



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OSWALDO GOMES JÚNIOR

**POTENCIAL DO PROCESSO FOTO-FENTON COMO ETAPA COMPLEMENTAR
AO TRATAMENTO DE ESGOTO URBANO E EFLUENTES DE INDÚSTRIA
AGROQUÍMICA**

UBERLÂNDIA (MG)

2021

OSWALDO GOMES JÚNIOR

**POTENCIAL DO PROCESSO FOTO-FENTON COMO ETAPA COMPLEMENTAR
AO TRATAMENTO DE ESGOTO URBANO E EFLUENTES DE INDÚSTRIA
AGROQUÍMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência parcial para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA (MG)

2021

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

G633p
2021 Gomes Júnior, Oswaldo, 1991-
 Potencial do processo foto-Fenton como etapa complementar ao
 tratamento de esgoto urbano e efluentes de indústria agroquímica [recurso
 eletrônico] / Oswaldo Gomes Júnior. - 2021.

 Orientador: Alam Gustavo Trovó.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
 Pós-Graduação em Química.
 Modo de acesso: Internet.
 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.5533>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.

 1. Química. I. Trovó, Alam Gustavo, 1980-, (Orient.). II.
 Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
 Química. III. Título.

CDU: 54

Glória Aparecida
Bibliotecária - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 119, PPGQUI				
Data:	Trinta de julho de dois mil e vinte e um	Hora de início:	8:00	Hora de encerramento:	12:00
Matrícula do Discente:	11713QMI007				
Nome do Discente:	Oswaldo Gomes Júnior				
Título do Trabalho:	Potencial do processo foto-Fenton como etapa complementar ao tratamento de esgoto urbano e efluente de indústria agroquímica				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Avaliação da degradação e toxicidade de contaminantes de interesse emergente e de seus produtos de transformação em matrizes ambientais durante processo foto-Fenton modificado em condições próximas à neutralidade				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Microsoft Teams, link https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_NjhhMzY4YmItMWM2Ny00NzdkLThlODgtZGU5NjUzZDM5NjA3%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22763737bb-0d11-4a20-8f09-a01c63dd6723%22%2c%22Oid%22%3a%22e59ace5b-308f-418d-80ec-ae7d0bb8abb3%22%7d, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Renato Falcão Dantas e José Roberto Guimarães, da Universidade Estadual de Campinas; Patrícia Angélica Vieira e Osmando Ferreira Lopes da Universidade Federal de Uberlândia e Alam Gustavo Trovó orientador do candidato.

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

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.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/07/2021, às 12:13, 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 **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/07/2021, às 12:13, 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 **Renato Falcão Dantas, Usuário Externo**, em 30/07/2021, às 12:14, 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 **Patricia Angelica Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/07/2021, às 12:14, 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 **José Roberto Guimarães, Usuário Externo**, em 30/07/2021, às 12:14, 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?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2890265** e o código CRC **10EF1DF3**.

A Deus,
a minha Família,
a minha mãe Edna,
in memoriam ao meu pai Oswaldo,
dedico.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu pai Oswaldo que sempre estará presente em minha memória sendo grande exemplo de dignidade, responsabilidade e coragem. Seus ensinamentos foram essenciais para minha formação pessoal.

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

A minha namorada Ana Carolina, pelo amor, cumplicidade, compreensão, incentivo e as palavras de motivação nos momentos adequados.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó pelo apoio e confiança, amizade, dedicação, por sua presença constante e efetiva durante a execução deste trabalho, e por tudo que me ensinou durante todos esses anos de convivência.

A todos meus familiares e amigos pelo apoio, e por ter proporcionado momentos agradáveis durante esses anos.

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

Aos professores doutores Adriane M. Freitas, Carla Sirtori, Carlos Ueira-Viera, Maria Clara V. M. Starling e Raquel M. F. Sousa pela parceria e colaboração nos trabalhos realizados.

Aos professores doutores e membros da banca de tese de doutorado José Roberto Guimarães, Renato Falcão Dantas, Osmando Ferreira Lopes, Patrícia Angélica Vieira e Sheila Cristina Canobre pelas contribuições realizadas no trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Aos docentes e funcionários do Instituto de Química, e ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer acesso e uso do equipamento HPLC/DAD.

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

“Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida, ou como um resultado que aponta uma nova direção”

Steve Jobs

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o potencial do processo foto-Fenton como etapa complementar ao tratamento de esgoto urbano visando a degradação de ciprofloxacino (CIP) ($3,3 \text{ mg L}^{-1}$) e de fipronil (FIP) ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$). Além disso, este processo foi avaliado como tratamento alternativo para a descontaminação e redução da toxicidade de um efluente agroquímico contendo 403 mg L^{-1} de ametrina (AMT), 2153 mg L^{-1} de atrazina (ATZ), 2936 mg L^{-1} de imidaclopride (IMD) e 3354 mg L^{-1} de tebuthiuron (TBT). Inicialmente, foi feito um estudo de avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton modificado para degradação de CIP e FIP em condições próximas às ambientais: pH, fonte e concentração de ferro e, razão molar Fe^{3+} /ligante. Em água destilada, pH 6,0–6,5 foi obtido 90% de degradação de CIP (usando $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit) e 98% de degradação de FIP (usando $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit) na razão molar Fe^{3+} /citrato 1:3. Em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) e pH 6,0, houve 83% de degradação de FIP. Contudo, foi necessário aumentar a concentração de FeCit em 6 vezes ($192 \mu\text{mol L}^{-1}$) devido a interferência da matéria orgânica natural e dos íons inorgânicos presentes no efluente de ETE. Foram identificados três produtos de transformação (PT) de CIP e, oito PT de FIP. Os resultados revelaram, que a degradação de CIP e FIP através do processo foto-Fenton ocorreu preferencialmente via ataque HO^{\bullet} no anel piperazina do CIP e anel pirazol do FIP. Para o tratamento de efluente agroquímico, inicialmente foi aplicado os processos de coagulação-floculação-decantação utilizando 8 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, responsável por 99% de remoção de cor e turbidez. Em seguida, foi aplicado o processo foto-Fenton resultando em efetiva degradação dos pesticidas ($[\text{AMT}, \text{ATZ}, \text{IMD} \text{ e } \text{TBT}] \leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ (utilizando 2 mmol L^{-1} de FeOx e luz solar)). Além disso, houve redução de 79% de DQO e 71% de DBO_5 . Foi observado que o uso de radiação solar no processo foto-Fenton aumentou a cinética de degradação dos compostos-alvo quando comparado aos experimentos com radiação de luz negra. O monitoramento da toxicidade aguda (mortalidade de moscas *D. melanogaster* (para FIP) e a inibição da luminescência das bactérias *V. fischeri* (para o efluente agroquímico)) indicou que o processo foto-Fenton além de ser efetivo na degradação dos contaminantes, também foi eficaz na redução da toxicidade. De forma geral, os resultados mostraram que o processo foto-Fenton foi viável para degradação de CIP e FIP tanto na simulação em água destilada quanto em efluente de ETE e, também para o tratamento de efluente agroquímico.

Palavras chave: Contaminantes de preocupação emergente. Fármacos. Pesticidas. Processos Oxidativos Avançados. Luz solar. Toxicidade. Produtos de transformação.

ABSTRACT

This work evaluated the potential of photo-Fenton process as a complementary step to the treatment of urban sewage aiming at the degradation of ciprofloxacin (CIP) (3.3 mg L^{-1}) and fipronil (FIP) (1.0 mg L^{-1}). In addition, this process was evaluated as an alternative treatment for decontamination and toxicity reduction of an agrochemical effluent containing 403 mg L^{-1} of ametrine (AMT), 2153 mg L^{-1} of atrazine (ATZ), 2936 mg L^{-1} of imidacloprid (IMD) and 3354 mg L^{-1} of tebuthiuron (TBT). Initially, a preliminary study was carried out to evaluate the influence of operational parameters (pH, source and iron concentration and, molar Fe^{3+} /ligand ratio) on the performance of the modified photo-Fenton process for the degradation of CIP and FIP at near to environmental conditions. 90% of CIP degradation were obtained in distilled water at pH 6.0–6.5 using $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ of FeCit while 98% of FIP degradation (using $32 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ of FeCit) were obtained using the molar Fe^{3+} /citrate ratio equivalent to 1:3. 83% of FIP degradation was obtained in sewage treatment plant effluent (STP) at pH 6.0. However, FeCit concentration had to increase 6 times ($192 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) to reach this efficiency due to the influence of organic matter and inorganic ions present in the STP effluent. Three and eight transformation products (TP) were detected for CIP and FIP, respectively. Results revealed that the degradation of CIP and FIP through the photo-Fenton process occurred preferentially via HO^\bullet attack on the piperazine ring of CIP and the pyrazole ring of FIP. The treatment of the agrochemical effluent initially occurred via coagulation-flocculation-settling (using 8 mmol L^{-1} of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) and reached 99% removal of both color and turbidity. Then, the photo-Fenton process was applied resulting in effective degradation of pesticides ([AMT, ATZ, IMD and TBT] $\leq 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (using 2 mmol L^{-1} of FeOx and sunlight)). In addition, 79% and 71% reduction of chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD_5), respectively, were obtained. The use of solar radiation in the photo-Fenton process enhanced degradation kinetics of target compounds when compared to experiments performed under black light lamps. Acute toxicity monitoring (mortality of the *D. melanogaster* flies (for FIP) and the inhibition of luminescence emitted by *V. fischeri* (for the agrochemical effluent)) indicated that the photo-Fenton process was effective in the degradation of CIP and FIP as well as for toxicity reduction. In general, these results show that the photo-Fenton process is a viable alternative for the degradation of emerging contaminants in distilled water and STP effluent and, also for the treatment of agrochemical effluent.

Keywords: Contaminants of emerging concern. Pharmaceuticals. Pesticides. Advanced oxidation process. Sunlight. Toxicity. Transformation products.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação da hidroxilação da especiação de ferro em função do pH. Solução de $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a 25 °C.	35
Figura 2. Quantidade de artigos científicos publicados nos últimos 10 anos sobre processos de foto-Fenton em meio neutro.	37
Figura 3. Formula estrutural dos principais ligantes orgânicos utilizados no processo foto-Fenton modificado.	38
Figura 4. Principais ligantes orgânicos utilizados no processo foto-Fenton em pH próximo a neutralidade.	38
Figura 5. Fórmula estrutural do ciprofloxacino ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3 = 331,34 \text{ g mol}^{-1}$).	44
Figura 6. Fórmula estrutural do fipronil ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{OS} = 437,15 \text{ g mol}^{-1}$).	45
Figura 7. Fórmula estrutural da (a) ametrina, (b) atrazina, (c) imidaclopride e (d) tebuthiuron.	48
Figura 8. Fluxograma da rota experimental de degradação dos contaminantes alvo.	55
Figura 9. Reatores fotoquímicos utilizados nos experimentos com: a) 250 mL e b) 500 mL.	59
Figura 10. Sistema do reator fotoquímico utilizado nos experimentos de fotodegradação com lâmpadas de luz negra ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) a) lâmpada ligada; b) espectro de emissão da lâmpada utilizada.	60
Figura 11. Sistema utilizado para os experimentos de fotodegradação sob luz solar.	61
Figura 12. Fluxograma experimental de degradação do Ciprofloxacino.	63
Figura 13. Fluxograma experimental de degradação do Fipronil.	65
Figura 14. Fluxograma experimental de degradação do efluente agroquímico.	68
Figura 15. Garrafa usada para análise de DBO_5	76
Figura 16. Experimentos controle avaliando a degradação de ciprofloxacino (CIP). Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 940 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 2,5.	83
Figura 17. Influência das espécies de ferro na degradação de ciprofloxacino (CIP) durante o processo foto-Fenton em: (a) pH 2,5 e (b) pH 6,5. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 940 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	84

Figura 18. Perfil da concentração de ferro total dissolvido durante a degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton em (a) pH 2,5 e (b) pH 6,5. Condições iniciais [CIP] = 3,3 mg L ⁻¹ ; [ferro] = 10 μmol L ⁻¹ (560 μg L ⁻¹); [H ₂ O ₂] = 32 mg L ⁻¹	85
Figura 19. Influência da razão molar ferro/ligante e pH na degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton (a) FeCit em pH 2,5; (b) FeOx em pH 2,5; (c) FeCit em pH 6,5; (d) FeOx em pH 6,5. Condições iniciais [CIP] = 3,3 mg L ⁻¹ ; [ferro] = 10 μmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 940 μmol L ⁻¹	86
Figura 20. Perfil da concentração de ferro total dissolvido durante a degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton usando diferente razão molar ferro/ligante orgânico (a) FeCit em pH 2,5; (b) FeOx em pH 2,5; (c) FeCit em pH 6,5; (d) FeOx em pH 6,5. Condições iniciais [CIP] = 3,3 mg L ⁻¹ ; [ferro] = 10 μmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 10 μmol L ⁻¹	87
Figura 21. Principais produtos de transformação (PT) detectados por HPLC/MS durante a degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton usando nitrato férrico. Condições iniciais [CIP] = 3,3 mg L ⁻¹ ; [ferro] = 10 μmol L ⁻¹ (560 μg L ⁻¹); [H ₂ O ₂] = 32 mg L ⁻¹ e pH 2,5.	89
Figura 22. Estruturas de fragmentação propostas para o espectro MS/MS do ciprofloxacino (CIP).	91
Figura 23. Estruturas de fragmentação propostas para o produto de transformação 1 (PT ₁)..	92
Figura 24. Estruturas de fragmentação propostas para o produto de transformação 2 (PT ₂)..	93
Figura 25. Estruturas de fragmentação propostas para o produto de transformação 3 (PT ₃)..	94
Figura 26. Evolução de ciprofloxacino (CIP) e seus produtos de transformação (PT) durante o processo foto-Fenton usando Fe(NO ₃) ₃ . Condições iniciais [CIP] = 3,3 mg L ⁻¹ ; [ferro] = 10 μmol L ⁻¹ (560 μg L ⁻¹); [H ₂ O ₂] = 32 mg L ⁻¹ e pH 2,5.	94
Figura 27. Inibição do crescimento para <i>E. coli</i> em amostras contendo ciprofloxacino (CIP).	95
Figura 28. Influência da concentração de ferro (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , FeOx e FeCit) na degradação de fipronil (FIP) via processo foto-Fenton aplicado em água destilada (a) 8 μmol L ⁻¹ , (b) 16 μmol L ⁻¹ , (c) 32 μmol L ⁻¹ . Condições iniciais: [FIP] = 1000 μg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 676 μmol L ⁻¹ e pH 2,5.	97
Figura 29. (a) Degradação de fipronil (FIP); (b) ferro dissolvido e consumo de H ₂ O ₂ durante processo foto-Fenton em pH 6,0 utilizando FeOx e FeCit. Condições iniciais: [FIP] = 1000 μg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 676 μmol L ⁻¹ ; [Fe ³⁺] = 32 μmol L ⁻¹	98
Figura 30. Influência da razão molar ferro/ligante para (a) Fe ³⁺ /Citrato e (b) Fe ³⁺ /Oxalato durante a degradação de fipronil (FIP) em pH 6,0. Condições iniciais: [FIP] = 1000 μg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 676 μmol L ⁻¹ ; [Fe ³⁺] = 32 μmol L ⁻¹	99

- Figura 31.** Influência da razão molar Fe^{3+} /ligante dos complexos FeCit e FeOx (a) concentração de ferro dissolvido e (b) consumo de H_2O_2 . Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH 6,0. 100
- Figura 32.** Influência da fonte de irradiação de luz negra ou solar (a) degradação de fipronil (FIP) pelo processo foto-Fenton e (b) modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0. 101
- Figura 33.** Espectros de: a) absorção das soluções FIP, FeCit e FIP+FeCit; b) emissão da distribuição da radiação solar que atinge a superfície da Terra e c) emissão da lâmpada de luz negra. 102
- Figura 34.** Degradação de fipronil (FIP) e consumo de H_2O_2 para os experimentos controle: (a) fotólise sob irradiação solar (símbolos fechados) e luz negra (símbolos abertos) e (b) processo Fenton. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0. 103
- Figura 35.** Efeitos do terc-butanol na degradação do fipronil em água destilada utilizando o processo foto-Fenton sob irradiação por luz negra. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0. 104
- Figura 36.** Cromatogramas e fórmulas estruturais do fipronil (FIP) e dos produtos de transformação (PT): (a) inicial e (b) após 5 minutos de aplicação do processo foto-Fenton. 105
- Figura 37.** Mecanismo proposto para formação dos produtos de transformação (PT) durante a degradação de fipronil (FIP) via ataque de HO^\bullet 107
- Figura 38.** Espectro MS/MS contendo fórmulas estruturais propostas para fipronil (FIP), produtos de transformação (PT) e seus respectivos fragmentos: (a) FIP; (b) PT_1 ; (c) PT_2 ; (d) PT_3 ; (e) PT_4 ; (f) PT_5 ; (g) PT_6 ; (h) PT_7 e (i) PT_8 109
- Figura 39.** Área do pico de fipronil (FIP) e produtos de transformação (PT) durante o tratamento foto-Fenton sob: luz negra (símbolos preenchidos) e luz solar (símbolos semipreenchidos). Gráfico interno: área dos PT expandida. 114
- Figura 40.** Degradação de fipronil (FIP) e consumo de H_2O_2 pelo processo foto-Fenton em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE). Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 600 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0. 115
- Figura 41.** Influência dos íons inorgânicos na degradação de fipronil (FIP) durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0. 116

