

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

MARIA MOURA CRUVINEL SOUZA

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ E UV-C/HSO₅⁻ E, DOS
CUSTOS PARA A DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA TEBUTHIURON EM
EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

Uberlândia

2021

MARIA MOURA CRUVINEL SOUZA

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ E UV-C/HSO₅⁻ E, DOS
CUSTOS PARA A DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA TEBUTHIURON EM
EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Co-orientadora: Ms. Bárbara Rezende Gonçalves

Uberlândia

2021

MARIA MOURA CRUVINEL SOUZA

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ E UV-C/HSO₅⁻ E, DOS
CUSTOS PARA A DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA TEBUTHIURON EM
EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
Co-orientadora: Ms. Bárbara Rezende Gonçalves

Uberlândia, 16 de junho de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
(Orientador – UFU)

Prof^ª. Dr^ª. Sheila Cristina Canobre
(Examinadora – UFU)

Ms. Oswaldo Gomes Júnior
(Examinador – UFU)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056)				
Data:	16/06/2021	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	11:00
Matrícula do Discente:	11611QID052				
Nome do Discente:	Maria Moura Cruvinel				
Título do Trabalho:	Avaliação dos processos UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/HSO₅⁻ e, dos custos para a degradação do herbicida tebuthiuron em efluente de estação de tratamento de esgoto				

Reuniu-se na sala virtual criada pela Coordenação do Curso de Química Industrial, no aplicativo Microsoft Teams, a Banca Examinadora, designada pelo(a) Coordenador(a) do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó - **Orientador(a)**; Prof.^a Dr.^a Sheila Cristina Canobre - **Titular**; Doutorando Oswaldo Gomes Júnior - **Titular** e Prof. Dr. Alex Domingues Batista - **Suplente**.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Prof. Alam Gustavo Trovó, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(a) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Curso.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) (X) Nota: 94 (0 a 100 pontos)

Reprovado(a) ()

Considerações da Banca: A discente deve acatar ao máximo as sugestões de melhorias feitas pela banca.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério**



Superior, em 16/06/2021, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º,

§ 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/06/2021, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º,

§ 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Oswaldo Gomes Júnior, Usuário Externo**, em 18/06/2021, às 09:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539](#),

[de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **2816921** e o código **CRCA1675987**.

Referência: Processonº 23117.036371/2021-51

SEInº 2816921

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por sempre preparar o melhor caminho para mim e me dar força para continuar persistindo em meus objetivos. Por nunca me abandonar nos momentos difíceis.

Aos meus pais Vanir e Eni, e minhas irmãs Áurea e Isabel, pelo apoio e por sempre me incentivar ao longo dessa caminhada. Por toda educação e princípios que me passaram.

A minha família: tios, tias, primos e primas que foram de fundamental importância ao longo dessa caminhada me ajudando em muitos momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, pela oportunidade de realizar este trabalho. Por toda paciência, compreensão e conhecimento compartilhado.

A minha co-orientadora Ms. Bárbara Rezende Gonçalves, por toda disponibilidade, paciência, broncas e conhecimentos compartilhado. Pela ajuda em vários momentos, o que tornou possível a conclusão deste trabalho.

Aos colegas de laboratório - LaQAmb, que contribuíram com o meu trabalho. Em especial, ao Oswaldo e Bárbara que me acompanharam durante os experimentos e sempre esclareciam minhas dúvidas.

A todos os amigos que fizeram parte dessa caminhada, tornando-a mais leve e trazendo momentos marcantes. Especialmente a Ana Flávia, Alinne, Bárbara e Talita, que estiveram sempre comigo, me fazendo rir e me mostrando que sou capaz quando até eu duvidava.

Aos membros da banca, Prof^ª. Dr^ª. Sheila Cristina Canobre e Ms. Oswaldo Gomes Júnior por terem aceito o convite e pelas contribuições realizadas no trabalho.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia, pelo fornecimento das amostras de efluente de esgoto para a realização dos experimentos em matriz real.

Ao Instituto de Química e Laboratório Multiusuário pela disponibilidade dos equipamentos.

A Universidade Federal de Uberlândia e a todos os docentes do curso de Química Industrial que fizeram parte da minha formação.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

RESUMO

As tecnologias convencionais de tratamento de esgoto não são eficientes para remover e/ou degradar os contaminantes de interesse emergentes dos efluentes. Esses compostos têm sido detectados em águas superficiais e potáveis, sendo prejudiciais aos seres humanos e animais. Visando contornar essa problemática, os processos de oxidação avançada foram avaliados como uma tecnologia complementar aos tratamentos convencionais, com a finalidade de degradar eficientemente o herbicida tebuthiuron (TBH), um composto recalcitrante e que apresenta alta solubilidade em água, amplamente utilizado no Triângulo Mineiro. Neste trabalho, foi avaliada a degradação de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TBH em efluente de estação de tratamento de esgoto pelo processo de fotólise UV-C combinado a três diferentes oxidantes: peróxido de hidrogênio (PH), persulfato (PS) e monopersulfato (MPS). Inicialmente, foi monitorada a degradação do TBH apenas com radiação UV-C e posteriormente, combinado aos diferentes oxidantes para verificar o sinergismo. Foram avaliadas diferentes concentrações de PH, PS e MPS (735, 1470, 2206 e $2941 \mu\text{mol L}^{-1}$) visando alcançar a maior eficiência de degradação de TBH. Dentre os três oxidantes utilizados, o que se mostrou um pouco mais eficiente foi o PS em todas as concentrações aplicadas. De acordo com os parâmetros cinéticos avaliados, ele apresentou os menores valores de $t_{1/2}$ e energia elétrica por ordem (E_{EO}), confirmando a sua melhor eficiência comparada ao PH e MPS. Apesar de um custo total do processo um pouco mais elevado (R\$ 8,5 - PH; R\$ 34 - PS e R\$ 176 - MPS em $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$), já em baixas concentrações, como $1470 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PS e, após 30 minutos de irradiação, foi possível alcançar o limite de detecção (LD) do método ($4 \mu\text{g L}^{-1}$), garantindo a degradação de 96% do TBH.

PALAVRAS-CHAVE: processos de oxidação avançada, efluentes domésticos, peroxidação fotoassistida, lâmpadas germicidas, energia elétrica por ordem.

ABSTRACT

Conventional sewage treatment technologies are not efficient to remove or degrade contaminants of emerging concern from effluents. These compounds have been detected in surface and drinking water, being harmful to humans and animals. In order to circumvent this problem, the advanced oxidation processes were studied as a complementary technology to conventional treatments, aiming the degradation of the herbicide tebuthiuron (TBH), a recalcitrant and highly water-soluble compound used in the Mining Triangle. In this work, a degradation of $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of TBH in sewage treatment plant effluent was evaluated by the UV-C radiation process combined with three different oxidants: hydrogen peroxide (HP), persulfate (PS) and monopersulfate (MPS). Initially, the degradation of TBH was monitored only with UV-C radiation and later, combined with the different oxidants to verify synergism. Different concentrations of HP, PS and MPS (735, 1470, 2206 and $2941 \mu\text{mol L}^{-1}$) were evaluated aiming at achieving the highest efficiency of TBH degradation. Among the three oxidants used, the PS that was slightly more efficient in all the applied concentrations. According to the kinetic parameters provided, PS presented the lowest values of $t_{1/2}$ and electric power by order (E_{EO}), confirming its better efficiency compared to PH and MPS. Despite a slightly higher total cost of the process (R\$ 8.5 – PH, R\$ 34 - PS and R\$ 176 - MPS in $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$), at low concentrations ($1470 \mu\text{mol L}^{-1}$ of PS) and after 30 minutes of irradiation, the detection limit (LD) of the method ($4 \mu\text{g L}^{-1}$) was reached, resulting in 96% of TBH degradation.

KEYWORDS: advanced oxidation processes; domestic effluents; photo-assisted peroxidation; oxidants; tebuthiuron; UV-C radiation, electrical energy in order.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico de distribuição de água no planeta	16
Figura 2 – Consumo de água no Brasil.....	17
Figura 3 – Classificação dos POAs baseado na geração dos radicais oxidantes.	29
Figura 4 - Sistema completo do reator fotoquímico utilizado durante os experimentos de degradação.	42
Figura 5 – Espectro de absorção no UV-Vis para o TBH, com o comprimento de máximo de absorção indicado.....	44
Figura 6 – Curva analítica de calibração do TBH obtida por cromatografia líquida.....	45
Figura 7 – Influência da concentração de H ₂ O ₂ na (a) degradação de TBH e (b) consumo de H ₂ O ₂ em efluente de ETE sob radiação UV-C. Condições iniciais: [TBH] = 100 µg L ⁻¹ ; pH = 6,98.	48
Figura 8 – Influência da concentração de PS na (a) degradação de TBH e no (b) consumo de PS em efluente de ETE sob radiação UV-C. Condições iniciais: [TBH] = 100 µg L ⁻¹ ; pH = 6,98.	49
Figura 9 – Influência da concentração de MPS na (a) degradação de TBH e no (b) consumo de MPS em efluente de ETE sob radiação UV-C. Condições iniciais: [TBH] = 100 µg L ⁻¹ ; pH = 6,98.....	50
Figura 10: Efeito dos sequestradores 2-propanol e metoxibenzeno com os oxidantes na degradação do pesticida TBH sob radiação UV-C. Condição inicial: [TBH] = 100 mg L ⁻¹ ; [metoxibenzeno = 2-propanol] = 10 mmol L ⁻¹ e [H ₂ O ₂ = S ₂ O ₈ ²⁻ = HSO ₅ ⁻] = 2206 mmol L ⁻¹ .	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL_{50}	18
Tabela 2 – Lista de princípios ativos mais vendidos e quantidade vendida em 2019, no Brasil.	20
Tabela 3: Uso de pesticidas no Brasil por lavoura em 2016 (dados em valores monetários)....	20
Tabela 4 – Quantidade de agrotóxico comercializado por grau de periculosidade ambiental no Brasil em 2019. (Valores em toneladas de ingrediente ativo - IA).....	21
Tabela 5 – Características do pesticida Tebuthiuron (TBH).	21
Tabela 6 – Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.	25
Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos e biológicos referentes ao efluente de ETE.....	36
Tabela 8 - Equação da reta da curva analítica de calibração e figuras de mérito para o TBH em efluente ETE.	46
Tabela 9: Parâmetros cinéticos (k e $t_{1/2}$) obtidos durante a degradação do TBH em efluente de ETE sob radiação UV-C para os três oxidantes utilizados.	52
Tabela 10: Energia elétrica por ordem (E_{EO}), Custo elétrico, Custo do oxidante e Custo total do processo nas diferentes concentrações. Condições iniciais: $[TBH] = 100 \mu g L^{-1}$; $pH = 6,98$	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CI – Carbono Inorgânico

CIE – Contaminantes de Interesse Emergente

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E_{EO} – Energia Elétrica por Ordem

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*do Inglês* “United States Environmental Protection Agency”)

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária

E° - Potencial Padrão de Redução

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*do Inglês* “High Performance Liquid Chromatography”)

IA – Ingrediente ativo

LD – Limite de detecção

LQ- Limite de quantificação

MPS – Monopersulfato de potássio

OMS – Organização Mundial da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

POA – Processos de Oxidação Avançada

pH – Potencial hidrogeniônico

PH – Peróxido de hidrogênio

PS – Persulfato de potássio

TBH – Tebuthiuron

UV- Ultravioleta

NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez

VMP – Valor máximo permitido

Vis – Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Pesticidas	17
1.2. Processos de Oxidação Avançada (POA)	24
1.2.1 <i>Classificação dos POA</i>	28
1.2.2 <i>Processo PH/UV-C</i>	30
1.2.3 <i>Processos PS/UV-C e MPS/UV-C</i>	31
2. OBJETIVOS	33
2.1. Geral	33
2.2. Específicos	33
3. METODOLOGIA	34
3.1. Reagentes	34
3.2. Equipamentos	34
3.3. Origem e caracterização do efluente de ETE	35
3.4. Análises químicas, físicas e bioquímicas	36
3.4.1 <i>Determinação da condutividade</i>	36
3.4.2 <i>Determinação da turbidez</i>	37
3.4.3 <i>Determinação de cloreto</i>	37
3.4.4 <i>Determinação de sólidos totais</i>	38
3.4.5 <i>Determinação da demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias - DBO₅</i>	38
3.4.6 <i>Determinação da demanda química de oxigênio – DQO</i>	39
3.4.7 <i>Determinação do carbono orgânico dissolvido – COD</i>	39
3.4.8 <i>Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC–DAD)</i>	40
3.4.9 <i>Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio – PH</i>	40
3.4.10 <i>Determinação de Persulfato - PS</i>	41
3.4.11 <i>Determinação de Monopersulfato - MPS</i>	41
3.4.11.1 <i>Determinação da espécie majoritária de MPS</i>	41
3.5. Experimentos de fotodegradação	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Espectro de absorção do TBH	44
4.2. Curvas de calibração	44
4.3. Fotólise com radiação UV	46
4.4. Influência da concentração dos oxidantes	47

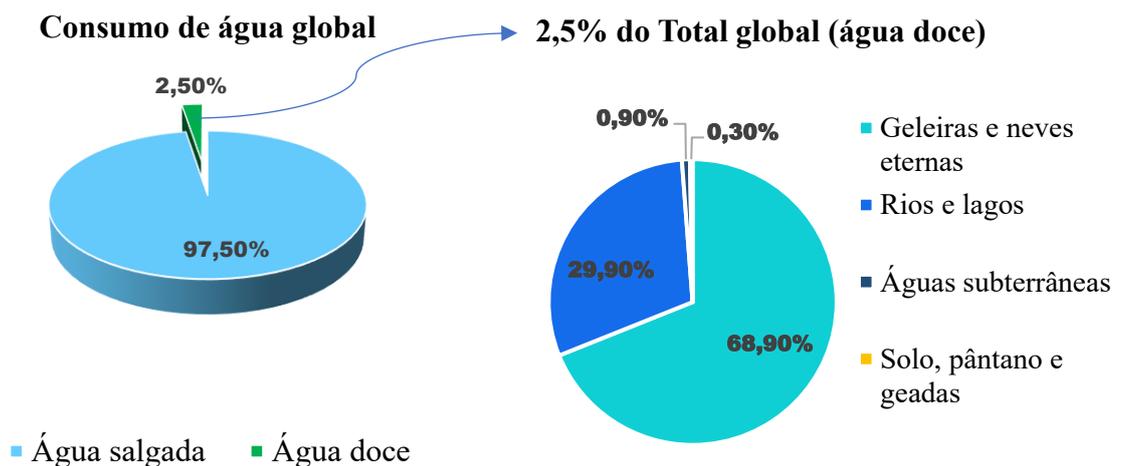
4.5. Parâmetros cinéticos e Energia elétrica por ordem	51
5. CONCLUSÕES	55
6. ETAPAS FUTURAS.....	56
Como etapa futura deste trabalho, será redigido um artigo mostrando as diferenças entres os oxidantes e custos operacionais.	56
7. REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

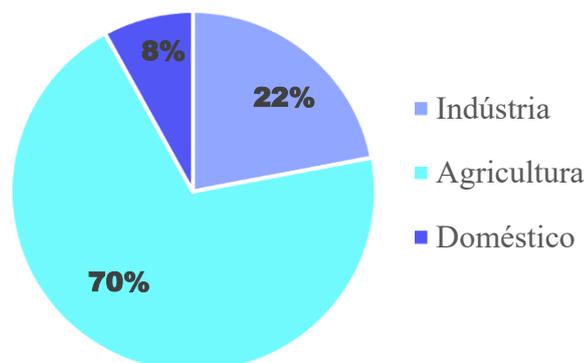
Estima-se que a população mundial atinja 9,7 bilhões de indivíduos até 2050, aumentando, portanto, o consumo de alimentos e dos recursos naturais. Esse fato é extremamente preocupante, uma vez que o solo e a água são recursos essenciais para a produção de alimentos e fundamentais para a humanidade (ONU, 2019; SCHNEIDER et al., 2011). Para atender o crescimento populacional, a produção de alimentos precisou ser melhorada, e conseqüentemente, aumentou-se o uso de pesticidas, os quais contribuem para a contaminação de compartimentos aquáticos. Com isso, há uma impulsão no desenvolvimento de tecnologias inovadoras no segmento do agronegócio, como variedades mais produtivas e resistentes às pragas e doenças, e manejo adequado dos recursos naturais, sobretudo a água (FONTES; VALADARES-INGLIS, 2020).

