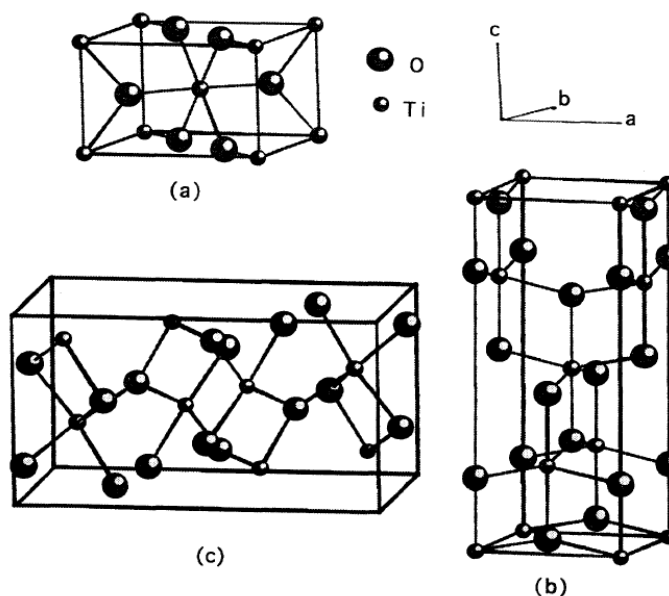
1.8. Dióxido de titânio (TiO_2)

Entre os vários semicondutores conhecidos, o TiO_2 é amplamente utilizado para diversos fins, pois trata-se de um material muito versátil. Além de atuar como catalisador em processos fotocatalíticos com elevado potencial para degradação de vários compostos orgânicos (PELAEZ et al., 2012; NAKATA; FUJISHIMA, 2012; AJMAL et al., 2014; MAIA et al., 2014), também possui outras interessantes aplicações, como conversor de energia em células solares, agente bactericida, uso em produtos cosméticos, aditivo de tintas e

revestimentos e, mais recentemente na produção de hidrogênio (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; PELAEZ et al., 2012).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três fases cristalinas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica) (Figura 4).

Figura 4 - Estruturas polimorfas do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase, (c) broquita.



FONTE: SHANG-DI; CHING, 1995.

As fases cristalinas são diferenciadas pela disposição dos átomos na célula unitária, o que faz com que a quantidade de energia necessária para promover o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) seja diferente em cada uma das fases: anatase 3,2 eV ou 385 nm; rutilo 3,0 eV ou 410 nm e broquita 2,96 eV ou 418 nm (FELTRIN, et al., 2013; GUPTA et al., 2011).

A energia mínima necessária para a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução (E_{bg}) é característica de cada semiconductor e está associada ao fornecimento de radiação através da equação de Planck (Eq. 12), onde o comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado (FELTRIN, et al., 2013; GUPTA et al., 2011).

$$\gamma = \frac{h.c}{E_{bg}} \quad (12)$$

λ : comprimento de onda (nm)

h : Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15}$ (eV.s)

c : Velocidade da luz = $2,998 \times 10^8$ (m s⁻¹)

E_{bg} : energia de ativação do semiconductor (eV)

Para os processos fotocatalíticos, um dos fatores considerados mais importantes é o valor do *band gap*, mas não o único, sendo necessário também avaliar a área superficial, a densidade de sítios ativos de adsorção e a mobilidade dos elétrons. Considerando as fases anatase e rutilo, e, somente os valores de energia para ativar o *band gap*, seria possível concluir que a fase rutilo apresenta melhor fotoatividade, por apresentar um menor valor de *band gap* (3,0 eV – 410 nm) quando comparado a anatase (3,2 eV – 385 nm) (FELTRIN et al., 2013).

No entanto, dentre as fases cristalinas, a anatase é considerada a mais eficiente e fotoativa, por apresentar baixa capacidade de recombinação do par elétron-buraco (e-/h+), maior mobilidade de elétrons, área superficial elevada, alta densidade ativa de sítios de adsorção, além de apresentar complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação, o que promove a melhor separação de cargas, inibindo a recombinação (LIU et al., 2010; EL SALIBY et al., 2011; FELTRIN et al., 2013).

O rutilo apresenta uma baixa capacidade de adsorção de O₂ o que é apontado como um dos fatores para a sua baixa fotoatividade em comparação à anatase (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; HANAOR; SORRELL, 2011; FELTRIN et al., 2013). Apesar de um *band gap* mais favorável para os processos fotocatalíticos, a fase rutilo possui alta taxa de recombinação das cargas, o que leva a uma redução da eficiência catalítica dessa fase cristalina (LI et al., 2007; FELTRIN et al., 2013).

O polimorfo broquita é o menos fotocataliticamente ativado, e o menos estudado dentre os três devido à dificuldade de sintetizar a broquita pura, ou seja, isolada das fases anatase e/ou rutilo. No entanto, nos últimos anos, vários métodos de preparação de broquita pura estão sendo desenvolvidos, demonstrando crescente interesse para este polimorfo (OSEI et al., 2014; ZOU et al., 2014; KAPLAN; ERJAVEC; PINTAR, 2015; LOPEZ-MUNOZ; REVILLA; ALCALDE, 2015).

Portanto, uma estratégia utilizada por pesquisadores para obter uma melhor atividade fotocatalítica é a mistura entre as fases anatase e rutilo na proporção de 75% de anatase e 25%

de rutilo (TiO_2 -P25). A maior eficiência já é comprovada por estudos envolvendo o TiO_2 -P25, o qual é considerado um semicondutor padrão nos processos de fotodegradação, por possuir uma mistura entre as fases considerada ideal para processos fotocatalíticos. Foram elaboradas diversas hipóteses para explicar o aumento da atividade fotocatalítica desse catalisador. A melhora na fotoatividade, proposta na década de 1990 é fundamentada na transferência de elétrons da fase anatase para a fase rutilo. Isso ocorre depois que há absorção de luz e promoção do elétron na anatase, levando a estabilização do par elétron-buraco, evitando a recombinação, o que conseqüentemente aumenta a resposta fotocatalítica pela presença da mistura de fases anatase/rutilo (PARASSULO, 2013).

1.9. Fonte de luz e o uso da radiação solar na fotocatalise

As radiações ultravioletas (UV) foram descobertas em 1801 pelo físico alemão John Wilhelm Ritter. O Sol é a mais poderosa fonte natural de produção de raios UV e, até alguns séculos atrás, era a única fonte de exposição humana a este tipo de radiação. Somente em 1901, o norte americano Peter Hewit as produziu artificialmente (CHEN et al., 2003).

O espectro eletromagnético do ultravioleta pode ser subdividido de várias maneiras conforme apresentado na Tabela 8. A norma ISO de determinação da irradiação solar (ISO-DIS-21348) descreve as seguintes classes:

Tabela 8 - Classe da radiação UV segundo a norma ISO 21348.

Nome	Abreviação	Comprimento de onda (nm)	Energia do fóton (eV)
Ultravioleta A, onda longa ou luz negra	UVA	400 - 315	3,10 - 3,94
Próximo	NUV	400 - 300	3,10 - 4,13
Ultravioleta B ou onda média	UVB	315 - 280	3,94 - 4,43
Médio	MUV	300 - 200	4,13 - 6,20
Ultravioleta C, onda curta ou germicida	UVC	280 - 100	4,43 - 12,4

Fonte: ISO 21348, 2016

Os efeitos fotoquímicos de fontes de radiação com diferentes intervalos de comprimento de onda de emissão causam uma consequência profunda na velocidade de

reação fotocatalítica (CHONG et al., 2010). A radiação UVA fornece fótons de luz suficientes para ativação do TiO_2 (GOGATE; PANDIT, 2004; CHONG et al., 2010).

As fontes de radiação podem ser do tipo natural ou artificial. As fontes artificiais podem ser de baixa, média e alta pressão, sendo as mais comumente utilizadas as lâmpadas de vapor de mercúrio, de arco de Xe de Hg-Xe e de luz negra. O tipo de lâmpada a ser escolhida leva em consideração, a economia, sua disponibilidade em ser adquirida e sua configuração que pode ser de forma axial ou no centro do reator de forma vertical (GOGATE; PANDIT, 2004; CHONG et al., 2010; MACHADO et al., 2012).

Já as fontes de radiação naturais são provenientes da energia solar, sendo ecologicamente viável por ser uma fonte inesgotável de energia e por contribuir com a redução dos custos operacionais (MACHADO et al., 2012).

Apesar da radiação UV incidente na Biosfera terrestre corresponder a somente 5%, a luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação na fotocatalise heterogênea, pois o fluxo de radiação UV na faixa de 300 - 400 nm que atinge a superfície da Terra é de $20\text{-}30 \text{ W m}^{-2}$, sendo produzido $0,2\text{-}0,3 \text{ mol de fótons m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (GOLICH; DILLERT; BAHNEMANN, 1997; KUMAR; DEVI, 2011).

Assim, a radiação UVA pode ser utilizada para viabilizar a fotocatalise heterogênea, uma vez que apresenta comprimento de onda inferior ao necessário para ativar o catalisador (aproximadamente 385 nm para o TiO_2) (Tabela 8).

A utilização de luz solar como fonte de radiação UV para uso em sistemas reacionais é benéfico do ponto de vista ecológico e apropriado do ponto de vista econômico. Muitos estudos de degradação fotocatalítica de compostos poluentes por exposição à radiação solar tem sido publicados na literatura por vários grupos de pesquisadores (GIMENO et al., 2016; CARBAJO et al., 2016; MALATO et al., 2016).

1.10. Métodos quimiométricos

A quimiometria é definida pela IUPAC como: “A ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do mesmo através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos”. Estes métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, planejamento, calibração multivariada, análise exploratória, processamento de sinais, imagens, dentre outras aplicações (GUEDES et al., 2013).

Normalmente em uma otimização univariada são feitos procedimentos que avaliam o efeito de uma variável isoladamente, o que, impede avaliar a(s) interação(ões) entre as variáveis do processo, necessitando de uma quantidade muito grande de experimentos para chegar a uma condição ótima (VANINI et al., 2015). Os métodos quimiométricos tem por objetivo otimizar as condições experimentais permitindo verificar as interações existentes entre as variáveis utilizadas no processo, possibilitando chegar a condição ótima com um número reduzido de experimentos.

Com o avanço dos POA, a otimização multivariada se torna uma importante ferramenta, visto que é possível otimizar as condições operacionais ideais com menor quantidade de experimentos. É neste contexto que os métodos quimiométricos ganham cada vez mais inserção na aplicação dos POA, pois permitem avaliar simultaneamente as interações (efeitos sinérgicos ou antagônicos) entre as variáveis, bem como determinar as melhores condições que proporcionam a máxima eficiência de degradação do composto-alvo (TORRADES; SAIZ; GARCIA-HORTAL, 2011; TORRADES; GARCIA-MONTANO, 2014; COLOMBO et al., 2016).

Em um experimento, diversas variáveis podem influenciar no resultado final. Por isso, para obter uma condição ótima, é necessário determinar quais variáveis tem efeito significativo e, como elas influenciam na resposta de interesse. Isto pode ser obtido através de planejamentos fatoriais – PF (SAFAEI et al., 2010; IZADYAR; FATEMI; MOUSAVAND, 2013). O PF permite variar de uma só vez, os níveis de todas as variáveis, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a serem analisados (PEIXOTO et al., 2008).

Em um PF são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos da interação entre elas na resposta ou respostas. Um número k de variáveis avaliadas em dois níveis resulta em 2^k experimentos (VIRKUTYTE; JEGATHEESAN; VARMA, 2012).

Para os níveis das variáveis avaliadas, são atribuídos códigos (-1) e (+1), normalmente (-1) é atribuído para um valor baixo e (+1) para um valor alto da variável. No caso de variáveis qualitativas (por exemplo, tipo de catalisador, tipo de ácido, presença ou ausência de agitação, aeração, etc) em que não existem valores altos ou baixos, fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis com os códigos (-1) e (+1) (ISMAIL et al., 2008; KO et al., 2010).

Quando o número k de variáveis é maior que 4, a utilização dos planejamentos fatoriais completos apresentam inconvenientes, como por exemplo, o grande número de

ensaios que devem ser feitos, uma vez que o número de experimentos aumentam a cada nova variável adicionada ao estudo. Desta forma, para $k > 4$ variáveis, é preferível realizar os planejamentos fatoriais fracionados (PFF), já que é possível obter informações dos efeitos mais importantes com um número menor de experimentos, e assim retirar as informações uteis que um fatorial completo apresentaria. No PFF, o número de experimentos passa a ser 2^{k-b} , em que k é o número de variáveis, e b o tamanho da fração (SAFAEI et al., 2010; XU; YOU, 2012; IZADYAR et al., 2013; FONTANA; RAPALLO; ROGANTIN, 2014).

Como mencionado anteriormente, a utilização de PF em um problema, fornece as variáveis que influenciam significativamente na resposta de interesse, bem como a interação entre elas, possibilitando verificar a direção em que se encontraria uma condição ótima. Para encontrar os valores ótimos de cada variável que proporcionam o melhor resultado, é necessário efetuar uma metodologia de análise de superfície de resposta, ou deslocar o fatorial, selecionando as variáveis significativas e, assim otimizando o experimento (IZADYAR et al., 2013; VANINI et al., 2015).

A metodologia da superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização (IZADYAR et al., 2013).

Dentre as classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos, destaca-se o planejamento composto central (PCC). Na sua construção é necessário novamente definir o número de variáveis a serem estudadas (k) e a partir disto o número de experimentos a ser realizado é dado por $N = 2^k + 2K + C$. No caso, $2K$ é o número de experimentos nos pontos axiais e C o número de replicatas no ponto central, os quais são adicionados no planejamento para obtenção da estimativa dos erros e verificação de ajuste do modelo (LIN et al., 2009; KO et al., 2010; VANINI et al., 2015).

No PCC, o número total de experimentos consiste em avaliar todos os pontos fatoriais, axiais e ponto central (DE BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003; VANINI et al., 2015):

1. Uma parte chamada de fatorial, contendo um total de $n_{\text{fat}} = 2^k$ pontos de coordenadas, com todas as combinações possíveis dos valores codificados entre $(+1)$, e (-1) .
2. Uma parte axial formada por $n_{\text{ax}} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$);
3. Replicatas de $n_{\text{centr}} = C$ ensaios realizados no ponto central; normalmente codificado como (0) . Este ponto normalmente é realizado em quintuplicata para se obter o

desvio experimental, além do que a inclusão do ponto central (0) permitir avaliar o modelo em duas dimensões, facilitando a identificação do ponto de máximo em uma superfície de resposta.

Para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, os ensaios são feitos de forma aleatória e em replicatas, evitando que fatores indesejáveis contaminem os efeitos a serem analisados.

Ultimamente, o PCC juntamente com outras ferramentas estatísticas como PF, PFF dentre outras, vem sendo amplamente utilizados em vários ramos da química (VIRKUTYTE; JEGATHEESAN; VARMA, 2012; FONTANA; RAPALLO; ROGANTIN, 2014; TORRADES; GARCIA-MONTANO, 2014; VANINI et al., 2015; COLOMBO et al., 2016).

Diversos estudos foram publicados utilizando métodos quimiométricos para avaliar as variáveis que influenciam nos tratamentos convencionais e avançados. Colombo e colaboradores (2016) utilizaram o PFF para analisar a influência da concentração e modo de adição de peróxido de hidrogênio, concentração e tipo de catalisador, pH, tempo de reação, e a presença ou ausência de luz na degradação do ácido mefenâmico por meio dos processos H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton.

Torrades e Garcia-Montano (2014) empregaram o PCC para avaliar as variáveis: temperatura, concentração de $Fe(II)$ e H_2O_2 , a fim de otimizar os parâmetros que proporcionam melhores resultados para o tratamento de um efluente real proveniente da indústria textil, utilizando os processos Fenton e foto-Fenton.

Rehman e colaboradores (2013) utilizaram a quimiometria para otimizar a degradação de quatorze compostos farmacêuticos por diferentes POAs (O_3 , O_3/TiO_2 , UV, O_3/UV , UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 e $O_3/UV/TiO_2$).

Trovó e colaboradores (2012) e (2013) utilizaram métodos quimiométricos para a otimização dos reagentes de Fenton (concentração de Fe^{2+} e H_2O_2), que proporcionam a maior mineralização do estimulante cafeína e do herbicida paraquat pelo processo foto-Fenton.

Platikanov e colaboradores (2014) utilizaram Análise de Componentes Principais (PCA) e Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para explorar, analisar e modelar a relação entre diferentes parâmetros físico-químicos e análises espectrofotométricas para o tratamento de águas residuais em estações de tratamento de águas residuais (ETAR). Neste trabalho o uso de ferramentas quimiométricas possibilitou investigar as variações em ciclos de tempo (diários, mensais e anuais) nos parâmetros de qualidade de água na ETAR.

Vale ressaltar que não apenas em química analítica, mas em outras áreas da química, o número de trabalhos publicados envolvendo quimiometria aumentou consideravelmente nos

últimos anos, que mostra a viabilidade de modelos matemáticos para otimização das condições experimentais.

1.11. Degradação de FIP por POA

O FIP é um pesticida amplamente utilizado na agricultura, e sua elevada toxicidade e persistência em condições ambientais, têm despertado o interesse de pesquisadores. Atualmente são encontrados na literatura estudos avaliando POA como alternativa de tratamento de água contendo FIP, seja em sistema homogêneo utilizando foto-Fenton (COSTA FILHO et al., 2016) ou heterogêneo utilizando fotocatalise heterogênea (FENOLL et al., 2014; HIDAKA et al., 2014; HIDAKA et al., 2015).

Costa Filho e colaboradores (2016) avaliaram o tratamento de efluente da produção de FIP pelo acoplamento dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton. Os processos de coagulação-floculação-decantação foram aplicados com a finalidade de remover os sólidos em suspensão (SS) e o processo foto-Fenton para degradação da matéria orgânica remanescente e redução da toxicidade. Os melhores resultados foram obtidos utilizando 160 mg L^{-1} de FeCl_3 como agente coagulante para o processo físico-químico; 60 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 6732 mg L^{-1} de H_2O_2 para o processo foto-Fenton. Sob tais condições experimentais, no tratamento físico-químico houve redução na concentração de SS de 7000 para 590 mg L^{-1} , enquanto o processo foto-Fenton promoveu a mineralização de 57% da matéria orgânica remanescente, além da redução da toxicidade aguda monitorada para *Artemia salina* de 100 para 13% após 60 min de tratamento.

Fenoll e colaboradores (2014) compararam a eficiência de dois diferentes catalisadores (ZnO e TiO_2) durante a degradação de FIP sob irradiação solar e artificial por fotocatalise heterogênea. Os melhores resultados obtidos foram utilizando 53 mg L^{-1} de TiO_2 e 200 mg L^{-1} de ZnO , e irradiação artificial com duas lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, 8 W com intensidade de aproximadamente $8,5 \text{ mW cm}^{-2}$ em 366 nm. Sob tais condições experimentais, houve degradação de 97% e 81% da concentração de FIP inicial ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após 10 min de tratamento, utilizando ZnO e TiO_2 , respectivamente. No entanto, os autores não obtiveram a mesma eficiência na decomposição fotocatalítica de FIP quando utilizaram luz solar como fonte de irradiação, ocorrendo degradação de 29% e 28% de FIP após 60 min de tratamento utilizando respectivamente ZnO e TiO_2 .

É importante destacar que embora hajam alguns trabalhos publicados na literatura envolvendo os POA para a degradação de FIP, seja utilizando fotocatalise heterogênea

(FENOLL et al., 2014; HIDAKA et al., 2014; HIDAKA et al., 2015) ou processos foto-Fenton (COSTA FILHO et al., 2016), a avaliação dos parâmetros operacionais foi feita de forma univariada, ou seja, um parâmetro foi mantido constante enquanto o outro foi variado.

Contudo, pouco é conhecido sobre a degradação do FIP em água por POA, principalmente com relação ao processo de fotocatalise heterogênea, fazendo uso de energia solar como fonte de irradiação (MALATO et al., 2002a,b; FENOLL et al., 2014). Neste contexto, é de extrema importância um estudo aplicando a fotocatalise heterogênea e métodos quimiométricos para avaliar as interações (efeitos sinérgicos ou antagônicos) entre as diferentes variáveis, possibilitando otimizar o processo de fotodegradação, já que até o momento nenhum trabalho foi publicado para este contaminante, dando este enfoque. Além disso, há necessidade de estudos avaliando a evolução da toxicidade da solução antes e durante a aplicação do processo. Também é importante identificar os PDs gerados, uma vez a literatura mostra que alguns metabolitos do FIP também são tóxicos para diversos organismos aquáticos (GUNASEKARA et al., 2007).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a degradação do inseticida fipronil por fotocatalise heterogênea empregando métodos quimiométricos para otimização multivariada dos parâmetros operacionais (pH; concentração de TiO_2 e tempo de tratamento).