Figura 42. Influência da concentração de *FeCit (a) degradação de fipronil (FIP) e (b) consumo de H ₂ O ₂ durante o processo foto-Fenton em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) sob irradiação com luz negra. Condições iniciais: [FIP] = 600 µg L ⁻¹ ; **[H ₂ O ₂] = 1500 µmol L ⁻¹ e pH 6,0.	117
Figura 43. Experimentos controle de (a) degradação de fipronil (FIP) e (b) consumo de H ₂ O ₂ em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE). Condições iniciais: [FIP] = 600 µg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1500 µmol L ⁻¹ ; [Fe ³⁺] = 192 µmol L ⁻¹ ; [citrato] = 576 µmol L ⁻¹ e pH 6,0.	118
Figura 44. (a) Porcentagem de sobrevivência das <i>D. melanogaster</i> expostas às amostras contendo solução de fipronil (FIP) sem tratamento (1000 µg L ⁻¹) e após processo foto-Fenton na melhor condição de degradação em água destilada (b) área sobre a curva após 10 dias de exposição.	119
Figura 45. (a) Porcentagem de sobrevivência das <i>D. melanogaster</i> expostas às amostras contendo solução de fipronil (FIP) sem tratamento (600 µg L ⁻¹) e após processo foto-Fenton na melhor condição de degradação em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) (b) área sobre a curva após 10 dias de exposição.	120
Figura 46. (a) Porcentagem de sobrevivência das <i>D. melanogaster</i> expostas às amostras de efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) na ausência de fipronil (FIP) antes e após processo foto-Fenton e, (b) área sobre a curva após 10 dias de exposição.	121
Figura 47. Influência do pH na remoção de: (a) cor e (b) turbidez durante o tratamento de coagulação-floculação-decantação do efluente agroquímico contendo os pesticidas alvo utilizando 2 – 32 mmol L ⁻¹ de Fe(NO ₃) ₃	124
Figura 48. Aspecto visual do efluente antes do tratamento e, sobrenadante após o tratamento físico-químico via coagulação-floculação-decantação, utilizando 3, 4, 8 e 16 mmol L ⁻¹ de Fe(NO ₃) ₃	124
Figura 49. Perfil de degradação de (a) ametrina (AMT), (b) atrazina (ATZ), (c) imidaclopride (IMD) e (d) tebutiuron (TBT) durante o processo foto-Fenton sob luz negra usando FeOx em diferentes concentrações. Condições iniciais: [AMT] = 114 mg L ⁻¹ ; [ATZ] = 27 mg L ⁻¹ ; [IMD] = 519 mg L ⁻¹ ; [TBT] = 2049 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2000 mg L ⁻¹ e pH 2,7.....	129
Figura 50. Perfil de degradação dos pesticidas alvo durante o processo foto-Fenton sob luz negra utilizando 2,0 mmol L ⁻¹ de (a) FeOx e (b) Fe ²⁺ . Condições iniciais: [AMT] = 114 mg L ⁻¹ ; [ATZ] = 27 mg L ⁻¹ ; [IMD] = 519 mg L ⁻¹ ; [TBT] = 2049 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2000 mg L ⁻¹ e pH 2,7.	130
Figura 51. Consumo e concentração de H ₂ O ₂ durante o tratamento de efluentes de agroquímicos pelo processo foto-Fenton utilizando lâmpadas de luz negra. Condições iniciais: [ferro] = 2,0 mmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 2000 mg L ⁻¹ ; pH 2,7. Reposições de H ₂ O ₂ foram feitas durante o tratamento para manter a concentração entre 350 e 1700 mg L ⁻¹	131

Figura 52. Comparação da degradação simultânea de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT) e, consumo de H₂O₂ durante o processo foto-Fenton sob (a) lâmpada de luz negra (b) luz solar. Condições iniciais: [AMT] = 114 mg L⁻¹; [ATZ] = 27 mg L⁻¹; [IMD] = 519 mg L⁻¹; [TBT] = 2049 mg L⁻¹; [ferro] = 2 mmol L⁻¹; *[H₂O₂] = 2000 mg L⁻¹; pH 2,7..... 133

Figura 53. Experimentos controle de degradação (a) ametrina (AMT), (b) atrazina (ATZ), (c) imidaclopride (IMD) e (d) tebuthiuron (TBT) via fotólise, fotólise/H₂O₂, H₂O₂/escuro, Fenton e fotólise/FeOx. Condições iniciais: [AMT] = 114 mg L⁻¹; [ATZ] = 27 mg L⁻¹; [IMD] = 519 mg L⁻¹; [TBT] = 2049 mg L⁻¹ e pH 2,7. 136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial padrão de redução (E°) dos agentes oxidantes.....	30
Tabela 2. Classificação dos processos oxidativos avançados.....	31
Tabela 3. Concentração de fipronil (FIP) e seus metabólitos determinados em diferentes ambientes.....	47
Tabela 4. Classificação e propriedades físico-químicas dos pesticidas alvo.....	50
Tabela 5. Caracterização do efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE).....	57
Tabela 6. Equações das curvas analíticas de calibração, faixas lineares de trabalho, coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	82
Tabela 7. Dados obtidos por análises de HPLC/MS para ciprofloxacino (CIP) e produtos de transformação (PT).....	90
Tabela 8. Informações obtidas nas análises de HPLC/MS utilizadas para identificação do fipronil (FIP) e dos produtos de transformação (PT).	106
Tabela 9. Tratamento físico-químico para remoção de cor e turbidez do efluente contendo os pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBT via processos de coagulação-floculação-decantação usando os coagulantes $Fe(NO_3)_3$ ou $Al(NO_3)_3$	122
Tabela 10. Caracterização do efluente agroquímico não tratado contendo pesticidas alvo e sobrenadante obtido após o tratamento de coagulação-floculação-decantação (8 mmol L^{-1} de $Fe(NO_3)_3$ e pH 4,0).	125
Tabela 11. Caracterização do efluente agroquímico: sem tratamento e após as etapas de coagulação-floculação-decantação (utilizando 8 mmol L^{-1} de $Fe(NO_3)_3$ e pH 4,0) e processo foto-Fenton (utilizando $[FeOx] = 2.0\text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 2,000\text{ mg L}^{-1}$).....	134
Tabela 12. Mineralização do efluente agroquímico durante o processo foto-Fenton/solar...	137
Tabela 13. Evolução da toxicidade aguda para a bactéria <i>V. fischeri</i> após 30 minutos de exposição.	139
Tabela 14. Parâmetros cinéticos (constante de cinética (k) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$)) e energia elétrica por ordem (E_{EO}), obtidos durante a degradação de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT) em efluente agroquímico via processo foto-Fenton sob irradiação solar ou usando lâmpadas de luz negra utilizando 2 mmol L^{-1} de $FeOx$	140
Tabela 15. Custos operacionais do tratamento do efluente agroquímico, processos de coagulação-floculação-decantação utilizando 8 mmol L^{-1} de $Fe(NO_3)_3$ e foto-Fenton utilizando $[FeOx] = 2.0\text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 2,000\text{ mg L}^{-1}$).....	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA: atividade antimicrobiana

AMT: ametrina

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOS: do inglês average oxidation state – estado médio de oxidação

ATZ: atrazina

CE₅₀: concentração efetiva necessária para atingir 50% da resposta biológica

GC/MS: do inglês Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry – cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas

CID: carbono inorgânico dissolvido

CPE: contaminante de preocupação emergente

CIP: ciprofloxacino

Cit: citrato

HPLC/DAD: do inglês High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector – cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos

HPLC/MS: do inglês High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry – cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por espectrometria de massas

CMI: concentração mínima inibitória

COD: carbono orgânico dissolvido

COS: do inglês carbon oxidation state – estado de oxidação do carbono

CTD: carbono total dissolvido

DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias

DL₅₀: dose letal média para matar 50% dos animais testados

DMAE: Departamento Municipal de Água e Esgoto

DNA: do inglês deoxyribonucleic acid – ácido desoxirribonucleico

DQO: demanda química de oxigênio

EDDS: do inglês Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid – ácido etilenodiamino-N, N'-disuccínico

EDTA: do inglês Ethylenediaminetetraacetic acid – ácido etilenodiamino tetra-acético

E_{EO}: energia elétrica por ordem

EM: espectrometria de massas

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

E°: potencial padrão de redução

ESI: do inglês Electrospray ionization – ionização por eletrospray

ETA: estação de tratamento de água

ETE: estação de tratamento de esgoto

EUA: Estados Unidos da América

Fe³⁺/L: complexo de ferro formado entre íons férrico e ligante orgânico, sendo L = citrato ou oxalato

FeCit: complexo formado pela quelação de ferro e citrato

FeOx: complexo formado pela quelação de ferro e oxalato

FIP: fipronil

GI: do inglês *Growth inhibition* – inibição do crescimento bacteriano

HO• = radical hidroxila

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDH: índice de deficiência de hidrogênio

IMD: imidaclopride

LaQAmb: Laboratório de Química Ambiental

LD: limite de detecção

LQ: limite de quantificação

NTA: do inglês nitrilotriacetic acid – ácido nitrilotriacético

ODS: objetivos de desenvolvimento sustentável

ONU: Organização das Nações Unidas

Ox: oxalato

POA: Processos Oxidativos Avançados

PT_n: produto de transformação n, sendo n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8

PT: produtos de transformação

Q-TOF: analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo

RAFA: reator anaeróbio de fluxo ascendente

SPE: do inglês solid phase extraction – extração em fase sólida

TBT: tebuthiuron

UV: ultravioleta

UV-A: radiação eletromagnética – região A (320 – 400 nm)

Vis: visível

λ: comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	22
1.1 DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINO (CIP) E FIPRONIL (FIP)	23
1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL AGROQUÍMICO	24
2. OBJETIVOS	26
2.1 GERAL	26
2.2 ESPECÍFICOS	26
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	27
3.1 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E ESGOTO	27
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	29
3.3 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON	34
3.4 PROCESSO FOTO-FENTON USANDO COMPLEXOS DE FERRO.....	36
3.5 CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS POR FÁRMACOS E PESTICIDAS	40
3.6 CONTAMINANTES AVALIADOS.....	43
3.6.1 Ciprofloxacino (CIP).....	43
3.6.2 Fipronil (FIP).....	44
3.6.3 Efluente de indústria agroquímica	48
3.7 MOTIVAÇÃO NA ESCOLHA DOS CONTAMINANTES ALVO	51
3.7.1 Ciprofloxacino (CIP) e fipronil (FIP) em baixas concentrações em água e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)	51
3.7.2 Efluente agroquímico contendo altas concentrações de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT)	52
4. MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1 REAGENTES	53
4.2 EQUIPAMENTOS	54
4.3 FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL.....	55
4.4 EFLUENTES EMPREGADOS	56
4.4.1 Efluente de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)	56
4.4.2 Efluente de Indústria Agroquímica	57
4.5 PREPARO DE SOLUÇÕES DOS CONTAMINANTES CIP e FIP UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO	58
4.5.1 Ciprofloxacino (CIP).....	58

4.5.2 Fipronil (FIP)	58
4.6 PREPARO DOS COMPLEXOS DE FERRO	58
4.7 SISTEMA DE FOTODEGRADAÇÃO.....	59
4.8 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINO (CIP) E FIPRONIL (FIP).....	61
4.8.1 Degradação de ciprofloxacino (CIP)	62
4.8.2 Degradação de fipronil (FIP)	63
4.8.2.1 Experimentos em água destilada	63
4.8.2.2 Experimentos em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)	64
4.9 TRATAMENTO DO EFLUENTE AGROQUÍMICO	65
4.9.1 Processos de coagulação-floculação-decantação: primeira etapa	66
4.9.2 Processo foto-Fenton: segunda etapa	67
4.10 ELIMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H ₂ O ₂) EM AMOSTRAS COLETADAS DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO	68
4.11 ANÁLISES REALIZADAS DURANTE OS PROCESSOS	69
4.12 ANÁLISES QUÍMICAS	69
4.12.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por arranjo de diodos (DAD)	69
4.12.1.1 Identificação e quantificação de ciprofloxacino (CIP).....	70
4.12.1.2 Identificação e quantificação de fipronil (FIP)	70
4.12.1.3 Identificação e quantificação de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebutiuron (TBT) em efluente agroquímico	70
4.12.2 Determinação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	71
4.12.3 Determinação de ferro dissolvido	71
4.12.4 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC/MS)	72
4.12.4.1 Produtos de transformação (PT) de ciprofloxacino (CIP)	72
4.12.4.2 Produtos de transformação (PT) de fipronil (FIP)	73
4.12.5 Carbono orgânico dissolvido (COD)	74
4.12.6 Demanda química de oxigênio (DQO)	74
4.12.7 Demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias (DBO₅)	75
4.13 ANÁLISES FÍSICAS	76
4.13.1 Cor real e cor aparente	76
4.13.2 Turbidez	77
4.13.3 Condutividade	77

4.14 BIOENSAIOS.....	77
4.14.1 Toxicidade aguda – <i>Vibrio fischeri</i>	77
4.14.2 Toxicidade aguda – <i>Drosophila melanogaster</i>	78
4.14.3 Atividade antimicrobiana (AA)	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES	81
5.2 DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINO (CIP)	82
5.2.2 Identificação dos produtos de transformação (PT) do ciprofloxacino (CIP) ...	88
5.2.3 Atividade antimicrobiana (AA) para amostras contendo ciprofloxacino (CIP) antes e após tratamento	95
5.3 DEGRADAÇÃO DE FIPRONIL (FIP).....	96
5.3.1 Degradação de fipronil (FIP) em água destilada.....	96
5.3.2 Identificação dos produtos de transformação (PT) da degradação do fipronil (FIP).....	104
5.3.3 Degradação de fipronil (FIP) em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)	114
5.3.4 Toxicidade aguda para amostra contendo fipronil (FIP) antes e após o tratamento.....	118
5.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE AGROQUÍMICO	122
5.4.1 Coagulação-floculação-decantação: primeira etapa de tratamento.....	122
5.4.2 Processo foto-Fenton: segunda etapa de tratamento	127
5.4.3 Mineralização da matéria orgânica e redução da toxicidade.....	136
5.4.4 Cinética de degradação e custo dos processos	139
6. CONCLUSÃO.....	143
ANEXO I.....	145
REFERÊNCIAS	148

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A contaminação dos recursos hídricos é um tema amplamente discutido à nível mundial. Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável de água e saneamento para todos está entre os 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015, devendo os ODS ser implementados até 2030.

A qualidade da água é um tópico relevante e tem recebido considerável atenção de pesquisadores da área de química ambiental. Nas últimas décadas, com o avanço das técnicas analíticas, principalmente cromatografia acoplada a espectrometria de massas, tem sido relatada a presença de uma variedade de compostos orgânicos em diversos compartimentos aquáticos em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Estes compostos podem ser oriundos de efluentes domésticos, industriais, hospitalares, agrícolas e pecuários, além da ocorrência natural (por exemplo: presentes em diferentes espécies de plantas) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

O termo contaminante de preocupação emergente (CPE) tem sido utilizado para se referir a diversos compostos, tais como: fármacos, pesticidas, compostos utilizados em produtos de higiene pessoal (ex: protetores solares), hormônios, alquilfenóis, drogas ilícitas, adoçantes artificiais (ex: sucralose), subprodutos oriundos de processos de desinfecção de águas, retardantes de chama bromados; compostos perfluorados; siloxanos; benzotriazóis; ácidos naftênicos; percloratos; dioxinas; nanomateriais; líquidos iônicos, microplásticos além de alguns microorganismos e toxinas de algas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RICHARDSON; KIMURA, 2016; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Estes compostos contribuem para o desencadeamento de efeitos deletérios, são considerados potenciais ameaças ao ecossistema aquático e a saúde pública (CHAVES et al., 2020; GWENZI; CHAUKURA, 2018; KRZEMINSKI et al., 2019; PIVETTA et al., 2020). De um modo geral, não são monitorados e especificados por legislações competentes.

Tendo em vista que as estações de tratamento de água (ETA) e estações de tratamento esgoto (ETE) não são planejadas para remoção e/ou degradação de CPE (PIVETTA et al., 2020; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019) e, que o destino dos CPE nas ETE dependem de várias características, como tempo de detenção hidráulico, temperatura, pH, concentração da biomassa, polaridade, biodegradabilidade, troca iônica e volatilização (MATAMOROS et al., 2016), a combinação de tecnologias avançadas aos métodos convencionais pode ser uma boa alternativa não somente para a degradação dos

CPE (AHILE et al., 2020; ÁLVAREZ et al., 2020; AMILDON RICARDO et al., 2018; ZHOU et al., 2020) mas também para a eliminação de patogênicos (GONÇALVES et al., 2020; STARLING et al., 2019). Isso poderá contribuir para a obtenção de um efluente de melhor qualidade visando um descarte ecologicamente mais seguro ou para o seu reuso em fins não-potáveis, tais como o uso para irrigação na atividade agrícola (FATTA-KASSINOS et al., 2011; GONÇALVES et al., 2020).

Diante deste contexto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas e avaliadas visando a excelência no tratamento de águas superficiais contaminadas com CPE altamente persistentes tais como fármacos e pesticidas. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são excelentes alternativas, pois possibilitam o tratamento de vários tipos de efluentes, independentemente de sua biodegradabilidade e toxicidade, visto que os radicais oxidativos gerados durante os processos, principalmente os radicais hidroxila (HO^{\bullet}) são muito reativos e não seletivos (AMOR et al., 2019). Dentre os POA, o processo foto-Fenton apresenta elevado potencial para degradação de fármacos e pesticidas e, portanto, deve ser avaliado como etapa complementar ao tratamento de esgoto urbano e efluente de indústria agroquímica.

1.1 DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINO (CIP) E FIPRONIL (FIP)

O inseticida FIP e o antibiótico CIP estão entre os CPE que são frequentemente detectados em matrizes ambientais como águas superficiais e efluentes de ETE, em níveis de concentrações de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$ (MONTAGNER et al., 2019). Esses são alguns dos vários compostos que são um grande desafio para o tratamento de água e efluentes, visto que as ETA e ETE não foram projetadas para remoção e/ou degradados destes contaminantes (PIVETTA et al., 2020; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Além disso, o CIP e FIP não são legislados e a sua presença em ambientes aquáticos contribui para o desencadeamento de efeitos deletérios em humanos e animais (MONTAGNER et al., 2019).

A fim de melhorar a qualidade do tratamento de efluente, o processo foto-Fenton foi avaliado como etapa complementar ao tratamento de esgoto visando a completa degradação de CIP e FIP. Embora, o processo foto-Fenton seja um processo relativamente conhecido, ainda faltam estudos avaliando a eficiência deste processo na degradação de CPE em pH próximo ao neutro, principalmente em efluente de ETE. Com isso espera-se,

que este estudo contribua para o entendimento e consolidação do processo foto-Fenton como uma etapa complementar de tratamento de esgoto.

1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL AGROQUÍMICO

Embora a utilização de agrotóxico tenha a finalidade de eliminar as pragas que prejudicam o desenvolvimento das lavouras e conseqüentemente aumentar a produção agrícola, o uso extensivo destes compostos representa um risco à saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que possuem elevada toxicidade, baixa taxa de biodegradação e alta persistência, ocasionando a contaminação de alimentos, solo, e de águas superficiais (VILLAMIZAR et al., 2020).