O Planeta Terra é coberto por 70% de água, porém, apenas 2,5% é doce (Figura 1). É desta pequena parcela que as indústrias, a população e a agricultura sobrevivem. Segundo a Agência Nacional de Água (ANA), os maiores consumidores de água doce são as indústrias e a agricultura (Figura 2). Sendo esta última, responsável pelo consumo de cerca de 70% do montante total (ANA, 2018).

Figura 1 – Gráfico de distribuição de água no planeta



Fonte: Adaptado de Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) (2018)

Figura 2 – Consumo de água no Brasil

FONTE: Adaptado de Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) (2018)

Com a finalidade de obter alternativas para o aprimoramento das técnicas ligadas à produção agrícola, os pesticidas têm sido cada vez mais utilizados. Sua relação com a produção de alimentos apresenta dois lados: enquanto seu uso favorece o aumento na produtividade da colheita, essa mesma ação pode acarretar em impactos negativos no ecossistema por atingir organismos não-alvos e compartimentos aquáticos (FONTES; VALADARES-INGLIS, 2020).

O desenvolvimento de processos para o tratamento de efluentes que contem poluentes emergentes é objetivo de vários estudos atualmente. A crescente preocupação ambiental, principalmente com os compartimentos aquáticos, é desafiadora devido à complexidade desses contaminantes, que em sua maioria são persistentes, ou seja, não são degradados facilmente quando submetidos aos processos de tratamentos convencionais (KLAMERTH et al., 2013).

1.1. Pesticidas

Os pesticidas vêm sendo amplamente utilizados no setor agrícola com o intuito de erradicar ervas daninhas e microrganismos indesejados, visando aumentar os rendimentos e qualidade das culturas (SHARMA et al., 2020). De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA), os pesticidas também são conhecidos como agrotóxicos, produtos fitossanitários, defensivos agrícolas e agroquímicos, que são substâncias químicas com ação tóxica e incluem os fertilizantes, herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas e nematicidas. Eles têm como princípio ativo compostos químicos formulados para aumentar o potencial

produtivo dos solos, prevenir, combater ou destruir espécies indesejáveis ou doenças que possam interferir na produção, processamento, armazenamento, transporte de alimentos e beneficiamento dos produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas (MELO; et al, 2010).

Os defensivos agrícolas são classificados conforme a Tabela 1, considerando tanto a exposição por via oral, dérmica, inalatória e ocular, onde os limites da dose letal mediana (DL₅₀) são avaliados de acordo com a RDC nº 296 de 2019/Anexo I (ANVISA/MS, 2019).

Tabela 1 – Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL₅₀

Classe Toxicológica	Classificação	Cor da faixa no rótulo
I	Extremamente Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL ₅₀ oral, para ratos, igual ou inferior a 5 mg/kg.	Vermelho
II	Altamente Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL ₅₀ oral, para ratos, superiores a 5 mg/kg até 50 mg/kg.	Vermelho
III	Moderadamente Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL ₅₀ oral, para ratos, superiores a 50 mg/kg até 300 mg/kg.	Amarelo
IV	Pouco Tóxico: as formulações sólidas que apresentam DL ₅₀ oral, para ratos, superiores a 300 mg/kg até 2000 mg/kg.	Azul
V	Improvável de Causar Dano Agudo: formulações sólidas que apresentam DL ₅₀ oral, para ratos, superiores a 2000 mg/kg até 5000 mg/kg.	Azul
	Não classificado: formulações sólidas que apresentam DL ₅₀ oral, para ratos, superiores a 5000 mg/Kg.	Verde

FONTE: Adaptado de Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2019).

Atualmente, os pesticidas são utilizados principalmente para combater pragas e doenças de plantas, para que estas possam atingir maior produtividade. Para isso, é necessário que estes produtos apresentem toxicidade intrínseca ao organismo alvo, porém, acabam atingindo os organismos não alvos, causando impactos negativos ao meio ambiente. Um dos problemas mais

comuns dos pesticidas é a contaminação do solo, lençóis freáticos, rios e lagos, gerando impactos negativos ao ser humano (MELO, 2010).

De acordo com Fox (2007) o uso de pesticidas contribui com o empobrecimento do solo. Em seus estudos, a utilização desses agentes químicos reduz a eficiência da fixação de nitrogênio realizada por microrganismos, o que faz com que o uso de fertilizantes seja cada vez mais dependente. A utilização de pesticidas também favorece surgimento de pragas mais fortes devido ao processo de seleção natural.

Nos impactos ambientais, estudos indicam que menos de 1% de todos os pesticidas utilizados na agricultura 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 desencadeamento de efeitos adversos em humanos e animais (SONGA; OKONKWO, 2016).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) inseticidas organofosforados são considerados como carcinogênicos. A USEPA também afirma que o efeito do pesticida depende do seu princípio ativo, causando sintomas que podem variar de irritação na pele até problemas hormonais.

A toxicidade dos pesticidas não se limita aos seus organismos-alvo. Os efeitos tóxicos das substâncias químicas sobre os organismos vivos são variáveis e, dependem das propriedades do princípio ativo que compõem o produto, podendo causar danos aos seres humanos, peixes e animais silvestres. Os efeitos nocivos em humanos não dependem de altas concentrações, uma vez que, mesmo em pequenas doses, podem ser responsáveis por envenenamento agudo, subcrônico e crônico. Tais efeitos podem interferir na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida, reprodução dos organismos vivos, entre outros fatores (HERNÁNDEZ et al., 2013).

A imposição da Política da Revolução Verde, dos cultivos transgênicos, o aumento de pragas nas lavouras e de créditos agrícolas subsidiados são fatores que contribuíram para o aumento no consumo de pesticidas (CARNEIRO et al., 2015).

Em 2019, havia cerca de 13.300 registros de pesticidas no Brasil. Considerando os princípios ativos, em 2017, o uso autorizado no Brasil era de 517, sendo que 97 haviam sido banidos anteriormente (ANVISA, 2017). A Tabela 2 apresenta a lista dos 10 princípios ativos mais vendidos em 2019 no Brasil.

Tabela 2 – Lista de princípios ativos mais vendidos e quantidade vendida em 2019, no Brasil.

Princípio ativo	Vendas (toneladas)	Ranking
Glifosato e seus sais	217.592,24	1º
2,4-D	52.426,92	2º
Mancozebe	49.162,59	3º
Acefato	28.432,50	4º
Atrazina	23.429,38	5º
Clorotalonil	16.653,05	6º
Dicloreto de paraquate	16.398,14	7º
Malationa	13.576,47	8º
Enxofre	11.882,33	9º
Clorpirifós	10.827,78	10º

FONTE: Adaptado IBAMA, 2020.

A aplicação destes pesticidas no Brasil é concentrada em algumas lavouras de acordo com a Tabela 3. Contudo, três lavouras (soja, milho e cana-de-açúcar) respondem por cerca de três quartos do total de pesticidas consumidos no Brasil (MORAES, 2019).

Tabela 3: Uso de pesticidas no Brasil por lavoura em 2016 (dados em valores monetários).

Lavoura	Consumo de pesticidas (R\$ milhões)	Percentual (%)	Valor bruto da produção agrícola (R\$ bilhões)	Percentual (%)
Soja	18.533	56	116.3	34
Milho	3.460	10	41.4	12
Cana-de-açúcar	3.261	10	52.8	16
Algodão	1.630	5	12.2	4
Café	832	3	24.0	7
Outros	5.557	17	93.9	28
Total	33.273		340.6	

FONTE: Adaptado de MORAES, 2019.

Nota-se que as localidades que mais utilizam pesticidas são as regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste (Tabela 4). Com destaque para o Sudeste, onde está localizada a cidade de Uberlândia. Pode ser observada uma elevada comercialização de pesticidas das classes II e III (que são altamente e moderadamente tóxicos ao meio ambiente, respectivamente). Vale ressaltar que o herbicida tebuthiuron (TBH) encontra-se na classe II e que em 2019 no estado de Minas Gerais foram vendidas 194,38 toneladas, ficando atrás somente no estado de São Paulo que comercializou a surpreendente quantidade de 1071,39 toneladas desse herbicida (IBAMA, 2020).

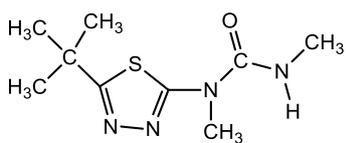
Tabela 4 – Quantidade de agrotóxico comercializado por grau de periculosidade ambiental no Brasil em 2019. (Valores em toneladas de ingrediente ativo - IA).

Região	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
Norte	267,18	6.820,62	15.819,40	122,94
Nordeste	618,39	18.206,01	29.286,97	578,96
Sudeste	1.574,15	42.754,80	71.319,33	11.611,62
Sul	1.258,00	36.581,65	93.911,52	1.998,04
Centro-oeste	2.767,71	64.857,85	108.299,71	1.914,97

FONTE: Adaptado de IBAMA, 2020.

Anualmente, aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de pesticidas são utilizados no mundo. No Brasil, em 2017, chegou-se ao consumo de 539,9 mil toneladas. E, no ano anterior, bateu-se o recorde com a marca de 541,8 mil toneladas (GRIGORI, 2019). Entre tantos princípios ativos utilizados nos mais diversos cultivos de lavouras, o foco desse trabalho será para o TBH, um herbicida que em 2019 chegou a uma produção nacional de 996,96 toneladas e importou 689,31 toneladas (IBAMA, 2020), sendo suas características apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características do pesticida Tebuthiuron (TBH).

Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) a 20 °C.	Classificação	Classificação Toxicológica	K _{ow}	K _{oc} (mg g ⁻¹ de solo)
$C_9H_{16}N_4OS$ 	228,3	2500	Herbicida	Altamente tóxico (classe 2)	671	80

FONTE: A autora.

O TBH pertence ao grupo das ureias substituídas, apresenta alta toxicidade e é utilizado para controle de plantas daninhas no cultivo de cana-de-açúcar (GOZZI, 2018), sendo ineficientemente destruído em instalações de tratamento de águas residuais e apresentando alta mobilidade no solo (GOMES, 2001). Seu metabolismo aeróbio no solo, ocorre em 1220 dias e o anaeróbico em 1520 dias (ALVES; FERREIRA; LANZA, 2012). Devido à sua alta solubilidade em água e hidrólise superior a 64 dias, é possível encontrá-lo em solo tratado com vinhaça de cana-de-açúcar (GOZZI, 2018; CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2008). Lourencetti (2008) identificou uma concentração de 0,5 mg kg⁻¹ de TBH em solo tratado com vinhaça, após 50 dias.

De acordo com a Tabela 2, o TBH apresenta um alto coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), sendo este definido como a proporção que o composto apresenta afinidade com um solvente orgânico apolar (octanol) e a água (SOUZA, 2007; FARIA, 2013). Um valor maior de K_{ow} significa uma maior lipofilicidade do herbicida, ou seja, uma absorção foliar mais rápida e eficiente. O coeficiente também é utilizado como indicador potencial de acumulação do composto em organismos vivos. Quanto maior o K_{ow} , maior a possibilidade de acumulação em níveis tróficos da cadeia alimentar e maior a persistência do composto (SOUZA, 2007).

Outro coeficiente importante apresentado na Tabela 2 é o coeficiente de sorção padronizado para o carbono orgânico (K_{oc}), que mostra a tendência do herbicida sair da solução do solo e ser sorvido pelos colóides da fração orgânica deste. Baixos valores de K_{oc} de um herbicida indicam que ele é pouco sorvido no solo, logo, tende a permanecer na solução e apresentar características de maior mobilidade, ou seja, maior possibilidade de lixiviação (SOUZA, 2007; FARIA, 2013).

Apesar do TBH não estar na lista dos 10 princípios ativos mais vendidos no Brasil (Tabela 2), ele apresenta elevado K_{ow} e é muito recalcitrante, ou seja, apresenta taxa de degradação muito lenta e é bioacumulativo. Um exemplo de sua recalcitrância, pode ser observado em um dos trabalhos do grupo, onde Gonçalves (2020) ao analisar a degradação de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ da mistura dos pesticidas ametrina, atrazina, imidacloprid e tebuthiuron em água destilada, pelo processo foto-Fenton modificado com complexo de Fe^{3+} -EDDS ($20 \mu\text{mol L}^{-1}$) em pH próximo a 6, obteve bons resultados para os três primeiros pesticidas (50%; 70% e 70% respectivamente), sendo o TBH o que apresentou a menor taxa de degradação (36%), evidenciando sua maior recalcitrância em relação aos outros pesticidas estudados.