2.2. Específicos

1. Comparar a eficiência de degradação de FIP sob condição otimizada utilizando radiação artificial e solar;
2. Avaliar a evolução da toxicidade aguda de FIP e de seus produtos de degradação para a bactéria *Vibrio fischeri* durante a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea em condição otimizada, sob radiação artificial e solar;
3. Identificar os principais produtos de degradação formados durante a degradação de FIP utilizando fotocatalise heterogênea sob radiação solar e artificial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

- Fipronil – Sinochem Singbo (95,7%);
- Dióxido de titânio - TiO_2 -P25 (Degussa/Evonick);
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – 30 % (m/m) (Vetec);
- Oxalato de titânio (Sigma-Aldrich) – preparo de solução estoque 50 g L^{-1} ;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Synth) 1 mol L^{-1} – preparo de solução estoque 1/17 (v/v) ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$);
- Ácido clorídrico (HCl) (Panreac) - preparo de solução estoque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) – preparo de solução estoque 1 mol L^{-1} ;
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3) (Synth) – preparo de solução estoque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- Metanol (HPLC-UV) (Vetec);
- Bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada BIOLUX® Lyo-5;
- Tampão de reativação para bactéria adquirido juntamente com o kit para realização dos ensaios de toxicidade;
- Cloreto de sódio – NaCl (Isofar);

3.2. Equipamentos

- Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa - Phenomenex® (5 μm , 250 x 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- Cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado à espectrometria de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (UHPLC-ESI-Q-TOF-MS) (Agilent);
- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- Balança analítica AUY 220(SHIMADZU): $\pm 0,0001 \text{ g}$;
- Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- pHmetro (BEL ENGINEERING);
- Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
- Estufa TE-396/1 (TECNAL);

- Sistema EasyTox ET-400, utilizado para as análises de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*;
- Incubadora EasyCool H32, utilizada nos ensaios de ecotoxicidade para manter as cubetas contendo a fotobactérias *Vibrio fischeri* sob temperatura controlada;
- Luminômetro BioFix® Lumi-10, utilizado para medir a luminescência emitida pela fotobactéria
- Radiômetro PMA2100 equipado com um detector de radiação UVA (320-400 nm);

3.2.1 Reator fotoquímico

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em dois reatores tipo tanque de volumes diferentes, porém com mesmo caminho óptico (Figura 5). O primeiro reator (A) com 4,9 cm de profundidade, 9,3 cm de diâmetro e uma superfície irradiada de 67,9 cm²; o segundo reator (B) com 4,9 cm de profundidade, 15,5 cm de diâmetro e uma superfície irradiada de 188,6 cm². Todos os experimentos de fotodegradação foram feitos sob a mesma agitação magnética (250 RPM).

Figura 5 - Reatores fotoquímico tipo tanque: A) reator utilizado no processo de otimização; B) reator utilizado nos experimentos de cinética sob condições otimizadas.



Legenda: frasco âmbar de diferentes capacidades volumétrica, cortados na mesma altura.

Fonte: Autor, 2016.

O reator A (Figura 5) foi utilizado durante todo o processo de otimização. Nesta etapa para os experimentos de PF e PCC, o reator foi preenchido com 250 mL da solução de FIP 1,1 mg L⁻¹, sendo em seguida adicionado o catalisador (TiO₂ dosagem de acordo com os experimentos de PF e PCC). A suspensão foi mantida sob agitação magnética no escuro por 60 min para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção. Após esse período ligou-se a lâmpada e deixou a suspensão sob irradiação por um tempo determinado, conforme descrito no PF e

PCC. Durante a otimização dos parâmetros operacionais, foi monitorado somente a degradação de FIP. Sendo assim, alíquotas (2,0 mL) foram coletadas no início e ao final de cada experimento.

Após otimização das condições experimentais, foram feitos experimentos sob irradiação artificial e solar, utilizando o reator B (Figura 5). Este reator de maior área e volume foi empregado para minimizar a variação do caminho ótico pela variação do volume de solução, afim de evitar que a redução do volume total de solução pela retirada de alíquotas durante os experimentos de cinética fosse superior a 10%. De forma análoga a etapa de otimização, o reator foi preenchido com 500 mL da solução de FIP $1,1 \text{ mg L}^{-1}$, sendo em seguida adicionado o catalisador ($79,4 \text{ mg L}^{-1}$ de TiO_2). A suspensão foi mantida sob agitação magnética no escuro por 60 min para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção. Nesta etapa foram retiradas alíquotas (10 mL) no início, durante e ao final do processo de fotodegradação, para posteriores análises de degradação de FIP, evolução da toxicidade aguda e identificação dos produtos de degradação.

3.3. Metodologia

3.3.1. Experimentos de fotodegradação

Inicialmente foram feitos experimentos controle utilizando o reator A (Figura 5) para verificar a influência do processo de adsorção do composto alvo (FIP) na superfície do catalisador (TiO_2). Para isso, as soluções de FIP ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) contendo 60 mg L^{-1} de TiO_2 suspenso, foram mantidas sob agitação magnética no escuro durante duas horas em valores de pH 3 e 7, sendo retiradas alíquotas em intervalos de 20 min. Em seguida, as alíquotas foram filtradas em membrana de nitrato de celulose pré-esterelizada de tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$ e, a concentração de FIP determinada mediante a curva de calibração previamente feita por HPLC-DAD.

Posteriormente foi feita uma triagem para nortear os níveis a serem utilizados no PF. Nesta etapa foram feitos experimentos de cinética univariados em diferentes concentrações de TiO_2 (30, 60 e 100 mg L^{-1}) e em dois valores de pH (3 e 7), totalizando 6 experimentos. As amostras foram coletadas em intervalos fixos de 20 min, durante 120 min de tratamento. A eficiência de degradação de FIP foi monitorada mediante a curva de calibração previamente feita por HPLC-DAD.

De acordo com os resultados obtidos na triagem, foi possível observar como cada variável (concentração de TiO_2 , tempo de reação e pH) influencia no processo de fotocatalise heterogênea, e então definir os níveis a serem analisados no PF completo do tipo 2^3 .

O PF consistiu de 8 experimentos feitos em triplicas, onde foram avaliadas para cada variável um nível alto (+1) e um nível baixo (-1): pH (5,2 e 7); tempo de reação (30 e 60 min); concentração de TiO_2 (60 e 80 mg L^{-1}). O parâmetro analisado como resposta foi à percentagem de degradação de FIP (que considera a diferença entre a concentração inicial e final de FIP de cada experimento), determinado por um HPLC-DAD.

Após o PF foi possível verificar a influência e/ou tendência de cada uma das variáveis: concentração de TiO_2 , tempo de reação e pH, além de avaliar como as interações entre elas afetam na eficiência de degradação de FIP. De acordo com as informações obtidas no PF, e analisando o gráfico de Pareto obtido, foi possível definir as condições a serem trabalhados no PCC.

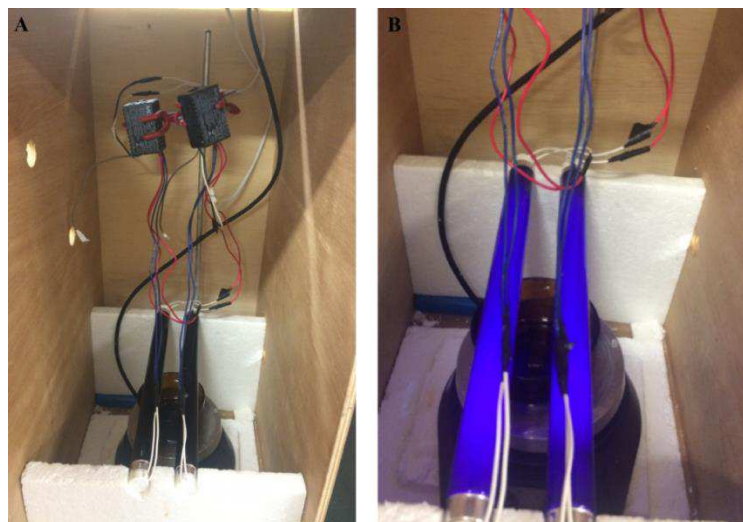
O PCC utilizando é um projeto de tipo estrela, que consiste em três séries de experimentos: *i*) uma parte fatorial 2^k , onde $k = 2$ (quatro experimentos); *ii*) uma parte axiais $n_{\text{ax}} = 2k$, (quatro experimentos); e *iii*) replicatas no ponto central $n_{\text{centr}} = C$ (cinco experimentos).

Assim, para este projeto, foi necessário efetuar treze experimentos, em que as duas variáveis (concentração de TiO_2 e tempo de tratamento) foram codificadas em cinco níveis, variando entre os seguintes intervalos: concentração de TiO_2 (de 66 a 94 mg L^{-1}) e tempo de tratamento (de 46 a 74 min).

Após definir as condições ótimas de cada variável que proporcionam melhor degradação de FIP, foram feitos experimentos de cinética sob radiação artificial e solar, utilizando o reator B (Figura 5) sendo monitorada a degradação de FIP, evolução da ecotoxicidade aguda para *Vibrio Frischeri* e identificação dos principais produtos de degradação.

Os experimentos sob radiação artificial foram feitos irradiando a solução de FIP com duas lâmpadas de luz negra de 10 W, as quais apresentam uma irradiância UVA média de $34,5 \text{ Wm}^{-2}$, posicionadas a 1,0 cm acima do topo da superfície do reator e separadas entre si por 3,5 cm (Figura 6).

Figura 6- Sistema completo do reator fotoquímico utilizado para experimentos de fotodegradação com radiação artificial, (A) lâmpada desligada; (B) lâmpada ligada.



Fonte: Autor, 2016.

Para esses experimentos, as alíquotas (10 mL) foram retiradas em intervalos de 15 min durante um período de 90 min. A dose de energia acumulada foi monitorada a cada alíquota retirada durante o tratamento com o auxílio de um radiômetro (PMA 2100), onde o detector de radiação na região UVA (320-400 nm) foi posicionado a 1 cm abaixo da lâmpada, exatamente a mesma distância que a lâmpada está acima da superfície da solução irradiada.

Os experimentos utilizando radiação solar foram feitos na cidade de Uberlândia, Brasil, Latitude - 18.9113, Longitude - 48.2622 18°54'41" Sul; 48°15'44" Oeste; durante o verão entre 10:00 e 14:00 h em temperatura ambiente (entre 27 e 34 °C). As soluções de FIP contidas no reator B ficaram expostas ao sol sob agitação magnética, condições de céu claro (Figura 7) e a irradiância média de $36,4 \pm 5,4 \text{ W m}^{-2}$.

Figura 7- Representação do sistema utilizado para experimentos sob luz solar



Fonte: Autor, 2016.

Nos experimentos feitos sob radiação solar, as alíquotas (10 mL) foram retiradas após obtenção da mesma dose de energia acumulada durante os experimentos com radiação artificial. Embora a faixa espectral da radiação solar seja mais ampla (Figura 11), este procedimento foi adotado para facilitar a comparação dos resultados, uma vez que para a mesma dose de UVA é obtido à mesma quantidade de fótons (MACHADO et al., 2004; 2008; SATTLER et al., 2004).

3.3.2 Análises químicas e bioensaios

3.3.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos – HPLC-DAD

A concentração de FIP foi determinada utilizando um cromatógrafo líquido Shimadzu – (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa - Phenomenex® (5 µm, 250 x 4,60 mm), e detector UV-DAD, SPD-M20A – Shimadzu, em comprimento de onda de 279 nm.

A fase móvel consistiu de uma mistura 20% de água deionizada e 80% de metanol a uma vazão de 1 mL min⁻¹. O tempo de retenção do FIP foi de 6,3 ± 0,1 min. Uma curva de calibração abrangendo a faixa de concentração entre 0,01 a 3 mg L⁻¹ foi construída, utilizando soluções padrão de FIP dissolvido em metanol, devido a baixa solubilidade de FIP em água. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de FIP apresentado pelo método foi aproximadamente 0,03 e 0,10 mg L⁻¹, respectivamente.

O cálculo do LD (que é a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo sistema) do equipamento para FIP foi feito com base em parâmetros da curva analítica (RIBANI et al., 2004), e usando a seguinte equação:

$$LD = 3,3x \frac{s}{S} \quad (13)$$

onde, s é a estimativa do desvio padrão da resposta (181,62) e S é o coeficiente angular da curva analítica (17240,99).

O limite de quantificação (LQ), que é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento, corresponde a 3,3 vezes o LD ($LQ = 3,3 \times LD$).

3.3.2.2. *Cromatografia líquida de ultra performance acoplado à espectrometria de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (UHPLC-ESI-Q-TOF-MS)*

Os PDs do FIP gerados durante o processo de fotocatalise heterogênea foram identificados mediante análises de cromatografia líquida de ultra performance acoplado à espectrometria de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (UHPLC-ESI-Q-TOF-MS). As análises foram feitas utilizando o equipamento Agilent Infinity 1290 equipado com uma coluna analítica C-18 de fase reversa, 2,7 μm tamanho de partícula Agilent Poroshell EC-C18 (2,1 x 50 mm). A fase móvel consistia de água Milli-Q ultra-pura (A) e acetonitrila (B), a uma vazão de 0,3 mL min^{-1} . O volume de injeção foi de 5 μL . Um programa de eluição gradiente foi adotado começando com uma mistura (50:50 - % v/v) de A e B, respectivamente, seguido por um gradiente linear de B, em que a fase móvel progrediu de 50 a 90% de B em 4 min, sendo mantida a 95% de B durante 3,0 min. Posteriormente, após cada análise esperou-se um tempo de 2 min para a mistura retornar para a composição inicial da fase móvel. Sob estas condições, o tempo de retenção FIP foi de $3,8 \pm 0,1$ min.

O sistema UHPLC foi ligado a um espectrômetro de massa Agilent 6530 (Q-TOF) com uma interface de ionização por electrospray Jet Stream operando sob as seguintes condições: fluxo de gás bainha de 11 L min^{-1} , temperatura do gás de revestimento de 350 °C, fluxo de gás secante 8 L min^{-1} , temperatura do gás secante de 200 °C, nebulizador a 35 psi, capilar de -3,5 kV e voltagem de bico igual a 1 kV. Antes da identificação dos produtos de degradação, foram feitos testes com a solução de FIP no modo negativo e positivo, sendo obtida melhor resposta no modo negativo. Além disso, foram avaliadas três diferentes voltagens de fragmentação (5, 10 e 20 V), a fim de escolher uma voltagem que proporcione o aparecimento do pico do íon-pai, bem como a melhor visualização dos seus fragmentos.

3.3.2.3. *Bactéria *Vibrio fischeri**

O monitoramento da ecotoxicidade durante a aplicação do processo de degradação é um importante parâmetro a ser avaliado, uma vez que PDs mais tóxicos que o composto

original podem ser formados (SILVA et al., 2014). Neste contexto, foram feitos testes de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri* para monitorar a evolução da ecotoxicidade do FIP e de seus PDs.

Os testes de ecotoxicidade aguda foram feitos conforme o procedimento de ensaio ABNT NBR 15411-3, baseando-se na quantificação das variações na emissão de luz, por unidade de tempo, das bactérias *Vibrio fischeri*. Em termos microbiológicos, estas bactérias são gram-negativas, anaeróbias facultativas, pertencente à família *Vibrionaceae* (MENDONÇA et al., 2005).

A presença de substâncias tóxicas provoca inibição das enzimas envolvidas nesse processo, o que causará uma diminuição na produção da luz emitida. Nessas fotobactérias, a enzima luciferase utiliza a flavina, um aldeído de cadeia longa, em sua forma reduzida, e oxigênio para a produção de luz. Bioquimicamente, a via da bioluminescência é uma parte da cadeia de transporte de elétrons. Assim, a emissão de luz é o resultado do processo total da célula, ou seja, é a expressão do resultado de uma série complexa de reações bioquímicas produtoras de energia (BORRELY, 2001; COSTA et al., 2008).

O sistema EasyTox ET-400 (Figura 8) utilizado para determinação da toxicidade consiste em um luminômetro (BioFix[®]Lumi-10), o qual mede a luminescência emitida pela bactéria na presença e ausência da substância tóxica. Essa análise é feita mantendo-se as amostras em contato com a bactéria em uma incubadora EasyCool a temperatura controlada de 15 °C. Para execução dos ensaios foi utilizado kit BIOLUX[®] Lyo-5 de culturas liofilizadas da fotobactéria, cubetas especiais para a leitura, e reagentes necessários (tampão de reativação, solução de diluição).

Figura 8 - Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade



Fonte: Autor, 2016.

Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento a cerca de -20 °C. Antes dos ensaios, as bactérias foram ativadas por meio do tampão de reativação.

Para execução dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix®Lumi-10 e a incubadora foram ligados, para estabilização da temperatura da incubadora em 15 °C. Em seguida, o ensaio foi feito conforme as etapas:

a) Reativação da bactéria liofilizada: foi adicionado 1 mL do tampão de reativação (solução para re-suspensão da bactéria) à ampola contendo a biomassa da bactéria liofilizada. Em seguida, foi feita a homogeneização com o auxílio de uma micropipeta tomando o cuidado para evitar a formação de bolhas. Posteriormente, essa suspensão foi transferida para o módulo de incubação permanecendo em repouso entre 5 e 15 min antes da próxima etapa;

b) Diluição da bactéria reativada: foi feita uma diluição da solução ativada em solução salina de cloreto de sódio 2%, transferindo-se 0,2 mL da suspensão da bactéria ativada para uma cubeta contendo 2 mL da solução salina termoe estável (diluição 11 vezes). Em seguida, permaneceu em repouso por mais 15 min;

c) Transferência da solução bacteriana para as cubetas: foi transferido 0,1 mL da solução bacteriana diluída (solução resultante item b) para as cubetas já termoe estáveis na incubadora, permanecendo em repouso por mais 15 min;

d) Leitura inicial: após o período de 15 min na etapa c, foi feita a primeira leitura da luminescência da bactéria, antes do contato da amostra com a solução bacteriana;

e) Adição das amostras: após a etapa d, foi adicionado 0,9 mL das amostras às cubetas contendo a solução bacteriana;

f) Leitura final após 15 min: após adição da amostra e de um tempo pré-estabelecido de 15 min, foi feita uma nova leitura da luminescência da bactéria;

f) Leitura final após 30 min: após a etapa f e após mais um tempo de 15 min (totalizando 30 min de exposição), foi feita uma nova leitura da luminescência da bactéria.

O critério de avaliação do ensaio é a redução da luminescência emitida naturalmente pelas suspensões bacterianas antes e após o contato com a amostra, calculado pela diferença da leitura inicial (antes da adição da amostra) e leitura após a exposição da bactéria com a amostra em períodos de 15 e 30 min (leitura final). O resultado considera um fator de correção, que é a medida das alterações da luminescência do controle atóxico (solução salina) durante o mesmo período de exposição. O efeito inibitório de uma amostra pode ser determinado como fator de toxicidade ou como valores de CE₂₀ e/ou CE₅₀.

Antes da realização do teste, o pH das amostras foi ajustado entre 6,0 a 8,5 com solução de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹, e, a salinidade foi corrigida com 2% de cloreto de sódio a fim de se obter um valor de 20 g L⁻¹.

Previamente foi construída uma curva dose-resposta avaliando a inibição da bactéria *Vibrio fischeri* para as diferentes concentrações de FIP (entre 0,05 e 1,6 mg L⁻¹) assim como para diferentes concentrações de H₂O₂ (entre 0,9 e 63 mg L⁻¹), uma vez que este último pode ser gerado durante o tratamento fotocatalítico. Além disso, a ecotoxicidade foi monitorada durante dois experimentos de controle, expondo apenas 79,4 mg L⁻¹ TiO₂ sob irradiação solar e artificial, com o objetivo de avaliar a contribuição de prováveis vestígios de H₂O₂ formados.

3.3.2.4. Cálculos teóricos

A estrutura do FIP e PDs isolados e identificados por UHPLC-ESI-Q-TOF-MS foram otimizados e tiveram suas frequências vibratórias calculada utilizando a Teoria Funcional da Densidade (TFD) (DFT do inglês, Density Functional Theory), empregando um funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993) e uma variação das bases split-valence e triple zeta 6-311G (d, p) e configuração de base atômica Gaussian (CURTISS et al, 1995; BLAUDEAU et al, 1997). Estes cálculos foram feitos sem qualquer restrição e simetria considerando as moléculas em fase gasosa.

Usando o híbrido funcional CAM-B3LYP (YANAI et al., 2004) e a base atômica utilizada anteriormente configurada em combinação com a abordagem dependente do tempo da TFD, foi possível simular o espectro electrónico de FIP e dos PDs identificados. Estes cálculos foram feitos considerando os compostos solvatados em água, utilizando para isso o modelo de campo de reação auto-consistente IEFPCM (TOMASI et al, 2005; SCALMANI et al., 2006).