O Brasil é um dos maiores consumidores de pesticidas do mundo. No ano de 2017, foram comercializados cerca de 540 mil toneladas destes produtos com 400 diferentes princípios ativos registrados (CARBONARI, 2017; IBAMA, 2018). O processo de fabricação de pesticidas no país gera elevado volume de efluente com alta concentração desses compostos, visto que grande quantidade de água é utilizada nas etapas de limpeza dos reatores.

Os efluentes de pesticidas são altamente tóxicos e não biodegradáveis. Portanto, o tratamento adequado é complexo e requer várias etapas e/ou processos físico-químicos, o que muitas vezes é negligenciado pelas indústrias nas estações de tratamento de efluentes. Assim, o descarte inapropriado de efluente de indústria agroquímica em águas superficiais sem o tratamento adequado constitui uma importante fonte de contaminação ambiental por pesticidas (LIN et al., 2020).

O efluente estudado neste trabalho foi gerado durante a limpeza dos reatores utilizados na fabricação de pesticidas, uma mistura de diferentes produtos comerciais que têm como princípio ativo os compostos ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT).

Atualmente, a indústria paga uma empresa terceirizada para incinerar o efluente gerado. Este é um processo caro e destrutivo, o qual não permite o reuso de água. Além disso, a incineração de compostos organoclorados como ATZ e IMD pode gerar subprodutos altamente tóxicos, como dioxinas e furanos (HU et al., 2016). Somado a isto, está a ineficiência de descontaminação e desintoxicação de efluentes de pesticidas por processos físico-químicos e biológicos devido à baixa biodegradabilidade e alta toxicidade característica deste tipo de efluente. Desta forma, novos processos devem ser

avaliados visando a excelência no tratamento de efluentes agroquímicos para reduzir a contaminação ambiental causada pelo descarte de efluente e/ou possibilitar o reuso de água (RIBEIRO et al., 2017).

O processo foto-Fenton é reconhecidamente uma alternativa para tratamento de água contaminada por pesticidas em baixas concentrações (SORIANO-MOLINA et al., 2019). Estudos comprovaram a eficiência deste processo na remoção de várias classes de pesticidas incluindo produtos à base de AMT, ATZ, IMD e TBT presentes em água superficial (GARKUSHEVA et al., 2017; MCMARTIN et al., 2003; PULGARIN et al., 2016; SILVA et al., 2010). Portanto, o processo foto-Fenton aplicado de forma isolada ou combinado a outros processos de tratamento pode ser alternativa eficiente e deve ser avaliada para o tratamento de efluentes industriais agroquímicos contendo pesticidas em altas concentrações.

A principal limitação no tratamento de efluente industrial aplicando diretamente o processo foto-Fenton é a alta turbidez e a cor intensa. Essas características aliadas à elevada concentração de sólidos em suspensão promove um efeito de dispersão da luz, o que afeta negativamente a eficiência do processo foto-Fenton. A combinação de processos (convencionais e de oxidação avançada) é uma opção para maximizar a eficiência (COSTA FILHO et al., 2016; GONÇALVES; MACHADO; TROVÓ, 2017; SILVA et al., 2016). Efluente industrial contendo o inseticida fipronil (20,90 mg L⁻¹) foi eficientemente tratado pela combinação dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton. No entanto, o tratamento foi feito após a diluição do efluente (20% v/v) e sob irradiação artificial (lâmpadas de vapor de mercúrio de 400 W) (COSTA FILHO et al., 2016).

O presente estudo foi em escala de bancada/laboratório avaliando uma metodologia alternativa visando a futura implementação em plantas de tratamento de efluentes agroquímicos industriais. Portanto, investigar o tratamento de efluente com amostras reais torna-se essencial, uma vez que a maioria dos trabalhos publicados é baseado em resultados obtidos com o uso de efluentes diluídos ou simulados. Além disso, este estudo avaliou a toxicidade aguda, o que é extremamente importante, pois a amostra tratada pode conter subprodutos tóxicos.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o processo foto-Fenton como etapa complementar aos tratamentos aplicados em uma ETE visando a degradação do ciprofloxacino e fipronil em condições próximas às ambientais e, o tratamento de efluente agroquímico contendo uma mistura dos pesticidas ametrina, atrazina, imidaclopride e tebuthiuron.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o uso de complexos de ferro (FeOx e FeCit) e, razão molar Fe^{3+} /Ligante para a degradação de CIP e FIP utilizando o processo foto-Fenton em pH próximo a neutralidade;
- ✓ Propor mecanismos de degradação dos compostos CIP e FIP durante o processo foto-Fenton pela identificação dos principais produtos de transformação de CIP e FIP;
- ✓ Avaliar a evolução da biodegradabilidade e da toxicidade aguda das soluções antes e após os tratamentos avaliados;
- ✓ Avaliar a combinação de processos convencionais e de foto-Fenton como alternativa de tratamento de efluente agroquímico;
- ✓ Comparar as fontes de radiação (luz negra e solar) na eficiência de degradação dos compostos-alvo pelo processo foto-Fenton;
- ✓ Estimar os custos dos tratamentos avaliados como alternativa para o tratamento de efluente agroquímico.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E ESGOTO

A água pode ser considerada o recurso natural mais importante para a humanidade. No entanto, apenas 0,03% da água do planeta está prontamente disponível para o abastecimento público. Portanto, ela deve ser preservada e devidamente tratada ou futuramente, a água potável disponível pode não ser suficiente para atender a demanda da sociedade (ANA, 2020).

Atualmente, a qualidade da água dos corpos hídricos é resultante de vários fatores, entre eles é possível citar a formação geológica, o uso e ocupação do solo das bacias de captação dos recursos hídricos, atividades agrícolas próximas aos mananciais, descartes de efluentes tratados, além do descarte irregular de efluentes sem tratamento e que não obedecem aos parâmetros de lançamento vigente (CHAVES et al., 2020). Em decorrência disto, a água dos recursos hídricos pode conter diversos contaminantes e microrganismos prejudiciais à saúde, fazendo necessário o tratamento da água, do esgoto e de efluentes industriais (BRASIL, 2005; PIVETTA et al., 2020; SPOSITO et al., 2018).

A água pode ser qualificada através de diversos parâmetros, que traduzem suas principais características físicas, químicas e biológicas. Esses parâmetros são utilizados na definição de distintos padrões, que fixam diferentes valores para águas de abastecimento, águas para balneabilidade, águas residuárias, entre outras. No caso da água para o consumo humano, os parâmetros físicos, químicos e biológicos devem seguir o Padrão de Potabilidade, padrão definido pela Portaria nº 888 de 4 de maio de 2021 (ANVISA, 2021).

O tratamento da água pode ser definido como o conjunto de processos físicos, químicos e bioquímicos destinados a transformar água bruta, *in natura*, em água potável, adequando-a ao consumo humano e atendendo aos padrões legais de potabilidade (LIBÂNIO, 2010). Estes padrões evoluem continuamente, sendo que até meados do século XX, a qualidade da água para consumo humano era avaliada basicamente através das suas características organolépticas (limpeza, ausência de odor e sabor agradável) (ANVISA, 2011). Atualmente, há uma crescente preocupação com a presença de novos contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbiológicos (ANVISA, 2021), e também com os subprodutos do próprio processo de tratamento da água (CHAVES et al., 2020; PIVETTA et al., 2020; SPOSITO et al., 2018).

O tratamento de água empregado nas ETA, em sua grande maioria utiliza método convencional que é subdividido nas seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. O processo de tratamento remove partículas suspensas e coloidais, compostos orgânicos e inorgânicos e microrganismos presentes na água bruta, através de mecanismos predominantemente físico-químicos (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2008; LIBÂNIO, 2010).

A definição da tecnologia de tratamento a ser utilizada na ETA depende de vários fatores, entre eles é possível citar as características da água captada do manancial, custos de implantação, manutenção e operações envolvidas (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2008; LIBÂNIO, 2010).

O saneamento básico no Brasil ainda é muito precário, apenas 38% do esgoto doméstico gerado é tratado, a maior parte é despejado em corpos d'água sem o tratamento adequado, além disso, as ETE não são projetadas para completa desinfecção, remoção de fósforo, nitrogênio e CIE causando sérios impactos na qualidade da água e comprometendo diretamente a saúde humana (KRAMER et al., 2018; KRZEMINSKI et al., 2019; VON SPERLING, 2016).

Os esgotos domésticos apresentam contaminação fecal e elevada concentração de detergentes, óleos e graxas, nitrogênio, fósforo, além da presença de CPE que mesmo estando presentes a níveis traços (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) podem afetar drasticamente a biota em que será inserido (CHAVES et al., 2020; PESSOA; JORDAO, 1982; PIVETTA et al., 2020).

As ETE têm a finalidade de remover os poluentes dos esgotos, os quais podem causar a deterioração da qualidade dos corpos d'água receptores. Após o tratamento, os esgotos podem ser lançados ao corpo d'água receptor ou, eventualmente, aplicados no solo. Em ambos os casos, há que se levar em conta os poluentes eventualmente ainda presentes nos esgotos tratados, especialmente os organismos patogênicos e substâncias químicas inorgânicas e orgânicas (BRASIL, 2011; PESSOA; JORDAO, 1982). Contudo, as etapas de tratamento de esgotos em muitos casos têm sido negligenciadas, prejudicando diretamente a qualidade da água presente nos mananciais.

Cada ETE tem peculiaridades em seu projeto, apesar de seguirem todas a mesma linha geral na concepção do tratamento do esgoto. Normalmente constituído pelas etapas: *i)* Tratamento preliminar: tem como objetivo a remoção de sólidos grosseiros e areia do esgoto, podendo ser utilizadas tecnologias com gradeamento e desarenadores; *ii)* Tratamento primário: tem como objetivo principal a remoção de sólidos em suspensão

sedimentáveis do esgoto, podendo ser utilizadas tecnologias como decantadores primários com reator anaeróbio de manta de lodo; *iii*) Tratamento secundário: tem como objetivo principal a remoção da carga orgânica dissolvida do esgoto, podendo ser utilizadas tecnologias com processos biológicos de degradação por vias aeróbias ou anaeróbias. No entanto, a maioria das ETE mais modernas utilizam reatores anaeróbios. Neste processo, a maior parte do material orgânico (cerca de 70 a 90%) é convertida em gás metano (biogás), que pode ser utilizado como fonte de energia. Além disso, apresenta a vantagem de gerar menor quantidade de lodo e proporcionar menor tempo de detenção hidráulica; *iv*) Tratamento terciário: tem como objetivo principal a remoção de patógenos do esgoto, podendo ser utilizadas tecnologias de desinfecção como cloração e radiação ultravioleta (UV) (ABBOTT; ESKICIOGLU, 2020; DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2008; VON SPERLING, 2005).

As ETE são consideradas como a principal unidade para a remoção e/ou degradação de contaminantes de águas residuais. Contudo, elas não foram planejadas para a completa remoção e/ou degradação de CPE como os fármacos e pesticidas. Dessa forma, estes compostos têm sido frequentemente detectados em efluente de ETE (CHAVES et al., 2020; PATEL et al., 2020; PIVETTA et al., 2020; WANG; WANG, 2016). Além disso, os fármacos e pesticidas têm sido detectados em água considerada potável, o que demonstra um processo cíclico para este tipo de contaminante que passa por todo o tratamento das ETE e ETA e retorna ao consumo humano através da ingestão de água contendo esses compostos em baixas concentrações o que pode representar um risco à saúde humana (CHAVES et al., 2020; KOOIJMAN et al., 2020; PIVETTA et al., 2020).

Portanto, para superar essa problemática, algumas estratégias adicionais devem ser adotadas, por exemplo, a implementação de etapas complementares aos processos convencionais empregados pelas ETA e ETE. Entre as alternativas existentes, os POA são opções atrativas, pois são capazes de oxidar diferentes classes de contaminantes orgânicos e alcançar altos níveis de degradação e mineralização (AMOR et al., 2019).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POA têm sido estudados visando sua aplicação como alternativas isoladas ou combinadas a outros processos de tratamento de águas e efluentes. Estes processos são baseados na geração de radicais oxidativos, preferencialmente o radical hidroxila (HO^\bullet), que é um agente oxidante com alto potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Além disso,

esses radicais são capazes de oxidar a maioria dos compostos orgânicos com constantes de velocidade entre 10^6 e 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹, o que normalmente resulta em baixo tempo de meia vida ($t_{1/2}$) dos contaminantes-alvo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O alto E° dos HO[•], menor apenas que o flúor (Tabela 1), e sua baixa seletividade, os tornam altamente eficientes para a degradação de contaminantes. Assim, os HO[•] são capazes de oxidar vários compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO₂), água e íons inorgânicos derivados de moléculas que tenham heteroátomos em sua estrutura (AMOR et al., 2019; NOGUEIRA et al., 2007; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Tabela 1. Potencial padrão de redução (E°) dos agentes oxidantes.

Oxidante	Reação	E° (V)
Flúor	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3,03
Radical hidroxila	$HO^\bullet + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	2,80
Oxigênio atômico	$O_{(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	2,42
Radical sulfato	$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,41
Persulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,10
Ozônio	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
Peroxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
Permanganato	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
Dióxido de cloro	$ClO_2 + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$	1,57
Ácido hipocloroso	$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	1,49
Cloro	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Bromo	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,23
Iodo	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,54

Fonte: Adaptado de (AMOR et al., 2019; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Entre as formas de se gerar o HO[•], as principais consistem em utilizar agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio e ozônio combinados à íons metálicos ou complexos de ferro na reação de Fenton ou, utilizando semicondutores (TiO₂, por exemplo) na presença de irradiação nos processos de fotocatalise (RIZZO et al., 2019; ZHANG; ZHOU, 2019a). Outros agentes oxidantes como persulfato também podem ser

utilizados para degradação de poluentes, porém as espécies ($S_2O_8^{2-}$ e $SO_4^{\bullet-}$) apresentam menores potenciais padrão de redução quando comparados ao HO^{\bullet} (Tabela 1).

Os POA podem ser classificados em processos homogêneos ou heterogêneos dependendo do estado físico do meio reacional e do catalisador. Os POA também são classificados quanto ao método de geração dos HO^{\bullet} (química, eletroquímica, sonoquímica ou fotoquímica) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Além disso, os HO^{\bullet} podem ser formados na presença ou ausência de irradiação (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação dos processos oxidativos avançados

Tipos de processo	Exemplos
Homogêneo	Processos Fenton
	Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Fenton-like: $H_2O_2 + Fe^{3+}/m^{n+}$
	Sono-Fenton: $US/H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Foto-Fenton: $UV/H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Eletro-Fenton
	Sono-eletro-Fenton
	Foto-eletro-Fenton
	Sono-foto-Fenton
	Foto-peroxidação: UV/H_2O_2
	Processos utilizando Ozônio
	O_3
	$O_3 + UV$
	$O_3 + H_2O_2$
$O_3 + UV + H_2O_2$	
Heterogêneo	$H_2O_2 + Fe^{2+} / Fe^{3+}/m^{n+}$ - sólido
	Fotocatálise: $TiO_2/ZnO/CdS + UV$
	$H_2O_2 + Fe^0/Fe$ (nano-ferro zero Valente)
	$H_2O_2 +$ nano-ferro zero valente imobilizado

Fonte: adaptado de (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, seja, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, haletos, fenóis, éteres, cetonas dentre outros exemplos de substâncias que podem ser eficientemente degradados via POA, os quais

podem ocorrer através de reações envolvendo diferentes mecanismos de ação do HO[•], tais como: *i*) abstração de átomo de hidrogênio; *ii*) adição eletrofílica; *iii*) transferência eletrônica; *iv*) reações radical-radical (NOGUEIRA et al., 2007).

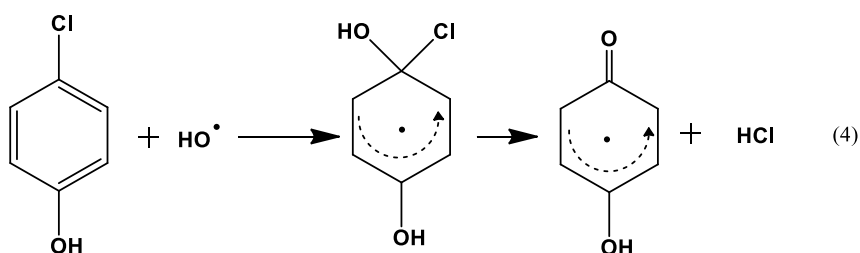
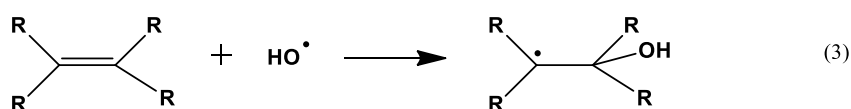
- **Abstração de átomo de hidrogênio**

Nas reações por abstração de hidrogênio, hidrocarbonetos alifáticos são oxidados pelos HO[•] e, radicais orgânicos (R[•]) são gerados (Eq. 1) que reagem com oxigênio molecular formando radicais peróxido (Eq. 2). Reações em cadeia desses radicais podem ocorrer até completa mineralização do contaminante orgânico (NOGUEIRA et al., 2007).



- **Adição eletrofílica**

A adição eletrofílica de HO[•] é mais comum de ocorrer em contaminantes orgânicos que apresentam insaturação (ligação π), presente em hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorofenóis, conforme a Equação 3 e 4 (NOGUEIRA et al., 2007).



Fonte: (NOGUEIRA et al., 2007).

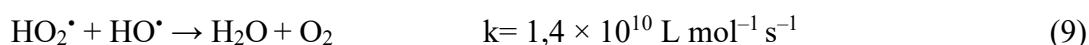
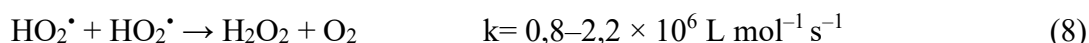
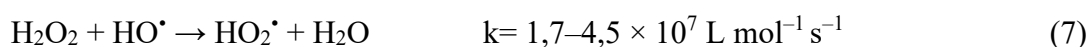
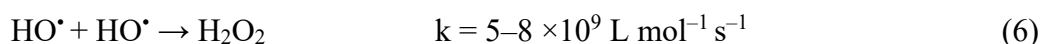
- **Transferência eletrônica**

A reação via transferência eletrônica com os radicais HO[•] (Eq. 5) ocorre quando as reações de adição eletrofílica ou abstração de hidrogênio não são favoráveis, isto ocorre geralmente em moléculas como os hidrocarbonetos clorados (NOGUEIRA et al., 2007).