Gomes e colaboradores (2001) identificaram o herbicida em águas subterrâneas na microbacia do córrego espriado em Ribeirão Preto – SP. Além disso, em todas as amostras analisadas foi confirmada a presença de TBH mesmo que em concentrações abaixo do nível crítico para padrão de potabilidade, conforme os limites mais restritivos estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde - OMS ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ por pesticida e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas totais).

Almeida e colaboradores (2019) identificaram o herbicida TBH no rio Tibagi em uma região rural na cidade de Arapongas, no norte do Paraná. Esta área é reconhecida pela sua intensa atividade agrícola (soja, trigo e milho principalmente) e também por estar perto de uma indústria agroquímica. Os corpos d'água presentes na região fazem parte das microbacias, que constituem a bacia do rio Tibagi, que é uma fonte de água utilizada pela população para o cultivo de plantas,

criação de animais e consumo humano. O TBH foi um entre os 26 pesticidas confirmados nas amostras em diferentes concentrações.

Sposito (2018) analisou águas superficiais de dois rios (Dourados e Brillhante) no Mato Grosso do Sul com o objetivo de detectar contaminantes de interesse emergente (CIE) e seus efeitos ao meio ambiente em concentrações relevantes. No rio Dourados, o TBH foi detectado na maioria das amostras em valores menores que o limite de quantificação - LQ ($9,9 \text{ ng L}^{-1}$) e, em apenas uma amostra, sua concentração foi de $10,4 \text{ ng L}^{-1}$. No rio Brillhante, quase todas as amostras apresentaram concentrações maiores que o LQ, sendo a maior concentração igual a $44,1 \text{ ng L}^{-1}$. Alguns estudos indicam a feminização de animais selvagens como resultado da exposição contínua à CIE no ambiente. Outras pesquisas relataram que a contaminação por esses compostos podem ser um fator contribuinte para a obesidade em humanos e ao aumento da incidência de câncer na população (KRAMER et al., 2018).

Os CIE apresentam três rotas principais em uma estação de tratamento de esgoto (ETE), podendo ser i) mineralizados em dióxido de carbono e água; ii) metabolizados ou parcialmente degradados; ou iii) serem persistentes. Vários processos estão envolvidos nestas reações na fase líquida e nas interações com a fase sólida, como exemplo, sorção, transformação biológica, volatilização e outros fatores abióticos (KRAMER et al., 2018).

Os pesticidas estão entre os CIE mais investigados em ambientes aquáticos. Contudo, sua ocorrência em ETE é pouco analisada, mesmo sendo uma rota de contaminação de pesticidas em ambientes aquáticos por receberem grande fluxo desse contaminante e não serem projetadas para sua remoção e/ou degradação (KRAMER et al., 2018; KRZEMINSKI et al., 2019).

Os processos de adsorção como a utilização de carvão ativado são eficientes na remoção de pesticidas, contudo, como não ocorre a dessorção, se tornam inviáveis (BENNER et al., 2013). Além do que, a eficiência é afetada pela presença de matéria orgânica natural, que compete pela área de adsorção com os compostos-alvos, que se encontram em baixa concentração (LUO et al., 2014) e, trata-se apenas de uma transferência de fase, não ocorrendo degradação.

No ambiente, os pesticidas causam impactos negativos como degradação lenta, toxicidade e contaminação de matrizes aquosas e solos. Portanto, torna-se necessário avaliar métodos sustentáveis que possam degradá-los de forma rápida e eficiente (DE OLIVEIRA et al., 2019). Diante disso, uma opção viável que vem recebendo grande destaque para a remoção de CIE, são os processos de oxidação avançada (POA).

1.2. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POAs são processos baseados na geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), espécies altamente reativas e não seletivas capazes de mineralizar compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; PIGNATELLO et al., 2006). Além disso, possui um alto potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,73$ V) (Eq. 1). Nos últimos anos, os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ($E^\circ = 2,60$ V) (Eq. 2), também tem ganhado atenção por serem capazes de degradar poluentes persistentes e nocivos, como exemplo, bifenilas policloradas (WACLAWEK et al., 2017).



A Tabela 6 apresenta o potencial padrão de redução de várias espécies oxidantes. O HO^\bullet é o segundo oxidante mais forte, precedido apenas pelo flúor (WACLAWEK, 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Tabela 6 – Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Flúor, F_2	+3,03
Radical hidroxila, HO^\bullet	+2,73
Radical sulfato, $SO_4^{\bullet-}$	+2,60
Persulfato, $S_2O_8^{2-}$	+2,10
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical hidroperoxila, HO_2^\bullet	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

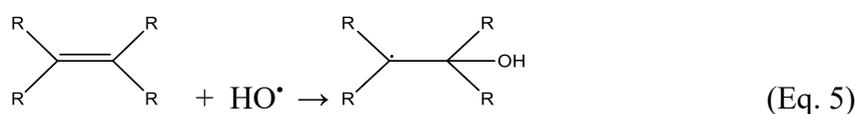
FONTE: Adaptado de ARAÚJO; TEIXEIRA, 2016; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014

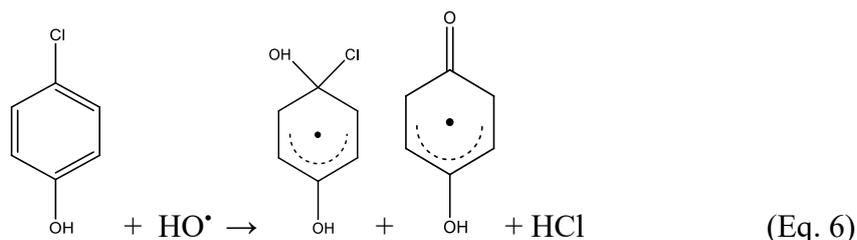
O HO^\bullet pode interagir com os compostos orgânicos de diferentes maneiras, tais como: abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência de elétrons (NOGUEIRA et al., 2007).

A abstração de átomo de hidrogênio é responsável pela degradação de hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007; COLLIN, 2019). Os HO^\bullet gerados oxidam compostos orgânicos produzindo radicais orgânicos (Eq. 3), seguida da adição de oxigênio molecular, formando radicais peróxido (Eq. 4), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos.

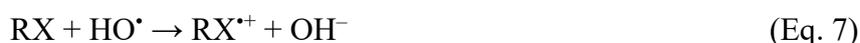


A geração de radicais orgânicos em compostos que contêm ligações π acontece por adição eletrofílica (Eq. 5). Através desse mecanismo se explica a descloração de clorofenóis que gera íons cloreto (Eq. 6) (NOGUEIRA et al., 2007). As reações de adição costumam ser mais rápidas que a abstração do átomo de hidrogênio (COLLIN, 2019).





A reação de transferência eletrônica (Eq. 7) acontece quando há o desfavorecimento da adição eletrofílica e abstração de hidrogênio, como por exemplo em compostos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico (NOGUEIRA et al., 2007).



O OH^\bullet pode ser formado por aplicação da radiação ultravioleta (UV), catalisadores (íons metálicos ou semicondutores), utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e H_2O_2 , e por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses oxidantes ou ainda por oxidação eletroquímica (ARAÚJO; TEIXEIRA, 2016).

Já a geração de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é resultado da quebra da ligação O-O, após ativação, que apresenta potencial redox igual a 2,60V, um valor bem próximo ao apresentado pelo radical hidroxila (2,73V). A ativação do persulfato (PS) pode ser feita através de radiação UV (radiolítica), aquecimento (térmica) e usando metais de transição como o Fe^{2+} e Fe^{3+} e bases (WACLAWEK et al., 2017; HOLLANDA, 2018), que serão apresentadas a seguir:

i) Ativação por radiação

Na presença de radiação, o íon persulfato pode ser decomposto em dois radicais sulfato pela fissão da ligação O-O (Eq. 8) (HOLLANDA, 2018). Muitos são os tipos de radiação que podem ser utilizados, incluindo UV, raios gama e ultrassônica. Contudo, a radiação UV é a mais aplicada por ser considerada uma maneira econômica e eficaz de ativação do oxidante (WANG; WANG, 2018).



O comprimento de onda mais utilizado para ativar o PS é 254 nm (UV-C), devido aos menores tempos de reação necessários quando comparados a maiores comprimentos de onda (HOLLANDA, 2018).

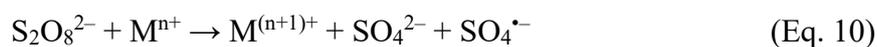
ii) *Ativação por aquecimento*

Na presença de calor, o íon persulfato pode ser convertido em radicais sulfato (Eq. 9) (HOLLANDA, 2018). O aquecimento é uma forma eficiente de ativação, uma vez que, ao aumentar a temperatura, aumenta-se também a taxa de decomposição do oxidante, e por consequência, a eficiência de degradação do contaminante. Porém, a quantidade de energia necessária para esse tipo de ativação é alta, inviabilizando a utilização para reações de degradação em larga escala (WANG; WANG, 2018).



iii) *Ativação por metais de transição*

Metais de transição e óxidos metálicos também são capazes de ativar o PS (Eq. 10), onde M representa o metal. Pode-se citar cobre, ferro, prata, cobalto e manganês como metais aplicados no processo. Todavia, o ferro é o mais estudado, por ser relativamente não tóxico, ecologicamente correto e apresentar melhor custo benefício quando comparado aos outros metais (HOLLANDA, 2018).

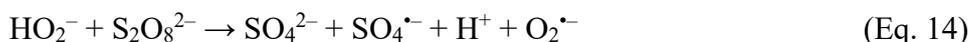


É importante monitorar a quantidade de metal utilizada, pois em excesso, pode resultar na decomposição do PS (Eq. 11), e com isso, uma diminuição no desempenho da degradação (HOLLANDA, 2018).



iv) *Ativação em meio básico*

A ativação em meio básico ocorre por meio da adição de uma solução básica concentrada (geralmente hidróxido de sódio ou potássio) à solução de PS, afim de elevar o pH. A base catalisa a hidrólise da molécula de PS, formando o ânion hidroperóxido (HO_2^-) e sulfato (SO_4^{2-}). O hidroperóxido reage com outra molécula de PS, dando origem ao radical sulfato (Eq. 12-14) (HOLLANDA, 2018).



O uso de PS apresenta algumas vantagens quando comparado ao PH, como maior tempo de meia vida, cinética mais rápida, maior estabilidade e possibilidade de trabalhar em um intervalo mais amplo de pH. Pensando no lado ambiental, a utilização do PS apresenta a vantagem de ser considerado ecologicamente correto, uma vez que após a reação, os radicais sulfato são transformados em ânions sulfato, que são atóxicos (HOLLANDA, 2018). Contudo, de acordo com a Resolução 357/05 do CONAMA, a quantidade de sulfato livre que é permitida em águas doces é de 250 mg L⁻¹. Já as desvantagens, pode-se destacar o custo do PS ser mais caro que outros oxidantes, como o H₂O₂ (CÂMARA, 2016).

1.2.1 Classificação dos POA

Os POAs podem ser divididos em várias categorias baseado em três diferentes critérios como: (i) metodologia aplicada na geração de radicais oxidantes (Figura 3); (ii) presença ou ausência de irradiação UV-Vis; (iii) processos de oxidação em fase única ou com uso de catalisadores heterogêneos (VAGI; PETSAS, 2020).

Esses processos apresentam como vantagens a decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao ambiente e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (DEZOTTI, 2008), gerando espécies altamente reativas, independente do processo, que atacam os CIE formando CO₂, H₂O e íons inorgânicos (Eq. 15) (VAGI; PETSAS, 2020).

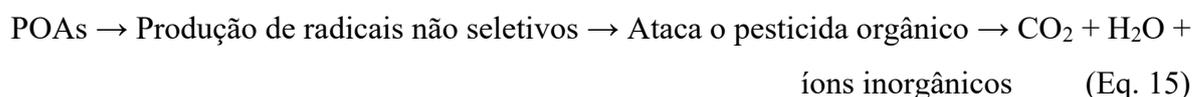
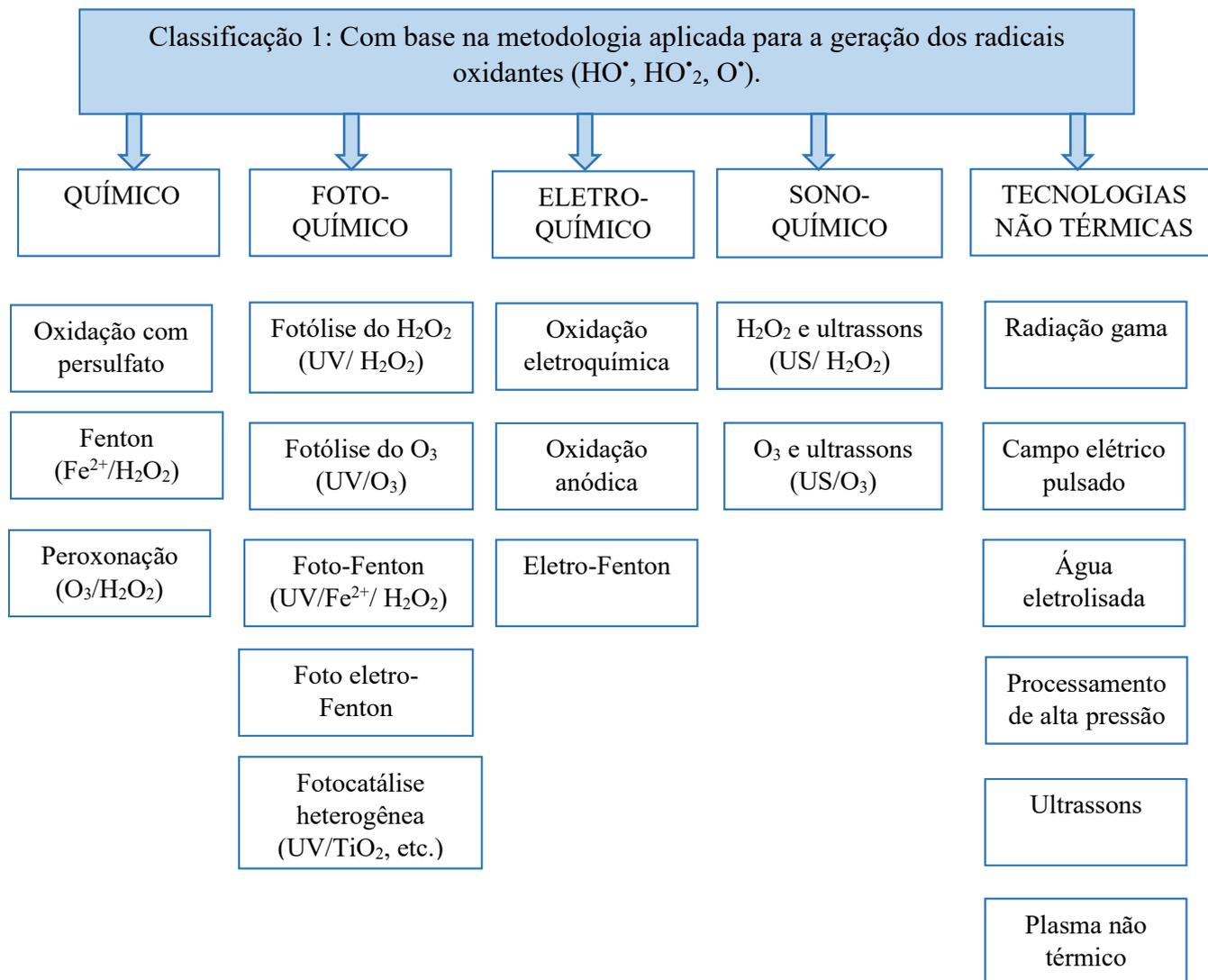


Figura 3 – Classificação dos POAs baseado na geração dos radicais oxidantes.