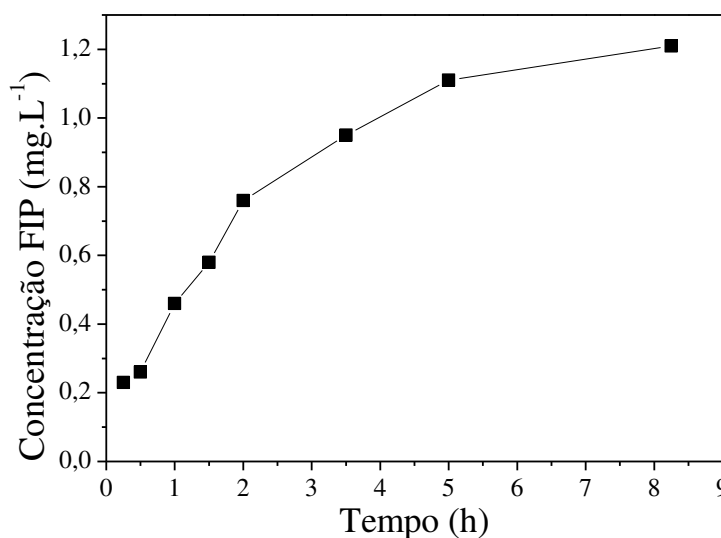
Todos os cálculos foram feitos usando o software Gaussian 09 (FRISCH et al., 2013). As estruturas moleculares, orbitais e os mapas de densidade de elétrons foram construídos utilizando o software de Gauss Ver 5.0 (FRISCH et al., 2009).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Solubilidade FIP

O FIP é um inseticida do grupo fenil pirazol, pouco solúvel em água ($1,9 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 5), mas facilmente solubilizado em solventes orgânicos (GUNASEKARA et al., 2007). Devida a baixa solubilidade de FIP em água, um teste foi feito para determinação do tempo necessário para atingir sua máxima solubilidade. Para isso, 5,0 mg de FIP foram adicionados a 1 L de água destilada sob leve aquecimento (mantido entre 30°C e 40°C) e agitação magnética (350 rpm). Alíquotas (2,0 mL) foram retiradas após 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,5; 5,0 e 8,25 h. A solução foi filtrada em membrana $0,45 \mu\text{m}$, sendo a concentração de FIP dissolvida (Figura 9) determinada por HPLC-DAD mediante uma curva de calibração utilizando soluções padrão de FIP solubilizada em metanol.

Figura 9 - Solubilidade FIP obtida em água destilada em função do tempo.



Fonte: Autor, 2016.

Sob as condições descritas anteriormente e após 8 h e 15 min, o FIP apresentou uma solubilidade máxima de $1,21 \text{ mg L}^{-1}$ em pH natural da solução (pH 5,6-5,8) (Figura 9).

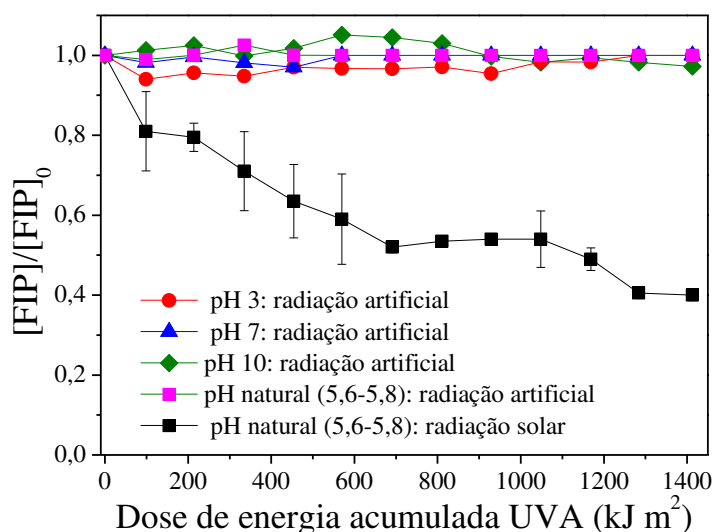
A partir do teste de solubilidade foi definida a melhor concentração de FIP a ser utilizada nos experimentos de degradação. Com base nos resultados obtidos (Figura 9), o tempo de 5 h foi escolhido, visto que foi obtida uma solução $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de FIP, não havendo um aumento significativo em sua solubilidade ($0,11 \text{ mg L}^{-1}$) após as demais 3 h avaliadas.

Portanto adotou-se a concentração inicial de FIP em $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de dissolução de 5 h. Além disso, é sempre ideal utilizar baixas concentrações de FIP para se aproximar ao máximo das matrizes ambientais, cujas concentrações são bem inferiores a 1 mg L^{-1} (DA SILVA et al., 2009; WESTON; CHEN; LYDY, 2015; WU et al., 2015). Outro fator determinante na escolha da concentração de FIP foi o LD e LQ do equipamento utilizado na quantificação do analito, HPLC-DAD, optando-se por uma concentração inicial de FIP 10 vezes superior ao LQ do equipamento ($\text{LQ} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$).

4.2. Fotólise e hidrólise

Experimentos controle de fotólise e hidrólise foram feitos para verificar suas contribuições durante a degradação de FIP por fotocatalise heterogênea. Os experimentos de fotólise foram feitos em diferentes valores de pH sob radiação artificial e solar. Inicialmente, foi avaliada a degradação de FIP ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) sob radiação artificial durante 12 h, em pH natural (5,6-5,8) e nos pH 3, 7 e 10 (Figura 10). A dose de energia UVA após esse período foi de 1413 kJ m^{-2} . Posteriormente, também foi feito experimento sob radiação solar e em pH natural da solução. Neste experimento, a solução de FIP ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) ficou exposta à radiação solar até o acúmulo da mesma dose de energia obtida durante as 12 h de radiação artificial (1413 kJ m^{-2}) (Figura 10).

Figura 10- Contribuição da fotólise na degradação de FIP sob radiação artificial e solar em diferentes valores de pH.

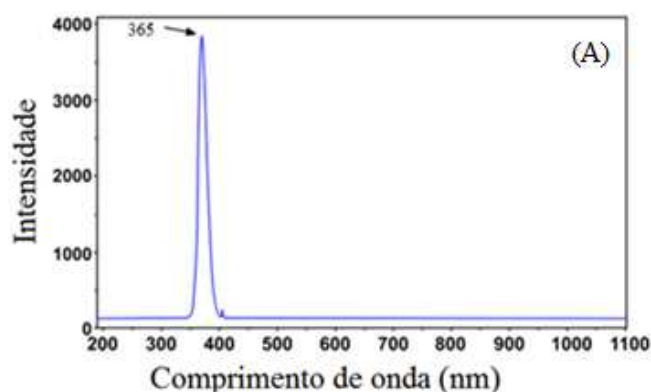


Fonte: Autor, 2016.

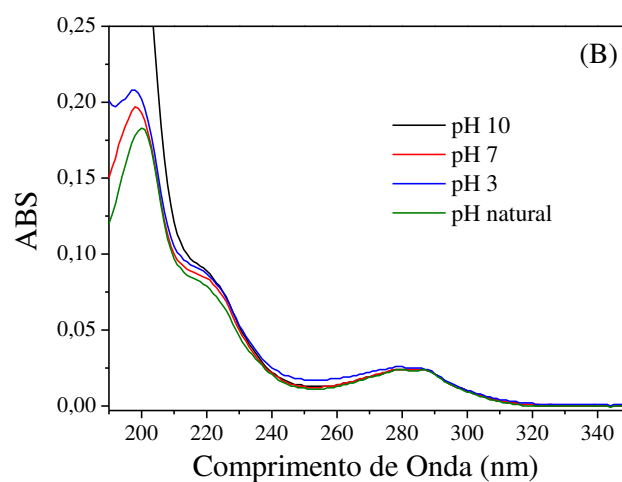
FIP não é fotodegradado sob radiação artificial para os diferentes valores de pH avaliados (Figura 10). Por outro lado, sob radiação solar e em pH natural da solução (5,6-5,8), houve 60% de degradação de FIP após uma dose de energia UVA de 1413 kJ m^{-2} (13,5 h de radiação solar) (Figura 10).

Estes resultados podem ser explicados pela comparação dos espectros de emissão da radiação incidente da lâmpada de luz negra e da luz solar, com as características espectrais do FIP (Figura 11). Pode ser observado pelo espectro de emissão da lâmpada de luz negra que há uma máxima emissão em 365 nm, não havendo emissão abaixo deste comprimento de onda (Figura 11 A). Portanto, não é esperado que ocorra a fotólise da solução de FIP quando submetida a irradiação artificial, uma vez que não há sobreposição ao espectro de absorção do FIP (Figura 11 B). Por outro lado, a fotólise utilizando radiação solar é esperada, uma vez que há sobreposição dos espectros de FIP (Figura 11 B) e luz solar (Figura 11 C), visto que o espectro de emissão solar abrange ampla faixa espectral (emissão a partir de 250 nm).

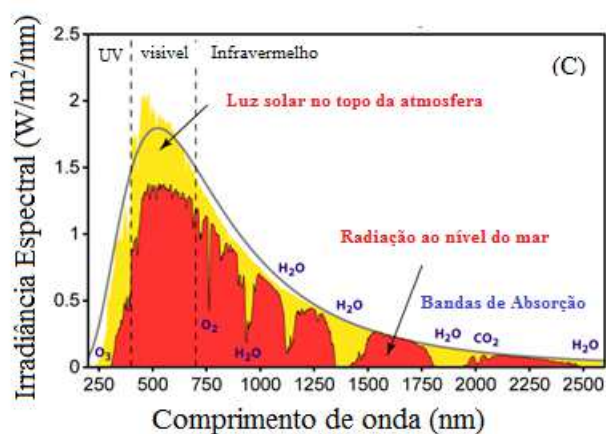
Figura 11- Espectros da (A) lâmpada de luz negra; (B) FIP em água destilada em diferentes valores de pH e (C) luz solar.



Fonte: Autor, 2016.



Fonte: Autor, 2016.

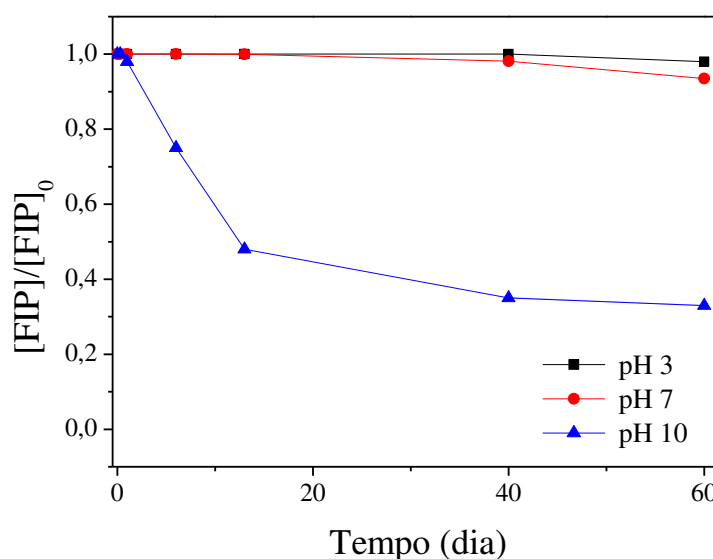


Fonte: Adaptado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png.

Além disso, foi avaliada a degradação de FIP por hidrólise em pHs 3, 7 e 10 (Figura 12). A solução de FIP ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) em cada valor de pH foi mantida no escuro durante 60 dias, e alíquotas (2,0 mL) foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo a concentração de FIP residual determinada por HPLC-DAD.

FIP não é hidrolisado em pHs 3 e 7, visto que após 60 dias, sua concentração permaneceu praticamente inalterada (Figura 12). Por outro lado, ele sofreu hidrólise em pH 10, atingindo 67% de degradação após 60 dias (Figura 12).

Figura 12 - Contribuição da hidrólise na degradação de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de FIP em diferentes valores de pH.



Fonte: Autor, 2016.

Esses resultados estão de acordo com os publicados na literatura, no qual foi observado que FIP em solução aquosa é estável por 100 dias em meio ácido e neutro, mas facilmente hidrolisado em meio alcalino, gerando como principal subproduto o fipronil-amida (BHARDWAJ et al., 2012; GUNASEKARA et al., 2007; MANDAL; SINGH, 2013). Isso é explicado através de um mecanismo de adição nucleofílica de um hidróxido ao grupo nitrila presente na estrutura do FIP. Vale ressaltar que neste trabalho, não foi feita a identificação dos PDs de FIP durante a hidrólise alcalina, visto que não representa uma via de degradação significativa em matrizes ambientais em função dos valores de pH serem próximos de 7.

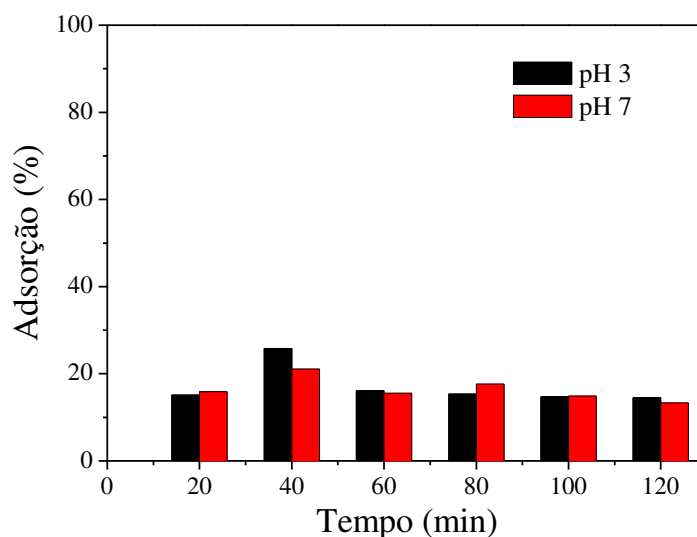
4.3. Adsorção de FIP com TiO_2

O estudo de adsorção de FIP na superfície do catalisador foi feito com o intuito de conhecer a contribuição do processo adsorção-dessorção na remoção de FIP. Trabalhos da literatura relatam que o pH exerce papel importante no processo de adsorção do composto-

alvo na superfície do TiO_2 . Para valores de pH superior ao $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,25$ (ponto de carga zero) do TiO_2 (CRUZ et al., 2010), a superfície do fotocatalisador se torna carregada negativamente, enquanto que para valores de pH inferior ao pH_{pcz} , a superfície tende a ficar carregada positivamente (CRUZ et al., 2010; CHONG et al., 2010). No entanto, o efeito do pH é de difícil interpretação, em função de influenciar tanto no equilíbrio de protonação do composto, como nas propriedades superficiais do catalisador.

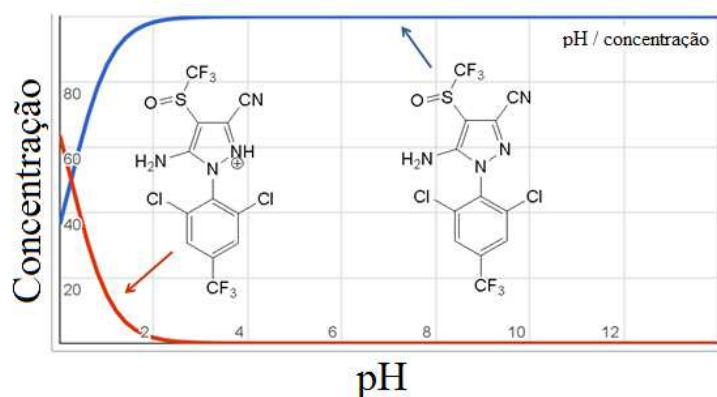
No presente trabalho foram feitos testes em valores de pH 7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$) e pH 3 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$). Com base nos resultados obtidos (Figura 13), pode ser observado que a adsorção de FIP é independente do pH, nos valores avaliados (3 e 7). O comportamento obtido está relacionado ao fato de que, embora a superfície do semicondutor seja positiva a pH 3 e negativa a pH 7 (CHONG et al, 2010; THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2010), a interação eletrostática entre FIP e o TiO_2 provavelmente é baixa, uma vez que FIP é um composto neutro em uma ampla faixa de pH (Figura 14).

Figura 13 - Avaliação da adsorção-dessorção de FIP na superfície do semicondutor. Condição inicial: $[\text{FIP}] = 1,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 60 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 14 – Estrutura do FIP em função do pH.



Fonte: Autor, 2016

A adsorção de FIP para pHs 3 e 7 ficou próximo de 15% (Figura 13). Em específico, nos primeiros 20 min, houve 15% de adsorção, aumentando cerca de 5 a 10% nos 20 min seguintes. Em seguida, houve dessorção, mantendo-se praticamente constante em $15 \pm 2\%$ de 60 até 120 min (Figura 13).

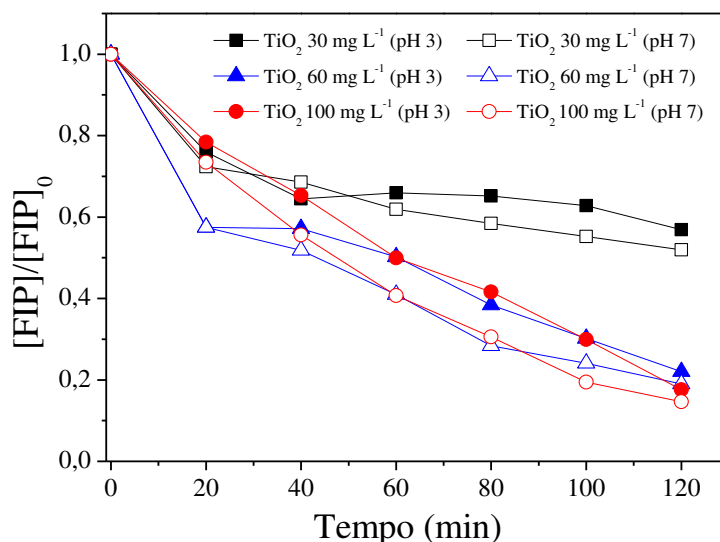
A partir destes resultados obtidos, o tempo de 60 min foi utilizado para estabelecimento do equilíbrio de adsorção-dessorção antes da execução dos experimentos utilizando fotocatalise heterogênea.

4.4. Planejamento experimental e análise de superfície de resposta

4.4.1. Triagem

Muitas vezes em um sistema, diversas variáveis podem influenciar a resposta desejada. Neste trabalho, inicialmente foi feita uma triagem com o objetivo de se obter um direcionamento dos níveis a serem adotados no PF. A triagem consistiu em avaliar a influência das variáveis (pH, tempo de tratamento e concentração de TiO₂) no fator resposta de interesse, degradação de FIP. Para isso foram feitos experimentos de cinética, sendo os parâmetros avaliados de forma univariada. Dentre os parâmetros avaliados (pH, concentração de TiO₂ e tempo de tratamento), foi observado que o tempo de tratamento e a concentração de TiO₂ são as variáveis com maior influência na degradação de FIP, uma vez que houve um aumento na degradação de FIP com o aumento no tempo de reação e concentração de TiO₂ até 60 mg L⁻¹ (Figura 15).

Figura 15- Influência univariada dos parâmetros operacionais (pH, tempo de tratamento e concentração de TiO_2) durante degradação de FIP por fotocatalise heterogênea.



Fonte: Autor, 2016.

A concentração de TiO_2 apresentou forte influência na degradação de FIP, porém não de forma linear (Figura 15). Após 120 min de tratamento e na presença de 30 mg L^{-1} de TiO_2 , foi obtida uma degradação de 45% de FIP (Figura 15). Duplicando sua concentração para 60 mg L^{-1} , foi possível atingir 80% de degradação de FIP (Figura 15). Por outro lado, a mesma velocidade e eficiência de degradação de FIP não foi obtida aumentando a concentração de TiO_2 de 60 para 100 mg L^{-1} (Figura 15). Estes resultados sugerem que em 100 mg L^{-1} , o excesso de TiO_2 em suspensão inibe a penetração de luz, atuando como filtro ou ocasionando espalhamento de luz, o que consequentemente compromete o acesso da radiação incidente, causando uma diminuição do número de sítios ativos no catalisador (THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2010).

Os valores de pH avaliados na triagem (pH 3 e 7) não apresentaram qualquer influência na degradação de FIP, visto que mantendo as mesmas condições (tempo de reação e concentração de TiO_2) e variando apenas o pH, foi obtida a mesma eficiência (Figura 15). No entanto como na triagem foi avaliado o sistema de forma univariada, não é possível obter informações a respeito das interações entre pH e as demais variáveis. Logo para a construção do PF todas as variáveis foram mantidas, sendo a triagem (univariada) utilizada unicamente para se ter um direcionamento dos níveis a serem utilizados no modelo multivariado.

4.4.2. Planejamento Fatorial - PF

O PF foi feito com o intuito de verificar simultaneamente quais dentre as variáveis (pH, tempo e concentração de TiO_2) são significativas, além de avaliar a interação entre elas e verificar a tendência do nível de cada variável que proporciona a máxima degradação de FIP por fotocatalise heterogênea. As variáveis foram codificadas em dois níveis, um alto e um baixo. As condições experimentais e resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Foi adotado para TiO_2 como nível baixo 60 mg L^{-1} e alto 80 mg L^{-1} (Tabela 9). Vale ressaltar que a escolha dos níveis para cada uma das variáveis foi embasado no estudo prévio feito na triagem univariada (Figura 15).

O tempo de tratamento influenciou significativamente na degradação de FIP, sendo escolhido um tempo intermediário, nível baixo 30 min e alto 60 min. Para menores tempos de tratamento é esperado baixa eficiência de degradação, enquanto para maiores tempos, pode ocorrer completa degradação do composto-alvo, não sendo possível otimizar adequadamente as condições experimentais. Com relação ao pH, optou-se por trabalhar com valores mais próximos ao pH natural da solução de FIP (5,6-5,8), adotando para o pH nível baixo (5,2) e alto (7,0) (Tabela 9).