- **Reações radicalares com os HO[•] e H₂O₂**

São as reações indesejadas que ocorrem durante a degradação dos contaminantes orgânicos. Elas também consomem HO[•] e geram espécies menos oxidantes como os radicais hidroperoxila (HO₂[•]) (Eq. 6 a 9), espécie que possui menor E° = 1,42 V comparado aos HO[•], o que contribui para a redução da eficiência de degradação. A predominância de uma ou de outra reação dependerá da concentração do substrato e recalcitrância, entre outros fatores. Normalmente isto ocorre quando há um excesso de H₂O₂, o qual passa a atuar como um sequestrador de HO[•] (NOGUEIRA et al., 2007).



Dentre os processos que necessitam de irradiação para gerar o HO[•] destaca-se a fotocatalise heterogênea e processo foto-Fenton, uma vez que irradiação na faixa do visível (Vis) pode ser utilizada. Portanto, a radiação eletromagnética solar pode ser utilizada como fonte de irradiação, o que torna o processo mais vantajoso do ponto de vista econômico, possibilitando a redução de gastos com irradiação ultravioleta (UV). No entanto, a fotocatalise heterogênea, processo que é viabilizado pela iluminação de um semicondutor (normalmente o TiO₂ devido a sua grande atividade fotocatalítica) apresenta desvantagens operacionais como a necessidade de remoção do semicondutor ao final do processo, tornando o processo moroso devido à dificuldade de filtração. Além disso, é necessário garantir a turbulência do sistema (semicondutor em suspensão), ou possuir elevada área de tratamento (semicondutor imobilizado) de modo a aumentar a superfície de contato e facilitar o transporte de massa para maior eficiência do processo (RIAZ; PARK, 2020). Por outro lado, o processo Fenton apresenta alto desempenho e simplicidade operacional, visto que pode ser aplicado em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Somado a isso, os reagentes utilizados em concentrações moderadas (abaixo do valor legislado para descarte de efluente, 15 mg L⁻¹ de ferro) são atóxicos, não há necessidade de eliminação ou filtração ao final do tratamento e, podem ser aplicados sem causar danos ambientais (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BRASIL, 2011).

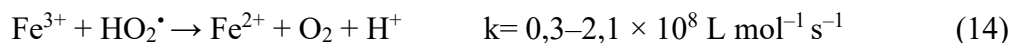
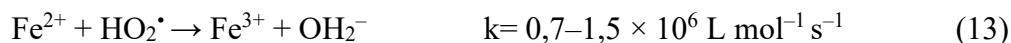
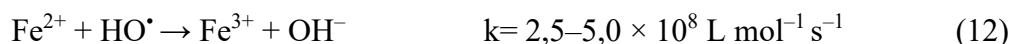
3.3 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Os reagentes de Fenton recebe esse nome em homenagem à Henry John Horstman Fenton, cientista que em 1894 relatou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894). Hoje, é conhecido que o processo Fenton consiste na decomposição catalítica do H_2O_2 por íons ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido para formar espécies reativas, geralmente os HO^\bullet que são espécies capazes de oxidar vários compostos orgânicos por meio de uma reação espontânea que ocorre no escuro, reação de Fenton (Eq. 10) (HABER; WEISS, 1934).



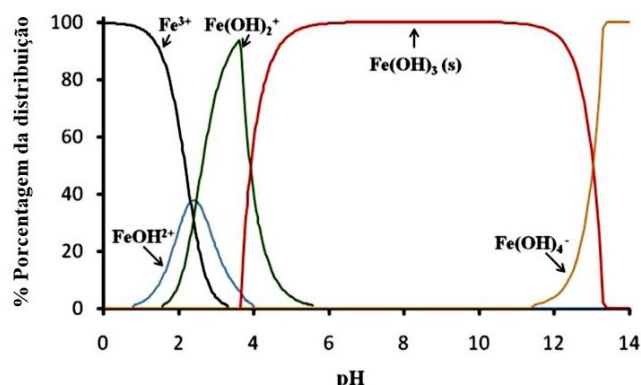
Os íons férricos (Fe^{3+}) produzidos na reação 10, também reagem com o H_2O_2 e produzem mais espécies radicalares e, simultaneamente promovem a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} (Eq. 11). Embora, esta reação ocorre de forma mais lenta e, forma radicais HO_2^\bullet com menor potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) em relação ao HO^\bullet ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), a reação 11 é essencial para regenerar Fe^{2+} que reage novamente com H_2O_2 , reação de Fenton (Eq. 10) (NOGUEIRA et al., 2007).

A concentração do catalisador (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) é um importante parâmetro a ser controlado para garantir a eficiência do processo. Em excesso, pode resultar em reações paralelas que diminuem a degradação do composto alvo (Eq. 12 a 14) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA et al., 2007).



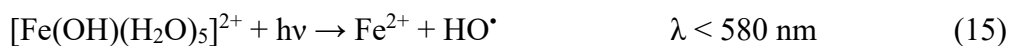
É importante destacar que para simplificar o texto, as águas de hidratação presentes nas espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} e Fe^{3+}) foram omitidas. Estas espécies na ausência de ligantes orgânicos existem como aquocomplexos que são dependentes do pH, como por exemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presente em pH 0 e, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ presente entre pH 2 e 3. Ao aumentar o pH, as espécies são hidrolisadas (Figura 1) (CLARIZIA et al., 2017).

Figura 1. Representação da hidroxilação da especiação de ferro em função do pH. Solução de $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

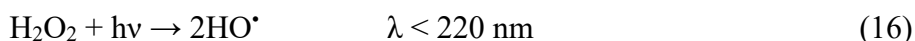


Fonte: (CLARIZIA et al., 2017).

O uso de radiação UV favorece a regeneração de íons ferrosos a partir de íons férricos (produzidos na reação de Fenton, Eq. 10). Quando os complexos de Fe^{3+} são irradiados com radiação UV-Vis, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal. Como consequência, ocorre uma reação de óxido-redução; redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e, oxidação do ligante, com formação do HO^\bullet (Eq. 15).



A combinação da reação de Fenton (utilização de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de H_2O_2) com radiação UV-Vis é chamado processo foto-Fenton. Este é mais eficiente que o processo Fenton, pois a fotólise de hidroxocomplexos de Fe^{3+} ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) é: (i) uma fonte adicional de HO^\bullet e (ii) promove a fotorredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Eq. 10), estabelecendo um ciclo redox. Além disso, dependendo do tipo de irradiação, é possível ocorrer a fotólise do H_2O_2 com geração de dois mols de HO^\bullet (Eq. 16) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2017).



Uma das principais limitações do processo foto-Fenton clássico, o qual utiliza sais de ferro, é a estreita faixa de pH do meio reacional (entre 2,5 e 3,0) para sua aplicação. Acima de pH 4, ocorre a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (Figura 1) e, abaixo de pH 2, a

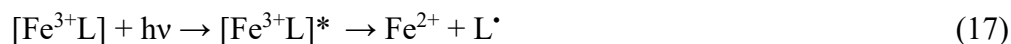
eficiência é reduzida devido à alta concentrações de íons hidrogênio, os quais podem atuar como sequestradores de radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007). Portanto, são necessárias duas etapas: acidificação antes do tratamento e, neutralização após tratamento (pH entre 5-9) antes do descarte do efluente para atender os parâmetros de descarte de efluente em corpos d'água receptores (BRASIL, 2005, 2011).

Uma alternativa para contornar esta limitação é a utilização de complexos orgânicos de ferro. Isso ocorre pelo fato deles promoverem a estabilização do ferro em uma ampla faixa de pH e, permitir a aplicação do processo foto-Fenton em valores de pH próximos à neutralidade. Assim, os custos e problemas adicionais envolvidos (deterioração da qualidade do efluente pela inserção de íons) nas etapas de acidificação e posterior neutralização de efluentes seriam contornados. Quando complexos de ferro são utilizados, o processo é chamado de foto-Fenton modificado (CLARIZIA et al., 2017).

3.4 PROCESSO FOTO-FENTON USANDO COMPLEXOS DE FERRO

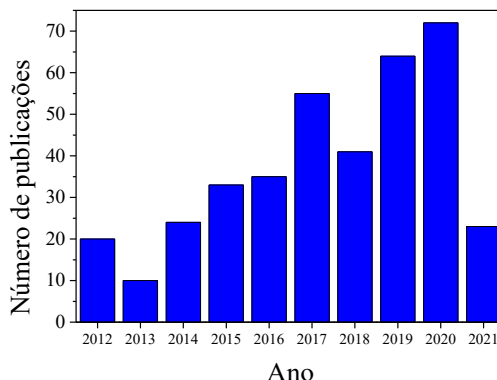
Os complexos, são formados pela união de uma espécie doadora de pares de elétrons (base Lewis) e um íon metálico central (normalmente um metal de transição) que se comporta como um ácido de Lewis. Pelo fato deles possuírem orbitais *d* disponíveis, eles podem acomodar pares de elétrons doados por um grupo de moléculas ou íons vizinhos, chamados de ligantes ou agentes quelantes (ATKINS; JONES, 2012). Os complexos de ferro são formados a partir da adição de ligantes orgânicos (L) à íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

O complexo formado entre Fe^{3+}/L absorve a radiação UV-Vis e sofre redução fotoquímica do Fe^{3+} para o Fe^{2+} (Eq. 17). O Fe^{2+} liberado no meio e, na presença de H_2O_2 , produz HO^\bullet (Eq. 10).



Estudos envolvendo o processo foto-Fenton aplicado em pH próximo ao neutro têm aumentado nos últimos 10 anos, como observado pelo crescente número de publicações (Figura 2). Esse aumento se deve ao fato dos complexos de ferro permitirem o tratamento de efluentes em condições próximas às ambientais (sem ajuste de pH) (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Figura 2. Quantidade de artigos científicos publicados nos últimos 10 anos sobre processos de foto-Fenton em meio neutro.

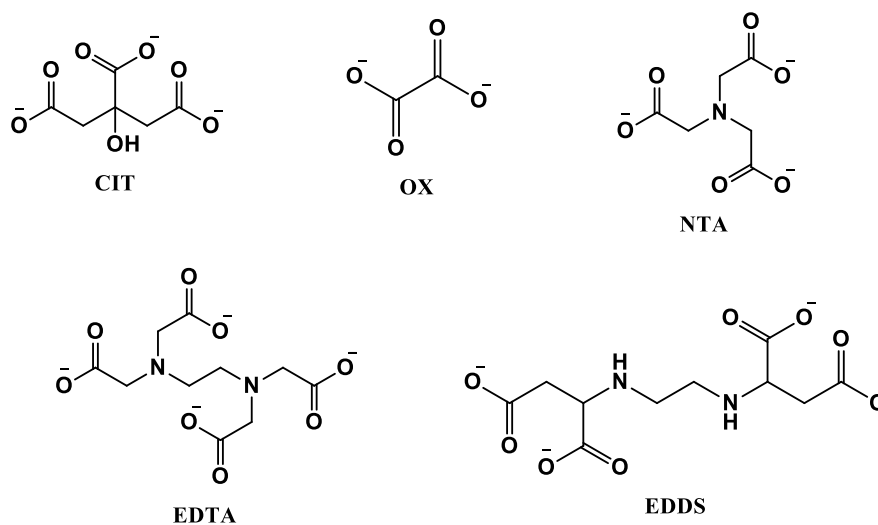


Fonte: O autor. Dados obtidos a partir de busca na base Web of Science utilizando palavras: photo-Fenton, neutral pH.

Para aplicação do processo foto-Fenton modificado, ligantes orgânicos devem ser adicionados durante o tratamento. Desta forma, o conhecimento de propriedades como biodegradabilidade e toxicidade são fundamentais durante a escolha de um ligante orgânico para formar complexos de ferro. Além disso, é importante avaliar a estabilidade (relacionada a força do ligante e estrutura química para formar complexos), e, a quantidade de ligante orgânico que precisa ser adicionado, uma vez que a adição de ligantes é uma fonte adicional de matéria orgânica (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Atualmente, diversos ligantes orgânicos têm sido estudados para a degradação de contaminantes orgânicos. Os ligantes mais frequentemente utilizados e estudados são: Oxalato (Ox), Citrato (Cit), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) e ácido etilenodiamino-N, N'-disuccínico (EDDS) (Figura 3) (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; ZHANG; ZHOU, 2019a).

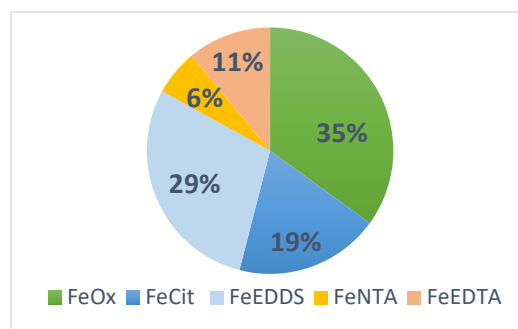
Figura 3. Formula estrutural dos principais ligantes orgânicos utilizados no processo foto-Fenton modificado.



Fonte: O autor.

A Figura 4 mostra a frequência do uso dos ligantes Ox, Cit, EDTA, NTA e EDDS em estudos envolvendo o processo foto-Fenton modificado nos últimos 5 anos.

Figura 4. Principais ligantes orgânicos utilizados no processo foto-Fenton em pH próximo a neutralidade.



Fonte: O autor. Dados obtidos na base Web of Science utilizando as palavras: photo-Fenton, neutral pH.

Para realizar a quelação Fe^{3+}/L de modo adequado, é importante definir algumas condições que controlam o processo de formação dos complexos. Os principais parâmetros operacionais a serem verificados são: estado de oxidação dos íons de ferro, pH da solução e, razão molar entre ferro e ligante. Em estudos são demonstrados que a constante de estabilidade Fe^{3+}/L é maior que Fe^{2+}/L indicando que quando íons férricos são utilizados, a ligação entre o íon metálico e o ligante orgânico é mais forte, portanto, mais estável o complexo. Isto é comprovado pelos valores das constantes de formação

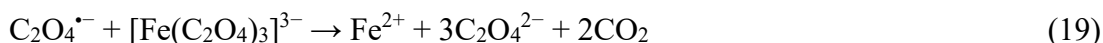
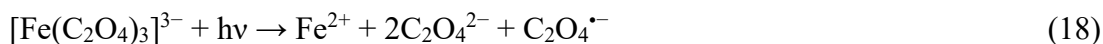
dos complexos de ferro com os ligantes, por exemplo para complexos ferro/EDTA $k_{\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}} = 2,1 \times 10^{14}$ e $k_{\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}} = 1,3 \times 10^{25}$ (SKOOG et al., 2006). O pH da solução em que o complexo é preparado, é outro fator importante para garantir a eficiência da quelação. É de suma importância, que a solução esteja em um pH adequado, de modo a garantir a solubilidade dos ligantes orgânicos durante a formação dos complexos (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2015).

Embora a razão molar de quelação Fe^{3+}/L possa ser obtida teoricamente para um certo valor de pH, observando as estruturas químicas e as concentrações de ferro e do ligante, em alguns casos é importante determinar a razão molar Fe^{3+}/L experimentalmente. Isto deve ser feito para cada complexo de ferro de acordo com as condições de trabalho que estão sendo aplicadas durante o tratamento. Para a maioria dos complexos de ferro obtidos a partir dos ligantes apresentados na Figura 3, a razão estequiométrica molar Fe^{3+}/L é de 1:1, com exceção do $\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}$ em que a razão 1:3 é a mais estável, abaixo desta proporção a quantidade de oxalato é insuficiente para quelação (CLARIZIA et al., 2017; ZHANG; ZHOU, 2019a). Contudo, a razão molar teórica de Fe^{3+}/L pode ser insuficiente, sendo necessário aumentar a proporção do ligante para garantir a eficiência de quelação, e assegurar que a reação de Fenton ocorra em meio neutro (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014, 2015).

De fato, estudos comprovam que se a quantidade de ligante orgânico for inadequada para a quantidade de íons Fe^{3+} a ser quelado, o processo de quelação será limitado (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014, 2015). Além disso, o processo de degradação do contaminante alvo pode ser mais rápido e mais completo quando há maior proporção de ligantes livres. Em excesso, o ligante complexa com os íons de ferro liberados durante a degradação do complexo de Fe^{3+}/L . Assim, evita-se a precipitação de ferro e, aumenta-se a eficiência do tratamento. Por outro lado, o excesso de ligante pode levar à efeitos negativos, como o aumento da concentração de carbono orgânico total do efluente, além do risco de complexação de metais pesados eventualmente presentes no efluente (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; ZHANG; ZHOU, 2019a).

Apesar do aumento de trabalhos utilizando diferentes ligantes nos últimos anos, percebe-se que o oxalato ainda é o mais utilizado (Figura 4). Uma das explicações é que o uso de FeOx pode melhorar a eficiência do processo foto-Fenton devido ao complexo apresentar absorção de irradiação na região do visível (580 nm) aumentando o rendimento

quântico da produção de Fe^{2+} principalmente quando luz solar é utilizada. O processo foto-Fenton na presença de FeOx pode ser esquematizado conforme as equações 18 a 23.



É importante destacar, que todos os ligantes apresentados Ox, Cit, EDTA, NTA e EDDS têm suas vantagens e desvantagens. Não há como apontar o melhor ligante sem que seja feito um estudo minucioso para cada tipo de tratamento considerando as características do efluente e dos contaminantes presentes. No entanto, existem alguns parâmetros que podem ser considerados durante a escolha de um ligante orgânico: (i) rendimento quântico no pH e comprimento de onda utilizado no processo foto-Fenton, (ii) biodegradabilidade, (iii) carga orgânica que será adicionada durante o tratamento (diretamente proporcional a massa molar de carbono do ligante) e (iv) custo benefício. Dentre os ligantes o EDTA é apontado na literatura como o mais recalcitrante e menor biodegradabilidade (AN et al., 2010; CLARIZIA et al., 2017; SUSAN TANDY et al., 2003), o EDDS apresenta custo extremamente elevado, 10 vezes superior ao valor dos demais ligantes (MERCK, 2020), enquanto o Cit e o Ox apresentam as menores massas molares, contribuindo em menor extensão com o aumento do carbono orgânico dissolvido (COD) em comparação ao EDTA, EDDS e NTA. Além disso, os produtos de fotodegradação de FeOx e FeCit apresentam alta biodegradabilidade e baixa toxicidade (CLARIZIA et al., 2017; MANENTI et al., 2015; ZHANG; ZHOU, 2019b).