FONTE: Adaptado de VAGI; PETSAS, 2020.

Dentre as vantagens do POA em relação aos processos convencionais pode-se citar: (i) transformam produtos refratários em produtos biodegradáveis; (ii) podem ser combinados com outros processos de pré e pós-tratamentos; (iii) possibilitam tratamento *in situ*; (iv) apresentam grande poder oxidante, mineralizando rapidamente o poluente; (v) possuem maior estabilidade diante de mudanças extremas de pH; (vi) usualmente não geram lodo que requer um processo de tratamento e (vii) não transferem o contaminante de fase, mas sim ocasiona sua degradação (VAN DOORSLAER et al., 2015; ZAKERSALEHI; NADAGOUDA; CHOI, 2013).

1.2.2. Processo PH/UV-C

O processo de peroxidação fotoassistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) tem se mostrado eficiente na degradação de CIE em diferentes matrizes e possui como principal vantagem altas taxas de reação (ARAUJO; TEIXEIRA, 2016). Este processo ocorre devido à fotólise do H_2O_2 (PH), gerando HO^\bullet através da quebra da ligação O-O da molécula de PH provocada pela irradiação UV em 254 nm (Eq. 16) (ARAUJO; TEIXEIRA, 2016). Vários fatores podem influenciar o processo PH/UV, entre eles podem-se destacar a concentração de oxidante, pH, intensidade da lâmpada, tempo de degradação, entre outros (OLIVEIRA, et al., 2019).



Mafra e Silva (2020) usaram o processo de peroxidação na degradação do fármaco levotiroxina sódica (50 mg L^{-1}) em água purificada conseguindo uma degradação de 100% após 120 minutos. Outro grupo que obteve bons resultados foi o de Oliveira (2019) que obtiveram uma degradação de 67% de triclosan em 90 minutos em água destilada com $\text{pH} = 4$ e 5 mg L^{-1} H_2O_2 .

É extremamente importante avaliar a concentração de PH, uma vez que ela afeta diretamente a produção de HO^\bullet . A degradação dos compostos aumenta até uma determinada concentração deste oxidante. Contudo, seu excesso pode favorecer a ocorrência de reações paralelas que diminuem a velocidade de degradação da matéria orgânica (Eq. 17-18) por atuarem como sequestradores de radicais hidroxilas, ou por reações de recombinação entre estes radicais levando a formação do radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) (1,42 V) (Eq. 17), que possui potencial de redução inferior ao radical hidroxila (2,73 V), afetando negativamente o processo (MONDAL, et al., 2018; AO; LIU, 2017).



Muitos são os estudos que obtiveram bons resultados com o processo de peroxidação fotoassistida. O grupo de Nagel-Hassemer (2012) utilizou o processo oxidativo PH/UV-C na remoção de cor em efluentes têxteis, sendo uma técnica promissora como pós-tratamento para degradar corantes e remover a cor. Na presença de 250 mg L^{-1} de PH após 60 minutos de

irradiação UV-C foi possível atingir uma eficiência de 96% na remoção da cor, indicando a degradação dos corantes.

Souza (2011) avaliou o processo PH/UV-C como pós-tratamento para a remoção de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina em um efluente secundário de ETE para fins de reuso. Utilizando 5,1 mg L^{-1} de PH e radiação UV-C foi degradado 99% do contaminante alvo após 35 minutos de reação. Além disso, amostras microbiológicas revelaram a inativação de microrganismos indicadores de patógenos presentes no efluente com 4 minutos de processo.

1.2.3. Processos PS/UV-C e MPS/UV-C

O persulfato (PS) é um oxidante empregado na oxidação química, sendo o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) uma das formas mais utilizadas *in-situ*. Os sais dissociam-se em soluções aquosas para liberar o ânion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), um forte oxidante que pode reagir com diversos CIE. O PS forma o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), que possui um potencial redox maior do que o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2,6 V vs 2,1 V), garantindo sua maior reatividade (CÂMARA, 2016).

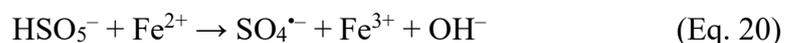
A característica do PS ser mais estável que o PH e o O_3 no subsolo, podendo persistir por mais tempo, promove maior interesse em estudos voltados à utilização do mesmo como fonte geradora de radicais oxidantes para degradação de matéria orgânica (CÂMARA, 2016).

Dentre as vantagens da utilização de PS, é possível destacar a estabilidade dos radicais intermediários $\text{SO}_4^{\bullet-}$ quando comparados aos HO^{\bullet} , conduzindo a uma menor transferência de massa e limitações no transporte, além das diversas formas de ativação já citadas anteriormente. Como desvantagem, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é mais seletivo. Com isso, ele degrada mais compostos com alta densidade eletrônica e conseqüentemente reage menos intensamente com outras espécies, como matéria orgânica e inorgânica (WACLAWEK et al., 2017) que também estão presentes em efluente de ETE.

O monopersulfato de potássio (MPS) ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) em água apresenta-se dissociado como monopersulfato (HSO_5^-), um forte oxidante, que pode ser transformado em radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Eq. 19) (ZHOU et al., 2020; WACLAWEK et al., 2017) e radical hidroxila (HO^{\bullet}) (ZHOU et al., 2020). A produção do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ trouxe interesse aos pesquisadores devido ao seu alto poder de remoção de CIE (WACLAWEK et al., 2017).



De acordo com Waclawek (2015) o MPS pode ser facilmente ativado por meio de clivagem homolítica da ligação peróxido de MPS por fotólise ou termólise em radicais altamente reativos (Eq. 19), ou em radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ por meio de uma única transferência de elétrons por um metal de transição (Eq. 20).



Alguns pesquisadores obtiveram bons resultados com o uso do PS e/ou sulfato em suas pesquisas. Um exemplo é o trabalho de Câmara (2016), no qual foram utilizados 20 g L^{-1} do oxidante PS ativado por luz UV em pH 4 para degradar o etinilestradiol, alcançando uma degradação superior a 90%.

O trabalho de Hollanda (2018) avaliou a degradação do pesticida atrazina por meio da redução por cobre de valência zero e da sua potencialidade como pré-etapa à foto-oxidação com PS. Diferentes concentrações de PS foram avaliadas ($1, 5$ e 10 mmol L^{-1}), sendo ativado por UV-A ou UV-C. Obteve-se 70% de degradação do pesticida após 120 minutos de reação utilizando-se 5 mmol L^{-1} de PS sob radiação UV-C. Já no teste empregando-se apenas a etapa oxidativa, houve apenas 40% de degradação do contaminante.

Pi e colaboradores (2012) avaliaram a degradação do MPS/UV-C utilizando Co^{2+} como catalisador para degradar ofloxacino, alcançando 100% de degradação na melhor condição estabelecida (Temperatura à 25° C , pH 5, $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ de MPS, 1000 mmol L^{-1} de MPS/Co^{+2}) em 60 minutos de reação.

Apesar de existirem estudos na literatura abrangendo a degradação de diversos CIE por POAs diferentes, ainda há poucos trabalhos que abordem uma comparação entre a eficiência de oxidantes como PH, PS e MPS na degradação de pesticidas, em matrizes reais de ETE e em baixas concentrações, assim como o encontrado na natureza. Zhou e colaboradores (2020) compararam a eficiência destes oxidantes na degradação de micropoluentes farmacêuticos com radiação UV-C em efluente municipal secundário, obtendo bons resultados com os três oxidantes.

Portanto, este trabalho visa avaliar a degradação de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TBH comparando-se a eficiência dos três oxidantes – PH, PS e MPS em presença de radiação UV-C em uma matriz de ETE, avaliando os parâmetros cinéticos e os custos operacionais do processo.

2. OBJETIVOS

2.1. *Geral*

Comparar o uso de diferentes POA (UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/HSO₅⁻) na degradação de TBH (100 µg L⁻¹) como alternativa de tratamento complementar de efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE).

2.2. *Específicos*

- Avaliar o uso isolado da radiação UV-C e a sua combinação com três diferentes oxidantes (UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/HSO₅⁻) na degradação de TBH;
- Avaliar a influência de diferentes concentrações dos oxidantes na cinética de degradação de TBH;
- Estimar os custos do tratamento em relação à concentração de cada oxidante e a energia elétrica por ordem (E_{EO}).

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes

- 1 - Tebuthiuron – $C_9H_{16}N_4OS$ – 99,61% – (cedido por uma indústria agroquímica e utilizado como a fórmula comercial);
- 2 - Peróxido de hidrogênio – H_2O_2 30% m/m (Synth);
- 3 - Sulfito de sódio – Na_2SO_3 (Synth) – preparo de solução estoque $0,10 \text{ mol L}^{-1}$;
- 4 - Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$) - $\geq 90\%$ (Sigma-Aldrich) – preparo de solução estoque 50 g L^{-1} ;
- 5 - Ácido sulfúrico – H_2SO_4 (Synth);
- 6 - Metanol grau HPLC – CH_3OH – (Honeywell);
- 7 - Ácido acético – CH_3COOH – (Panreac);
- 8 - Cromato de Potássio – K_2CrO_4 – (Vetec);
- 9 - Nitrato de Prata – $AgNO_3$ - (Synth);
- 10 - Hidróxido de sódio - $NaOH$ - (Synth);
- 11 - Bicarbonato de sódio - $NaHCO_3$ - PA-ACS (Dinâmica);
- 12- Persulfato de Sódio – $Na_2S_2O_8$ - PA-ACS (Neon);
- 13- Monopersulfato de Potássio – HKO_5S - (Sigma-Aldrich).
- 14 - Iodeto de potássio – KI - PA-ACS (Vetec);
- 15- Dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$ – (Vetec);
- 16 – 2-propanol – C_3H_8O – (Synth);
- 17 – Metoxibenzeno – C_7H_8O – (Synth).

3.2. Equipamentos

- 1 - Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa – Phenomenex ($5\mu\text{m}$, $250 \times 4,60 \text{ mm}$) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- 2 - Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- 3 - Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): $\pm 0,0001 \text{ g}$;
- 4 – pHmetro (BEL ENGINEERING);
- 5 - Purificador de Água Mili-Q Plus – Destilador de água (Quimis);
- 6 - Analisador de Carbono TOC (TOC-V/CPH Shimadzu);

- 8 - Bloco digestor para DQO (HACH);
- 9 – Turbidímetro 2100Q (HACH);
- 10 – Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
- 11 – Oxitop IS6 (WTW).

3.3. *Origem e caracterização do efluente de ETE*

A amostra de efluente foi fornecida pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) e coletada na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) no dia 14 de Fevereiro de 2020 em Uberlândia. O efluente coletado passou pelos processos convencionais empregados na estação: *i)* gradeamento e desarenador que visa a remoção de sólidos suspensos; *ii)* reator anaeróbio de fluxo ascendente para remoção da matéria orgânica susceptível à biodegradação pelos microorganismos e *iii)* tratamento de coagulação-floculação (FeCl_3) e flotação. A caracterização do efluente (Tabela 7) foi feita no dia subsequente à sua coleta e posteriormente foi mantido em refrigeração (4 °C) até a realização dos experimentos de degradação.

Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos e biológicos referentes ao efluente de ETE.

Parâmetro	Resultado	CONAMA 430/2011
Temperatura (°C) ^b	27	-
pH ^a	6,8	5 - 9
Turbidez (NTU) ^{a/b}	52	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹) ^a	617	-
Sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹) ^a	564	-
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹) ^a	39	-
Condutividade (µS cm ⁻¹) ^{a/b}	935	-
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) ^a	200	-
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹) ^a	70	-
Cloreto (mg L ⁻¹) ^{a/b}	172	-
Carbono inorgânico (mg L ⁻¹) ^a	57	-
Ferro (mg L ⁻¹) ^b	0,18	<15
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	< 0,10	-
Fósforo total (mg L ⁻¹) ^b	1,4	-
Carbono orgânico dissolvido (mg C L ⁻¹) ^a	38	-
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹) ^b	21	20
Sulfato total (mg L ⁻¹) ^b	73	-
Sulfeto (mg L ⁻¹) ^b	< 0,002	-
Nitrato (mg L ⁻¹) ^b	1,2	-

FONTE: ^a Determinado em nosso Laboratório de Química Ambiental (LaQAmb); ^b Bioética Ambiental, 2020.

3.4. Análises químicas, físicas e bioquímicas

3.4.1. Determinação da condutividade

Para essa medida utilizou-se o condutivímetro (TECNAL). A medição da condutividade é um procedimento para medir as concentrações iônicas, sendo expressa pela quantidade de eletricidade transferida em determinada área e intervalo de tempo (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017).