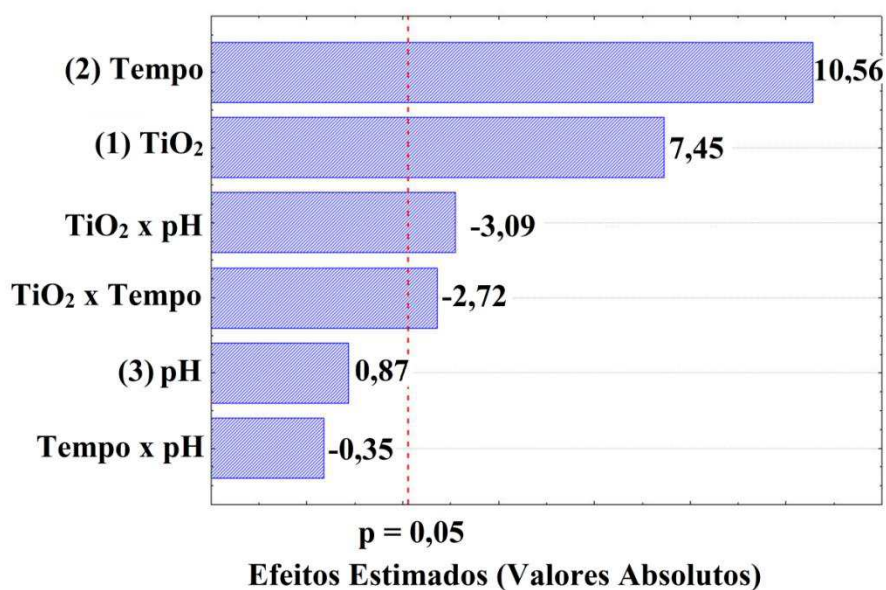
Tabela 9 - Planejamento fatorial e resultados experimentais da porcentagem de degradação de FIP por fotocatalise heterogênea.

Exp.	Níveis das variáveis			Degradação FIP (%)
	TiO_2 (mg L^{-1})	Tempo (min)	pH	
1	60	30	5,2	$58,7 \pm 1,5$
2	80	30	5,2	$80,2 \pm 3,7$
3	60	60	5,2	$80,7 \pm 7,6$
4	80	60	5,2	$91,1 \pm 0,5$
5	60	30	7,0	$66,7 \pm 5,4$
6	80	30	7,0	$75,9 \pm 1,9$
7	60	60	7,0	$84,7 \pm 1,4$
8	80	60	7,0	$88,7 \pm 1,4$

Fonte: Autor, 2016.

Os resultados obtidos foram analisados no programa Statistica 6.0 sendo obtido o gráfico de Pareto (Figura 16), o qual apresenta o efeito de cada parâmetro operacional isolado e/ou combinado, obtido durante a degradação de FIP por fotocatalise heterogênea. Os efeitos positivos (mais elevados do que o nível de significância a 95% de confiança) das variáveis isoladas indicam que a utilização de níveis altos são necessários para proporcionar uma melhor resposta. Por outro lado, valores negativos indicam que os níveis baixos devem ser usados para alcançar uma melhor resposta. Em relação aos efeitos estimados para as variáveis combinadas, um valor negativo sugere a necessidade de inverter a tendência de uma das variáveis para obter um efeito positivo combinado na resposta monitorada (BOX et al., 2005; DE BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Figura 16 - Gráfico de Pareto obtido por PF (2^3) para a degradação FIP por fotocatalise heterogênea.



Fonte: Autor, 2016.

Observa-se no gráfico de Pareto (Figura 16) que os parâmetros isolados tempo e concentração de TiO₂ apresentaram maiores efeitos estimados, 10,56 e 7,45, respectivamente. Os valores positivos indicam que os melhores resultados de degradação são obtidos quando tende-se para os níveis altos avaliados dos parâmetros tempo de reação e concentração de TiO₂. Por outro lado, o efeito combinado entre as variáveis TiO₂ x tempo e TiO₂ x pH apresentaram resultados negativos -2,72 e -3,09, respectivamente. A combinação desses efeitos resulta em uma interferência destrutiva na resposta, sugerindo a necessidade de inverter um dos efeitos principais. No entanto, estes valores são menores do que os efeitos

estimados isolados (Figura 16). Portanto, foram mantidos os valores (+) para as variáveis tempo e concentração de TiO_2 .

O valor do efeito estimado para o pH (0,87) foi inferior ao nível de significância (Figura 16). Isso indica que dentro da faixa de pH avaliada 5,2 a 7,0 qualquer valor de pH pode ser adotado sem que ocorra influência na degradação de FIP por fotocatalise heterogênea. Estes resultados confirmam os resultados obtidos na triagem univariada e no processo de adsorção, onde foi verificado que em meio ácido ou neutro não ocorre alteração significativa na resposta de interesse.

A significância dos efeitos principais e as interações que influenciam a eficiência de degradação de FIP foram avaliadas através da análise da variância (ANOVA) (Tabela 10). A soma dos quadrados (SQ), média dos quadrados (MQ) e graus de liberdade (gl) para todos os fatores e suas interações foram utilizados para calcular o valor de F. Estes valores estão relacionados com a variância associada aos efeitos adequados e ao erro experimental. Cada efeito principal e interação tem um grau de liberdade, uma vez que todos os fatores foram analisados em dois níveis. P é a probabilidade associada com o valor de F para um único fator ou uma interação de 2 fatores.

Tabela 10 - ANOVA para o planejamento fatorial (2^3), para degradação de FIP, utilizando fotocatalise heterogênea.

Fator	SQ	gl	MQ	F	P
(1) TiO_2	759,38	1	759,38	55,52	0,000001
(2) Tempo	1526,42	1	1526,42	111,60	0
(3) pH	10,40	1	10,40	0,76	0,40
TiO_2 :tempo	100,86	1	100,86	7,37	0,01
TiO_2 :pH	130,67	1	130,67	9,55	0,007
Tempo:pH	1,71	1	1,71	0,12	0,73
Erro	232,51	17	13,68		
SQ total	2761,93	23			

Fonte: Autor, 2016.

Os valores de SQ, MQ e gl foram utilizados para determinar o valor de F, o qual foi comparado com um valor padrão tabelado pelo Teste F obtido ao nível de 5% de

probabilidade ($F_{2,22,5\%} = 3,44$). Para as variáveis isoladas ou combinadas, um valor de $F \geq 3,44$, indica que é ou são significativas para o processo. A correlação entre os fatores avaliados na degradação de FIP, em ordem crescente de importância foi: interação TiO_2 :tempo < interação TiO_2 :pH < concentração de TiO_2 < tempo de reação. O pH e a interação entre as variáveis tempo:pH proporcionaram valores inferiores ao F tabelado, indicando que não houve significância para o processo (Tabela 10). Assim, os resultados da ANOVA estão de acordo com as informações apresentadas no gráfico de Pareto.

4.4.3. Planejamento do Composto Central - PCC

Uma vez determinada a interação entre as variáveis e os níveis de tendência, foi feito um PCC com o intuito de otimizar as condições experimentais, sendo monitorado o mesmo fator resposta, a degradação de FIP. Para isso, foi construído um PCC do tipo estrela onde foram feitos 13 experimentos, sendo as duas variáveis codificadas em cinco níveis (-1; +1; -1,4; +1,4 e 0), os quais variaram de 66 a 94 mg L^{-1} de TiO_2 e de 46 a 74 minutos de tempo de tratamento. O pH utilizado foi o natural da solução de FIP (entre 5,6 e 5,8), uma vez que, de acordo com os resultados do PF, não houve influência significativa na faixa de pH avaliada. As condições experimentais e resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - PCC e os resultados experimentais para a degradação de FIP em pH natural da solução (5,6-5,8).

Exp.	Nível das variáveis (valor codificado)		Degradação FIP (%)
	TiO ₂	Tempo	
	(mg L ⁻¹)	(min)	
1	70(-1)	50(-1)	65,5
2	90(+1)	50(-1)	81,9
3	70(-1)	70(+1)	81,3
4	90(+1)	70(+1)	89,7
5	80(0)	46(-1,4)	53,3
6	80(0)	74(+1,4)	85,9
7	66(-1,4)	60(0)	84,5
8	94(+1,4)	60(0)	72,4
9	80(0)	60(0)	87,5
10	80(0)	60(0)	87,9
11	80(0)	60(0)	82,2
12	80(0)	60(0)	87,3
13	80(0)	60(0)	87,3
Desvio padrão ^a			2,4

^a Desvio padrão para os pontos centrais (experimentos 9-13).

Fonte: Autor, 2016.

Após o tratamento dos resultados obtidos na Tabela 11, a relação matemática entre a função de resposta e as variáveis independentes pode ser aproximada pela equação 14:

$$(\text{Degradação FIP, \%}) = -488,95 + 10,90 (\text{tempo}) - 0,0702 (\text{tempo})^2 + 5,46 [\text{TiO}_2] - 0,026 [\text{TiO}_2]^2 - 0,020 (\text{tempo})[\text{TiO}_2] \quad (14)$$

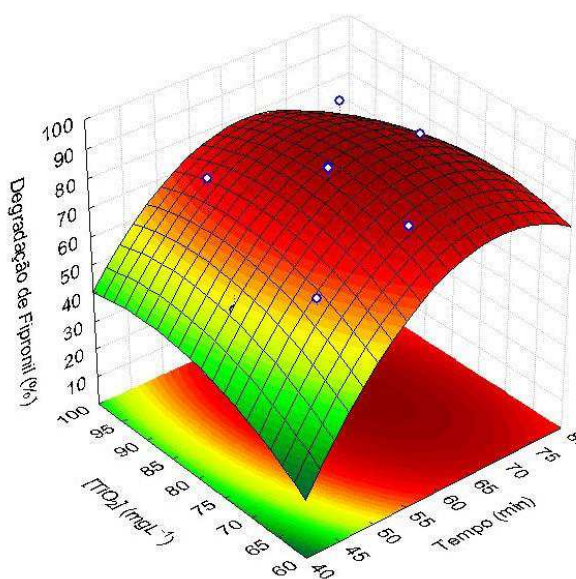
Os coeficientes do modelo quadrático na equação 14 foram calculados por análise de regressão linear múltipla dos mínimos quadrados. A importância de cada variável depende de seus sinais. Coeficientes positivos indicam que a degradação de FIP é favorecida na presença de um nível elevado da respectiva variável dentro do intervalo estudado, enquanto os coeficientes negativos sugerem que a reação é favorecida na presença de níveis baixos.

Coeficientes positivos da combinação da concentração de TiO_2 e tempo indicam um efeito sinérgico, enquanto os coeficientes negativos, um efeito antagônico (BOX et al., 2005; DE BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Um coeficiente linear positivo igual a 10,90 foi obtido para tempo de tratamento (Eq. 14), indicando que tempo alto favorece degradação de FIP. O efeito quadrático para essa variável é negativo (-0,0702), porém, devido ao seu baixo valor, há apenas uma pequena influência no efeito final da variável. Comportamento semelhante foi obtido para a variável concentração de TiO_2 : um maior coeficiente linear positivo (5,46) contra um pequeno e negativo coeficiente quadrático (-0,026). Além disso, foi observado um efeito antagônico entre as variáveis, dentro da faixa analisada, uma vez que um valor negativo de coeficiente foi obtido (-0,020), sugerindo a necessidade de alterar a tendência de uma das variáveis (concentração de TiO_2 ou tempo). Considerando os elevados coeficientes lineares isolados e positivos obtidos para estas variáveis em relação ao coeficiente combinado, a tendência das variáveis isoladas foi mantida.

O efeito global (Figura 17) está representado em um diagrama de polinômios construído a partir dos dados apresentados na Tabela 11. Com base na análise desta superfície de resposta (Figura 17) e resolvendo a derivada parcial da equação 14, foi obtida como condição ótima: $79,4 \text{ mg L}^{-1}$ de TiO_2 e 66,3 min de tempo de tratamento.

Figura 17 - Superfície de resposta de modelos quadráticos para a degradação FIP por fotocatalise heterogênea em pH inicial natural da solução de FIP $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 5,6-5,8).



Fonte: Autor, 2016.

Sob condição otimizada, foi feito um experimento sob radiação artificial a fim de confirmar a otimização a partir do modelo matemático. O resultado experimental de 90,9% de degradação de FIP mostra a boa concordância com o resultado teórico (88,9% degradação de FIP) calculado usando a equação 14. A semelhança entre os resultados experimentais e teóricos considerando o desvio padrão $\pm 2,4\%$, comprova a eficiência do PCC na otimização da degradação do FIP por fotocatalise heterogênea (Tabela 12).

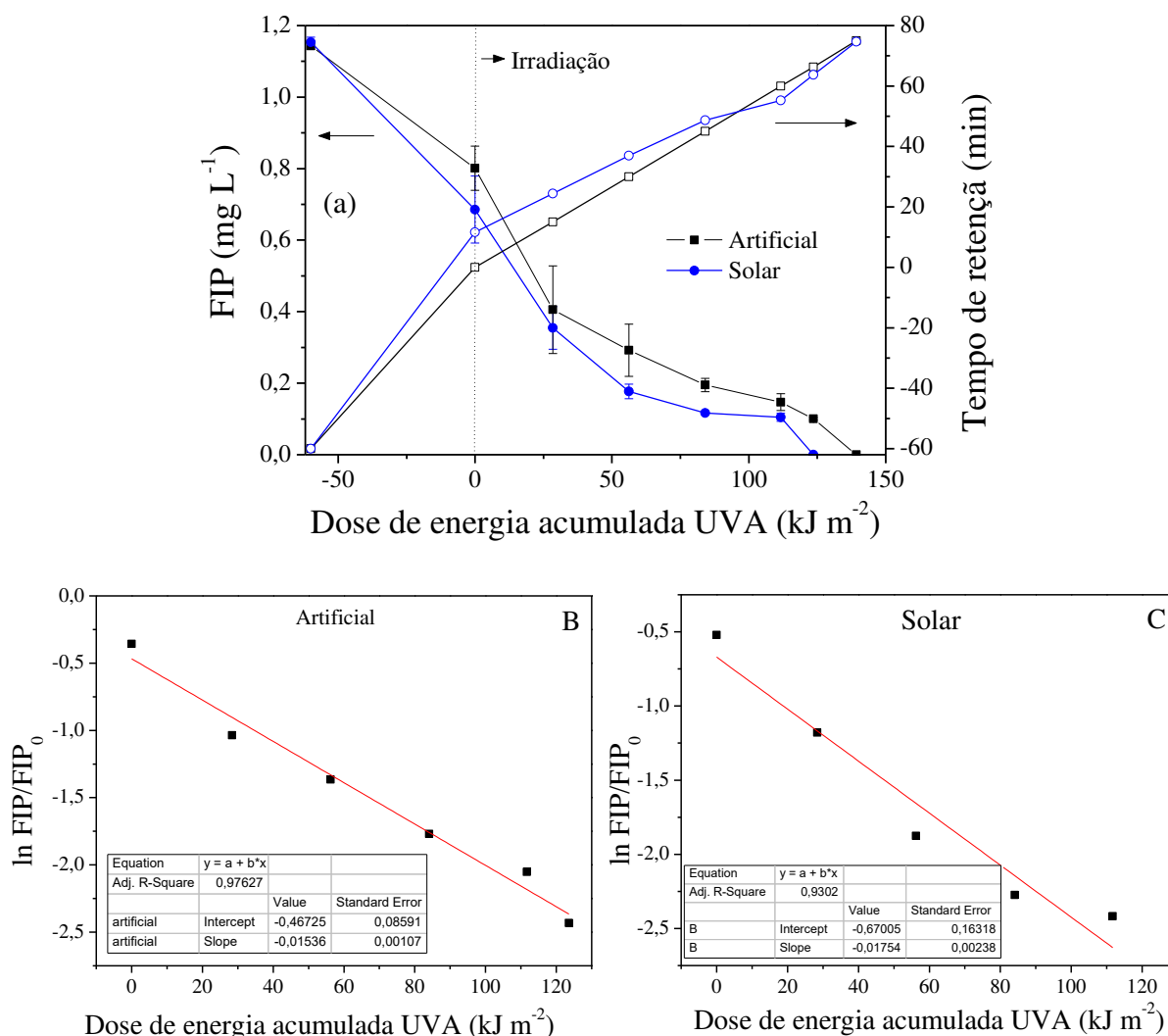
Tabela 12 - Comparação entre os resultados teóricos e experimentais obtidos na degradação de FIP por fotocatalise heterogênea sob condições otimizadas.

Variáveis	Condição ótima	Degradação (%)	
		Teórico	Experimental
[TiO ₂]	79,4 mg L ⁻¹	88,9 \pm 2,4	90,9 \pm 2,4
Tempo	66,3 min		

Fonte: Autor, 2016.

Por outro lado, sob radiação solar a degradação de FIP ocorreu com uma velocidade 14% maior que sob radiação artificial. Após a dose de energia UVA de 123,6 kJ m⁻² (tempo de 63,8 min utilizando radiação solar), a concentração de FIP ficou abaixo do LQ do equipamento (0,10 mg L⁻¹), enquanto a mesma eficiência sob radiação artificial foi obtida para uma dose de energia UVA de 139,3 kJ m⁻², equivalente a 75 min de irradiação (Figura 18A). A contribuição da fotólise de FIP sob radiação solar (Figura 10) explica sua maior velocidade de degradação de FIP sob radiação solar quando comparada a radiação artificial (Figura 18A).

Figura 18- A) Perfil da degradação de FIP sob radiação solar e artificial; B) Cinética sob radiação artificial; C) Cinética sob radiação solar. Condições iniciais: $[FIP] = 1,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2] = 79,4 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 5,6-5,8$.



Fonte: Autor, 2016.

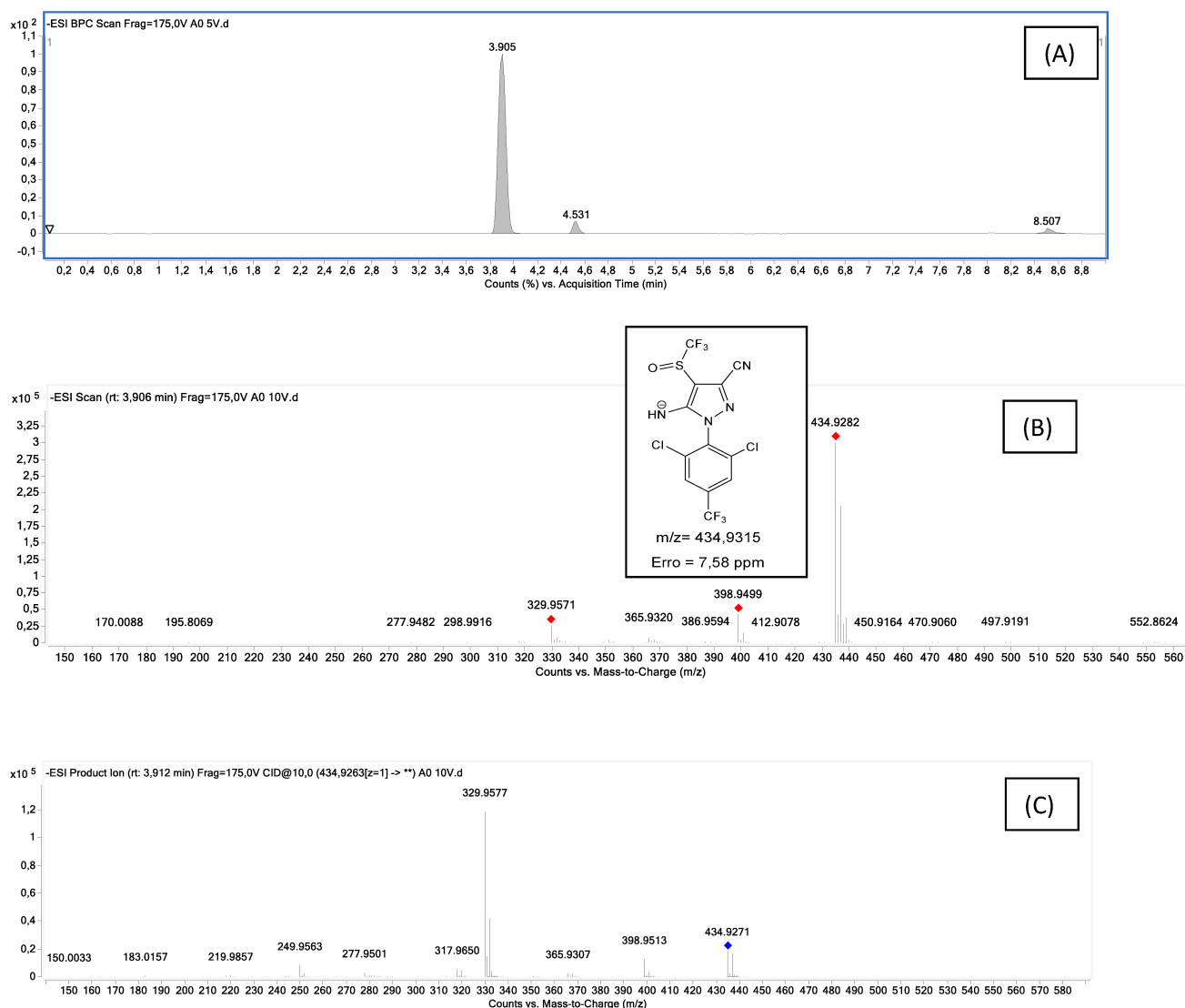
Em termos quantitativos, a degradação de FIP ocorreu sob um regime de cinética de pseudo-primeira ordem (Figuras 18 B e C). As constantes de velocidade para a degradação FIP sob radiação artificial e solar, e os seus coeficientes de determinação (R^2) foram, respectivamente, $0,0154$ e $0,0175 \text{ kJ}^{-1} \text{ m}^2$, $0,98$ e $0,93$. Os tempos de meia-vidas sob radiação artificial e solar foram respectivamente $45,0 \text{ kJ m}^{-2}$ e $39,6 \text{ kJ m}^{-2}$, correspondendo a $51,7$ e $44,7 \text{ min}$, o que sugere um processo eficiente para o tratamento de águas residuais contaminadas com FIP. Vale ressaltar que os experimentos controles de fotólise, hidrólise e adsorção (Figuras 10, 12 e 13), comprovam que sob condição otimizada utilizada, a degradação de FIP ocorreu predominantemente pelo processo de fotocatalise heterogênea.