3.5 CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS POR FÁRMACOS E PESTICIDAS

A contaminação de águas naturais, superficiais e subterrâneas por CPE tem sido reconhecido como um problema emergente. A partir da década de 90 com o desenvolvimento das técnicas analíticas, como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) – sigla do inglês, Gas Chromatography coupled to

Mass Spectrometry – e a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC/MS) – sigla do inglês, High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry – técnicas capazes de detectar compostos em baixas concentrações (ng a $\mu\text{g L}^{-1}$), a preocupação ambiental, até então voltada especialmente aos contaminantes convencionais passou a dar enfoque aos CPE, como por exemplo, níveis traços de fármacos e pesticidas presentes nos recursos hídricos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os fármacos têm sido amplamente utilizados na medicina humana e veterinária. No entanto, uma fração significativa desses agentes terapêuticos é excretada sem alterações através das fezes e urina. Portanto, são frequentemente encontrados em diferentes ambientes, principalmente aquáticos (KOOIJMAN et al., 2020; WANG et al., 2020). Os fármacos normalmente são persistentes no meio ambiente, e mesmo em concentrações baixas representam um risco para os organismos aquáticos, podendo causar o desencadeamento de efeitos deletérios (CHAVES et al., 2020; PAPAGEORGIOU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016; PIVETTA et al., 2020).

A principal fonte de contaminação dos recursos hídricos por fármacos ocorre via excreção dos medicamentos ingeridos pela população. Portanto, a principal rota de entrada dos fármacos em ambientes aquáticos ocorre pelo lançamento de esgoto doméstico nos corpos d'água receptores. Isso ocorre devido precariedade do saneamento básico no Brasil, 78,5% do esgoto doméstico gerado no país é coletado porém apenas 49,1% é tratado (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO - SNIS, 2020). Existem também, outras fontes poluidoras tais como: resíduos de fármacos descartados inadequadamente por indústrias farmacêuticas, descarte incorreto de medicamentos vencidos ou não consumidos, assim como os fármacos de uso veterinário que são eliminados nas fezes de animais (AL AUKIDY et al., 2012; DUAN et al., 2013; KOOIJMAN et al., 2020; WANG et al., 2020).

Dentre os fármacos, os antibióticos são particularmente preocupantes, devido à sua persistência no ambiente. Assim, eles podem retornar ao consumo humano através da ingestão de água. Isto pode levar ao aumento da resistência bacteriana, afetando não apenas futuras aplicações médicas, como também ocasionar alterações na constituição genética dos microrganismos, gerando efeitos diretos e indiretos, permitindo o aparecimento de bactérias multirresistentes, contaminação e bioacumulação nos recursos hídricos, além de processos fisiológicos anormais na reprodução de animais aquáticos (A DAN et al., 2020; YU et al., 2020).

Por sua vez, a contaminação dos recursos hídricos por pesticidas se dá principalmente em áreas de agricultura intensiva, as maiores fontes de poluição são: a) práticas rotineiras de agricultura; b) descarte inadequado de efluente agroquímico em águas superficiais; c) água da limpeza de frutas e vegetais; d) lixiviação dos pesticidas para rios e lagos; e) percolação no solo pela água da chuva atingindo águas subterrâneas; f) limpeza inadequada de vasilhames de pesticidas e equipamentos de pulverização (CAMPOS-MAÑAS et al., 2019; SONGA; OKONKWO, 2016; VILLAMIZAR et al., 2020).

No Brasil é comum utilizar o termo agrotóxicos para se referir aos pesticidas, colocando em evidência a toxicidade desses produtos ao meio ambiente e à saúde humana. Em algumas regiões estes compostos também são conhecidos popularmente por “defensivos agrícolas”. Entende-se como agrotóxico uma denominação geral utilizada para diversas classes destes compostos como exemplo: herbicidas (carbamatos, derivados do ácido fenilacético; triazinas e sulfonilureias); inseticidas (organofosforados, organoclorados, piretrinas e piretroides); fungicidas (ditiocarbamatos, sais de cobre e compostos de mercúrio), entre outros (BRASIL, 2002).

De acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 que regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, os pesticidas e afins são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso agrícola, têm como objetivo específico proteger as lavouras contra eventuais organismos indesejados/pragas, estes possuem em sua composição, substâncias químicas tóxicas, denominados ingredientes ativos, os quais atuam na atividade biológica dos seres vivos-alvo (BRASIL, 2002).

A Portaria nº 03 de 1992/Anexo III do MS/ANVISA classifica os pesticidas de acordo com a toxicidade em classes que variam de I a IV. Quanto menor a classe, maior será o perigo toxicológico e maior dano ambiental em sua utilização. Assim, produtos da *classe I* são considerados “*extremamente tóxicos*”, *classe II* “*altamente tóxicos*”, *classe III* “*moderadamente tóxicos*” enquanto os produtos da *classe IV* são considerados “*pouco tóxicos*” (ANVISA, 1992). Para determinação da classe toxicológica é levado em consideração aspectos como: exposição por via oral, dérmica, inalatória e ocular, sendo também avaliado à dose letal média para matar 50% dos animais testados (DL₅₀).

No Brasil, os procedimentos de controle de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade é regulamentada pela Portaria do Ministério da Saúde nº 888 de maio de 2021, a qual estabelece valores máximos

permitidos para diversas substâncias químicas: inorgânicas, orgânicas, pesticidas, desinfetantes e produtos secundários da desinfecção que representam risco à saúde (ANVISA, 2021). Contudo, esta portaria por si só não é suficiente para garantir a qualidade da água uma vez que, há grande quantidade de substâncias (por exemplo, fármacos e pesticidas) que podem estar presentes e não serem legislados por esta portaria.

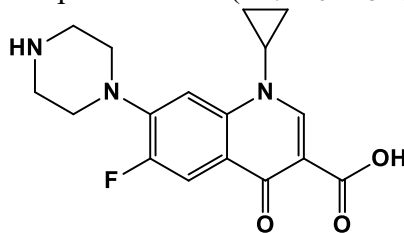
Atualmente, dentre os compostos avaliados neste trabalho, a atrazina, ametrina e fipronil (concentração máxima permitida $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $60 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente) estão presentes entre os pesticidas que são estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 888 de maio de 2021. Os valores máximos permitidos para os diferentes pesticidas legislados (Carbendazim, Clorpirifós, Glifosato, Mancozebe, Tebuconazol, Permetrin, Diuron, entre outros) variam entre $0,03$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (ANVISA, 2021). No Brasil, de maneira geral, é estabelecido $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ como limite máximo permitido para pesticidas que não estejam legislados. Embora na última década tenham ocorrido algumas atualizações de normas sobre ações e serviços de saúde, ainda existem substâncias que podem estar frequentemente presentes em corpos hídricos como fármacos e pesticidas ainda não são devidamente regulamentadas pela Portaria do Ministério da Saúde nº 888 de maio de 2021. Estas substâncias necessitam de análise de evidências epidemiológicas e toxicológicas e, dos riscos à saúde associados, estabelecimento valores máximos permitidos de modo a garantir a qualidade da água.

3.6 CONTAMINANTES AVALIADOS

3.6.1 Ciprofloxacino (CIP)

O ciprofloxacino (CIP) (Figura 5) é um fármaco da classe dos antibióticos pertencente ao grupo das fluoroquinolonas. Ele atua no ácido desoxirribonucleico (DNA) bacteriano bloqueando a girase e, conseqüentemente inibe a replicação, transcrição, reparo e recombinação, o que leva à eliminação do micro-organismo. O CIP tem um elevado efeito bactericida contra uma ampla gama de micro-organismos gram-positivos e gram-negativos, sendo eficaz tanto na fase de multiplicação, como na fase vegetativa (BULASMED, 2020; MCEVOY; SNOW; MILLER, 2011). Atualmente, é um dos antibióticos mais prescritos, por apresentar uma rápida absorção, $t_{1/2} = 4 \text{ h}$, sendo indicado para o tratamento de diversas infecções como trato urinário, rins, ouvido, olhos, órgãos genitais, cavidade abdominal, articulações, trato respiratório dentre outros (BULASMED, 2020; YOUNG et al., 1995).

Figura 5. Fórmula estrutural do ciprofloxacino ($C_{17}H_{18}FN_3O_3 = 331,34 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: O autor.

No entanto, uma fração significativa do CIP é excretada sem alterações através das fezes e urina. Como consequência da intensa utilização de CIP e elevada solubilidade em água 30 g L^{-1} , este composto é frequentemente detectado em efluentes de estações de tratamento de esgoto e, em águas superficiais (A DAN et al., 2020; LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011). O CIP não sofre biodegradação nem hidrólise em condições ambientais (AL-AHMAD; DASCHNER; KÜMMERER, 1999; GOMES JÚNIOR et al., 2018).

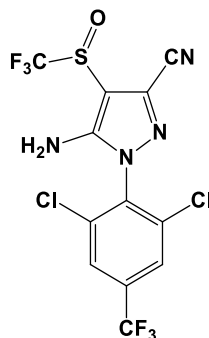
O CIP tem sido determinado em águas superficiais de diferentes países, incluindo o Brasil (BÖGER et al., 2021; JOHNSON et al., 2015). Nos últimos anos, a concentração deste antibiótico vem aumentando continuamente em rios urbanos e efluente de ETE o que leva a preocupações com riscos ecológicos adversos (SARAFRAZ et al., 2020). Um estudo de monitoramento avaliando a ocorrência sazonal, risco ambiental e remoção de fármacos e produtos de higiene pessoal feito em uma ETE municipal da demonstrou que o CIP está entre os 10 antibióticos mais frequentemente detectados. Além disso, foi verificado que esse antibiótico apresenta alto risco ambiental e possui potencial para toxicidade aguda em organismos aquáticos (PAPAGEORGIU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016).

3.6.2 Fipronil (FIP)

O fipronil (FIP) (Figura 6) é um inseticida do grupo químico fenil pirazol, altamente tóxico (classe toxicológica II), atua diretamente no sistema nervoso central dos insetos, sendo um potente inibidor do canal de cloro mediados pelo ácido gamma-aminobutírico. Ele bloqueia a passagem do impulso nervoso normal, que resulta em

atividade neural excessiva causando convulsões, paralisia e morte do inseto (MAGALHÃES et al., 2015; NORTOX, 2020).

Figura 6. Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,15 \text{ g mol}^{-1}$)



Fonte: O autor.

O FIP é amplamente utilizado na agricultura no tratamento foliar nas culturas de algodão e soja e, no tratamento de solo nas culturas de batata, cana-de-açúcar e milho. Ele combate curuquerê, bicudo, tripes, tamanduá-da-soja, vaquinha-verde amarela, cupim e outros (NORTOX, 2020; OUROFINO, 2020). Também é muito utilizado para o controle de insetos como: baratas e mosquitos. Além disso é utilizado na medicina veterinária para o combate de carrapatos e pulgas em gatos e cachorros (FRONTLINE, 2020).

O FIP é pouco solúvel em água ($\leq 1,9 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5), tem afinidade por lipídios, óleos, lignina, proteínas e solventes orgânicos (GUNASEKARA et al., 2007). Sua formulação é bastante variada podendo ser encontrado comercialmente na forma sólida, líquida ou granulada. Trata-se de um composto extremamente ativo, sendo necessário apenas alguns gramas do inseticida por hectare (NORTOX, 2020; OUROFINO, 2020). Inseticidas que possuem o FIP como composto ativo em sua formulação são encontrados no mercado em diferentes marcas: Notox[®], Frontline[®], Terra Forte[®], Singular BR[®], Termidor[®], Icon[®] e Top Spot[®] entre outros.

O FIP tem sido detectado em córregos urbanos e também em águas superficiais de regiões agrícolas. Um estudo feito nos EUA mostrou que o FIP está presente em 70% dos córregos urbanos analisados em concentrações próximas a 11 ng L^{-1} (WESTON; LYDY, 2014). Em águas superficiais de áreas agrícolas no sul da Geórgia (EUA), o FIP foi identificado em concentrações de 190 ng L^{-1} (GLINSKI et al., 2018).

O FIP também é frequentemente encontrado em águas superficiais brasileiras. Um estudo de monitoramento feito no sul do Brasil, avaliou a presença de resíduos de

pesticidas em águas superficiais próximas às áreas de cultivo de arroz. O FIP foi detectado na maioria das amostras analisadas, sendo identificado em sete regiões produtoras de arroz dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. O estudo feito em diferente período sazonal (antes, durante e após o cultivo de arroz) mostrou a persistência do FIP no ambiente aquático, visto que o inseticida foi identificado indiferente da época e região analisada em concentrações que variaram entre 0,026 e 3,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DA SILVA et al., 2009).

Em condições ambientais, o FIP pode ser parcialmente degradado por processos de oxidação, redução, fotólise e hidrólise. Como consequência, tem sido observado a formação de quatro diferentes produtos de transformação (PT): FIP-sulfona, FIP-sulfeto, FIP-desulfínil e FIP-amida (BOBÉ et al., 1998b; GUNASEKARA et al., 2007; MCMAHEN et al., 2016).

Os PT do FIP são frequentemente detectados em matrizes aquosas, esses compostos podem ser mais tóxicos que o FIP. Estudos avaliando a toxicidade do FIP e dos PT através dos organismos *Chironomus dilutus* mostraram que a concentração efetiva necessária para atingir 50% da resposta biológica entre a taxa inicial e a máxima, após um tempo especificado de exposição para o FIP é maior que para os PT indicando a maior toxicidade dos PT; para FIP CE_{50} (96 h) = 32,5 ng L^{-1} , para FIP-sulfeto CE_{50} (96 h) = 10 ng L^{-1} e para FIP-sulfona CE_{50} (96 h) = 7 ng L^{-1} (BUDD et al., 2015; GAN et al., 2012; MCMAHEN et al., 2016; WESTON; LYDY, 2014).

Estudos feitos com organismos aquáticos (*Buegill sunfish*, *Rainbow trout* e *Daphnia magna*) comparando a toxicidade do FIP CE_{50} (96 h) = 83 – 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ com FIP-sulfona, FIP-sulfeto, FIP-desulfínil CE_{50} (96 h) = 20 – 39 $\mu\text{g L}^{-1}$, comprova a alta toxicidade dos PT, visto que os metabolitos da degradação incompleta apresentam efeitos adversos aos organismos aquáticos em menor concentração quando comparada ao princípio ativo inicial (GUNASEKARA et al., 2007).

Em peixes, o FIP é altamente tóxico e apresenta atividade nefrotóxica. Ele ocasiona a degeneração da notocorda e defeitos locomotores em embriões e larvas, e também afeta a reprodução (STEHR et al., 2006).

Adicionalmente, em dados da literatura percebe-se que o FIP está entre os inseticidas mais frequentemente detectados em corpos d'água. Desta forma, foi feito um levantamento para verificar a presença de FIP e dos PT em diferentes fontes aquáticas, riachos urbanos e agrícolas, águas subterrâneas, águas de abastecimento público, água proveniente da chuva entre outros (Tabela 3).

Tabela 3. Concentração de fipronil (FIP) e seus metabólitos determinados em diferentes ambientes

Contaminante	Concentração (ng L ⁻¹)	Ambiente/ País	Referência
FIP	29,2	Rios/ Brasil	(SPOSITO et al., 2018)
FIP	58–737	Riachos Sul/ Brasil	(DA SILVA et al., 2009)
FIP	1–22	Água superficial/ Brasil	(MOSCHET et al., 2014)
FIP	1–13	Água potável/ Brasil	(BARBOSA; SOLANO; UMBUZEIRO, 2015)
FIP	30–500	Água superficial/ EUA	(MCMAHEN et al., 2016)
FIP	13–88	ETE/ USA	(SADARIA et al., 2017)
FIP	112,9	ETE/ USA	(SADARIA et al., 2019)
FIP	0,5–207,3	Lagoas/ EUA	(WU et al., 2015)
FIP	40,0	Água de abastecimento público/ Vietnã	(TOAN et al., 2013)
FIP	14,5–27,4	Riachos urbanos/ EUA	(WESTON; CHEN; LYDY, 2015)
FIP	21–49	Corpos d`água urbanos	(WESTON; LYDY, 2014)
FIP	1,6	Rio Elbe/ Alemanha	(MICHEL et al., 2016)
FIP	410	Riachos rural/ Vietnã	(CHAU et al., 2015)
FIP	11–280	Água superficial/ EUA	(BUDD et al., 2015)
FIP-sulfona	8,3–11,9	Riachos urbanos/ EUA	(WESTON; CHEN; LYDY, 2015)
FIP-desulfenil	4,8–7,1	Riachos urbanos/ EUA	(WESTON; CHEN; LYDY, 2015)
FIP-sulfeto	1,7–8,4	Riachos urbanos/ EUA	(WESTON; CHEN; LYDY, 2015)
FIP-sulfona	0,5–57,8	Riachos/ EUA	(WU et al., 2015)
FIP-sulfeto	0,40–26,9	Riachos/ EUA	(WU et al., 2015)
FIP-sulfona	1–28	ETE/ USA	(SADARIA et al., 2017)
FIP-sulfeto	1–5	ETE/ USA	(SADARIA et al., 2017)
FIP-sulfona	37–120	Água superficial/ EUA	(BUDD et al., 2015)

Fonte: O autor.