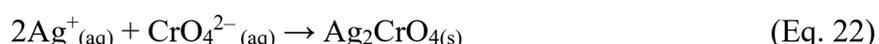
3.4.2. Determinação da turbidez

Essa determinação é feita pelo método nefelométrico, o qual se baseia na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão padrão. Uma amostra com maior intensidade de luz espalhada terá maior turbidez. A leitura é feita com um turbidímetro, sendo expressa em unidades nefelométricas de turbidez (NTU) (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017).

3.4.3. Determinação de cloreto

Para quantificação dos íons cloreto utilizou-se o método argentométrico com detecção visual do ponto de equivalência. Neste método, a amostra é titulada com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3), $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$, que em presença de Cl^- forma um precipitado insolúvel (AgCl) (Eq. 21).

O indicador utilizado é o cromato de potássio (K_2CrO_4) que precipita com o primeiro excesso de íons prata (Eq. 22) (DA CRUZ; CLAIN, 2016) após a precipitação do cloreto ter sido completa. O ponto final da titulação é indicado pela cor vermelha.



Uma titulação em branco (água deionizada) também deve ser feita para corrigir o erro na detecção do ponto final. O valor obtido em branco deve ser subtraído do valor da titulação com amostra. A concentração de cloreto pode ser calculada de acordo com a Eq. 23:

$$\text{Cl}^- (\text{g L}^{-1}) = \frac{(V_a - V_b) \times M \times 35,450}{A} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde:

V_a = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

V_b = Volume gasto da solução titulante para o branco;

M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3);

A = Volume da amostra titulada.

3.4.4. Determinação de sólidos totais

Os sólidos suspensos totais são todos os sólidos sedimentáveis e flutuantes presentes nas amostras, que são passíveis de serem retidos por filtração em filtro à base de fibra de vidro e posteriormente secos a 103-105 °C até peso constante (NBR 10664/1989). Para determinar a concentração de sólidos, uma cápsula de porcelana foi seca em estufa, esfriada em dessecador e pesada. Um volume conhecido de amostra foi filtrado e transferido para a cápsula de porcelana, que permaneceu na estufa a 103 ± 2 °C por pelo menos uma hora. Esfriou-se no dessecador e pesou-se a cápsula com o precipitado. Esse ciclo foi repetido até que o peso obtido fosse constante ou até que a perda de peso tenha sido menor que 4% do peso prévio. A concentração de sólidos totais pode ser calculada de acordo com a Eq. 24.

$$\text{mg L}^{-1} \text{ de sólidos totais} = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000000}{\text{mL da amostra}} \quad (\text{Eq. 24})$$

Onde:

P_2 = peso do resíduo seco + peso da cápsula (gramas);

P_1 = peso da cápsula (gramas).

3.4.5. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias - DBO₅

A análise da DBO₅ é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável em condições aeróbicas à temperatura de 20 °C durante 5 dias, havendo decomposição de 60 a 70% de todas as substâncias orgânicas da amostra (SCHULZ et al., 2014). O sistema Oxitop é constituído por um microprocessador sem mercúrio que permite a leitura da DBO₅ de acordo com a diferença de pressão dentro dos frascos, devido à redução de pressão à medida que os microrganismos degradam a matéria orgânica. O sensor do aparelho identifica essa redução que é proporcional ao material orgânico presente na amostra (SCHULZ et al., 2014).

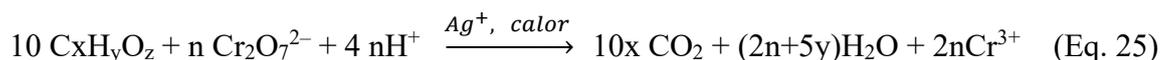
A DBO₅ está relacionada com a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e por isso é necessário seu dado prévio para que se possa calcular os volumes dos reagentes utilizados, bem como fator de diluição e balão a ser utilizado. O pH tanto das amostras quanto da água destilada foram ajustados para $7,0 \pm 0,2$. Posteriormente, foi feita a adição dos reagentes e da amostra no balão volumétrico correspondente ao cálculo. A solução resultante foi transferida para um frasco

âmbar, equipado com um reservatório para a pastilha de NaOH. O Oxitop foi então colocado na incubadora durante cinco dias à 20°C.

3.4.6. Determinação da demanda química de oxigênio – DQO

A DQO mede a quantidade de oxidante químico energético necessário para oxidar a matéria orgânica em uma amostra, expressa em unidades equivalentes a mg de O₂ por litro (NBR 9896/1993). Além de incluir a DBO, a DQO também engloba tudo o que é suscetível as demandas de oxigênio, em especial os sais minerais oxidáveis (SCHULZ et al., 2014).

A substância química oxidante mais empregada é o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), que em meio ácido e na presença de um catalisador (H₂SO₄ + Ag₂SO₄) é aquecida em um bloco digestor à 150 °C por duas horas (ZUCCARI et al., 2005). A reação principal é descrita de forma genérica e simplificada na Eq. 25.



Utiliza-se a faixa de DQO entre 100 e 1200 mg L⁻¹ para determinar os teores de matéria orgânica. Nesta reação o Cr³⁺ que foi reduzido é medido no espectrofotômetro UV-Vis em 600nm.

3.4.7. Determinação do carbono orgânico dissolvido – COD

O monitoramento do COD foi realizado por analisador de carbono (TOC-V/CPH Shimadzu). Neste equipamento realiza-se a medida do carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). Subtraindo a medida de CI do valor de CT têm-se o valor direto de carbono orgânico total (COT). Como as amostras foram filtradas previamente em membranas com tamanho de poro de 0,45 µm, o COD foi determinado.

Para determinação de CT têm-se a combustão da amostra a 680 °C catalisada por platina adsorvida em alumina. O CO₂ liberado é então analisado por absorção no infravermelho, onde o pico gerado é proporcional à concentração de CT.

Já na determinação do CI, automaticamente o sistema adiciona 25% (v/v) de ácido fosfórico nas amostras sob fluxo constante e ar sintético de alta pureza. Devido a adição do ácido, o pH da amostra é reduzido e com borbulhamento de ar produz-se CO₂, que é formado a partir

do CI da amostra, ou seja, carbonatos e bicarbonatos. O gás gerado é conduzido ao detector do infravermelho, no qual o pico produzido tem área proporcional ao CI.

Para analisar as concentrações foi necessário preparar curvas analíticas feitas por diluição de solução estoque de CT (Biftalato de potássio) e CI (Bicarbonato de sódio e carbonato de sódio).

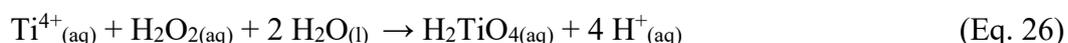
3.4.8. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC–DAD)

A concentração do TBH foi monitorada, em 254 nm, usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência da Shimadzu - (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), e detector UV-Vis com arranjo de diodos, SPD-M20A – Shimadzu. A fase estacionária é composta por uma coluna C-18 de fase reversa – Phenomenex e a fase móvel constituída de solução aquosa de ácido acético 0,01% e metanol grau HPLC, na proporção 45:55% (v/v) respectivamente, com vazão de 1 mL min⁻¹. O volume da injeção foi de 50µL.

3.4.9. Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio – PH

O monitoramento de PH residual durante a degradação de efluentes é fundamental, visto que, quando consumido totalmente, a reação cessa, sendo necessária sua reposição.

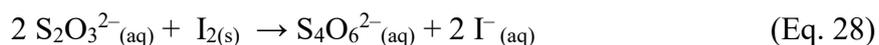
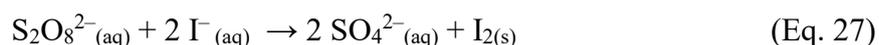
O método utilizado para quantificar o PH foi o do oxalato de titânio proposto pela USP Technologies (2015), que consiste na reação do PH com o oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado em meio ácido (Eq. 26).



Para determinar a concentração de PH adicionou-se 500 µL de ácido sulfúrico (1:17) (v/v), 400 µL de oxalato de titânio e potássio e 4100 µL da amostra contendo o oxidante em um tubo de ensaio. Em seguida, essa solução foi lida espectrofotometricamente em 400nm, comprimento de máxima absorvância do complexo amarelo de ácido pertitânico (H₂TiO₄).

3.4.10. Determinação de Persulfato - PS

Através do método espectrofotométrico é possível quantificar o íon persulfato utilizando uma solução de iodeto de potássio (KI) (Eq. 27). Em excesso de iodeto, a reação é acelerada e há a formação de uma cor amarela (Eq. 28) (LIANG et al., 2008; STARLING, 2018).



A oxidação do iodeto de potássio pelo ar pode ser evitada com adição de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) à solução. Na determinação do PS adiciona-se em um tubo de ensaio 3000 μL da solução de KI contendo NaHCO_3 e 2000 μL da amostra contendo o oxidante. Após 15 minutos, a reação cessa e a leitura da absorbância é realizada em 352 nm

3.4.11. Determinação de Monopersulfato - MPS

Para determinação do MPS foi utilizado o método espectrofotométrico que permite determinar a parte ativa do Oxone sem realizar titulação iodométrica (WACLAWEK et al., 2015). Por meio da adição do MPS a uma solução de iodeto é possível observar uma cor amarela, devido à transformação do iodeto em iodo (Eq. 29), formando um complexo com absorção máxima em 395 nm. A absorbância e intensidade da cor independe do pH em um intervalo de 2,5 a 10,0.



A determinação no MPS ocorre da mesma forma que a do PS, adicionando-se 3000 μL da solução de KI contendo NaHCO_3 e 2000 μL da amostra contendo o MPS.

3.4.11.1. Determinação da espécie majoritária de MPS

Uma vez que o MPS gera radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} é importante realizar testes com agentes sequestradores afim de monitorar qual espécie será a majoritária durante o processo. A partir das velocidades de reação do 2-propanol ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) e metoxibenzeno ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 4,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 7,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) com os radicais gerados, eles foram escolhidos para a determinação. Durante a degradação de 2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de

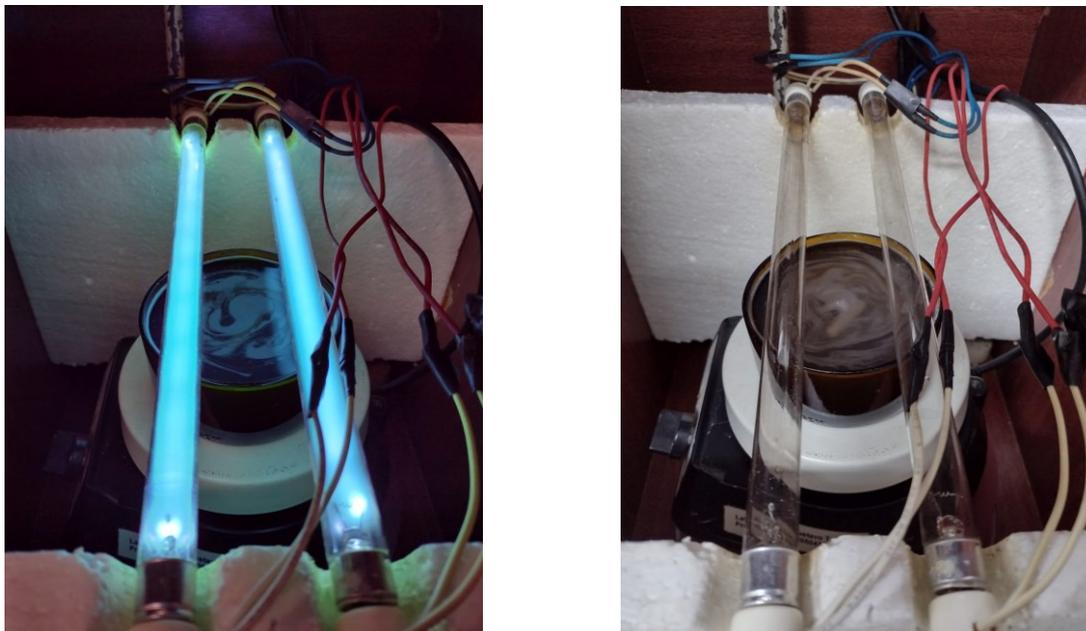
MPS, adicionou-se 10 mmol L^{-1} de cada agente sequestrador para verificar o efeito causado nos radicais.

3.5. Experimentos de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação sob irradiação artificial foram feitos em um reator artificial do tipo tanque em escala laboratorial (frasco âmbar de 4,3 cm de profundidade, 15,5 cm de diâmetro, uma área superficial de $188,7 \text{ cm}^2$ e 500 mL de volume), irradiando 500 mL de efluente de ETE contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TBH, com duas lâmpadas UV-C de 8 W separadas entre si por 3,5 cm e posicionadas a 1 cm a cima do topo da superfície do reator (Figura 4).

A concentração inicial de TBH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) foi previamente definida a partir do limite de detecção ($4 \mu\text{g L}^{-1}$) do equipamento, monitorando com confiabilidade 96% de remoção do contaminante, simulando assim, as condições encontradas em matrizes ambientais reais.

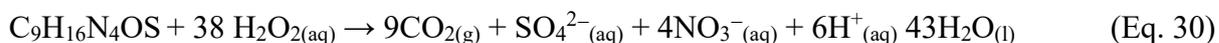
Figura 4 - Sistema completo do reator fotoquímico utilizado durante os experimentos de degradação.



Fonte: A autora, 2021.

A princípio, foi feita a fotólise do composto por radiação UV-C. Posteriormente, foram avaliadas diferentes concentrações de PH, PS e MPS para averiguar o efeito da adição do oxidante durante a degradação. Considerando a reação de mineralização (Eq. 30) do TBH e a

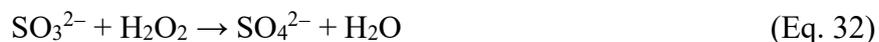
concentração utilizada nos experimentos ($[TBH]= 100 \mu\text{g L}^{-1}$, equivalente a $4,38 \times 10^{-1} \mu\text{mol L}^{-1}$), a concentração teórica de PH para ocasionar completa mineralização é de $16,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (equivalente a $564 \mu\text{g L}^{-1}$).



Partindo-se da DQO do efluente de ETE ($200 \text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$) obteve-se a concentração teórica de 425mg L^{-1} de PH, ao considerar o oxigênio necessário para a decomposição do PH (Eq. 31). Contudo, como o intuito do trabalho não é a mineralização completa do TBH (Eq. 30) e do efluente de ETE, optou-se em trabalhar com as concentrações entre 25mg L^{-1} e 100mg L^{-1} de PH. Esses valores são equivalentes às concentrações molares entre 735 e $2941 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PH. Para efeito comparativo, os mesmos valores de concentrações molares foram avaliados para PS e MPS.