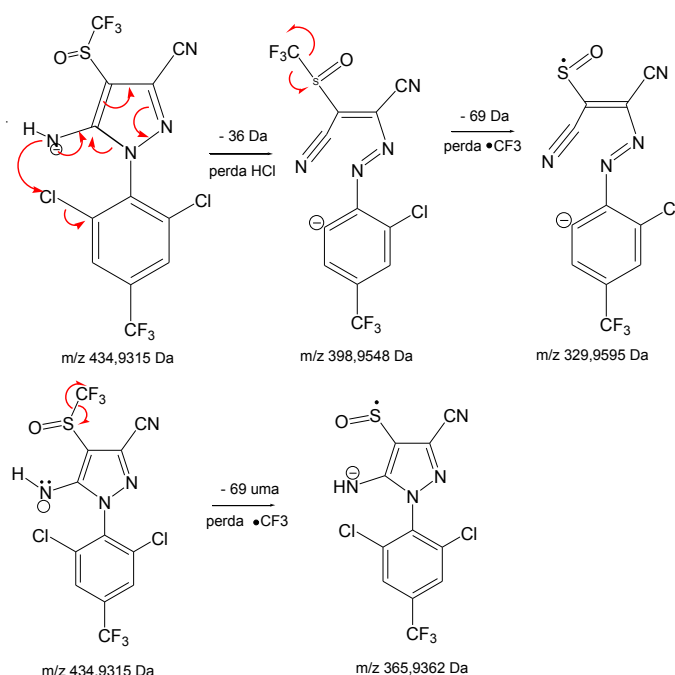
4.5. Identificação dos PDs de FIP por fotocatalise heterogênea utilizando radiação artificial e solar sob condição otimizada

Durante a degradação de FIP por fotocatalise heterogênea foram feitas análises de UHPLC-ESI-Q-TOF-MS sob radiação artificial e solar afim de identificar os possíveis PDs. Os cromatogramas, os espectros de massa e as estruturas do FIP e dos PDs identificados estão apresentados a seguir, assim como as possíveis propostas de fragmentação.

A partir dos espectros de massas obtidos por UHPLC-ESI-Q-TOF-MS, foi possível identificar o FIP antes (Figura 19) e durante o processo fotocatalítico, bem como propor possíveis estruturas para os PDs gerados durante este processo.

Figura 19 – (A) Cromatograma dos íons totais para a solução inicial de FIP 1,1 mg L⁻¹; (B) Espectro MS do composto de tempo de retenção de 3,9 min e (C) Espectro MS-MS do íon m/z 434,9282Da.





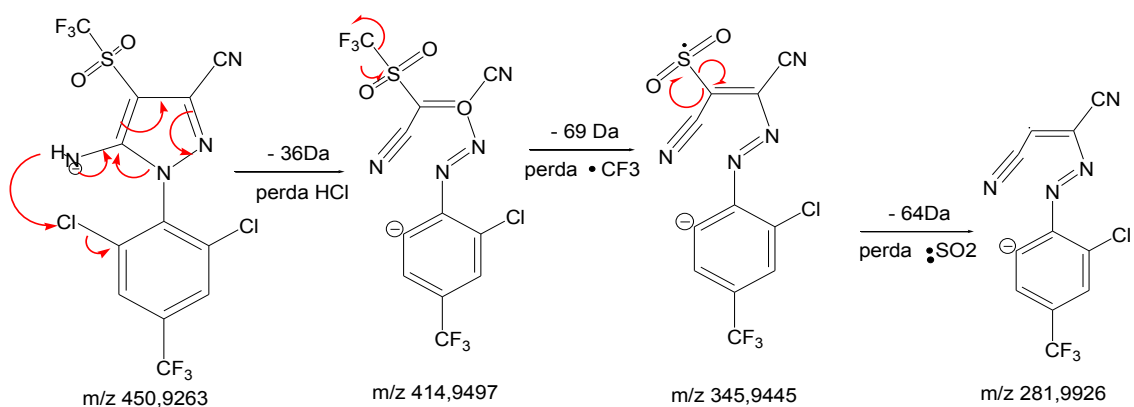
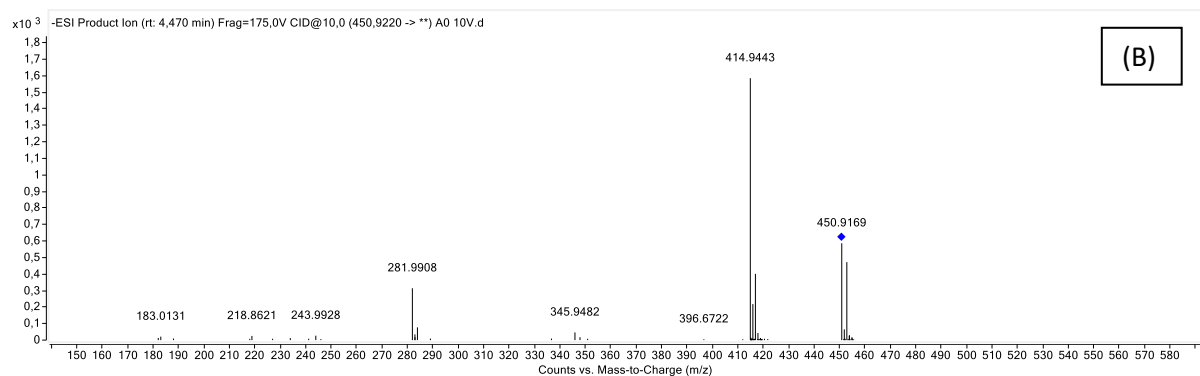
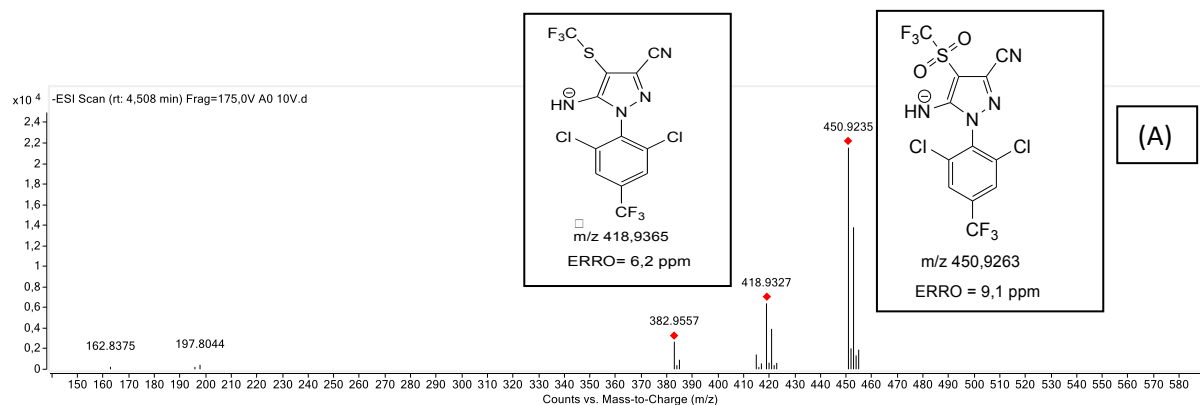
Fonte: Autor, 2016.

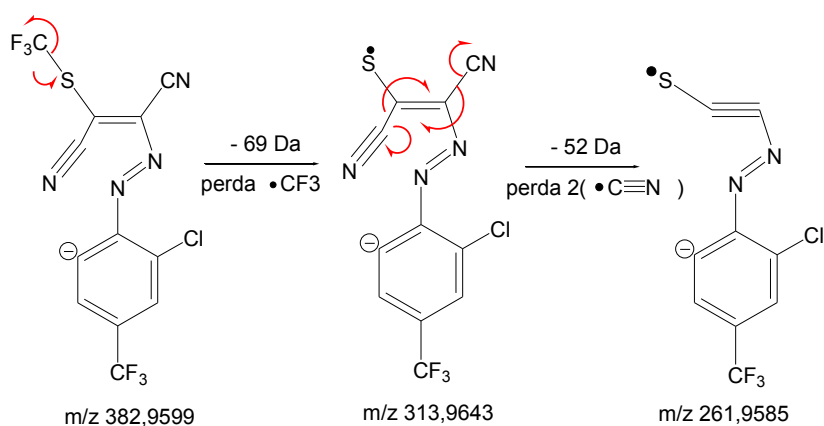
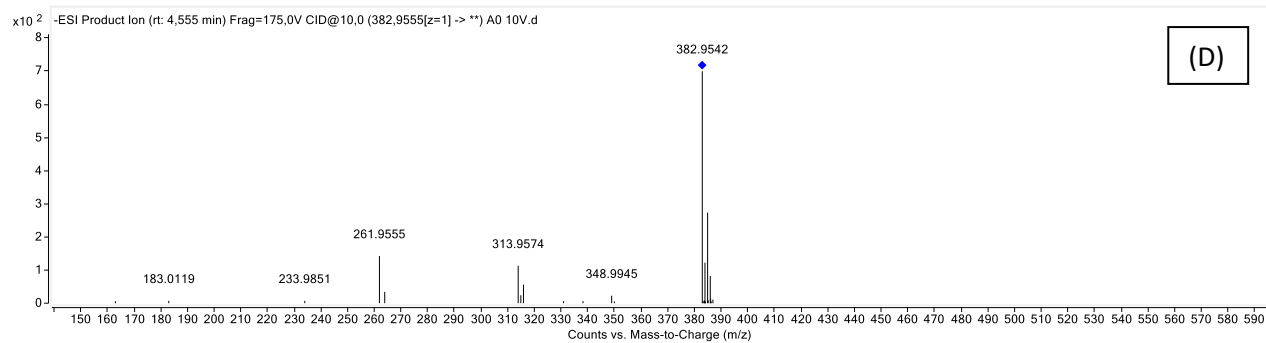
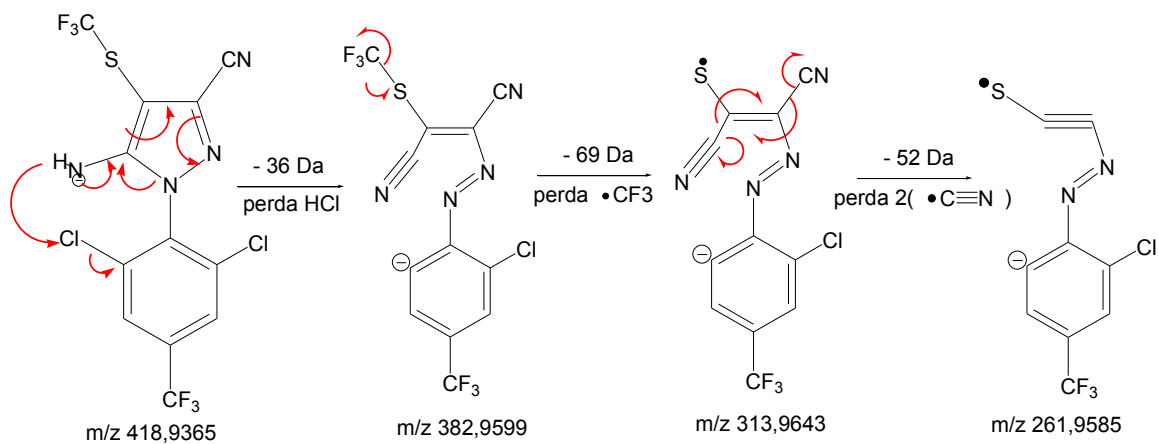
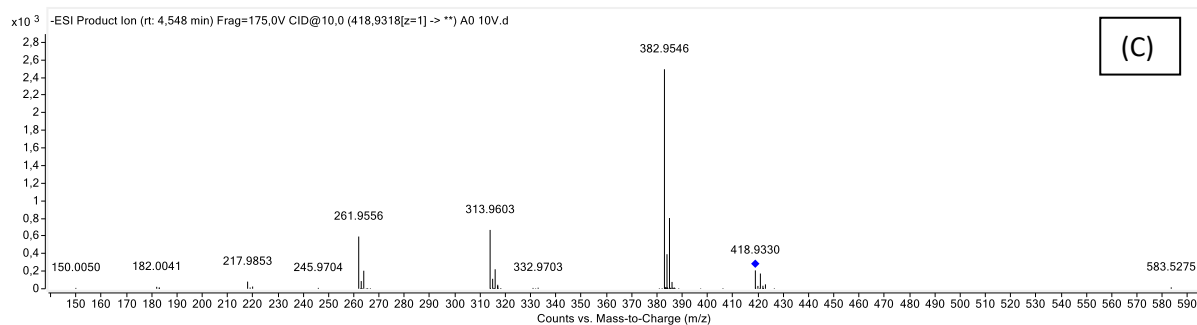
Pode ser observado na Figura 19 A que existem três picos, sendo um deles de maior intensidade, o qual provavelmente é do FIP, e outros dois de menor intensidade, prováveis produtos de degradação, mesmo na ausência de irradiação. Este comportamento deve-se as condições de condicionamento, visto que o FIP sofrer degradação biótica, oxidação, redução ou fotólise, gerando PDs (GUNASEKARA et al., 2007).

Inicialmente foi selecionado o espectro de massas do pico de tempo de retenção de 3,9 min (Figura 19 B). Analisando o espectro obtido, há um pico de maior intensidade de razão m/z 434,9282 Daltons (Da), o qual pode ser atribuído a forma desprotonada do FIP. Isso é reforçado pelo baixo valor do erro calculado de 7,58 ppm (Figura 19 B). Para efeito de confirmação, foi selecionado o espectro de fragmentação MS-MS do íon de m/z 434,9282 Daltons (Da) (Figura 19 C). As fragmentações, bem como o mecanismo proposto confirmam a estrutura de FIP, onde a perda de 36Da foi atribuída a saída do grupo HCl, seguida da perda de 69Da referente ao radical $\bullet\text{CF}_3$ justificando o pico base de m/z 329,9571Da. O pico de m/z 365,9307Da também pode ser justificado pela saída $\bullet\text{CF}_3$ da estrutura aniônica de do FIP (Figura 19 C).

Na sequência, foi selecionado os espectros MS e MS-MS (Figura 20) do pico referente ao tempo de retenção de 4,5 min (Figura 19 A).

Figura 20- Espectros (A) MS e (B) MS-MS do íon m/z 450,9263Da; (C) MS-MS do íon m/z 418,9327Da e (D) MS-MS do íon m/z 382,9557Da.





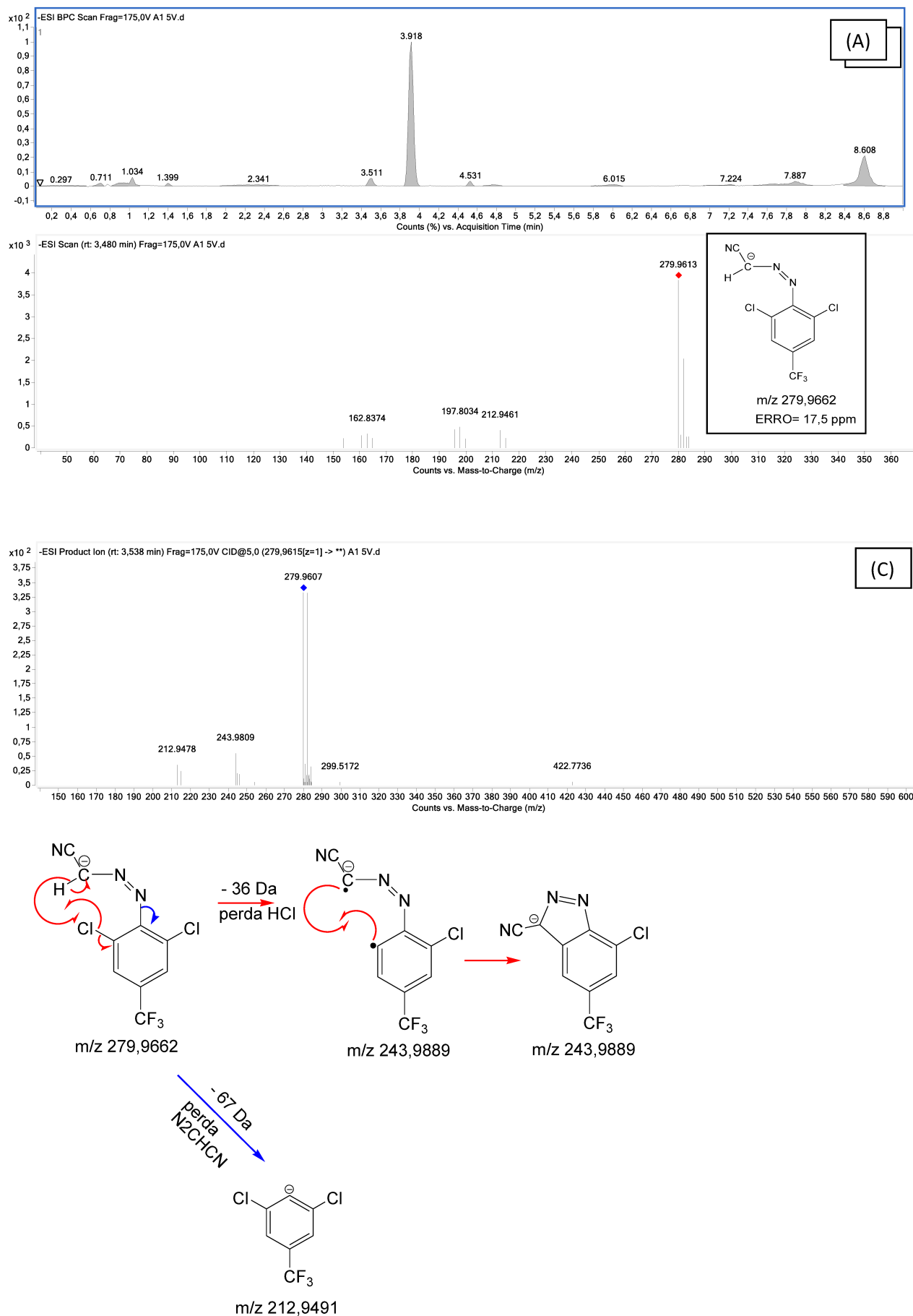
No espectro MS referente ao pico de tempo de retenção 4,5 min há três picos de m/z 450,9235Da, m/z 418,9327Da e m/z 382,9557Da (Figura 20 A). Estes podem ser três produtos da degradação de FIP, ou fragmentos de um único produto de degradação. Para verificar tal suposição foram selecionados os espectros de fragmentação MS-MS de cada um dos íons identificados.

Analizando o espectro MS-MS (Figura 20 B) do íon de m/z 450,9235Da, é possível observar que a degradação fotocatalítica do FIP deve começar por uma oxidação no átomo de enxofre promovendo um acréscimo de 16Da a estrutura do FIP, referente a inserção de um átomo de oxigênio a estrutura, gerando o produto de degradação PD1 (Figura 23), o qual apresentou um erro de 9,1 ppm. As fragmentações propostas seguem o mesmo padrão proposto para FIP, perda de 36 uma (HCl) seguida de perda de 69 uma ($\bullet\text{CF}_3$), sendo também identificada a saída do grupo $:\text{SO}_2$ (perda de 64 uma) (Figura 20 B).

Analizando o espectro MS-MS (Figura 20 C) do íon molecular de m/z 418,9327, é possível verificar que ele também apresenta o fragmento de m/z 382,9557, obtido na Figura 20 A. Isso indica que ele é um fragmento do composto de m/z 418,9327 (PD2 – Figura 23) e não um novo produto de degradação. Esta suposição é reforçada pelo espectro MS-MS do fragmento de m/z 382,9557 (Figura 20 D), o qual é semelhante ao da Figura 20 C.