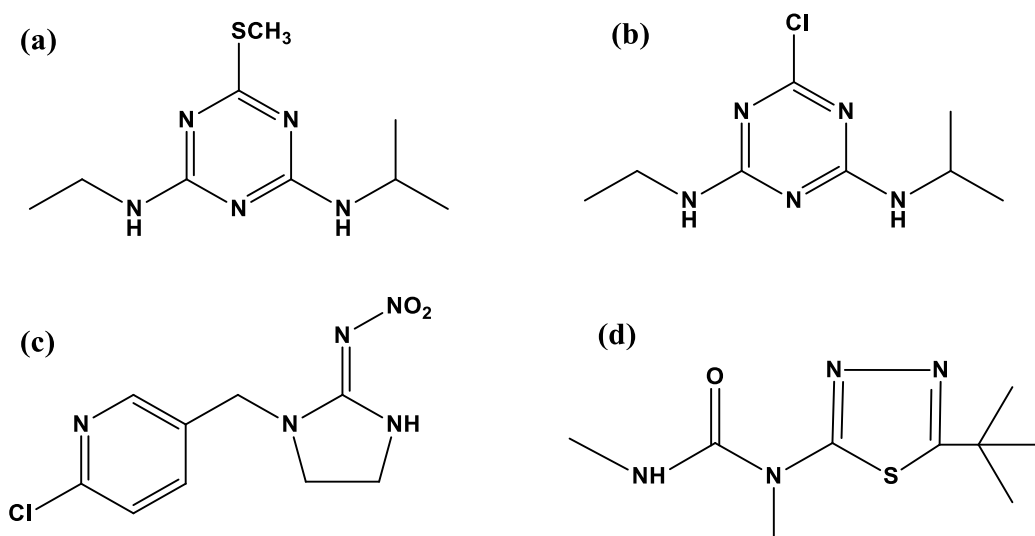
Além dos efeitos adversos apresentados para organismos aquáticos, o FIP também apresenta sérios riscos a organismos terrestres, invertebrados não alvo, principalmente em insetos polinizadores. Os produtos à base de FIP são extremamente tóxicos para abelhas. Resíduos de FIP podem estar presentes no pólen e no néctar de plantas tratadas, causando a intoxicação e morte das abelhas seja por contato ou ingestão. Os efeitos tóxicos do FIP têm sido diretamente associado a mortandade e declínio da quantidade de abelhas no Brasil. Esse fato é sustentado por pesquisas científicas que demonstram a presença de FIP em mais de 90% das amostra de abelhas mortas analisadas (CASTILHOS et al., 2019).

Portanto, a aplicação aérea de FIP não é permitida. Além disso, o produto não pode ser aplicado em época de floração, nem imediatamente antes do florescimento ou quando for observada visitação de abelhas na cultura. O descumprimento dessas determinações constitui crime ambiental, sujeito a penalidades (IBAMA, 2012).

3.6.3 Efluente de indústria agroquímica

O efluente avaliado neste trabalho, é oriundo de uma indústria regional produtora de pesticidas com princípios ativos a base de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT) (Figura 7).

Figura 7. Fórmula estrutural da (a) ametrina, (b) atrazina, (c) imidaclopride e (d) tebuthiuron.



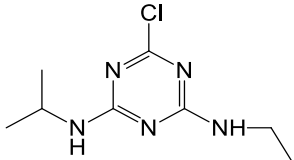
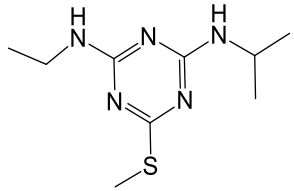
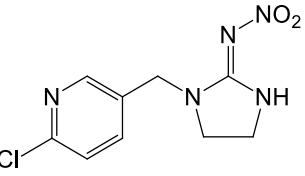
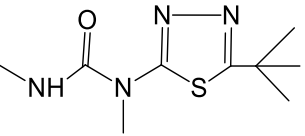
Fonte: O autor.

Os pesticidas AMT e ATZ são herbicidas classificados como moderadamente tóxicos (classe III) (Tabela 4), amplamente utilizados no controle de ervas daninhas em diversas culturas como: cana-de-açúcar, milho, soja, banana, café, frutas cítricas, uva entre outras, pertencem ao grupo das triazinas, as quais possuem um anel heterocíclico de seis membros onde os átomos de carbono e nitrogênio são simetricamente localizados. A diferença entre as formulações de triazinas está nos substituintes, localizados nas posições 2, 4 e 6 (Tabela 4). Estes compostos são razoavelmente estáveis ($t_{1/2} = 41-231$ dias), apresenta baixa biodegradabilidade, são muito móveis no ambiente e ainda altamente persistentes em água e solo. Seus resíduos e metabólitos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo depois de longos períodos após sua aplicação (CHEN et al., 2015; CHENG et al., 2016; HÁHN et al., 2016; MACHADO et al., 2017). Além disso, a ATZ é um dos herbicidas mais consumidos no mundo. A contaminação de recursos hídricos com estes compostos pode provocar efeitos danosos em organismos aquáticos, estudos mostram que a exposição à ATZ em concentrações $\geq 10^{-4}$ g L⁻¹ durante 4 dias é suficiente para afetar o desenvolvimento, comportamento, e reprodução de peixes e outros organismos (VAN CHUC et al., 2016).

O IMD é um inseticida (classe toxicológica III) (Tabela 4) pertencente à família química dos neonicotinóides que atuam no sistema nervoso central dos insetos. Especificamente, ele provoca um bloqueio do receptor nicotínico. Em organismos aquáticos o IMD é potencialmente tóxico (SMIT et al., 2015; SPOSITO et al., 2018) e, possui uma ampla margem de segurança em mamíferos, devido a uma afinidade significativamente menor aos receptores nicotínicos dos vertebrados do que os dos insetos. A DL₅₀ aguda oral do IMD em ratos está na faixa de 380 a 500 mg kg⁻¹ (SUTTO, 2011). Este inseticida é registrado para o controle de insetos e pragas em culturas como alface, algodão, banana, cebola, cana-de-açúcar, feijão, milho, frutas cítricas, café, arroz, entre outros (BRAHIM et al., 2016).

O TBT é um herbicida altamente tóxico (classe toxicológica II) (Tabela 4) pertence ao grupo das ureias, amplamente utilizados no controle de ervas daninhas em diversas culturas. O TBH é persistente no ambiente, móvel e, apresenta elevada solubilidade (2,5 g L⁻¹) podendo contaminar o solo e águas superficiais, é considerado potencialmente tóxico para organismos aquáticos (DA FONSECA et al., 2015; MACHADO et al., 2017; SPOSITO et al., 2018).

Tabela 4. Classificação e propriedades físico-químicas dos pesticidas alvo.

Pesticidas	Estrutura e fórmula molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	pKa	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Classe	Classe toxicológica
Atrazina (ATZ)	 <chem>CC(C)Nc1nc(Cl)n(CCN)c1</chem> $C_8H_{14}ClN_5$	215,7	1,6	33	Herbicida	III
Ametrina (AMT)	 <chem>CC(C)Nc1nc(CS)n(CCN)c1</chem> $C_9H_{17}N_5S$	227,3	4,1	185	Herbicida	III
Imidaclopride (IMD)	 <chem>CC1=CN(CCN1)Cc2cc(Cl)nc2[N+](=O)[O-]</chem> $C_9H_{10}ClN_5O_2$	255,7	11,1	610	Inseticida e acaricida	III
Tebuthiuron (TBT)	 <chem>CCN(C)C(=O)N(C)C1SC(C)N1</chem> $C_9H_{16}N_4OS$	228,3	1,2	2500	Herbicida	II

Fonte: O autor.

3.7 MOTIVAÇÃO NA ESCOLHA DOS CONTAMINANTES ALVO

No presente trabalho o processo foto-Fenton foi avaliado para a degradação de CIP, FIP, AMT, ATZ, IMD e TBT, fármaco e pesticidas que são continuamente identificados em compartimentos aquáticos, (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RIZZO et al., 2019). A aplicação de POA, como o processo foto-Fenton combinado aos processos convencionais pode ser uma excelente alternativa para a degradação destes contaminantes, uma vez que as ETE não foram planejadas para remoção de CPE (AHILE et al., 2020; ÁLVAREZ et al., 2020; AMILDON RICARDO et al., 2018; ZHOU et al., 2020).

3.7.1 Ciprofloxacino (CIP) e fipronil (FIP) em baixas concentrações em água e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)

Neste trabalho foi avaliada a degradação de CIP e FIP, estes compostos foram selecionados com base na frequência e concentração em que são detectados em estudos de monitoramento em água superficial e efluente de ETE (A DAN et al., 2020; DA SILVA et al., 2009; GLINSKI et al., 2018; LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; WESTON; CHEN; LYDY, 2015; WESTON; LYDY, 2014), aliado à baixa biodegradabilidade e baixa remoção destes compostos por ETA e ETE fazendo com que estes compostos seja encontrados em água superficial e em água tratada, após o tratamento realizado nas ETA e ETE (MONTAGNER et al., 2019).

O processo foto-Fenton é eficiente para degradar diversos tipos de CPE. Contudo, optou-se pela escolha de apenas dois CPE, um fármaco (CIP) e um agrotóxico (FIP) e, realizar um estudo mais detalhado contemplando aspectos essenciais como o entendimento do mecanismo de degradação, identificação dos produtos de transformação (PT) e monitoramento da toxicidade do FIP e, atividade antimicrobiana do CIP. Além disso, seria praticamente impossível trabalhar com uma gama muito grande de compostos e atingir os objetivos traçados. Somado a isso está a insuficiência instrumental da maioria das universidades brasileiras pois haveria a necessidade de utilizar HPLC/MS para identificar e quantificar os compostos-alvo. Então, a partir de estudos de monitoramento (levando em consideração principalmente a frequência com que os fármacos e pesticidas são detectados, bem como sua toxicidade) e, um levantamento bibliográfico visando a ausência de trabalhos publicados com este enfoque, o CIP e o FIP foram definidos como

os contaminantes-alvo neste trabalho. Desta forma, é esperado que este estudo seja norteador para futuras avaliações do processo foto-Fenton na degradação de diversos outros contaminantes emergentes.

3.7.2 Efluente agroquímico contendo altas concentrações de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT)

A escolha do efluente agroquímico estudado foi embasada no setor agrícola regional. A partir da colaboração e disponibilização de informações de uma indústria agroquímica local foi selecionado um efluente contendo AMT, ATZ, IMD e TBT que são os pesticidas mais amplamente fabricados. Este efluente foi obtido do processo de limpeza dos reatores utilizados no processo de fabricação dos pesticidas. Além disso, foi constatado que os princípios ativos AMT, ATZ, IMD e TBT estão entre os 20 pesticidas mais consumidos no Brasil desde 2012 (IBAMA, 2018; PIGNATI et al., 2017). Somado a isso, estes compostos são altamente persistentes em ambientes aquáticos sendo frequentemente detectados águas superficiais do Brasil em concentrações entre 31 ng L^{-1} e $1,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (MACHADO et al., 2016, 2017; SPOSITO et al., 2018). Portanto, torna-se essencial um tratamento adequado de efluente agroquímico visando a disposição adequada e/ou reuso do efluente tratado.

Atualmente, a indústria recorre a incineração para tratar os efluentes gerados. Este processo apesar de promover a degradação dos pesticidas apresenta desvantagens como ter elevado custo e, possibilidade de gerar subprodutos altamente tóxicos como dioxinas e furanos. Além disso, não há possibilidade de tratar o efluente de modo a reutilizar a água no processo de limpeza dos reatores reduzindo o consumo de água no processo industrial. Desta forma, a investigação e implementação de metodologias de tratamento eficientes e economicamente viáveis é extremamente importante.

O processo foto-Fenton pode ser uma excelente alternativa, pois possibilita o tratamento de vários tipos de efluentes, independentemente de sua biodegradabilidade e toxicidade. Adicionalmente, espera-se demonstrar a versatilidade e custo benefício do processo foto-Fenton na degradação de efluente contendo altas concentrações de pesticidas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

- ✓ Fipronil (FIP) - Sinochem Singbo (99%);
- ✓ Ciprofloxacino (CIP) - Sigma-Aldrich (99%);
- ✓ Atrazina (ATZ), padrão analítico (99%) disponibilizado pela empresa agroquímica;
- ✓ Ametrina (AMT), padrão analítico (99%) disponibilizado pela empresa agroquímica;
- ✓ Imidaclopride (IMD), padrão analítico (99%) disponibilizado pela empresa agroquímica;
- ✓ Tebuthiuron (TBT), padrão analítico (99%) disponibilizado pela empresa agroquímica;
- ✓ Terc-butanol (CH₃)₃COH – Vetec;
- ✓ Ácido acético (CH₃COOH) – Panreac (99%);
- ✓ Ácido fórmico (CH₂O₂) – Synth;
- ✓ Ácido fosfórico (H₃PO₄) – Synth;
- ✓ Ácido clorídrico (HCl) – Panreac (37%)
- ✓ Ácido nítrico (HNO₃) – Synth (65%)
- ✓ Ácido sulfúrico (H₂SO₄) – Synth (98%);
- ✓ Acetonitrila (HPLC/UV) - J.T. Baker;
- ✓ Acetonitrila (HPLC/MS) – Fluka;
- ✓ Acetato de sódio (CH₃COONa.3H₂O) – Panreac (99%)
- ✓ Bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada BIOLUX® Lyo-5;
- ✓ Biftalato de potássio (C₈H₅O₄K) – Synth (99 %),
- ✓ Catalise bovina - Sigma-Aldrich;
- ✓ Cloreto de sódio (NaCl) – Isofar – (99%);
- ✓ Cartuchos SPE - STRATA-XL 100U (Allcrom - 8B-S043-FCH-S)
- ✓ Cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) – Êxodo científica (96%) (m/m);
- ✓ Citrato de sódio tribásico Na₃C₆H₅O₇.2H₂O – Anidrol (99%)
- ✓ Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) – Vetec (99%);
- ✓ Hidróxido de sódio (NaOH) – Synth (97%);
- ✓ Metanol (HPLC/UV) - J.T. Baker;
- ✓ Metavanadato de amônio (NH₄VO₃) – Vetec (99%);

- ✓ Nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) – Synth (99%);
- ✓ Nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – Synth (98%);
- ✓ Nitrato de prata (AgNO_3) – Synth (99%);
- ✓ Oxalato de potássio monohidratado ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - Synth (99%);
- ✓ Oxalato de óxido titânio e potássio dihidratado ($\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - Sigma-Aldrich ($\geq 90\%$);
- ✓ Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – Synth (30% m/v) – Padronizado com KMnO_4
- ✓ Purê de batata - Yoki
- ✓ Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – Synth (99%);
- ✓ Sulfato de mercúrio (HgSO_4) – Synth (99%);
- ✓ Sulfato de prata (Ag_2SO_4) – Synth (99%);
- ✓ Sulfito de sódio (Na_2SO_3) – Synth (98%);
- ✓ 1,10 - Fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – Synth (99%);

4.2 EQUIPAMENTOS

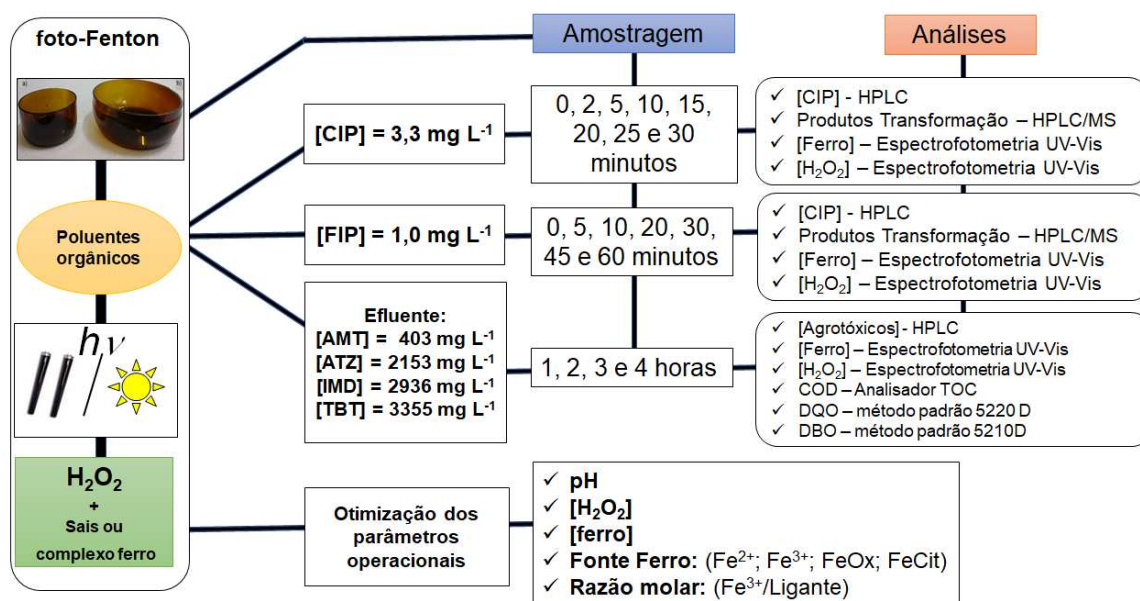
- ✓ Agitador magnético 752A (FISATOM);
- ✓ Analisador de carbono TOC – VCPH7CPN (SHIMADZU);
- ✓ Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): $\pm 0,0001$ g;
- ✓ Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- ✓ Bloco digestor para DQO (HACH);
- ✓ Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa - Phenomenex[®] (5 μm , 250 \times 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- ✓ Cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado à espectrometria de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (HPLC/MS);
- ✓ Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
- ✓ Deionizador de água Milli-Q Plus – Millipore;
- ✓ Espectrofotômetro UV/Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- ✓ Estufa TE-396/1 (TECNAL);
- ✓ Membranas de filtração 0,45 μm de Nylon (Unicho[®]);
- ✓ pHmetro (BEL ENGINEERING);

- ✓ Radiômetro PMA2100 equipado com um detector de radiação UV-A (320-400 nm);
- ✓ Sistema EasyTox ET-400, utilizado para as análises de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*; composto por: Incubadora EasyCool H32, e Luminômetro BioFix® Lumi-10;
- ✓ Turbidímetro 2100Q (HACH).
- ✓ Para determinação de DBO₅ foi utilizado um sistema composto por: Oxitop IS-6 WTW, mesa agitadora de amostras e, uma incubadora DBO (TE-371 Modelo - TECNAL) com controle de temperatura a 20 ° C.

4.3 FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL

Diferentes parâmetros operacionais (pH, concentração de H₂O₂, concentração de ferro, espécies de ferro e razão molar entre Fe³⁺/ ligante para os complexos de FeOx e FeCit) foram avaliados para otimizar a degradação dos CPE via POA. Inicialmente, foi definido o tempo de amostragem para cada contaminante alvo, sendo 30 minutos de tratamento para CIP, 60 minutos para FIP e 4 horas para efluente agroquímico (Figura 8). As alíquotas amostradas foram submetidas a várias análises (quantificação de: CIP, FIP, AMT, ATZ, IMD e TBT; quantificação de ferro dissolvido e H₂O₂; identificação dos PT, além de análises de COD, DQO e DBO₅) a fim de verificar a eficiência de tratamento (Figura 8).