Durante os experimentos de fotodegradação foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 30; 45 e 60 minutos) para realizar as análises de consumo de PH, PS e MPS e monitoramento da concentração do TBH por HPLC. Para as análises cromatográficas, as amostras foram previamente filtradas em membranas de poro $0,45 \mu\text{m}$ e foi adicionado um excesso de sulfito de sódio (Na_2SO_3) às amostras, o qual atua como agente redutor, consumindo o PH em solução impedindo a formação de radicais reativos, cessando assim a degradação do composto alvo (Eq. 32). O mesmo procedimento foi realizado durante os experimentos contendo PS e MPS como oxidantes.

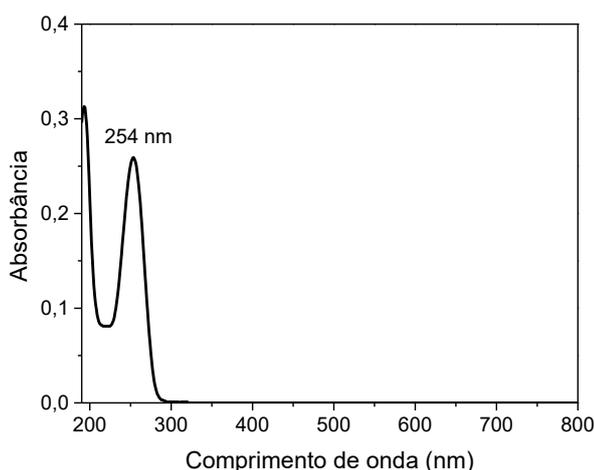


4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectro de absorção do TBH

O monitoramento quantitativo e a detecção do composto-alvo em análises cromatográficas requer conhecimento da banda máxima de absorção. Para isso, foi feito um espectro de absorção da solução do TBH em água. O comprimento de onda máximo obtido foi de 254 nm (Figura 5), sendo utilizado no acompanhamento da concentração do pesticida na cromatografia líquida.

Figura 5 – Espectro de absorção no UV-Vis para o TBH, com o comprimento de máximo de absorção indicado.



Fonte: A Autora.

4.2. Curvas de calibração

Inicialmente, foram avaliadas diversas proporções de fases móveis (água/metanol): 40:60, 45:55, 50:50 e 35:65, sendo 45:55 (% v/v) estabelecida como a melhor proporção, com uma vazão de 1 mL min⁻¹ no modo isocrático. Nesta condição, o tempo de retenção observado foi de 10,4 minutos e o pico do composto alvo apresentava-se distante dos demais picos presentes na matriz de efluente de ETE.

Após a definição da condição cromatográfica, foi feita a curva analítica de calibração (Figura 6) em triplicata, para quantificar o TBH e obter os limites de detecção (LD) e de

quantificação (LQ). Para isso, foram preparadas soluções estoque com as concentrações de 120, 100, 80, 60, 40, 20, 10, 8, 6 e 4 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Sabendo que o LD é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não quantificada, é importante calculá-lo, para determinar o menor valor da concentração possível de ser detectada pelo método (INMETRO, 2016). Pode-se calcular o LD por meio da Eq. 33:

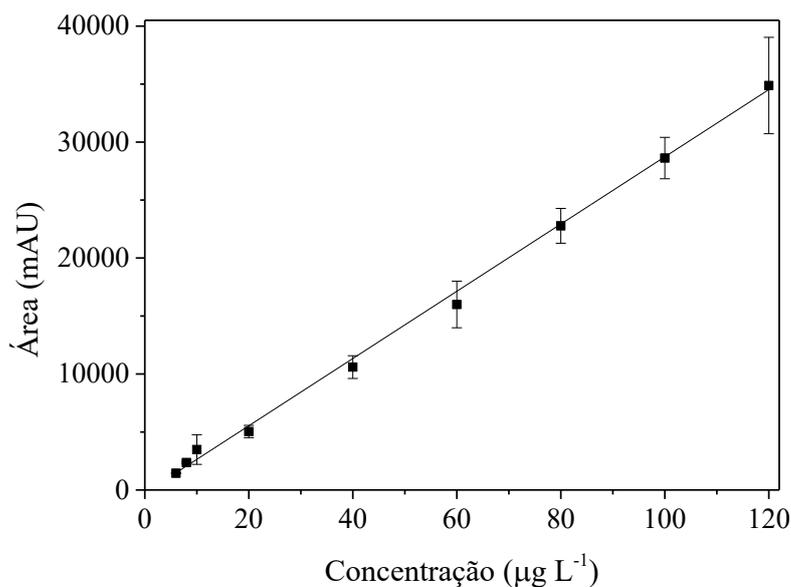
$$\text{LD} = \frac{3,3 \times s}{a} \quad (\text{Eq. 33})$$

Onde:

s = desvio-padrão das leituras das amostras em branco.

a = inclinação da curva analítica.

Figura 6 – Curva analítica de calibração do TBH obtida por cromatografia líquida.



FONTE: A autora.

O LQ é a menor concentração do analito que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis, sendo determinado a partir do LD, conforme Eq. 34 (INMETRO, 2016).

$$\text{LQ} = \text{LD} \times 3,3 \quad (\text{Eq. 34})$$

Por meio dos parâmetros obtidos da curva analítica do TBH, calculou-se os valores de LD e LQ utilizando as Eq. 33 e 34. Desse modo, foram obtidos 1,21 e 3,63 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o LD e LQ, respectivamente. Contudo, esse método de determinação pode superestimar os valores reais,

e por isso, os parâmetros foram determinados levando-se em consideração a distinção entre a relação sinal analítico/ruído da linha de base (INMETRO, 2016).

A técnica empregada no método consiste em relacionar o sinal obtido pelo analito em concentrações traços com o ruído do branco. Logo, a mínima concentração que o analito pode ser detectado com confiabilidade é quando esta relação for igual a 3:1 (INMETRO, 2016). Utilizando-se o método visual, os valores obtidos para LD e LQ foram 4 e 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Uma vez que os valores de LD e LQ obtidos pelo método da curva apresentaram concentrações muito abaixo do observado pelo método sinal/ruído (visual), concluiu-se que as figuras de mérito foram superestimadas, pois não refletem a realidade e, por isso, o método visual foi adotado neste trabalho.

A Tabela 8 apresenta um resumo das figuras de mérito: faixa linear de trabalho, coeficiente de correlação e equação da reta da curva analítica obtidos para o herbicida TBH em efluente ETE.

Tabela 8 - Equação da reta da curva analítica de calibração e figuras de mérito para o TBH em efluente ETE.

Composto-alvo	Curva analítica	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ²	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
TBH (efluente de ETE)	$Y = -259 + 290x$	4 - 120	0,9787	4	12

FONTE: A autora.

4.3. Fotólise com radiação UV

Inicialmente, avaliou-se a contribuição da fotólise na degradação do TBH, obtendo-se apenas 40% de remoção do herbicida após 60 minutos de irradiação (Figura 7, símbolo estrela aberto). Estudos evidenciam uma eficiente melhora na degradação de CIE quando se adiciona um oxidante no processo UV-C (LUCENA, 2018; LIMA, 2017).

Zhou e colaboradores (2020) relataram em seu trabalho que a degradação de fármacos em efluentes secundários com irradiação UV-C levou a uma mínima degradação, como por exemplo da carbamazepina (CDZ) que obteve menos de 20% de degradação com uma concentração inicial de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ao combinar o processo UV-C com os oxidantes (PS, MPS e PH), as taxas de remoção foram mais efetivas devido à formação dos radicais sulfato e hidroxila

atingindo 98, 82 e 92% respectivamente. Com isso, a etapa seguinte deste trabalho, foi avaliar o efeito de diferentes concentrações dos três oxidantes.

4.4. Influência da concentração dos oxidantes

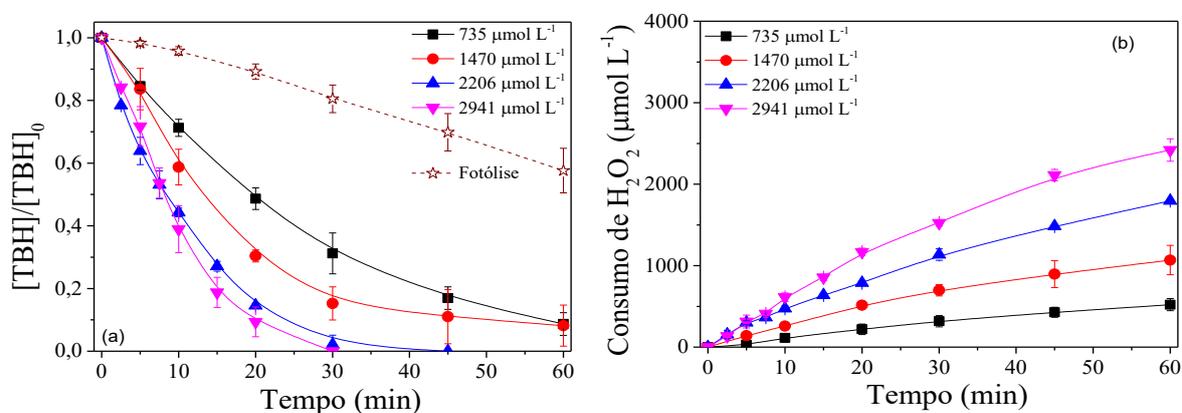
A concentração de PH é um parâmetro extremamente importante a ser avaliado para obter resultados eficientes de degradação, uma vez que o aumento da concentração impacta na produção de HO[•] e conseqüentemente na remoção do composto alvo (MONDAL et al., 2018). Entretanto, a presença de oxidante em excesso pode favorecer reações paralelas que diminuem a velocidade de degradação (Eq. 17-18), por atuarem como sequestradores de HO[•] ou por ocorrerem reações de recombinação entre estes radicais, formando o HO₂[•], que possui um potencial inferior ao do HO[•], afetando negativamente a eficiência de degradação do composto alvo (MONDAL et al., 2018; AO, LIU, 2017).



Portanto, foram feitos experimentos avaliando-se diferentes concentrações de PH: 735, 1470, 2206 e 2941 μmol L⁻¹, o que corresponde respectivamente a 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹ (Figura 7).

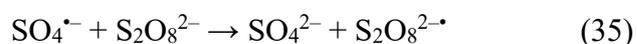
De acordo com os resultados obtidos, aumentando-se a concentração de PH, obteve-se uma melhora efetiva na degradação de TBH (Figura 7a). Utilizando-se 735 e 1470 μmol L⁻¹ foi obtido uma eficiência de degradação de 92% após 60 minutos de reação. Em ambas as concentrações, o consumo de PH ficou em torno de 70% da concentração inicial adicionada (Figura 7b). Com o aumento da concentração para 2206 μmol L⁻¹, há uma melhora no tempo de tratamento, decaindo para 45 minutos e alcançando o LD (Figura 7a). Para a maior concentração avaliada, 2941 μmol L⁻¹, a degradação de 96 % do TBH foi alcançada em 30 minutos. Essa pouca diferença entre as duas maiores concentrações (Figura 7a) pode ser explicada pelo fato da ocorrência de reações paralelas (Eq. 17 e 18) quando o oxidante está em excesso, que diminuem a velocidade de degradação do herbicida. Portanto, a concentração de 2206 μmol L⁻¹ foi considerada a melhor.

Figura 7 – Influência da concentração de H_2O_2 na (a) degradação de TBH e (b) consumo de H_2O_2 em efluente de ETE sob radiação UV-C. Condições iniciais: $[\text{TBH}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,98$.



FONTE: A autora.

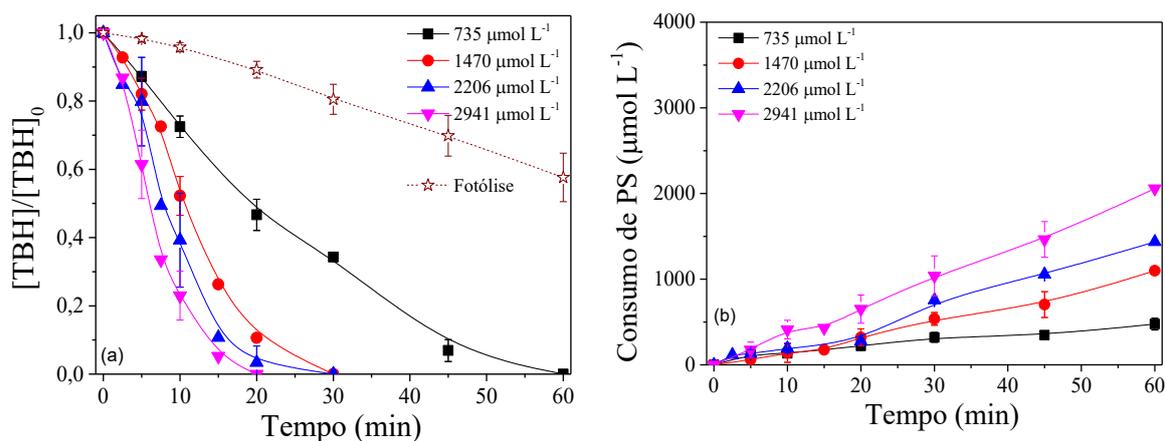
Para comparar a eficiência do PH com o PS, as mesmas concentrações foram avaliadas para o PS de modo equimolar ($735, 1470, 2206$ e $2941 \mu\text{mol L}^{-1}$). De acordo com os dados obtidos (Figura 8), foi possível observar que a concentração de TBH atingiu o LD ($4 \mu\text{mol L}^{-1}$) com a menor concentração do PS avaliada ($735 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 60 minutos de reação. Aumentando-se a concentração de PS para 1470 e $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$, percebe-se uma melhora significativa na eficiência de degradação do composto-alvo, alcançando o LD em 30 minutos de reação. Na concentração mais elevada de PS ($2941 \mu\text{mol L}^{-1}$), o comportamento do TBH foi similar, atingindo o LD em 20 minutos (Figura 8a). Isso devido ao PS possuir uma concentração ótima, sendo que acima dela, a degradação é inibida pela reação do excesso de persulfato sequestrando os radicais sulfato (Eq. 35), reduzindo a eficácia do processo (MATZEK; CARTER, 2016; HOLLANDA, 2018).