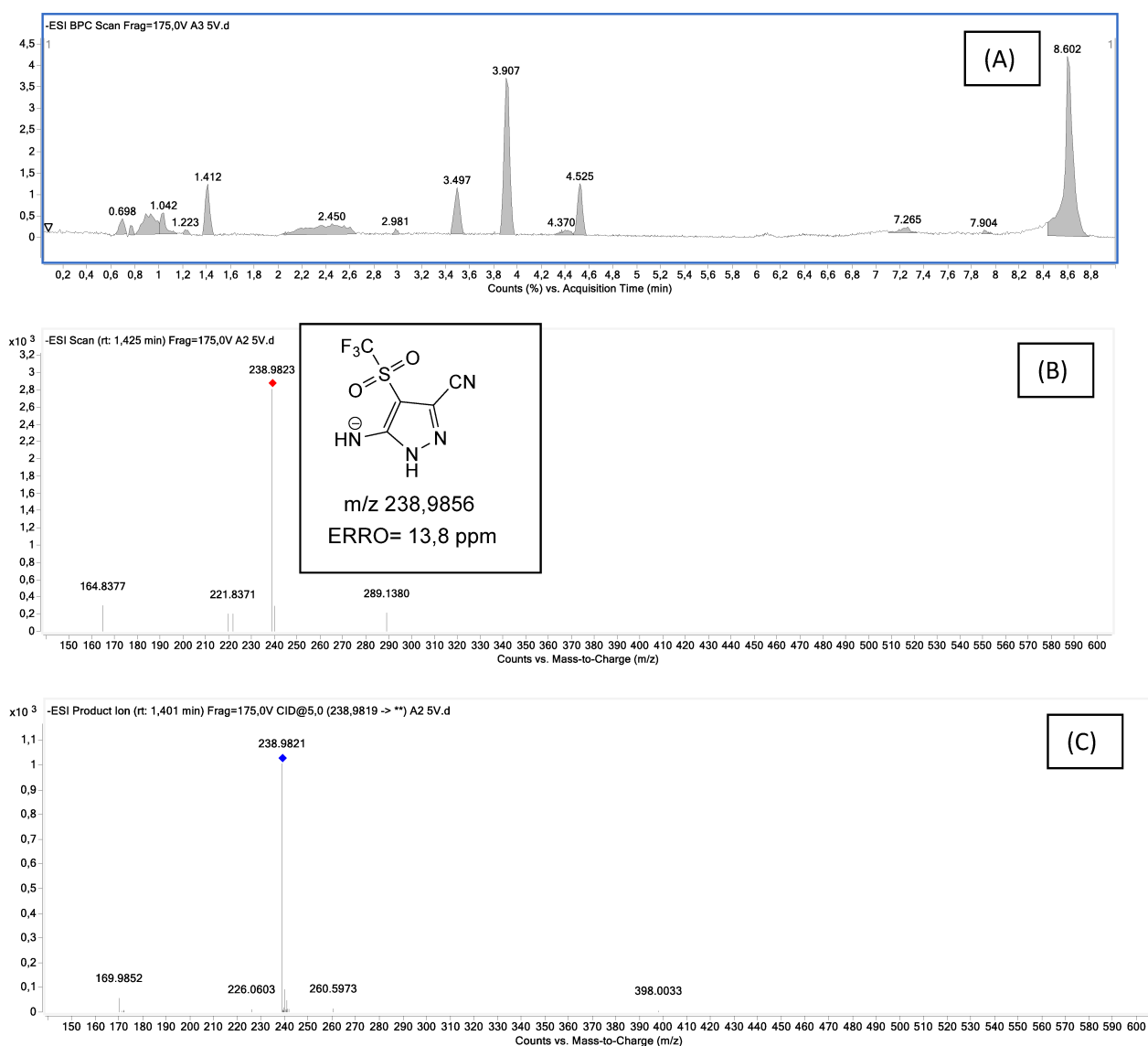
Durante o processo de fotodegradação fotocatalítica de FIP e dos PD1 e PD2, foram identificados outros PDs, visto que novos picos foram detectados (Figuras 21 A e 22 A) quando comparado à Figura 19A.

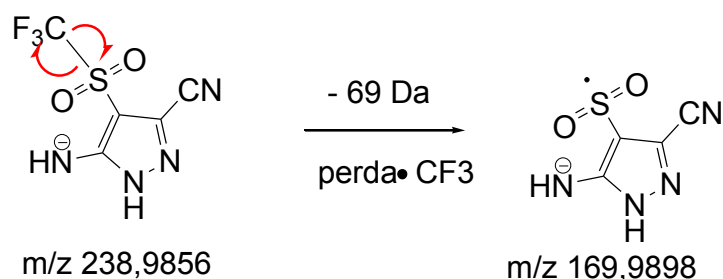
Figura 21 - (A) Cromatograma dos íons totais obtido após 28 kJ m^{-2} utilizando radiação artificial e espectros (B) MS do composto de tempo de retenção de 3,5 min e (C) MS-MS do íon de m/z 279,9630Da.



O composto de tempo de retenção de 3,5 min (Figura 21 A) refere-se ao íon molecular de m/z 279,9613Da, atribuído à formação do PD3 (Figura 23), sendo obtido um erro de 17,5 ppm (Figura 21 B). Para este íon também foi selecionado o espectro de fragmentação MS-MS para verificar os principais fragmentos obtidos (Figura 21 C). Assim, a fragmentação MS-MS do PD3, ocorre pela perda de 36Da, dada pela perda de HCl (fragmentação característica apresentada por FIP, PD1 e PD2). No entanto, também foi verificada a perda de 67Da (N_2CHCN) resultando no pico de m/z 212,9478Da (Figura 21 C).

Figura 22- (A) Cromatograma dos íons totais obtido após 84 kJ m^{-2} durante fotocatalise heterogênea sob radiação artificial e espectros (B) MS do composto com tempo de retenção de 1,4 min e (C) MS-MS do íon de m/z 238,9856Da.

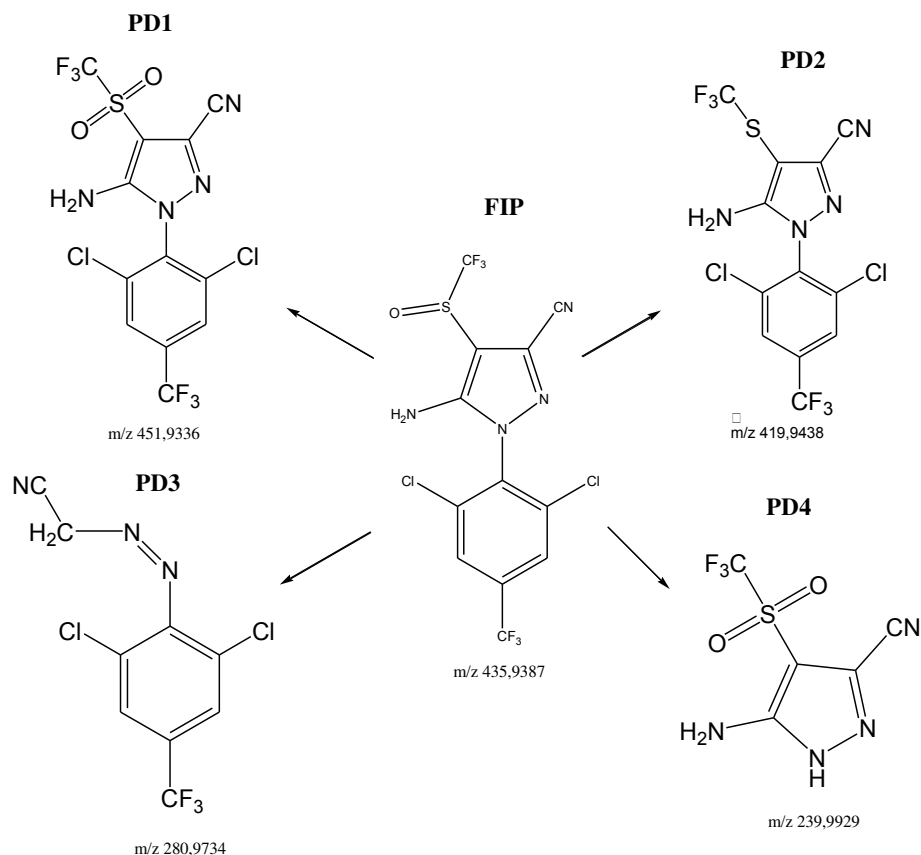




O composto de tempo de retenção em 1,4 min (Figura 22A) refere-se ao íon molecular de m/z 238,9856Da, atribuído à formação do PD4 (Figura 23), o qual apresentou um erro de 13,8 ppm (Figura 22B). Para este íon também foi selecionado o espectro de fragmentação MS-MS para verificar os principais fragmentos obtidos (Figura 22C). O PD4 é o único dos PDs que não apresenta a perda de 36Da em sua fragmentação, o que é esperado uma vez que, este composto não apresenta o grupo fenil característico nos outros produtos de degradação. Por outro lado, é observada a saída radicalar do grupo $\bullet\text{CF}_3$ (69 Da), como já havia sido apresentados pelo FIP, PD1 e PD2.

A partir das análises de UHPLC-ESI-Q-TOF-MS foi possível identificar quatro PDs, sendo todos detectados sob radiação artificial e solar (Figura 23). No entanto, houve diferença na intensidade das áreas dos produtos identificados durante o processo de fotocatalise heterogênea para ambas as fontes de radiação (Figura 24B). Os produtos PD1, PD2, PD3 e PD4 foram identificados sob irradiação artificial durante todo o processo fotocatalítico. Sob radiação solar, somente PD1 e PD2 foram identificados em concentração considerável enquanto PD3 e PD4 foram detectados somente em 28 e 56 KJ m^{-2} , e, em baixas concentrações, sendo estes rapidamente degradados, impossibilitando sua identificação ao decorrer do processo. Isso provavelmente é devido a contribuição da fotólise direta, conforme verificado previamente pelos experimentos controle (Figura 10).

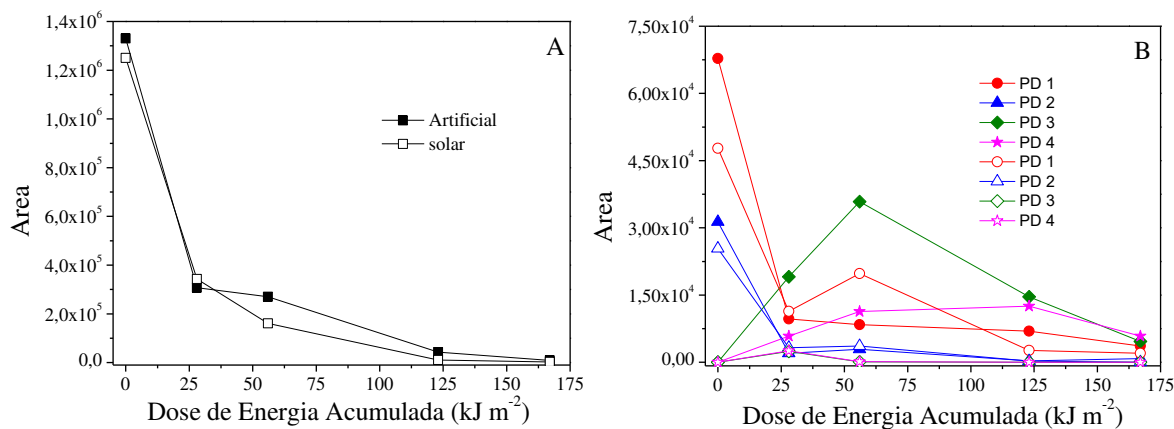
Figura 23 - FIP e PDs, identificados por HPLC-ESI-Q-TOF-MS.



Fonte: Autor, 2016.

A Figura 24 mostra a degradação de FIP monitorada por UHPLC-ESI-Q-TOF-MS, bem como a formação e degradação dos PDs gerados durante a aplicação do processo fotocatalítico sob radiação solar e artificial.

Figura 24 – Perfil da: A) degradação de FIP e B) evolução dos PDs formados durante a degradação fotocatalítica sob radiação artificial (símbolos fechados) e solar (símbolos abertos). Condição inicial: $[FIP] = 1,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2] = 79,4 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 5,6-5,8$.



Fonte: Autor, 2016.

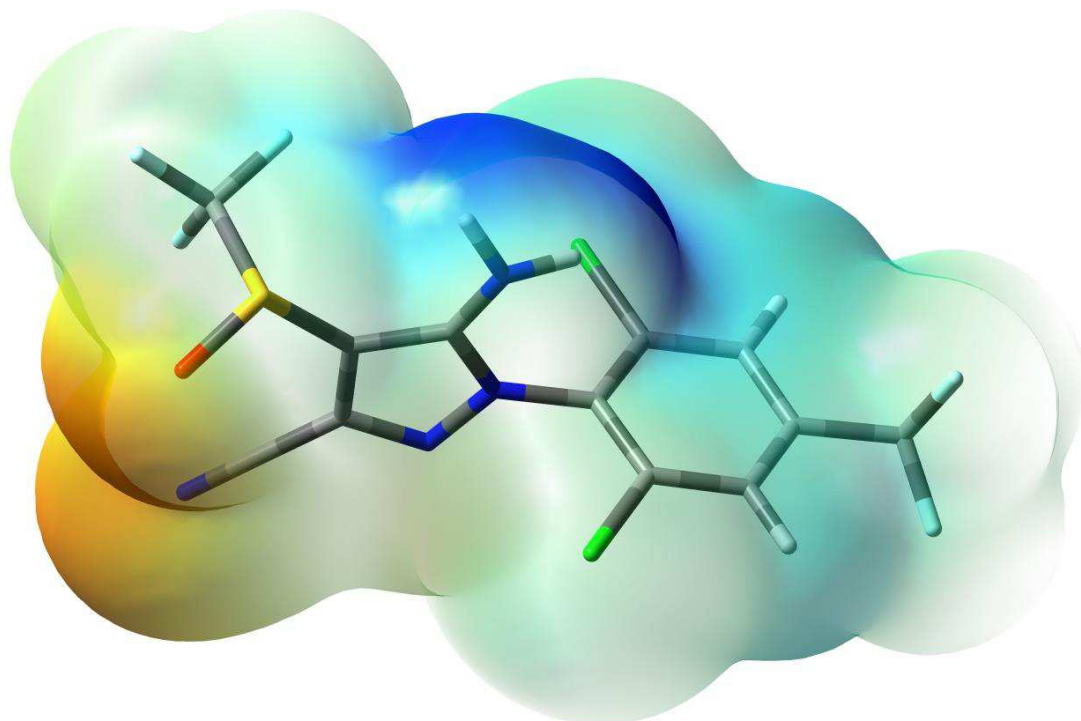
Pode ser observado que mesmo antes de iniciar a irradiação, os PD1 e PD2 foram detectados em pequenas concentrações quando comparado ao FIP (a razão entre a área do pico referente ao FIP e os PD1 e PD2 é cerca de 26 e 35 vezes, respectivamente) (Figura 24). Como já descrito previamente, isso pode ser devido a degradação biótica, oxidação, redução ou fotólise, gerando assim PD1 e PD2 (GUNASEKARA et al., 2007).

A diminuição do teor inicial de FIP bem como de PD1 e PD2 coincide com surgimento de PD3 e PD4, no processo induzido por radiação artificial e solar (Figura 24B), os quais na sequência também são degradados com o aumento do tempo de tratamento (Figura 24B). Portanto, através das análises de UHPLC-ESI-Q-TOF-MS foi possível monitorar a degradação de FIP e de seus PDs durante o processo fotocatalítico verificando a eficiência do tratamento na degradação do composto alvo bem como de seus metabólitos (Figura 24B).

4.6. Cálculos teóricos utilizando Teoria Funcional da Densidade (TFD)

Simulações da reação entre o FIP e o radical hidroxila foram feitas baseadas na aplicação da Teoria Funcional da Densidade (TFD) e os resultados corroboram com a formação de PD1 por fotocatalise heterogênea. De fato, a análise da densidade eletrônica a partir de uma densidade total de campo auto-consistente, mapeados com potencial eletrostático (PE) (Figura 25), apresenta uma carga positiva localizada no enxofre (0,285 em termos da taxa de PE) o que sugere que a posição do enxofre na estrutura é a região mais susceptíveis à sofrer ataque de radicais hidroxila.

Figura 25- Densidade eletrônica a partir de uma densidade total de campo auto-consistente, mapeados com potencial eletrostático para FIP, calculado usando TFD. A cor da superfície sobre a molécula varia de vermelho (carga eletrônica alta) para azul escuro.

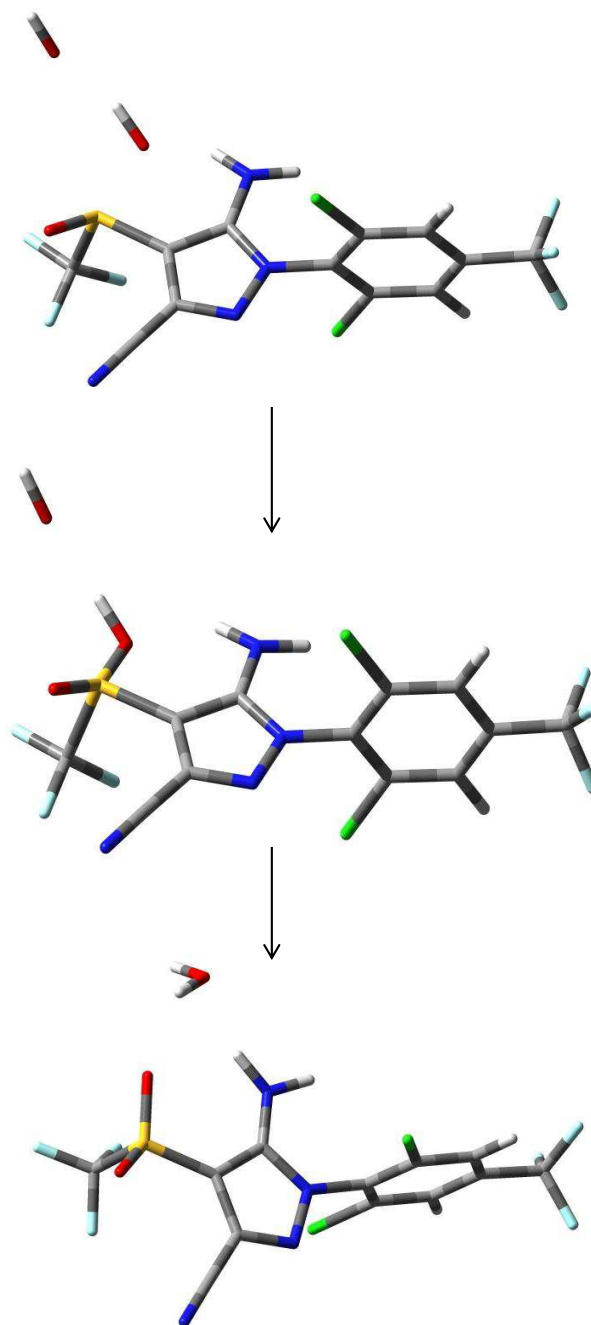


Fonte: Autor, 2016.

Legenda: Identificação dos átomos: H - branco; O - vermelho; S - amarelo; N - azul; C - cinza; Cl - verde; F - azul claro.

Inicialmente o ataque do radical hidroxila ocorreu na região mais susceptível (átomo de enxofre) provocando a formação de um intermediário radicalar, seguido por uma abstração de hidrogênio pelo ataque de um segundo radical hidroxila, resultando na formação do composto PD1 (Figura 26).

Figura 26 – Etapas da formação do PD1 pelo ataque de radicais hidroxila sob a estrutura de FIP. Identificação dos átomos: H - branco; O - vermelho; S - amarelo; N - azul; C - cinza; Cl - verde; F - azul claro.

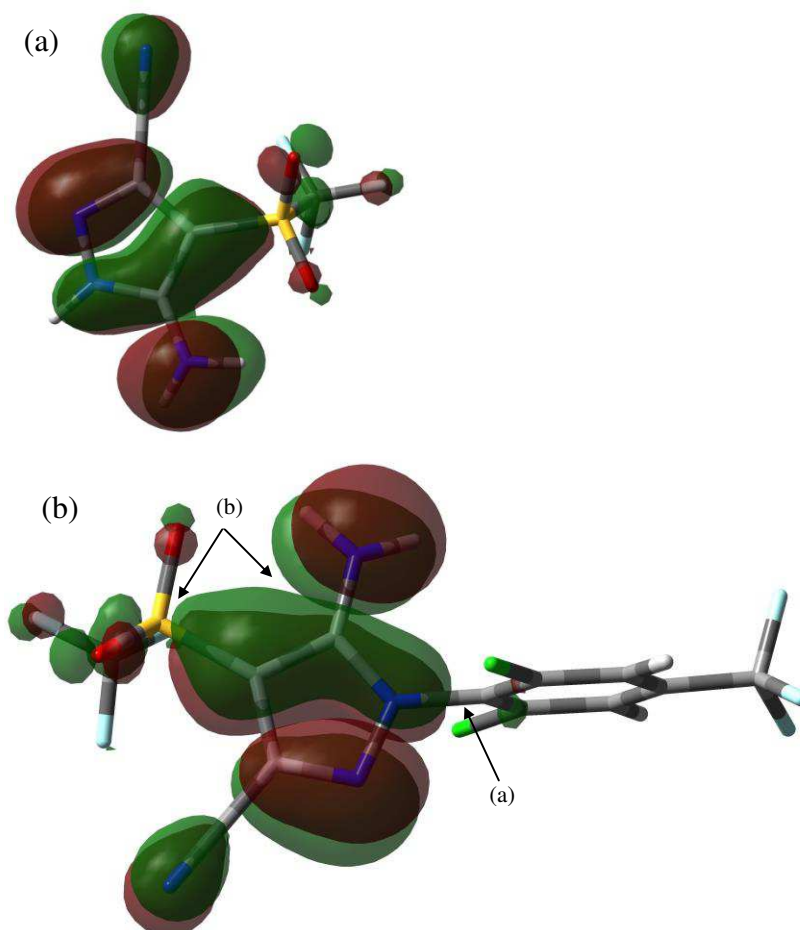


Fonte: Autor, 2016

Como mencionado anteriormente pode ser observado na Figura 24 que a degradação fotocatalítica de FIP resulta na formação de outros produtos detectados (Figura 24B). A diminuição do conteúdo inicial de FIP, PD1 e PD2 coincide com o aparecimento de PD3 e PD4 (Figura 24B).