Figura 8. Fluxograma da rota experimental de degradação dos contaminantes alvo.



Fonte: O autor.

4.4 EFLUENTES EMPREGADOS

Neste trabalho, foram utilizados efluentes reais: *i)* efluente proveniente de uma estação de tratamento de esgoto municipal, utilizado nos experimentos para avaliar a eficiência do processo foto-Fenton para degradação de FIP; *ii)* efluente industrial agroquímico contendo os pesticidas ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT).

4.4.1 Efluente de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)

O efluente foi amostrado na saída da ETE Uberabinha, localizado na cidade de Uberlândia MG, Brasil. Esta estação dispõe das seguintes etapas de tratamento: tratamento preliminar (gradeamento + desarenadores), reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), coagulação-floculação (cloreto férrico, FeCl_3) e flotação. O efluente foi coletado no dia 09 de maio de 2019, após passar por todas as etapas de tratamento da ETE. No dia da amostragem, foi fornecido pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE), o relatório contendo os resultados da caracterização do efluente coletado feito por laboratório certificado (Tabela 5). Além disso, foi feita uma nova caracterização contendo as principais características físico-químicas no momento em que o efluente chegou ao Laboratório de Química Ambiental (LaQAmb) no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Tabela 5). Este efluente foi armazenado em condições adequadas para preservação de amostra, sendo mantido resfriado em 4 ° C.

Tabela 5. Caracterização do efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE).

Parâmetro	Resultado
Alcalinidade como CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	192 ^a
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	616 ^b
pH	7,8 ^a
Turbidez (NTU)	9,3 ^b
Condutividade (µS cm ⁻¹)	1211 ^b
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	134 ^b
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	53,9 ^b
CTD (mg C L ⁻¹)	55,8 ^a / 36,5 ^{a,*}
CID (mg C L ⁻¹)	29,9 ^a / 10,6 ^{a,*}
COD (mg C L ⁻¹)	25,9 ^a / 25,9 ^{a,*}
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	39,2 ^b
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	< 0,10 ^b
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	< 0,10 ^{a,b}
Cloreto total (mg L ⁻¹)	204 ^b
Fenóis totais (mg L ⁻¹)	0,068 ^b
Fosforo total (mg L ⁻¹)	0,17 ^b
Nitrato (mg L ⁻¹)	1,9 ^b
Sulfato total (mg L ⁻¹)	48,9 ^b

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; CTD: Carbono Total Dissolvido; CID: Carbono Inorgânico Dissolvido; COD: Carbono Orgânico Dissolvido.

^a Análise realizada no LaQAmb; ^b Resultados fornecidos pelo DMAE; *pH 6,0.

Fonte: O autor.

4.4.2 Efluente de Indústria Agroquímica

O efluente agroquímico avaliado neste trabalho foi disponibilizado por uma indústria situada na cidade de Uberaba-MG. O efluente coletado foi oriundo da limpeza dos reatores onde os compostos produzidos têm como princípio ativo a ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT). Após a coleta os efluentes foram misturados resultando em 48 litros contendo os quatro pesticidas em diferentes concentrações.

A caracterização do efluente foi feita no LaQAmb e, diferentes parâmetros foram analisados como: pH, turbidez, condutividade, cor aparente, cor real, ferro total dissolvido, DQO, DBO₅, CTD, COD, CID e toxicidade aguda (Tabela 10).

4.5 PREPARO DE SOLUÇÕES DOS CONTAMINANTES CIP e FIP UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO

4.5.1 Ciprofloxacino (CIP)

O CIP é um antibiótico pertencente ao grupo das fluoroquinolonas, solubilidade em água de 30 g L⁻¹. Para solubilizar o CIP preparou-se uma solução estoque de 33 mg L⁻¹ mantendo a temperatura em 30 °C e sob agitação durante 12 horas. Para os experimentos de fotodegradação foi feita uma diluição da solução estoque para 3,3 mg L⁻¹.

4.5.2 Fipronil (FIP)

O FIP é um inseticida do grupo fenil pirazol, pouco solúvel em água, mas facilmente solubilizado em solventes orgânicos. Devido à baixa solubilidade de FIP, foi adotado um procedimento para solubilização de 1,0 mg L⁻¹ de FIP em água destilada e de 0,6 mg L⁻¹ de FIP em efluente de ETE, mantendo a solução sob agitação magnética (utilizando barra magnética – peixinho 5 × 15 mm) em 450 RPM e temperatura de 30 °C durante 12 horas. Após este período retirou-se uma alíquota da solução, filtrou em membrana 0,45 µm, e a concentração de FIP dissolvida foi determinada por HPLC mediante uma curva analítica de calibração feita a partir soluções padrão de FIP solubilizada em metanol.

4.6 PREPARO DOS COMPLEXOS DE FERRO

Os complexos de ferro (FeOx ou FeCit) foram preparados *in situ* pela mistura direta de soluções de nitrato férrico Fe(NO₃)₃.9H₂O com os agentes complexantes: *i*) oxalato de potássio K₂C₂O₄.H₂O na proporção estequiométrica Fe³⁺/Oxalato 1:3; *ii*) citrato de sódio Na₃C₆H₅O₇.2H₂O na proporção estequiométrica Fe³⁺/Citrato 1:1.

Adicionalmente, alguns experimentos foram feitos utilizando excesso do ligante orgânico e neste caso diferentes razões molares entre Fe^{3+}/L foram avaliadas. Os complexos foram preparados em um recipiente separado e, em seguida, transferidos para o reator contendo as soluções contendo o contaminante alvo.

4.7 SISTEMA DE FOTODEGRADAÇÃO

Os experimentos de fotodegradação foram feitos utilizando reatores tipo tanque. Eles foram posicionados de modo que a incidência de irradiação estivesse em contato com a solução somente através da parte superior do reator (irradiação da superfície da solução).

Os reatores (frascos âmbar) utilizados nos experimentos de fotodegradação possuíam mesma altura e diâmetros diferentes (volumes distintos) (Figura 9). O reator A (Figura 9a) apresenta profundidade de 4,3 cm; diâmetro de 9,3 cm e superfície irradiada de $67,9 \text{ cm}^2$. O reator B (Figura 9b) possui profundidade de 4,3 cm; diâmetro de 13,5 cm e superfície irradiada de $143,1 \text{ cm}^2$. Todos os experimentos de fotodegradação foram realizados sob agitação magnética. Os reatores foram preenchidos com a solução contaminante até uma profundidade de 3,8 cm totalizando um volume de trabalho de 250 mL (reator A) e 500 mL (reator B).

Figura 9. Reatores fotoquímicos utilizados nos experimentos com: a) 250 mL e b) 500 mL.



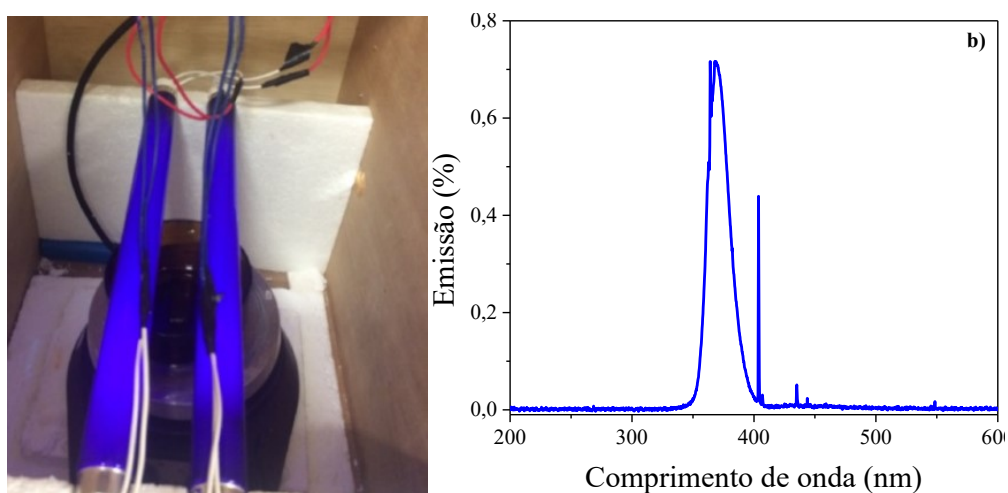
Legenda: foto frascos âmbar diferentes capacidades volumétricas, (diferente diâmetro e altura semelhante).

Fonte: O autor.

Os experimentos sob radiação artificial foram feitos em escala laboratorial, a solução com o contaminante foi irradiada com duas lâmpadas de luz negra de 10 W (Figura 10), as quais apresentam uma irradiação UV-A média de $30 \pm 2 \text{ W m}^{-2}$, com

emissão máxima entre 350-400 nm (Figura 10b). As lâmpadas foram posicionadas a 1,0 cm acima do topo da superfície do reator e separadas entre si por 3,5 cm.

Figura 10. Sistema do reator fotoquímico utilizado nos experimentos de fotodegradação com lâmpadas de luz negra ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) a) lâmpada ligada; b) espectro de emissão da lâmpada utilizada.



Fonte: O autor.

Durante os experimentos foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados para a realização de análises físicas, químicas e ensaios toxicológicos. O volume das alíquotas retirado durante o tratamento foi inferior a 10% do volume total inicial ($\leq 25 \text{ mL}$ reator A; $\leq 50 \text{ mL}$ reator B) garantindo assim, que não houvesse influência nos resultados de degradação devido a variações do caminho ótico.

Os experimentos utilizando radiação solar foram feitos na cidade de Uberlândia, durante o verão entre 10:00 e 14:00 h em temperatura ambiente (entre 27 e 34 °C), preferencialmente em dias ensolarados na ausência de nuvens. As soluções contendo os contaminantes foram colocadas nos reatores que ficaram expostas ao sol sob agitação magnética (Figura 11). A irradiância média durante o período de degradação variou entre 28 e 42 W m^{-2} .

Figura 11. Sistema utilizado para os experimentos de fotodegradação sob luz solar.



Fonte: O autor.

A dose de energia acumulada foi monitorada durante o experimento com o auxílio de um radiômetro (PMA 2100 Solar Light, Co) e de um detector de radiação na região UV-A (320-400 nm). O sensor foi posicionado no mesmo ângulo de incidência da luz solar sobre a solução contaminante contida no reator. Para os experimentos sob luz solar, as alíquotas foram retiradas em função da dose de energia acumulada (valores definidos inicialmente após os experimentos feitos com lâmpadas de luz negra). Este procedimento foi adotado para facilitar a comparação dos resultados, uma vez que para a mesma dose UV-A, é obtida à mesma quantidade de fótons independente do tempo (NOGUEIRA; TROVÓ; PATERLINI, 2004).

4.8 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINO (CIP) E FIPRONIL (FIP)

Sabe-se que normalmente as concentrações típicas de CIP e FIP em matrizes aquosas ambientais variam entre 0,20–200 ng L⁻¹ e 0,5–737 ng L⁻¹ respectivamente. Contudo, neste trabalho foi necessário trabalhar com concentrações mais elevadas, [CIP]= 3,3 mg L⁻¹; [FIP]= 0,6–1,0 mg L⁻¹. Isso é justificado devido a necessidade de manter a concentração alta suficiente para quantificar a degradação usando técnicas analíticas convencionais, como HPLC/DAD, fazendo injeção direta das amostras (sem a etapa de pré-concentração).

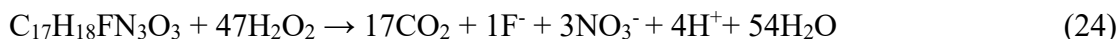
Poucos são os trabalhos que avaliam a aplicação de processos de oxidação avançada na concentração natural dos contaminantes orgânicos, visto que para isso é necessário um trabalho minucioso de pré-concentração dos compostos assim como o uso de cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de massas, equipamento pouco comum em laboratórios de pesquisa, principalmente em países em desenvolvimento como é o caso do Brasil, devido ao alto custo. Vale ressaltar, que recentemente vários trabalhos têm sido publicados na literatura em concentrações bem acima das utilizadas

no presente trabalho (concentração dos contaminantes alvo entre 5–100 mg L⁻¹) (FERNÁNDEZ-PERALES et al., 2020; KHANDARKHAEVA et al., 2019; MATTA et al., 2019; RASCHITOR et al., 2019; SUN et al., 2020; WU et al., 2020; ZHI et al., 2020). Portanto, o fator concentração não é um motivo para desqualificação do mérito desses trabalhos publicados em revistas importantes da área ambiental tais como: Journal of Environmental Management, Applied Catalysis B, Environmental, Chemical Engineering Journal and Science of the Total Environment. Este tipo de trabalho é fundamental para o entendimento de mecanismos de elucidação de produtos de degradação e variação de toxicidade.

4.8.1 Degradação de ciprofloxacino (CIP)

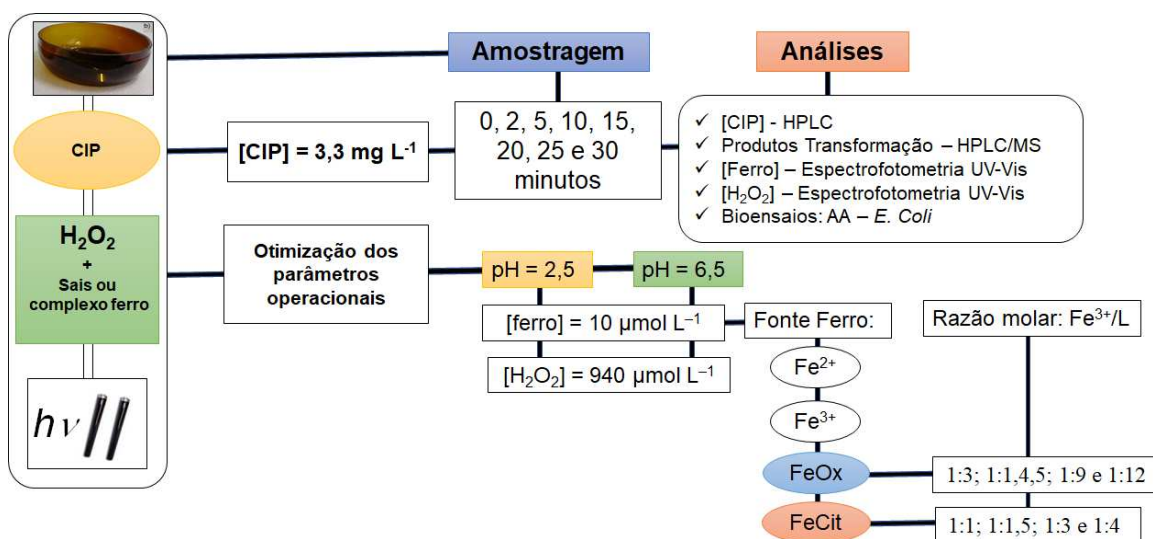
A degradação de CIP pelo processo foto-Fenton foi feita em escala de laboratório utilizando o reator B (Figura 9b). Para estes experimentos, utilizando água destilada como solvente, 500 mL da solução de 10 µmol L⁻¹ de CIP (equivalente a 3,3 mg L⁻¹) foram expostas à radiação fornecida por duas lâmpadas de luz negra de 10 W (Figura 10). Durante todos os experimentos foram retiradas alíquotas (5 mL) em 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de reação (Figura 12).

A concentração de H₂O₂ utilizada foi de 940 µmol L⁻¹ (equivalente a 32 mg L⁻¹), que corresponde ao dobro do valor teórico (Eq. 24), para garantir a presença H₂O₂ durante todo o processo foto-Fenton. A concentração de ferro utilizada foi de 10 µmol L⁻¹ (equivalente a 0,56 mg L⁻¹) (Figura 12). Essa concentração foi baseada em trabalho da literatura que sugeriu a relação molar Fe²⁺/H₂O₂ próxima a 1:100 para a melhor degradação de CIP utilizando o processo foto-Fenton (SUN et al., 2009).



Foram feitos dois conjuntos de experimentos para otimizar a degradação de CIP: *i*) primeiramente foi avaliada a influência de espécies de ferro (sulfato ferroso, nitrato férrico, FeCit e FeOx) nos valores de pH 2,5 e 6,5; *ii*) posteriormente avaliou-se a influência das razões molares Fe³⁺/Ligantes nas proporções (1:1; 1:1,5; 1:3 e 1:4 para Fe³⁺/Cit e 1:3; 1:4,5; 1:9 e 1:12 para Fe³⁺/Ox) (Figura 12).

Figura 12. Fluxograma experimental de degradação do Ciprofloxacino.



Fonte: O autor.

Foram feitos experimentos controle para verificar a eficiência do processo foto-Fenton e identificar possíveis contribuições de processo paralelos (fotólise (UV-A), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e Fenton-like (Fe³⁺/H₂O₂)) utilizando as mesmas condições experimentais: [CIP] = 10 μmol L⁻¹; [Fe²⁺/Fe³⁺] = 10 μmol L⁻¹, [H₂O₂] = 940 μmol L⁻¹ e pH 2,5.

4.8.2 Degradação de fipronil (FIP)

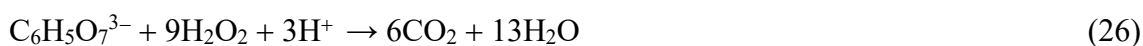
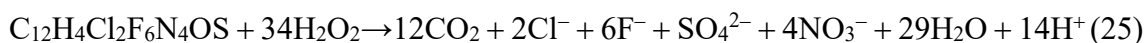
4.8.2.1 Experimentos em água destilada

Inicialmente, a degradação de FIP pelo processo foto-Fenton foi feita em escala de laboratório utilizando o reator A (Figura 9a). Para estes experimentos, 250 mL de 1,0 mg L⁻¹ de FIP foi exposto à radiação fornecida por duas lâmpadas de luz negra de 10 W (Figura 10). Durante os experimentos foram retiradas alíquotas (2,0 mL) em 0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos de reação (Figura 13).