Como pode ser observado, o consumo de PS foi relativamente baixo, mesmo apresentando melhores resultados de degradação quando comparado ao PH (Figura 7b) e MPS (Figura 9b). O baixo consumo de PS pode ser explicado pela composição da matriz de ETE utilizada neste trabalho, que apresentou 172 mg L^{-1} de Cl^- , 291 mg L^{-1} de HCO_3^- (que equivale a 57 mg de carbono inorgânico) e 38 mg C L^{-1} de carbono orgânico dissolvido (matéria orgânica) (Tabela 7), que são espécies pouco reativas com o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, quando comparado com o radical HO^{\bullet} , como pode ser observado pelas constantes de velocidade dos radicais com as espécies mencionadas ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{HCO}_3^-} = 2,6\text{--}9,1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}, \text{HCO}_3^-} = n \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{Cl}^-}$

$= 1,3-6,6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}\cdot, \text{Cl}^-} = 3,0-4,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{M.O.}} = 6,8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}\cdot, \text{M.O.}} = 1,4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (WACLAWEK et al., 2017).

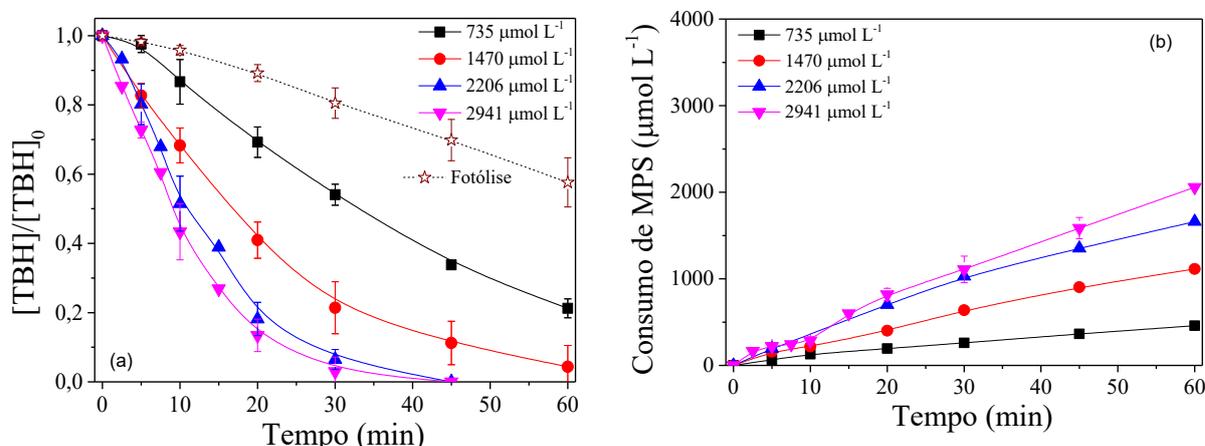
Figura 8 – Influência da concentração de PS na (a) degradação de TBH e no (b) consumo de PS em efluente de ETE sob radiação UV-C. Condições iniciais: $[\text{TBH}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,98$.



O MPS também foi avaliado para a degradação do TBH em efluente de ETE nas concentrações equimolares pré-estabelecidas ($735, 1470, 2206$ e $2941 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 9). Apesar de ter sido obtido uma diminuição na eficiência de remoção quando comparado aos demais oxidantes avaliados (PH – Figura 7a e PS – Figura 8a), a utilização de MPS como oxidante também apresentou resultados eficientes para a degradação do TBH.

Utilizando-se $735 \mu\text{mol L}^{-1}$ de MPS, foi possível degradar 80% de TBH após 60 minutos de radiação (Figura 9a). Ao aumentar a concentração para $1470 \mu\text{mol L}^{-1}$, houve 95% de degradação de TBH após 60 minutos. Com $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$ de MPS o LD foi alcançado em 45 minutos (Figura 9a). Na maior concentração utilizada ($2941 \mu\text{mol L}^{-1}$), o mesmo comportamento de degradação foi observado, evidenciando a concentração de $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$ como a mais eficiente para o MPS, uma vez que não houve uma melhora significativa na cinética da reação (Tabela 9) com o aumento da concentração.

Figura 9 – Influência da concentração de MPS na (a) degradação de TBH e no (b) consumo de MPS em efluente de ETE sob radiação UV-C. Condições iniciais: $[TBH] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,98$.



FONTE: A autora.

O fato do PS ser um pouco mais eficiente do que o PH é justificado pela formação de radicais intermediários $\text{SO}_4^{\bullet-}$, que são mais estáveis que os HO^\bullet . Os $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reagem com compostos que possuem sítios ativos ricos em elétrons pelo mecanismo de transferência eletrônica, conferindo essa maior eficiência quando comparado aos HO^\bullet , que apresentam baixa seletividade e, portanto, reagem de forma não seletiva podendo degradar outros compostos orgânicos além do composto-alvo, mesmo sendo um oxidante mais forte (CÂMARA, 2016; ZHOU et al., 2020).

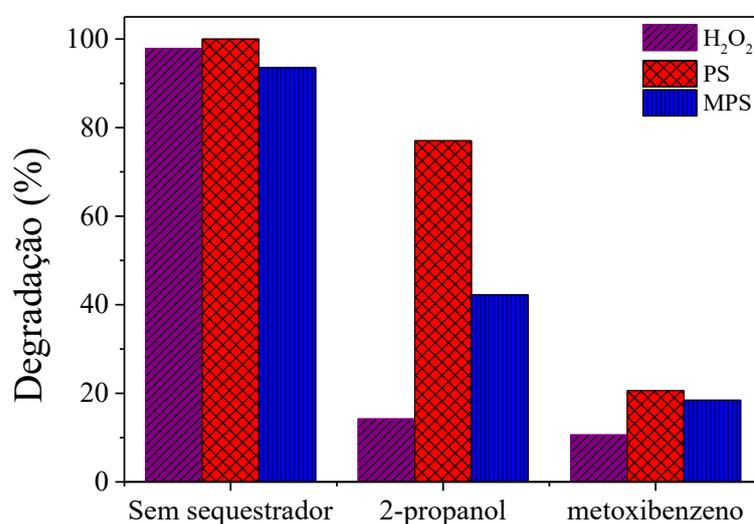
Já a melhor eficiência do PS em relação ao MPS, pode ser explicada devido a ativação mais eficaz do PS por processos de transferência de energia, como a fotólise, devido a menor energia de dissociação da ligação (92 kJ mol^{-1} – PS e 377 kJ mol^{-1} – MPS) (LEE; GUNTEN; KIM, 2020). Além disso, a menor eficiência do MPS comparado ao PS pode ser justificada pela estequiometria da reação (Eq. 19) que gera um mol de HO^\bullet e um mol de $\text{SO}_4^{\bullet-}$, sendo que a degradação majoritária pode ocorrer por um deles (ZHOU et al., 2020). Para identificar qual espécie do MPS era a mais reativa, 2-propanol ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^\bullet} = 3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) e metoxibenzeno ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 4,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^\bullet} = 7,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) foram utilizados como sequestradores desses radicais.



Na melhor concentração de MPS, 2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$, adicionou-se 10 mmol L^{-1} de cada agente sequestrador (Figura 10). Na presença de metoxibenzeno, que sequestra ambos os radicais do sistema devido a sua taxa de reação com os radicais ser bem próxima, a degradação do

herbicida ficou abaixo de 20%, não podendo afirmar qual a espécie predominante. Contudo, com o 2-propanol, que sequestra majoritariamente HO[•], percebe-se pouca interferência no processo, com uma remoção que passa de 93 para 42% na presença desse sequestrador, indicando que a degradação majoritária ocorre pelos radicais HO[•], que pode ser evidenciado ao comparar a semelhança nos perfis de degradação para o PH (Figura 7a) e MPS (Figura 9a).

Figura 10: Efeito dos sequestradores 2-propanol e metoxibenzeno com os oxidantes na degradação do pesticida TBH sob radiação UV-C. Condição inicial: [TBH] = 100 mg L⁻¹; [metoxibenzeno = 2-propanol] = 10 mmol L⁻¹ e [H₂O₂ = S₂O₈²⁻ = HSO₅⁻] = 2206 mmol L⁻¹.



FONTE: A autora.

4.5. Parâmetros cinéticos e Energia elétrica por ordem

Para melhor avaliar os resultados obtidos, foram determinados alguns parâmetros cinéticos (constante cinética – k, tempo de meia vida – t_{1/2} e o coeficiente de correlação – R²) através dos dados obtidos pela degradação (Tabela 9). A constante cinética e o tempo de meia vida foram calculados considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Para cada oxidante, um gráfico de ln (C/C₀) por tempo foi plotado obtendo como resposta o valor de k (coeficiente angular) e R².

Tabela 9: Parâmetros cinéticos (k e $t_{1/2}$) obtidos durante a degradação do TBH em efluente de ETE sob radiação UV-C para os três oxidantes utilizados.

Oxidante	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
PH	735	0,041	17	0,9985
	1470	0,044	16	0,9439
	2206	0,12	5,7	0,9576
	2941	0,12	5,7	0,9826
PS	735	0,056	12	0,9259
	1470	0,11	6,1	0,9341
	2206	0,17	4,0	0,9443
	2941	0,20	3,5	0,9564
MPS	735	0,026	26	0,9883
	1470	0,052	13	0,9961
	2206	0,094	7,4	0,9767
	2941	0,12	5,9	0,9791

FONTE: A autora.

A concentração dos oxidantes afetou significativamente os valores das constantes cinéticas da reação e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (Tabela 9). O aumento da concentração dos oxidantes ocasionou um aumento nos valores das constantes cinéticas das reações até um determinado valor e, conseqüentemente, reduziu o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (Tabela 9). Essa relação pode ser observada ao aumentar a concentração de PH de 735 até 2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$, onde a velocidade foi três vezes maior e o tempo de meia vida três vezes menor. Comportamento semelhante foi observado para os outros dois oxidantes PS e MPS.

Para o PS, foi observada uma diferença mínima no tempo de meia vida e na constante k entre a concentração de 2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 2941 $\mu\text{mol L}^{-1}$, confirmando ser mais vantajoso utilizar a concentração de 2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a degradação do pesticida. O mesmo ocorre para o MPS, onde a pouca diferença dos parâmetros cinéticos entre as duas maiores concentrações evidencia que a concentração de 2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$ é a melhor a ser utilizada para esse oxidante.

O custo energético referente à presença de irradiação, conhecido como energia elétrica por ordem – E_{EO} foi calculado conforme Eq. 36 (Tabela 10). Este parâmetro é definido como a quantidade de kWh de energia elétrica para degradar o poluente em 1 m^3 de água contaminada por ordem de magnitude (90%) sob radiação (DANESHVAR; ALEBOYEH; KHATAEE, 2005; MODIRSHAHLA et al., 2012).

$$E_{EO} = \frac{0,0384 \times P}{V \times k} \quad (\text{Eq. 36})$$

onde E_{EO} é a energia elétrica por ordem; P é a energia elétrica (8×10^{-3} kW), V é o volume total da solução (5×10^{-4} m³) e k é a constante cinética de pseudo-primeira ordem obtida durante o tratamento.

O custo da radiação foi calculado conforme Eq. 37, levando em conta que o valor do kWh da eletricidade no estado de Minas Gerais é R\$ 0,62. E, somando-se o custo da radiação com o custo do oxidante, tem-se o custo total do processo (Eq. 38) (Tabela 10). Os valores considerados para o cálculo do custo do oxidante foram: $H_2O_2 = R\$ 25,00 L^{-1}$, $PS = R\$ 60,00 kg^{-1}$ e $MPS = R\$ 374 kg^{-1}$.

$$\text{Custo/UV (R\$ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}) = E_{EO} (\text{kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}) \times \text{Custo da eletricidade (R\$ kWh}^{-1}) \quad (37)$$

$$\text{Custo/TOTAL} = \text{Custo/UV} + \text{Custo/OX.} \quad (38)$$

Tabela 10: Energia elétrica por ordem (E_{EO}), Custo elétrico, Custo do oxidante e Custo total do processo nas diferentes concentrações. Condições iniciais: $[TBH] = 100 \mu g L^{-1}$; $pH = 6,98$.

Oxidante	Concentração ($\mu mol L^{-1}$)	E_{EO} ($kWh m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	Custo/UV ($R\$ m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	Custo/OX ($R\$ m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	Custo/total ($R\$ m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	Eficiência do processo (%)	Tempo (min)
PH	735	15	9,3	1,8	11	92	> 60
	1470	14	8,6	3,6	12	92	> 60
	2206	5,0	3,1	5,4	8,5	96	45
	2941	5,0	3,1	7,2	10	96	30
PS	735	11	6,8	10	17	96	> 60
	1470	5,4	3,4	21	24	96	30
	2206	3,5	2,2	32	34	96	30
	2941	3,1	1,9	42	44	96	20
MPS	735	23	14	84	98	80	> 60
	1470	12	7,3	169	176	95	> 60
	2206	6,6	4,1	172	176	96	45
	2941	5,2	3,2	338	341	96	45

FORNTE: A autora.

Ao analisar os dados obtidos para a E_{EO} (Tabela 10) nota-se que dentre os três oxidantes o PS é o oxidante que apresentou o melhor custo benefício, com uma alta eficiência de degradação a um custo inferior aos demais. Nas maiores concentrações, o valor de k será maior e, portanto, o de E_{EO} será menor, o que garante uma melhor eficiência em termos energéticos.

De acordo com os dados obtidos para a remoção do TBH (Tabelas 9 e 10), os três oxidantes foram extremamente eficazes. Entretanto, o PS apresentou resultados um pouco mais eficientes quando comparado aos demais oxidantes. Na concentração definida como a melhor

(2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$), o custo/UV do MPS foi o mais elevado, chegando a um valor de R\$ 4,1 contra R\$ 2,2 do PS e R\$ 3,1 do PH. Contudo, ao analisar o custo do oxidante e custo total do processo, tanto o PS quanto MPS apresentaram custos mais elevados quando comparados aos do PH. Para a melhor concentração dos oxidantes (2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$), houve um gasto maior de R\$ 26 com o PS e R\$ 166 com o MPS em relação ao PH, tornando o processo com estes dois oxidantes um pouco mais caro em relação ao custo total.