De acordo com os dados obtidos pela TFD é possível verificar os possíveis pontos susceptíveis a rupturas de ligações. Pode ser observado no PD1 (Figura 27b), os diferentes pontos onde a clivagem da ligação pode ocorrer através da ação dos radicais livres ou mesmo sob a fotólise direta, se a radiação incidente é mais energético do que UVA. Isto pode ocorrer: (i) entre os anéis pirazol e fenil, resultando na formação de PD4 (Figura 27a) e um composto aromático não detectado (A), e (ii) também a partir de PD1, a perda dos grupos :SO_2 ; $\bullet\text{CF}_3$ e NH_2 pode gerar um composto não detectado (B). O PD3 parece ser um resultado da degradação parcial do pirazol de PD2.

Figura 27 - Representação do estado HOMO de: (a) PD4, calculada utilizando a metodologia TFD; (b) PD1, calculada utilizando metodologia TFD, indicando alguns pontos de provável ruptura nas ligações.



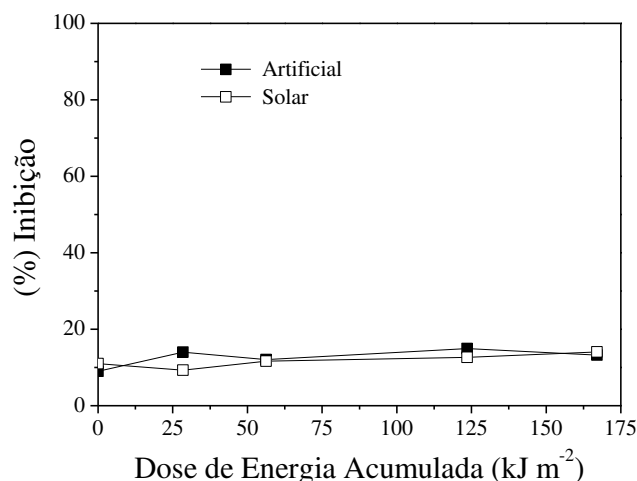
Fonte: Autor, 2016.

4.7. Evolução da ecotoxicidade aguda durante o processo fotocatalítico

A evolução da ecotoxicidade aguda de FIP e dos seus PDs foi avaliada durante o processo fotocatalítico, monitorando-se a inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*. Previamente foi construída uma curva dose resposta avaliando a inibição da bactéria *Vibrio fischeri* para diferentes concentrações de FIP (entre 0,05 e 1,6 mg L⁻¹). Mesmo para a máxima concentração de FIP solubilizada em água (1,6 mg L⁻¹) e também considerando a presença de PD1 e PD2 antes da irradiação, não foi observado efeito inibidor significativo para a bioluminescência da *Vibrio fischeri* em água à temperatura ambiente (28-30 °C), ficando este em torno de 10%. Contudo, este ensaio foi utilizado para monitorar a evolução da ecotoxicidade dos PDs durante o processo fotocatalítico, uma vez que PDs com maior toxicidade do que o FIP e PD1 e PD2 podem ser formados (FERNANDEZ-ALBA et al., 2002, SARRIA et al., 2003, TROVÓ et al., 2009; 2014). Vale ressaltar que a toxicidade é um parâmetro muito específico e, por isso, podem ser obtidas diferentes toxicidades se o organismo alvo utilizado no teste for alterado (FERNANDEZ-ALBA et al., 2002). Assim, alta eficiência de degradação de FIP, mas não mineralização, pode não resultar necessariamente em produtos de baixa toxicidade, sendo importante monitorar a evolução da toxicidade durante o tratamento para verificar sua viabilidade.

Neste contexto, a evolução da ecotoxicidade aguda de FIP e dos seus PDs obtidos durante o processo fotocatalítico sob irradiação solar e artificial foi monitorada (Figura 28).

Figura 28- Evolução da ecotoxicidade aguda para bactéria *Vibrio fischeri* durante a degradação fotocatalítica de FIP sob artificial (símbolos fechados) e irradiação solar (símbolos abertos). Condições iniciais: [FIP] = 1,1 mg L⁻¹; [TiO₂] = 79,4 mg L⁻¹; pH = 5,6-5,8.



Fonte: Autor, 2016

Analisando os resultados apresentados na Figura 28, pode ser observado que durante a degradação de FIP e de PD1 e PD2, não houve um aumento na ecotoxicidade, ficando em torno de 10% de inibição (Figura 28). Estes resultados sugerem que os PDs detectados são atóxicos dentro das concentrações formadas, o que é extremamente importante durante a aplicação de um tratamento.

Também foi feita uma curva dose-resposta da inibição de *Vibrio fischeri* quando em contato com soluções contendo H_2O_2 . Os resultados demonstram que concentrações de H_2O_2 entre 7,8 e 15,5 $mg\ L^{-1}$ de H_2O_2 foram necessárias para inibir a bioluminescência de *Vibrio fischeri*, visto que abaixo de 7,8 $mg\ L^{-1}$ de H_2O_2 não houve inibição, enquanto que 37% e 100% de inibição foram obtidos respectivamente para 15,5 e 100 $mg\ L^{-1}$ H_2O_2 .

Além disso, é importante enfatizar que foram feitos experimentos controle para verificar se o H_2O_2 formado durante o processo fotocatalítico apresenta efeito inibidor significativo para a bioluminescência da *Vibrio fischeri*. Neste contexto, foram feitos experimentos sob condições otimizadas utilizando radiação solar e artificial na ausência de FIP. Os experimentos foram feitos em duplicatas e em um deles foi adicionado catalase bovina de modo a consumir todo o H_2O_2 residual.

Os resultados mostraram que para os experimentos controle com ou sem adição de catalase bovina, não houve inibição da bioluminescência independente da fonte de radiação utilizada (solar ou artificial), comprovando que a concentração de H_2O_2 formada durante o tratamento não interfere na toxicidade de FIP e de seus PDs. Este resultado é facilmente explicado, uma vez, que a concentração de H_2O_2 formada durante o tratamento é menor que 7,8 $mg\ L^{-1}$ portanto não apresenta efeito inibidor para bioluminescência da *Vibrio fischeri*.

Portanto é possível afirmar que a inibição observada durante os experimentos de degradação de FIP (10%) é devida ao FIP e aos PDs formados durante o tratamento fotocatalítico e não ao H_2O_2 , uma vez que não foi observada qualquer inibição de bioluminescência para os experimentos controle feitos na ausência de FIP.

4.8. Gastos com consumo de energia elétrica

Conforme relatado na literatura (DOMINGUEZ et al., 2016, VISHNUGANTH et al., 2016), em um processo fotoquímico envolvendo radiação artificial, a energia elétrica representa a maior fração do custo operacional. Assim, a equação 15 (DOMINGUEZ et al., 2016) foi aplicada para estimar os custos para o tratamento avaliado,

$$E = \frac{0.0384 \times P}{V \times k_{FIP}} \quad (15)$$

Onde E é a energia elétrica por ordem (representa a energia elétrica necessária para causar a degradação de um contaminante, em uma ordem de grandeza (90%) em um volume fixo de água contaminada), P é a potência elétrica (kW), V é o volume de reação (m³) e k_{FIP} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem obtida durante a degradação fotocatalítica de FIP.

O parâmetro E permite uma comparação direta da eficiência elétrica independentemente do sistema sob investigação (MENG et al., 2002, URKUDE et al., 2014, DOMINGUEZ et al., 2016). Pequenos valores deste parâmetro apontam para um processo mais eficiente (DOMINGUEZ et al., 2016).

Substituindo a energia elétrica da lâmpada (10x10⁻³ kW), o volume de reação (5x10⁻⁴ m³) e k_{FIP} (1,34x10⁻² min⁻¹), E = 57,31 kW h m⁻³ ordem⁻¹, que é equivalente a dose de corrente elétrica necessária para reduzir em 91% o conteúdo de FIP, um valor relativamente baixo. Considerando que o preço médio da energia elétrica (em kW h⁻¹) para usuários residenciais no Brasil é de cerca de US \$ 0,25, o custo do tratamento fotocatalítico é de cerca de US \$ 14,32 por m³. Por outro lado, é importante notar que a otimização das geometrias dos reatores é uma alternativa viável para a redução de custos de um processo. Além disso, este custo depende da concentração inicial do composto-alvo. Por exemplo, durante a degradação fotocatalítica do carbofurano foi obtida uma redução de 76% na dose de corrente elétrica (diminuição de 540 para 125 kW h m⁻³ ordem⁻¹) com a redução da concentração de carbofurano de 300 para 50 mg L⁻¹ (VISHNUGANTH et al., 2016). Com base nestes resultados, uma redução quase proporcional foi obtida no consumo de energia, pois ao reduzir em 83% a concentração do composto alvo foi possível diminuir em 76% o consumo de energia. Considerando concentração inicial de FIP utilizada neste trabalho e as concentrações encontradas em matrizes ambientais (ENSMINGER et al., 2013, WU et al., 2015), é esperado que haja um menor consumo de energia e custo, no tratamento de águas residuais contaminadas com FIP.

Finalmente, considerando que os melhores resultados de FIP foram obtidos sob irradiação solar e que os PDs obtidos foram atóxicos, a aplicação do tratamento fotocatalítico para águas residuais contendo FIP é mais viável sob irradiação solar, uma vez que o custo elétrico pode ser reduzido a quase zero .

5. CONCLUSÕES

Os parâmetros operacionais da degradação fotocatalítica de FIP (pH, concentração de TiO_2 e tempo de tratamento) foram otimizados pela metodologia da superfície de resposta. O uso do PF e PCC permitiu avaliar as interações entre as variáveis, bem como determinar as condições experimentais que proporcionam a máxima degradação de FIP.

Em condições otimizadas, a degradação de FIP seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, atingindo eficiências superiores a 90% para ambas as fontes de irradiação. Sob radiação solar a degradação de FIP ocorreu com uma velocidade 14% maior quando comparada à radiação artificial, devido a contribuição da fotólise solar. Após uma dose de energia UVA de $123,6 \text{ kJ m}^{-2}$ (equivalente a 63,8 min utilizando luz solar), a concentração de FIP ficou abaixo do LQ do equipamento ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$), sendo a mesma eficiência obtida sob radiação artificial após $139,3 \text{ kJ m}^{-2}$, equivalente a 75 min de reação.

Quatro PDs de FIP (PD1, PD2, PD3 e PD4) foram separados, identificados e monitorados por UHPLC-ESI-Q-TOF-MS para ambas fontes de radiação, sendo alguns deles degradados mais rapidamente sob radiação solar. Além disso, a evolução da toxicidade aguda demonstrou que dentro no limite das concentrações estudadas e formadas, FIP e os PDs identificados podem ser caracterizados como atóxico para *Vibrio fischeri*, visto que a inibição ficou abaixo de 10%.

Enfim, os resultados mostram que a fotocatalise heterogênea pode ser uma boa alternativa para o tratamento de águas residuais contendo FIP e seus PDs, especialmente quando luz solar é utilizada como uma fonte de radiação, abundante em países tropicais como o Brasil, visto que contribui para a redução dos gastos energéticos.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 15411-3; Ecotoxicologia aquática — Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas, 2012.
- AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **Rsc Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003-37026, 2014.
- ANVISA/MS – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria nº 03 de 1992 Anexo III**. Disponível em: http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/JOAQUIMGONCALVESMACHADONETO/port_%200392_anvisa_class_toxicol.pdf. Acesso em 01/02/2016.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL (ANDEF) Tecnologia em primeiro lugar: o Brasil a caminho de se tornar o maior produtor mundial de grãos. **Revista Defesa Vegetal**, Maio de 2009.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1995. cap. 7, p. 287-324.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre, Bookman, p.622, 2002.
- BAIRD, N. C. Free Radical Reactions in Aqueous Solutions: Examples from Advanced Oxidation Processes for Wastewater and from the Chemistry in Airborne Water Droplets. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 7, p. 817-819, 1997.
- BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for water waste treatment-novel developments. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 131-144, 1999.
- BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- BHARDWAJ, U.; KUMAR, R.; KAUR, S.; SAHOO, S. K.; MANDAL, K.; BATTU, R.S.; SINGH, B. Persistence of fipronil and its risk assessment on cabbage, *Brassica oleracea* var. capitata L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 79, p. 301–308, 2012.
- BLANKSON, G. K.; OSEI-FOSU, P.; ADEENDZE, E. A.; ASHIE, D. Contamination levels of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in vegetables marketed in Accra, Ghana. **Food Control**, v. 68, p. 174-180, 2016.

BLAUDEAU, M. P.; MCGRATH, M. P.; CURTISS, L. A.; RADOM, L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 5016-5021, 1997.

BOBÉ, A.; COOPER, J.F.; COSTE, C.M.; MULLER, M. A. Behavior of Fipronil in Soil under Sahelian Plain Field Conditions. **Pestic Sci.**, v.52, p.275-281, 1998.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BORRELY, S. I. – **Avaliação da redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes de toxicidade água**. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo, 2001.

BOX, G. E., HUNTER, J. S., & HUNTER, W. G. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. New York: Wiley-Interscience, v. 2, 2005

BRASIL. **Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acesso em: 25/11/2015.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p.95, 2009.

CARBAJO, J.; JIMENEZ, M.; MIRALLES, S.; MALATO, S.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 64-73, 2016.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

CAVALCANTI, A. S.; IZARIO FILHO, H. J.; COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) solar no pré-tratamento do chorume. **Augm Domus**, v. 5, p. 141-153, 2013.

CHANTON, P. F.; RAVANEL, P.; TISSUT, M.; MEYRAN, J. C. Toxicity and bioaccumulation of fipronil in the nontarget arthropodan fauna associated with subalpine mosquito breeding. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, V. 52, n. 1, p. 8-12, 2002.

CHAU, N. D. G.; SEBESVARI, Z.; AMELUNG, W.; RENAUD, F. G. Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 12, p. 9042-9058, 2015.

CHEN, Y. H.; CHANG, C. Y.; HUANG, S. F.; CHIU, C. Y.; JI, D.; SHANG, N. C.; YU, Y. H.; CHIANG, P. C.; KU, Y.; CHEN, J. N. Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4144 – 4154. 2003.

CHEN, M.; QIN, X. S.; ZENG, G. M.; LI, J. Impacts of human activity modes and climate on heavy metal "spread" in groundwater are biased. **Chemosphere**, v. 152, p. 439-445, 2016.

CHENG, M.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.

CHOINA, J.; KOSSLICK, H.; FISCHER, C.; FLECHSIG, G. U.; FRUNZA, L.; SCHULZ, A. Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.129, p. 589– 598, Rostock, Germany, 2013.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

COLOMBO, R.; FERREIRA, T. C. R.; FERREIRA, R. A.; LANZA, M. R. V. Removal of Mefenamic acid from aqueous solutions by oxidative process: Optimization through experimental design and HPLC/UV analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 167, p. 206-213, 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em:< www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em 12/04/2014.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31, n.7, p. 1820-1830, 2008

COSTA FILHO, B. M.; DA SILVA, V. M.; SILVA JDE, O.; HORA MACHADO, A. E.; TROVO, A. G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71-8, 2016.

CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação Fotocatalítica de Sulfametoxazol, Trimetoprima e Diclofenaco em Solução Aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1270-1274, 2010.

CURTISS, L.A.; MCGRATH, M.P.; BLAUDEAU, J.-P.; DAVIS, N.E., BINNING JR, R.C.; RADOM, L. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v.103, p. 6104-6113, 1995.

DA SILVA, D. R. O.; DE AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; DE OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Pesticides monitoring in surface water of rice production areas in southern Brazil. **Ciencia Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

DE BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **How to do experiments - Research and Development in Science and Industry**, second ed., Editora da Unicamp, Campinas, 2003.

DEMCHECK, D.K.; SKROBIALOWSKI, S.C. Fipronil and degradation products in the rice-producing areas of the Mermentau River Basin, **National Water Quality Assessment Program**, 2003.

DÍAZ, F. J.; O'GEEN, A. T.; DAHLGREN, R. A. Agricultural pollutant removal by constructed wetlands: Implications for water management and design. **Agricultural Water Management**, v. 104, p. 171– 183, 2012.

DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 3-29, 2012.

DOMINGUEZ, S., RIVERO, M.J., GOMEZ, P., IBÁÑEZ, R., ORTIZ, I. Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.37, p.237-242, 2016.

DUTTA, A.; CHAKRABORTY, I.; SARKAR, D.; CHAKRABARTI, S. Sunlight-Assisted Photo-Fenton Degradation of Pesticide in Wastewater: Ecotoxicological Impact on Nostoc sp Algae. **Water Air and Soil Pollution**, v. 226, n. 12, 2015.

EL SALIBY, I.; ERDEI, L.; SHON, H. K.; KIM, J. H. Development of visible light sensitive titania photocatalysts by combined nitrogen and silver doping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 358-363, 2011.

ENSMINGER, M.P., BUDD, R., KELLY, K.C., GOH, K.S. Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008-2011. **Environmental Monitoring Assessment**, v.185, p.3697-3710, 2013.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v.59, n. 352, p. 620-632, 2013.

FENOLL, J.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; GARRIDO, I.; NAVARRO, S. Fipronil decomposition in aqueous semiconductor suspensions using UV light and solar energy. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 981 – 988, 2014.

FERNANDEZ-ALBA, A.R., HERNANDO, D., AGÜERA, A., CÁCERES, J., MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v.36, n.17, p.4255-4262, 2002.

FERNANDEZ-CASTRO, P.; VALLEJO, M.; SAN ROMAN, M. F.; ORTIZ, I. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 796-820, 2015.

FONTANA, R.; RAPALLO, F.; ROGANTIN, M. P. A characterization of saturated designs for factorial experiments. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 147, p. 204-211, 2014.

FRISCH, A.E.; HRATCHIAN, H.P.; DENNINGTON II, R.D.; KEITH, T.A.; MILLAM, J. Gauss View 5. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.

FRISCH, M.J. et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2013.

FRONTISTIS, Z.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P. Photocatalytic degradation of 17 α -ethynylestradiol in environmental samples by ZnO under simulated solar radiation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.87, p. 1051– 1058, 2012.

FRONTISTIS, Z.; DROSOU, C.; TYROVOLA, K.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D.; VENIERI, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P. Experimental and Modeling Studies of the Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous TiO₂ Suspensions under Simulated Solar Radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 16552–16563, 2012.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GÁLVEZ, J. B. **Utilización de la radiación solar ultravioleta em procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes em água**. Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora) – Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, p.135, 2001

GAN, J.; BONDARENKO, S.; OKI, L.; HAVER, D.; LI, J. X. Occurrence of Fipronil and Its Biologically Active Derivatives in Urban Residential Runoff. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 3, p. 1489-1495, 2012.

GASPARINI, M. C. **Águas de processo da REPLAN: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados**. 2011. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

GIMENO, O.; GARCIA-ARAYA, J. F.; BELTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by

means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12-20, 2016.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-505, 2004.

GOLISCH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Solar water treatment: principles and reactors. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p.137-138, 1997.

GUEDES, T. L. D.; SOARES, M. S. D.; DAS NEVES, L. S.; DE LIMA, K. M. G. Investigation of the Setting-Time of Commercial Gelatins: An Experiment from a Chemometric Course for Undergraduate Chemistry Students. **Quimica Nova**, v. 36, n. 3, p. 480-483, 2013.

GUNASEKARA, A. S.; TRUONG, T.; GOH, K. S.; SPURLOCK, F.; TJEERDEMA, R. S. Environmental fate and toxicology of fipronil. **Journal of Pesticide Science**, v.32, n°3, p. 189-199, 2007.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v.56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 10-26, 2010.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, n. 3, p. 461-468, 2010.

HERNÁNDEZ, A. F.; PARRÓN, T.; TSATSAKIS, A. M.; REQUENA, M.; ALARCÓN, R.; GUARNIDO, O. L. Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health. **Toxicology**, v. 307, p. 136 – 145, 2013.

HIDAKA, H.; TSUKAMOTO, T.; MITSUTSUKA, Y.; OYAMA, T.; SERPONE, N. Enhanced Ga₂O₃-photocatalyzed and photochemical degradation of the Fipronil insecticide by UVC irradiation in mixed aqueous/organic media under an inert atmosphere. **Photochem Photobiol Sci**, v. 14, n. 5, p. 919-28, 2015.

HIDAKA, H.; TSUKAMOTO, T.; MITSUTSUKA, Y.; TAKAMURA, T.; SERPONE, N. Photochemical and Ga₂O₃-photoassisted decomposition of the insecticide Fipronil in aqueous media upon UVC radiation. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 8, p. 3939, 2014.

HSU, L. J.; LEE, L. T.; LIN, C. C. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 698 -705, 2011.

HU, H. Y.; LIU, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, P. A.; LI, A. J.; YAO, H.; NARUSE, I. Sintering characteristics of CaO-rich municipal solid waste incineration fly ash through the addition of Si/Al-rich ash residues. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, n. 2, p. 340-347, 2016.

IBHADON, A.O.; FITZPATRICK, P. Review Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts** v.3, n.1, p.189-218, 2013.

IBGE, **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) – 2008**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf f. Acesso em: 01/02/2015.

ISMAIL, A. A.; EL-MIDANY, A. A.; IBRAHIM, I. A.; MATSUNAGA, H. Heavy metal removal using SiO₂-TiO₂ binary oxide: experimental design approach. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 14, n. 1, p. 21-29, 2008.

ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories: Disponível em: http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf, acesso em 17/03/2016

IZADYAR, S.; FATEMI, S.; MOUSAVAND, T. Synthesis and modification of nano-sized TiO₂ for photo-degradation process under visible light irradiation; a Placket-Burman experimental design. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3196-3203, 2013.

JANITABAR-DARZI, S. Structural and Photocatalytic Activity of Mesoporous N-Doped TiO₂ with Band-to-Band Visible Light Absorption Ability. **Particulate Science and Technology**, v. 32, n. 5, p. 506-511, 2014.

KANZARI, F.; SYAKTI, A. D.; ASIA, L.; MALLERET, L.; PIRAM, A.; MILLE, G.; DOUMENQ, P. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 141–151, 2014.

KAPLAN, R.; ERJAVEC, B.; PINTAR, A. Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO₂ polymorphs. **Applied Catalysis a-General**, v. 489, p. 51-60, 2015.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 833-840, 2013.

KNAUS, M.; BAKER, C. F.; REINEMEYER, C. R.; CHESTER, S. T.; ROSENTEL, J.; REHBEIN, S. Efficacy of a novel topical combination of fipronil, (S)-methoprene, eprinomectin and praziquantel against adult and larval stages of *Toxocara cati* in cats. **Veterinary Parasitology**, v. 202, n. 1-2, p. 34-39, 2014.

KO, S.; PEKAROVIC, J.; FLEMING, P. D.; ARI-GUR, P. High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO₂ composite sheet using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property. **Materials**

Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, v. 166, n. 2, p. 127-131, 2010.

KURUNC, A.; ERSAHIN, S.; SONMEZ, N. K.; KAMAN, H.; UZ, I.; UZ, B. Y.; ASLAN, G. E. Seasonal changes of spatial variation of some groundwater quality variables in a large irrigated coastal Mediterranean region of Turkey. **Science of the Total Environment**, v. 554, p. 53-63, 2016.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

LA FARRE, M.; PEREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELO, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; MANAMSA, K.; TALBOT, J. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. **Environmental Pollution**, v. 203, p. 214-225, 2015.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012.

LELARIO, F.; BRIENZA, M.; BUFO, S. A.; SCRANO, L. Effectiveness of different advanced oxidation processes (AOPs) on the abatement of the model compound mepanipyrin in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 321, p. 187-201, 2016.

LEONG, S. W.; RAZMJOU, A.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X. W.; WANG, H. T. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167-184, 2014.

LI, G.; CHEN, L.; GRAHAM, M.; GRAY, K. A. A Comparison of Mixed Phase Titania Photocatalysts Prepared by Physical and Chemical Methods: The importance of the Solid-solid Interface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, n. 1, p. 30-35, 2007.

LIN, Y.; FERRONATO, C.; DENG, N.; WU, F.; CHOVELON, J. M. Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: Multivariable experimental design and mechanism. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 32-41, 2009.

LIU, M.; PIAO, L. Y.; ZHAO, L.; JU, S. T.; YAN, Z. J.; HE, T.; ZHOU, C. L.; WANG, W. J. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, n. 10, p. 1664-1666, 2010.

LIU, B.; LIU, L. M.; LANG, X. F.; WANG, H. Y.; LOU, X. W. D.; AYDIL, E. S. Doping high-surface-area mesoporous TiO₂ microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2592-2597, 2014.

LOPEZ-MUNOZ, M. J.; REVILLA, A.; ALCALDE, G. Brookite TiO_2 -based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 240, p. 138-145, 2015.

LU, Y. T.; TANG, C. Y.; CHEN, J. Y.; YAO, H. Assessment of major ions and heavy metals in groundwater: a case study from Guangzhou and Zhuhai of the Pearl River Delta, China. **Frontiers of Earth Science**, v. 10, n. 2, p. 340-351, 2016.

MACHADO, A.E.H.; XAVIER, T.P.; DE SOUZA, D.R.; DE MIRANDA, J.A.; DUARTE, E.T.F.M.; RUGGIERO, R.; DE OLIVEIRA, L.; SATTTLER, C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. **Solar Energy** v. 77, n. 5, p. 583-589, 2004.

MACHADO, A. E. H.; FRANÇA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MÜLLER JR, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMÜCKER, M. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO_2 /Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, 2008.

MACHADO, A. E. H.; DE MELO OLIVEIRA, D. F.; BORGES, K. A.; DOS SANTOS, L. M.; FRANÇA, M. D.; DOS SANTOS BATISTA, P.; PAIVA, V. A. B. **Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion**. cap. 19, "Solar Radiation". Rijeka: InTech, p. 339-378, 2012.

MADSEN, H. T.; SRAGAARD, E. G.; MUFF, J. Reduction in energy consumption of electrochemical pesticide degradation through combination with membrane filtration. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 358-364, 2015.

MAIA, C. G.; OLIVEIRA, A. S.; SAGGIORO, E. M.; MOREIRA, J. C. Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, v. 113, n. 1, p. 305-320, 2014.

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I.; SANCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15-23, 2016.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002a.

MALATO, S.; BLANCO, S.; CÁCERES, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A.; RODRIGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO_2 using solar energy. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 209-220, 2002b.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Descontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MANDAL, K.; SINGH, B. Persistence of fipronil and its metabolites in sandy loam and clay loam soils under laboratory conditions. **Chemosphere**, v. 91, p. 1596–1603, 2013.

MAMANE, H.; HOROVITZ, I.; LOZZI, L.; DI CAMILLO, D.; AVISAR, D. The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO₂ sol-gel thin films. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 159-169, 2014.

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C.; LEO, M. M. D.; BRITES-NOBREGA, F. F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 762-773, 2015.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n° 1, p. 188-197, 2009.

MENDONÇA, V. S. ; LIMA, G. ; SANTIAGO, A.C.B. ; FERREIRA, M.C.S. Avaliação da toxicidade aguda por fotobactérias (*Vibrio fischeri*) e microcrustáceos (*Daphnia magna*) ocasionado pelo lançamento de efluentes industriais no riacho algodoais situado no Cabo de Santo Agostinho - PE. In: **23º Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.1, 2005.

MENG, Y., HUANG, X., WU, Y., WANG, X., QIAN, Y. Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. **Environmental Pollution**, v.117, n.2, p.307-313, 2002.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton and Solar TiO₂ Catalytic Treatment of Ofloxacin in Secondary Treated Effluents: Evaluation of Operational and Kinetic Parameters. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5450-5462, 2010.

MICHAEL, I.; RIZZO, L.; MCARDELL, C.S.; MANAIA, C.M.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; KASSINOS, D. F. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. **water research** , v. 47, p. 957 – 995, 2013.

MIRANDA-GARCIA, N.; SUAREZ, S.; SANCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 103, n. 3-4, p. 294-301, 2011.

MORUZZI, R. B.; LIMA, V. B.; COLOMBO, R.; CONCEIÇÃO, F. T.; LANZA, M. R. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Química Nova**, vol. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014.

MOZIA, S.; MORAWSKI, A. M. The performance of a hybrid photocatalysis–MD system for the treatment of tap water contaminated with ibuprofen. **Catalysis Today**, v.193, p. 213-220, 2013.

MURRAY, K. E.; THOMAS, S. M.; BODOUR, A. A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 12, p. 3462-3471, 2010.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. Invited review - TiO_2 Photocatalysis: Design and Applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, n. 3, p.169–189, 2012.

NINKOVIĆ, M. B.; PETROVIĆ, R. D.; LAUŠEVIĆ, M. D. Removal of organochlorine pesticides from water using virgin and regenerated granular activated carbon. **Journal of Serbian Chemical Society**, v. 75, n. 4, p. 565–573, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OHI, M. **Efeitos Reprodutivos e Tóxicos do Fipronil (Frontline Top-Spot™) em Ratos**. 2002. 72 f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2002.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, 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.

OSEI, P. B.; LU, X. M.; XIE, J. M.; JIANG, D. L.; CHEN, M.; WEI, X. J. Synthesis, Characterisation and Application of Copper Modified Brookite Titania Photocatalyst Activated by Visible Light. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 7045-7053, 2014.

ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A. ; MATESANZ, J.M.; OVELLEIRO, J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v.71, p. 97 – 106, 2008.

PAPAMIJA, M.; SARRIA, V. Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. **Revista de Ingeniería**, v. 31, p. 47-53, Colombia, 2010.

PARUSSULO, A. L. A. **Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO_2** . São Paulo, 2013.166 f. Tese (Doutorado) – USP, 2013.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de Fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1641-1647, 2008.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PERISIC, D. J.; GILJA, V.; STANKOV, M. N.; KATANCIC, Z.; KUSIC, H.; STANGAR, U. L.; DIONYSIOU, D. D.; BOZIC, A. L. Removal of diclofenac from water by zeolite-assisted advanced oxidation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 321, p. 238-247, 2016.

PLATIKANOV S.; RODRIGUEZ-MOZAZ S.; HUERTA B.; BARCELÓ D.; CROS J.; BATLE M.; POCH G.; TAULER R. Chemometrics quality assessment of wastewater treatment plant effluents using physicochemical parameters and UV absorption measurements. **Journal of Environmental Management**, v. 140, p. 33-44, 2014.

Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em 19/02/2017.

Ministério da Saúde. **Portaria nº 518/2004**. Dispõe em seus capítulos e artigos, as responsabilidades por parte de quem produz a água, no caso, os sistemas de abastecimento de água e de soluções alternativas, a quem cabe o exercício de “controle de qualidade da água” e das autoridades sanitárias das diversas instâncias de governo, a quem cabe a missão de “vigilância da qualidade da água para consumo humano”. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf. Acesso em 19/02/2017.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGUERA, A.; PUMA, G. L.; MALATO, S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 131-137, 2012.

RAMASUBRAMANIAN, T.; PARAMASIVAM, M.; JAYANTHI, R.; CHANDRASEKARAN, S. A simple and sensitive single-step method for gas chromatography–mass spectrometric determination of fipronil and its metabolites in sugarcane juice, jaggery and sugar. **Food Chemistry**, v. 150, p. 408–413, 2014.

REHMAN, M. S. U.; SAIF A.; RASHID A.; AHMAD R.; MALIK M. F.; MAHMOOD T. Chemometric classification of advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Environmental Engineering and Management Journal**, v.12, n. 3, p. 475-481, 2013.

REYNAUD, S. ; WORMS, I. A.M.; VEYRENC, S.; PORTIER, J.; MAITRE, A.; MIAUD, C.; RAVETON, M. Toxicokinetic of benzo[a]pyrene and fipronil in female green frogs (*Pelophylax kl. esculentus*). **Environmental Pollution**, v. 161, p. 206-214, 2012.

REY, A.; MENA, E.; CHÁVEZ, A. M.; BELTRÁN, F. J.; MEDINA, F. Influence of structural properties on the activity of WO₃ catalysts for visible light photocatalytic ozonation. **Chemical Engineering Science**, v. 126, p. 80-90, 2015.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v.27, p.771-780, 2004.

- RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.
- RICHARDS, J.; REIF, R.; LUO, Y.; GAN, J. Distribution of pesticides in dust particles in urban environments. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 290-298, 2016.
- RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCIA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PEREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.
- ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; PETRE, A.; GARCIA-CALVO, E.; GOMEZ, M. J.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.
- SAFAEI, M.; SARRAF-MAMOORY, R.; RASHIDZADEH, M.; MANTEGHIAN, M. Experimental design for determination of effective parameters in hydrothermal synthesis of TiO₂-derived nanotubes. **Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics**, v.7, n.11-12, p.2727-2730, 2010.
- SALAZAR, R. F. dos S.; IZÁRIO FILHO, H. J. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. **Analytica** (São Paulo), v. 45, p. 60-61, 2010.
- SARRIA, V., DERONT, M., PÉRINGER, P., PULGARIN, C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 40, n. 3, p. 231-246, 2003.
- SATTLER, C.; DE OLIVEIRA, L.; TZSCHIRNER, M.; MACHADO, A.E.H. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy** v. 29, n. 5, p. 835-843, 2004.
- SCALMANI, G., FRISCH, M. J., MENNUCCI, B., TOMASI, J., CAMMI, R., BARONE, V., Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 9, p. 094107: 1-15, 2006.
- SHAH, N. S.; HE, X. X.; KHAN, H. M.; KHAN, J. A.; O'SHEA, K. E.; BOCCELLI, D. L.; DIONYSIOU, D. D. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 584-592, 2013.
- SHANG-DI, M.; CHING, W. Y. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 13023-13032, 1995.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; DIONYSIOU, D. D.; KUMAR, V. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 193-204, 2015.

SHRESTHA, S.; SEMKUYU, D. J.; PANDEY, V. P. Assessment of groundwater vulnerability and risk to pollution in Kathmandu Valley, Nepal. **Science of the Total Environment**, v. 556, p. 23-35, 2016.

SILVA, J. C. C.; TEODORO, J. A. R.; AFONSO, R. J. D. C. F.; AQUINO, S. F.; AUGUSTI, R. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Jornal of Mass Spectrometry**, v.49, p. 145–153, 2014.

SONGA, E. A.; OKONKWO, J. O. Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorus pesticides: A review. **Talanta**, v. 155, p. 289-304, 2016.

STRINI, A.; SANSON, A.; MERCADELLI, E.; SANGIORGI, A.; SCHIAVI, L. Low irradiance photocatalytic degradation of toluene in air by screen-printed titanium dioxide layers. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 537–542, 2013.

SUAVE, J. **Degradação Fotocatalítica Heterogênea de Polivinilpirrolidona dissolvida em água**. Tese (Doutorado) em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

THAKUR, R. S.; CHAUDHARY, R.; SINGH, C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 4, p. 042701, 2010.

TOMASI, J., MENNUCCI, B., CAMMI, R., Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n.8, p. 2999-3094, 2005.

TORRADES, F.; GARCIA-MONTANO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, v. 100, p. 184-189, 2014.

TORRADES, F.; SAIZ, S.; GARCIA-HORTAL, J. A. Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 97-102, 2011.

TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., SIRTORI, C., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere** v.77, n.10, p.1292-1298, 2009.

TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F.S.; GOMES JUNIOR, O.; MACHADO, A. E.H.; BORGES NETO, W.; MULLER JUNIOR, P. S.; DANIEL, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton

process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 25, p. 1, 2012.

TROVÓ, A. G.; GOMES JUNIOR, O.; MACHADO, A. E. H.; BORGES NETO, W.; SILVA, J. O. Degradation of the herbicide paraquat by photo-Fenton process: optimization by experimental design and toxicity assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 76-84, 2013.

TROVÓ, A. G., PAIVA, V. A. B., COSTA FILHO, B. M., MACHADO, A. E. H., OLIVEIRA, C. A., SANTOS, R. O., DANIEL, D. Photolytic degradation of chloramphenicol in different aqueous matrices using artificial and solar radiation: reaction kinetics and initial transformation products. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v.25, n.1, p.2007-2015, 2014.

UMAR, A. A.; RAHMI, E.; BALOUCH, A.; RAHMAN, M. Y. A.; SALLEH, M. M.; OYAMA, M. Highly-reactive AgPt nanofern composed of 001-faceted nanopyramidal spikes for enhanced heterogeneous photocatalysis application. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 41, p. 17655-17665, 2014.

URKUDE, K., THAKARE, S. R., GAWANDE, S. An energy efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, n.1, p.759-764, 2014.

VANINI, G.; SOUZA, M. O.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FILGUEIRAS, P. R.; BRUNS, R. E.; ROMAO, W. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues. **Microchemical Journal**, v. 120, p. 58-63, 2015.

VELO-GALA, I.; LOPEZ-PENALVER, J. J.; SANCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J. Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/Fe³⁺, Fe (VI) and UV, H₂O₂/UV, K₂S₂O₈/UV. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 504-512, 2014.

VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V.; VARMA, R. S. Visible light activated TiO₂/microcrystalline cellulose nanocatalyst to destroy organic contaminants in water. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 288-293, 2012.

VISHNUGANTH, M.A., REMYA, N., KUMAR, M., SELVARAJU, N. Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO₂-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic. **Journal of Environmental Management**, v.181, p.201-207, 2016.

WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free-radicals in aqueous-solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1755, 1989.

WESTON, D. P.; CHEN, D.; LYDY, M. J. Stormwater-related transport of the insecticides bifenthrin, fipronil, imidacloprid, and chlorpyrifos into a tidal wetland, San Francisco Bay, California. **Science of the Total Environment**, v. 527, p. 18-25, 2015.

WU, J.; LU, J.; LU, H.; LIN, Y. J.; WILSON, P. C. Occurrence and ecological risks from fipronil in aquatic environments located within residential landscapes. **Science of the Total Environment**, v. 518, p. 139-147, 2015.

XIE, J.; ZHOU, Z.; LIAN, Y.; HAO, Y.; LI, P.; WEI, Y. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2622-2625, 2015.

XIONG, L.; SUN, W.; YANG, Y.; CHEN, C.; NI, J. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 211-216, 2011.

XU, Y. C.; YOU, H. A statistical experimental design to degradation of aqueous methyl orange Solution with photocatalyst of Ti/TiO₂ nanotube array. **Advanced Mechanical Design**, Pts 1-3, v. 479-481, p. 221-225, 2012.

XU, X. Y.; CHENG, Y.; ZHANG, T. T.; JI, F. Y.; XU, X. Treatment of pharmaceutical wastewater using interior micro-electrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation. **Chemosphere**, v. 152, p. 23-30, 2016.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393 n. (1-3), p. 51-57, 2004.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability (Tmrees14 - Eumisd)**, v. 50, p. 559-566, 2014.

ZHANG, Y. Q.; HENG, L. P.; JIANG, L. Chemically Controllable Fabrication of One-Dimensional ZnO Nanostructures and Their Applications in Solar Cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 8, p. 5597-5613, 2014.

ZHANG, F. Z.; WEI, C. H.; HU, Y.; WU, H. Z. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 625-635, 2015.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor environment applications: Experimental validation of the model. **Building and Environment**, v. 62, p. 155-166, 2013.

ZHOU, T.; ZOU, X. L.; MAO, J.; WU, X. H. Decomposition of sulfadiazine in a sonochemical Fe-catalyzed persulfate system: Parameters optimizing and interferences of wastewater matrix. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 185, p. 31-41, 2016.

ZOU, Y. L.; TAN, X.; YU, T.; LI, Y.; SHANG, Q. Q.; WANG, W. L. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO₂ nanostructures. **Materials Letters**, v. 132, p. 182-185, 2014.

ANEXO I - DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS:

Nome: **OSWALDO GOMES JUNIOR**

Filiação: Oswaldo Gomes Sobrinho e Edna Luiza Gomes

Naturalidade: Sacramento-MG

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 27 de Janeiro de 1991

Estado Civil: Solteiro

RG: MG-15.832.891

CPF: 09062579693

Telefone: (34) 991504419

Email: oswaldogjr2015@gmail.com

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4069030512031651>

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciado em Química

Curso de Licenciatura Química concluído em Fevereiro de 2015, no Instituto de Química da UFU (Universidade Federal de Uberlândia).

Extensão na Graduação

Mobilidade internacional na Universidade do Porto, Portugal (09/2012 a 02/2013).

Mestrado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Química Ambiental no Instituto de Química da UFU (Universidade Federal de Uberlândia).

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. TROVÓ, A. G.; GOMES JUNIOR, O.; MACHADO, A. E. H.; BORGES NETO, W.; SILVA, J. O. Degradation of the herbicide paraquat by photo-Fenton process: optimization by experimental design and toxicity assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 76-84, 2013. DOI 10.1590/S0103-50532013000100011.

2. TROVÓ, A. G.; GOMES JUNIOR, O.; MACHADO, A. E. H. Treatment of effluent from a factory of paints using solar photo-Fenton process. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-9, 2013. DOI 10.1155/2013/340347.

3. TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F.S.; GOMES JUNIOR, O.; MACHADO, A. E.H.; BORGES NETO, W.; MULLER JUNIOR, P. S.; DANIEL, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, p. 170-175, 2013. DOI 10.1016/j.chemosphere.2012.06.022.

4. MARSON, E. O.; DE PAIVA, V. A. B.; GONÇALVES, B. R.; GOMES JUNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016. DOI 10.1007/s11356-016-6977-6.

5. GOMES JUNIOR, O; BORGES NETO, W; MACHADO, A. E. H.; DANIEL, D.; TROVÓ, A. G. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133-140, 2017. DOI 10.1016/j.watres.2016.12.017.

6. SILVA, V. M.; GOMES JUNIOR, O; SILVA, J. O.; NOSSOL, A. B. S.; SOUSA, R. M. F.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Strategy for treating a landfill leachate by integration of physic-chemical and photo-Fenton processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2017. DOI 10.21577/0103-5053.20170002.

PRÊMIOS E TÍTULOS

1. Menção Honrosa pelo trabalho “DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT PELO PROCESSO FOTO-FENTON: OTIMIZAÇÃO POR PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE” selecionado como um dos 5 melhores trabalhos apresentados no V Encontro da Rede Mineira de Química., Diamantina, Minas Gerais, 2013.

2. Menção Honrosa pelo trabalho "DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DIRETO 81 PELO PROCESSO FENTON: OTIMIZAÇÃO, EFEITO DE CLORETO E SUFATO E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE" selecionado como melhor trabalho da área de Química Ambiental no XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2016.