Silva et al., (2020) também obtiveram custos mais elevados para o PS quando comparado ao PH durante a degradação do anti-inflamatório naproxeno pelo processo foto-Fenton. Ao comparar os custos do tratamento utilizando diferentes ligantes (Cit, NTA, EDTA e EDDS), e oxidantes (PH e PS), o PS apresentou menor custo com radiação. Por outro lado, menores custos com oxidante e custo total foram obtidos com PH.

Todavia, mesmo o PS apresentando um custo um pouco mais elevado que o PH, ao analisar a Tabela 9, pode-se observar que na concentração de 1470 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ele apresenta os mesmos valores de constante k e $t_{1/2}$ quando comparado à maiores concentrações de PH (2206 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e MPS (2941 $\mu\text{mol L}^{-1}$), onde todos atingiram o LD do método, porém em tempos diferentes (30 minutos PS, 45 minutos PH e MPS). Logo, a utilização do PS se torna vantajosa uma vez que, analisando os parâmetros cinéticos, já em baixas concentrações ele consegue alcançar o LD do método e com tempo de tratamento menor quando comparado com os outros dois oxidantes.

5. CONCLUSÕES

Foi observado que a combinação de radiação UV-C com os diferentes oxidantes melhorou significativamente a eficiência do tratamento, aumentando a degradação de TBH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) de 40% (somente radiação UV-C) para 96% de TBH (combinação de radiação UV-C com diferentes oxidantes). Também foi observado que o tipo de oxidante afetou fortemente a cinética de degradação. Menores tempos de meia-vida de TBH foram obtidos na presença de persulfato devido à ocorrência em menor intensidade de reações paralelas ineficientes com espécies presentes na composição da matriz quando comparado ao uso de peróxido de hidrogênio. E em relação ao monopersulfato, a ativação por fotólise mais eficaz do persulfato, explica a cinética mais eficiente. Por outro lado, mesmo com o custo um pouco mais elevado desse oxidante, sua melhor cinética em concentrações mais baixas o torna bastante atrativo.

Portanto, os processos UV-C/ H_2O_2 , UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e UV-C/ HSO_5^- podem ser utilizados como uma alternativa de tratamento complementar aos convencionais aplicados em uma estação de tratamento de esgoto, visto que degradaram o composto-alvo em poucos minutos de tratamento. Contudo, é importante também avaliar a qualidade do efluente através de ensaios com diferentes organismos-alvo, para se ter uma garantia que produtos de degradação de TBH e de outros componentes orgânicos presentes na matriz de ETE foram gerados. Esses ensaios serão feitos e apresentados no artigo oriundo desse trabalho.

6. ETAPAS FUTURAS

Como etapa futura deste trabalho, será redigido um artigo mostrando as diferenças entres os oxidantes e custos operacionais.

Também serão feitos ensaios para:

- Verificar a fitotoxicidade utilizando folhas de *Lactuca sativa* (alface) e *Eruca sativa* (rúcula).
- Verificar a toxicidade para saber se estão sendo gerados compostos mais tóxicos durante o processo.
- Avaliação dos produtos de transformação gerados durante a degradação, uma vez que podem ser formados produtos diferentes pela degradação dos oxidantes.

7. REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Águas (ANA-Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2018: informe anual / Agência Nacional de Águas. Brasília, 2018.

ALMEIDA, M. B.; et al. Pesticide Determination in water samples from a rural area by multi-target method applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1657-1666, 2019.

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DAS. **Química Nova**, v. 35, n. 10, 2012.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada-RDC Nº296, de 29 de julho de 2019.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Listas de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil. Anvisa, 2017. Disponível em: <<https://bit.ly/2WD8grj>>. Acesso em: 24/02/2021.

AO, X.; LIU, W. Degradation of sulfamethoxazole by médium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 629-637, 2017.

ARAUJO, L.G., TEIXEIRA, A.C.S.C. Degradação foto-oxidativa de bisfenol A por meio de peroxidação fotoassistida. **Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química-ENBEQ**,2016.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Enviromental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BENNER, J., HELBLING, D. E., KOHLER, H. E., WITTEBOL, J., KAISER, E., PRASSE, C., TERNES, T. A., ALBERS, C. N., AAMAND, J., HOREMANS, B., SPRINGAEL, D., WALRAVENS, E., BOON, N. Is Biological Treatment a Viable Alternative for Micropollutant Removal in Drinking Water Treatment Processes?, **Water Research**, v. 47, p. 5423-5432, 2013.

CÂMARA, A.G. Avaliação da degradação de princípio ativo de anticoncepcional feminino via persulfato de sódio ativado por UV. **Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) – Departamento de Engenharia Química**, 2016.

CARNEIRO, F.F. RIGOTTO, R., M. AUGUSTO, L, G, S. FRIEDRICH, K. BÚRIGO, A.C. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV, São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar, 2008. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3825040/mod_resource/content/1/Livro%20Herbicidas%20no%20Solo.pdf> Acesso em: 21/06/2021

COLLIN, F. Chemical Basis of Reactive Oxygen Species Reactivity and Involvement in Neurodegenerative Diseases. v. 2, 2019.

DA CRUZ, J. N.; CLAIN, A. F. A Interferência do pH na Análise de Cloreto pelo Método de Mohr. **Revista Eletrônica TECCEN**, 2016.

DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A. R. The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinect model. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 761-767, 2005.

DE OLIVEIRA, D. M.; CAVALCANTE, R. P.; SILVA, L. M.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M. Identification of intermediates, acute toxicity removal, and kinetics investigation to the Ametryn treatment by direct photolysis (UV 254), UV 254 /H₂O₂, Fenton, and photo-Fenton processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4348–4366, 2019.

DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

FAO; CMA. 2050: A escassez de água em várias partes do mundo ameaça a segurança alimentar e os meios de subsistência. 2018. Disponível em: <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/293047/>>. Acesso em: 29/10/2020.

FARIA, A. T. Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tebuthiuron em latossolos brasileiros. **Dissertação *Magister Scientiae*** do Programa de Pós-graduação em Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa – UFV, 2013.

FONTES, E. M. G.; VALADARES-INGLIS, M. C. Controle biológico de pragas da agricultura. **EMBRAPA**, 2020. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1121825/control-biologico-de-pragas-da-agricultura> acesso em 07/09/2020.

FOX, J. E. GULLEDGE, J. ENGELHAUPT, E. BUROW, M. E. MCLACHLAN, J. A. Pesticides reduce symbiotic efficiency of nitrogen-fixing rhizobia and host plants. **PNAS**, 2007.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida Tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Corrégo Espreado, Ribeirão Preto – SP. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-78, 2001.

GONÇALVES, B. R. Degradação de uma mistura de pesticidas por processos de oxidação avançada. **Qualificação de Doutorado** pelo Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2020.

GOZZI, F. SIRÉS, I. OLIVEIRA, S. C. de. MACHULEK, A. J. BRILLAS, E. Influence of chelation on the Fenton-based electrochemical degradation of herbicide tebuthiuron. **Chemosphere**, v. 199, p. 709 – 717, 2018.

GRIGORI, P. Afinal, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo? **Agência PÚBLICA**, 2019. Disponível em: < <https://apublica.org/2019/06/afinal-o-brasil-e-o-maior-consumidor-de-agrotoxico-do-mundo/> > acesso em: 07/02/2021.

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.

HOLLANDA, L. R. Estudo da degradação do pesticida Atrazina através da redução por cobre de valência zero, e da sua potencialidade como pré-etapa à foto-oxidação com persulfato. **Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)**, 2018.

IBAMA, **Relatório de comercialização de agrotóxicos – Boletim 2019**, 2020. Disponível em <https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=54> Acesso em: 22/03/2021.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, Revisão 05. Rio de Janeiro, 2016.

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.

KRAMER, R. D.; FILIPPE, T. C.; PRADO, M. R.; AZEVEDO, J. C. R. The influence of solid-liquid coefficient in the fate of pharmaceuticals and personal care products in aerobic wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 25515-25525, 2018.

KRZEMINSKI, P.; TOMEI, M. C.; KARAOLIA, P.; LANGENHOFF, A.; ALMEIDA, C. M. R.; FELIS, E.; GRITTEN, F.; ANDERSEN, H. R.; FERNANDES, T.; MANAIA, C. M.; RIZZO, L.; FATTA-KASSINOS, D. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 1052-1081, 2019.

LEE, J.; GUNTEN, U.; KIM, J.H. Persulfate-based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. **Environmental Science & Technology**, 2020.

LIANG, C.; MOHANTY, N.; HUANG, C. F.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1540–1543, 2008.

LIMA, R. M. Avaliação da radiação UV-C, processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton na degradação do agrotóxico clorpirifós com acompanhamento da ecotoxicidade. **Tese de mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná**, Curitiba, 2017.

LOURENCETTI, C. DEMARCHI, M. RIBEIRO, M. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV. **Talanta**, v. 77, p. 701-709, 2008.

LUCENA, A. L. A. Degradação dos fármacos Zidovudina e Lamivudina utilizando fotólise, Foto-Fenton e processo UV/H₂O₂. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

LUO, Y., GUO, W., NGO, H. H., NGHIEM, L. D., HAI, F. I., ZHANG, J., LIANG, S., WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v.473-474, p. 619-641, 2014.

MAFRA, R. C.; SILVA, M. P. Aplicação dos Processos Fotólise e UV/ H₂O₂ para degradação do fármaco levotiroxina sódica em meio aquoso. **Encontro Nacional de estudantes de Engenharia Ambiental – ENEEAmb**, 2020.

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic Chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178-188, 2016.

MELO, R. F. BRITO, L. T. L. de. PETRERE, V. G. ANGELOTTI, F. MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. **EMBRAPA Semiárido**, capítulo 4, 2010. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/89981/1/Roseli.pdf>> Acesso em: 31/07/2020.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; RAHBARFAM, R.; HASSANI, A. Effects of Operational Parameters on Decolorization of C. I. Acid Red 88 by UV/H₂O₂ Process: Evaluation of Electrical Energy Consumption. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40, n. 3, p. 298-302, 2012.

MONDAL, S. K.; SAHA, A. K.; SINHA, A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1203-1214, 2018.

MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. **Texto para discussão – IPEA** (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada), 2019.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A. LAPOLLI, F. R. Processo UV/ H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NOGUEIRA, R.F.P; TROVÓ, A.G.; DA SILVA, M.R.A.; D VILLA, R.; OLIVEIRA, M. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.400 - 408, 2007.

OLIVEIRA, H. L.; MEDEIROS, J. B.; SILVA, I. M.; CUNHA, C. O.; ARAÚJO, K. C.; CEZAR, K. L. Estudo da degradação do Triclosan em meio aquoso: efeito da oxigenação na peroxidação foto-assistida. **Congresso Brasileiro de Química-CBQ**, 2019.

ONU 2019 – Disponível em:<<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/> .> Acesso em: 31/07/2020.

PI, Y.; SUN, J.; SONG, M.; FENG, J. Higly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/Co²⁺ oxidation process. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1536-1543, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry.

Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017. Disponível em <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-condutividade/>> Acesso em: 07/07/2020.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017. Disponível em <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-turbidez/> Acesso em: 07/07/2020.

RESOLUÇÃO 357/05 – CONAMA. Disponível em <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_ltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf> Acesso em: 13/05/2021.

SCHNEIDER, U. A. et al. Impacts of population growth, economic development, and technical change on global food production and consumption. **Agricultural Systems**, v. 104, n. 2, p. 204–215, 2011.

SCHULZ, F.; MOLZ, C. H.; MIRANDA, L. A. S.; PIRES, A. C. P. Avaliação metodológica na determinação de DBO₅ por respirometria e luminescência. **IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, 2014.

SHARMA, A.; SHUKLA, A.; ATTRI, K.; KUMAR, M.; KUMAR, P.; SUTTEE, A.; SINGH, G.; BARNWAL, R. P.; SINGLA, N. Global trends in pesticides: A looming threat and viable alternatives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 201, n. May, p. 110812, 2020.

SILVA, G. D. Avaliação do efeito de ligantes orgânicos na degradação de naproxeno pelo processo foto-fenton em condições neutras. **Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia**, 2020.

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.

SOUZA, B. S. Avaliação do processo H₂O₂/UV-C como pós-tratamento e remoção da Atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso. **Tese de Doutorado**, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – **UFRJ**, 2011.

SOUZA, E. L. C. Comportamento do herbicida Tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando “lisímetro de drenagem modificado”. **Dissertação de Mestrado** da Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Agrícola, 2007.

SPOSITO, J. C. V.; MONTAGNER, C. C.; CASADO, M.; NAVARRO-MARTÍN, L.; SOLÓRZANO, J. C. J.; PIÑA, B.; GRISOLIA, A. B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression. In zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696-704, 2018.

STARLING, M. C. V. M. Degradation of contaminants of emerging concern in different matrices by advanced oxidation processes: evolution of toxicity and disinfection. 2018. 260 f. **Tese (Doutorado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte, 2018.

TECHNOLOGIES, U. **Oxalato de titânio (espectrofotométrico)**. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical>

methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>. Acesso em: 19/08/2020.

USEPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <www.epa.gov/pesticides/reregistration/statusop.htm>. Acesso em: 27/09/2020.

VAGI, M. C.; PETSAS, A. Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/ EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007–2018). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

VAN DOORSLAER, X.; HAYLAMICHEAL, I. D.; DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V.; JANSSEN, C. R.; DEMEESTERE, K. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in water: Chemical transformation and ecotoxicity. **Chemosphere**, v.119, p. 75–80, 2015.

WACLAWEK, S., GRUBEL, K., CERNÍK, M. Simple spectrophotometric determination of monopersulfate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 928-933, 2015.

WACLAWEK, S., LUTZE, H. V., GRUBEL, K., PADIL, V. V. T., CERNÍK, M., DIONYSIOU, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 44-62, 2017.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p.1502-1517, 2018

ZAKERSALEHI, A.; NADAGOUDA, M.; CHOI, H. Suppressing NOM access to controlled porous TiO₂ particles enhances the decomposition of target water contaminants. **Catalysis Communications**, v.41, p.79-82, 2013

ZHOU, K.; WANG, Z.; WANG, X.; JIAO, G.; LI, Y.; SUN, S. P.; CHEN, X. D. Degradation of emerging pharmaceutical micropollutants in municipal secondary effluents by low-pressure UVC-activated HSO₅⁻ and S₂O₈²⁻ AOPs. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

ZUCCARI, M. L., GRANER, C. A. F., LEOPOLDO, P. R. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energia e Agricultura**, Botucatu-SP, v. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.