Dois conjuntos de experimentos foram feitos em água destilada. Inicialmente, em pH 2,5, avaliou-se a influência de diferentes fontes de ferro (Fe²⁺, Fe³⁺, FeOx e FeCit) em concentrações que variaram entre 8 e 32 μmol L⁻¹ (equivalente a 0,45 - 1,8 mg L⁻¹). Em seguida, foram feitos experimentos em pH 6,0 utilizando 32 μmol L⁻¹ de FeOx ou FeCit em diferentes razões molares entre Fe³⁺/L (1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 para Fe³⁺/Cit e 1:3, 1:6 e 1:9 para Fe³⁺/Ox) (Figura 13).

Após determinar a condição ideal (concentração, espécies e razão molar Fe^{3+}/L), foram feitos novos experimentos em pH 6,0 sob radiação UV-A e solar afim de comparar as fontes de radiação e verificar a eficiência do processo de degradação do FIP (Figura 13).

A concentração de H_2O_2 utilizada ($676 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente a 23 mg L^{-1}) é aproximadamente nove vezes o valor teórico ($76 \mu\text{mol L}^{-1}$) necessário para completa mineralização do FIP (Eq. 25). O excesso foi utilizado para garantir que haja H_2O_2 disponível de modo que a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet) seja satisfatório, pois os ligantes orgânicos (citrato e oxalato) também consomem H_2O_2 (Eq. 26 e 27). Considerando a maior concentração de citrato usado ($128 \mu\text{mol L}^{-1}$) seria necessário $1148 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 para mineralização do carbono orgânico presente na solução (Eq. 21). No entanto, utilizou-se uma concentração inferior de H_2O_2 , pois o objetivo é a degradação do FIP (monitorado por HPLC) e redução de toxicidade. Além disso, a concentração de H_2O_2 utilizada evita a ocorrência de reações paralelas ineficientes que podem ocorrer com excesso de H_2O_2 e ser competitivas com os HO^\bullet (Eq. 6 e 7) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA et al., 2007).



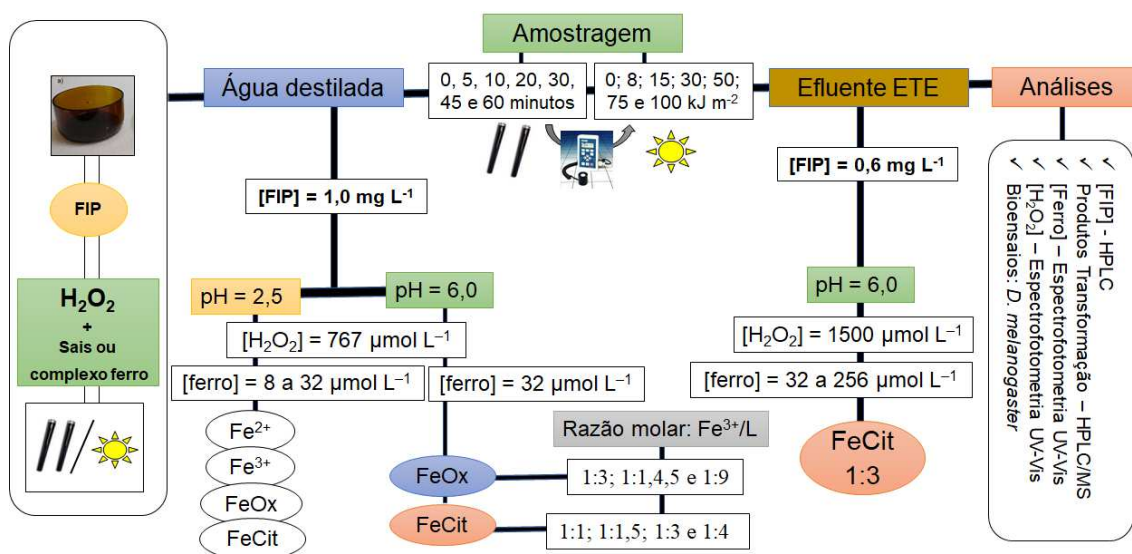
Experimentos controle (fotólise/solar, fotólise/UV-A, FeCit/solar, FeCit/UV-A, H_2O_2 /solar, H_2O_2 /UV-A e Fenton) também foram feitos na melhor condição determinada para degradação de FIP pelo processo foto-Fenton ($676 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit com razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3). Além disso, foi realizado um experimento na presença de sequestrador de radical hidroxila utilizando o terc-butanol (ALAM; RAO; JANATA, 2003; BUXTON et al., 1988).

4.8.2.2 Experimentos em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)

Em um primeiro momento, a degradação do FIP em efluente de ETE foi avaliada nas condições ótimas definidas previamente em água destilada. Portanto, foi feito um experimento em pH 6,0 avaliando a degradação de FIP pelo processo foto-Fenton

utilizando $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit na razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3 e $676 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Posteriormente, concentrações mais elevadas foram testadas: FeCit (96, 192 e $256 \mu\text{mol L}^{-1}$ mantendo a razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3); e concentração inicial de H_2O_2 igual a $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$ (51 mg L^{-1}) (Figura 13). Durante os experimentos foram feitas novas adições de H_2O_2 de acordo com o consumo, a fim de manter a concentração entre 300 e $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 13. Fluxograma experimental de degradação do Fipronil.



Fonte: O autor.

Experimentos controle (fotólise/UV-A; FeCit/UV-A; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{escuro}$ e Fenton), foram realizados em efluente de ETE em pH 6,0 e utilizando as melhores condições ($192 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit na razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3 e 51 mg L^{-1} de H_2O_2). Adicionalmente, foram feitos experimentos controle em água destilada fortificando a solução de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de FIP com os íons inorgânicos identificados no efluente de ETE (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} e NH_4^+). Tais íons foram adicionados na mesma concentração presente no efluente de ETE (Tabela 5). Foi avaliada a influência individual dos íons, bem como da mistura deles.

4.9 TRATAMENTO DO EFLUENTE AGROQUÍMICO

Inicialmente, foi aplicado tratamento físico-químico (processos de coagulação-floculação-decantação), etapa em que o sobrenadante foi separado do lodo. Em seguida, o sobrenadante seguiu para segunda etapa de tratamento via fotodegradação (processo

foto-Fenton). É importante enfatizar que o foco deste estudo foi tratar o efluente líquido, o tratamento alternativo para o lodo gerado não foi avaliado neste trabalho.

4.9.1 Processos de coagulação-floculação-decantação: primeira etapa

Inicialmente foram avaliados dois tipos de coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}), adicionados a partir dos respectivos sais $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em concentração entre 2–32 mmol L^{-1} (Figura 14). Experimentos de coagulação-floculação-decantação foram feitos utilizando 50 mL do efluente. O uso desses coagulantes como sais de nitrato em vez de sais de sulfato ou cloreto baseia-se em estudos prévios onde foi observado que a adição de Cl^- e SO_4^{2-} afeta negativamente o processo foto-Fenton (SILVA et al., 2016). Esses íons competem com os pesticidas alvo pelos radicais hidroxila, chamados de íons sequestradores e, aumentam o tempo de tratamento e o consumo de H_2O_2 (SILVA et al., 2016). Além disso, em estudos anteriores avaliando coagulantes com as possíveis combinações entre Al^{3+} ou Fe^{3+} e esses três diferentes ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foi observado que as maiores remoções de cor, turbidez e sólidos em suspensão foram alcançadas usando Al^{3+} ou Fe^{3+} a partir dos respectivos sais $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (COSTA et al., 2017; SILVA et al., 2017).

Após a adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a amostra foi mantida sob agitação (utilizando barra magnética – peixinho 5×15 mm) em 450 RPM durante 5 min. Na sequência, a velocidade de agitação foi reduzida para 60 RPM e mantida por mais 20 min. Finalmente, a agitação magnética foi interrompida e a amostra foi mantida em repouso por um período de 60 min (Figura 14). O sobrenadante foi cuidadosamente coletado, tomando o cuidado de não remover a fração sólida depositada no fundo do recipiente.

O sobrenadante obtido após tratamento utilizando Al^{3+} ou Fe^{3+} em diferentes concentrações foi analisado e a seleção do melhor coagulante e sua concentração foi definida em função da remoção de cor e a turbidez. Após definir o melhor coagulante, a concentração e pH o processo de coagulação-floculação-decantação sob condições ótimas foi aplicado para o tratamento de todo o efluente agroquímico coletado (48 litros). Em seguida, o sobrenadante foi caracterizado e posteriormente, submetido à uma segunda etapa de tratamento via processo foto-Fenton.

4.9.2 Processo foto-Fenton: segunda etapa

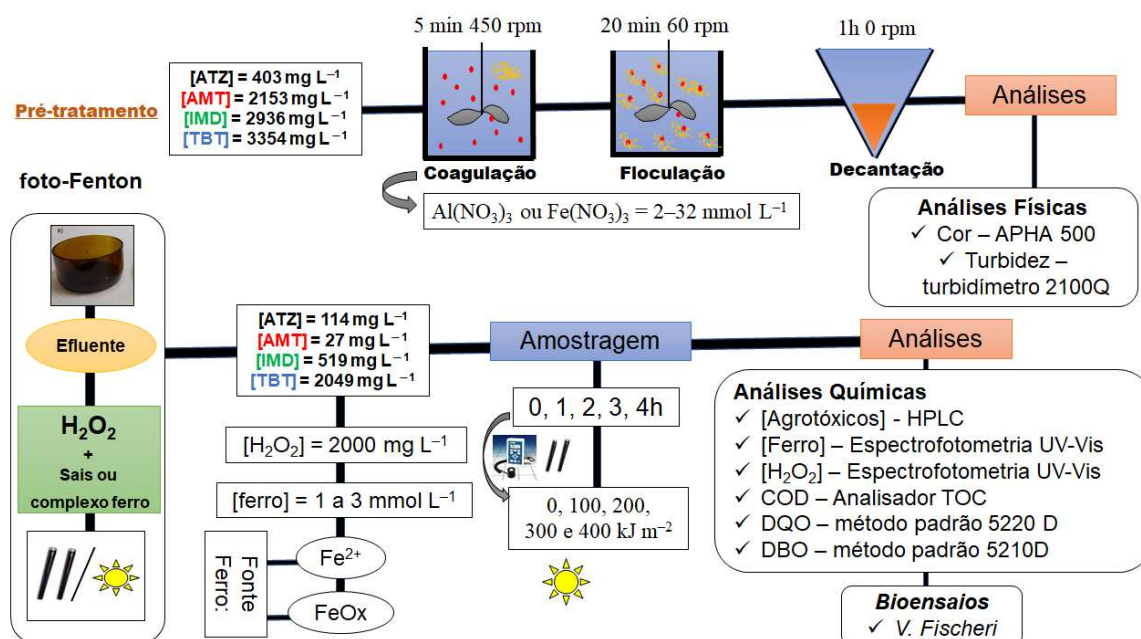
O processo foto-Fenton foi aplicado ao sobrenadante visando a completa degradação dos pesticidas alvo, a mineralização da matéria orgânica presente no efluente e a redução da toxicidade.

Os experimentos foram feitos em escala de laboratório, em temperatura ambiente (25–32 °C) utilizando reator A de 250 mL (Figura 9a). O efluente foi exposto à irradiação fornecida por duas lâmpadas de luz negra de 10 W (Figura 10). Alíquotas foram amostradas após 0, 1, 2, 3 e 4 horas de reação, correspondendo, respectivamente as doses de energia 0, 100, 200, 300 e 400 kJ m⁻² (Figura 14).

Dois conjuntos de experimentos foram feitos para determinar: (i) a melhor concentração de FeOx 1,0; 2,0 ou 3,0 mmol L⁻¹; e (ii) o desempenho do processo foto-Fenton clássico, usando sais de ferro (FeSO₄) (Figura 14).

A concentração inicial de H₂O₂ = 2000 mg L⁻¹ foi definida com base em estudos anteriores (COSTA FILHO et al., 2016; SILVA et al., 2016), o consumo de H₂O₂ foi monitorado durante o processo foto-Fenton e, novas adições foram feitas durante o tratamento afim de manter a concentração de H₂O₂ entre 350 e 1700 mg L⁻¹. Após determinar as melhores condições de degradação novos experimentos foram feitos sob irradiação solar. Amostras foram coletadas após as doses de energia 0, 100, 200, 300 e 400 kJ m⁻² (Figura 14), de forma a comparar os resultados à degradação obtida utilizando lâmpadas de luz negra. A temperatura durante a reação foto-Fenton solar foi monitorada, variou entre 28 e 45 ° C.

Figura 14. Fluxograma experimental de degradação do efluente agroquímico.



Fonte: O autor.

4.10 ELIMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂) EM AMOSTRAS COLETADAS DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

Considerando que o H₂O₂ não seja totalmente consumido até o momento da amostragem, a reação de Fenton continua ocorrendo e, dessa maneira, as alíquotas não seriam representativas do momento em que foram retiradas durante o experimento de degradação. Para cessar a reação de Fenton, foi utilizado o sulfito de sódio (Na₂SO₃) devido a sua capacidade de consumir o H₂O₂ residual (Eq. 28).



Após a amostragem, adicionou-se Na₂SO₃ 1,0 mol L⁻¹ às amostras (exceto nas análises de toxicidade, atividade antimicrobiana (AA), H₂O₂ e teor de ferro dissolvido). A adição foi feita considerando a estequiometria entre H₂O₂ e Na₂SO₃, bem como a concentração residual de H₂O₂ no momento em que a amostra foi coletada. Este procedimento garantiu a completa remoção do H₂O₂, interrompendo as reações de Fenton e, permitindo que a amostra fosse armazenada para análises posteriores.

Para avaliação da toxicidade aguda e da AA em relação a *E. coli*, primeiramente o pH das amostras foi ajustado entre 6-8, seguido da adição de 150 µL de uma solução de 0,4 g L⁻¹ de catalase bovina mantendo sob agitação durante 30 segundos. Este

procedimento foi feito para assegurar a eliminação do H₂O₂ residual, uma vez que, sulfito de sódio apresenta toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*. Além disso, o H₂O₂, mesmo a nível traços, pode ser um interferente nas análises de AA.

4.11 ANÁLISES REALIZADAS DURANTE OS PROCESSOS

A eficiência do processo de fotodegradação foi determinada e monitorada por análises químicas: *i*) decaimento da concentração dos compostos alvo, realizado por análises de HPLC; *ii*) consumo de H₂O₂, realizado por espectrofotometria UV/Vis; *iii*) concentração de ferro total dissolvido, realizado por espectrofotometria UV/Vis; *iv*) identificação dos produtos de degradação, realizado por HPLC/MS e, *v*) pH; *vi*) DQO; *vii*) DBO₅; *viii*) COD. Além das análises químicas também foram feitos bioensaios: *i*) toxicidade aguda, realizados através de bioensaios com a bactéria *V. fischeri* e as moscas *D. melanogaster*; *ii*) atividade antimicrobiana (AA), utilizando *E. coli* (realizado apenas para o antibiótico CIP). Além disso, a eficiência do processo de coagulação-floculação-decantação utilizado como primeira etapa de tratamento do efluente agroquímico foi avaliada através análises físicas de turbidez, cor real e cor aparente.

As análises de ferro total dissolvido e consumo de H₂O₂ foram realizadas imediatamente após a amostragem. Para as demais análises químicas e bioensaios, previamente o H₂O₂ foi eliminado para cessar a reação a Fenton e, garantir a representatividade das amostras.

4.12 ANÁLISES QUÍMICAS

4.12.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por arranjo de diodos (DAD)

O decaimento da concentração dos compostos alvo foi determinada utilizando um cromatógrafo líquido Shimadzu – (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa – Phenomenex[®] (5 µm, 250 × 4,60 mm), e detector de arranjo de diodos UV–DAD, (SPD-M20A – Shimadzu). Para as análises foi utilizado volume de injeção 50 µL.

Inicialmente, foi realizado uma validação do método cromatográfico. Utilizando-se padrões analíticos dos compostos-alvo foram feitas curvas analíticas de calibração e

determinados as seguintes figuras de mérito: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, e faixa linear de trabalho (INMETRO, 2016; RIBANI et al., 2004).

4.12.1.1 Identificação e quantificação de ciprofloxacino (CIP)

A fase móvel consistiu de uma mistura (70:30) (%v/v) de metanol e uma solução aquosa contendo $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 ; fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; detecção em 278 nm; modo de eluição isocrático. O tempo de retenção do CIP nestas condições cromatográficas foi $7,3 \pm 0,1 \text{ min}$. A curva analítica de calibração, foi feita utilizando padrão analítico de CIP (Sigma-Aldrich 98,0 %) solubilizado em água destilada; os pontos da curva foram escolhidos de modo a conter concentrações distintas e proporcionais (equidistantes), na faixa de $0,01$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Anexo I – Figura 1).

4.12.1.2 Identificação e quantificação de fipronil (FIP)

A fase móvel consistiu de uma mistura (80:20) (%v/v) de metanol e água deionizada; fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; detecção em 279 nm; modo de eluição isocrático. O tempo de retenção do FIP foi $6,0 \pm 0,1 \text{ min}$. Devido à baixa solubilidade de FIP a curva analítica de calibração foi feita a partir de soluções padrão analítico de FIP (Sinochem Singbo 98,77%) utilizando metanol como solvente. A faixa de trabalho avaliada foi de $0,010$ a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Anexo I – Figura 2).

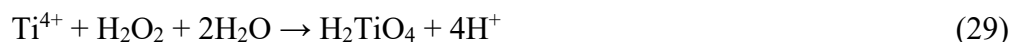
4.12.1.3 Identificação e quantificação de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT) em efluente agroquímico

A fase móvel consistiu de uma mistura (55:45) (%v/v) de acetonitrila e água deionizada, modo de eluição isocrático e, fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Cada composto alvo foi monitorado no comprimento de onda de máxima absorção: AMT (224 nm), ATZ (222 nm), IMD (269 nm) e, TBT (254 nm). Nestas condições cromatográficas, os compostos foram eficientemente separados, identificados e quantificados, nos respectivos tempos de retenção: IMD ($5,4 \pm 0,2 \text{ min}$), TBT ($6,6 \pm 0,2 \text{ min}$), ATZ ($15,4 \pm 0,2 \text{ min}$) e, AMT ($20,7 \pm 0,2 \text{ min}$).

Devido à baixa solubilidade em água dos compostos, as curvas analíticas de calibração dos pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBT foram feitas solubilizando os padrões analíticos em acetonitrila. As faixas lineares de trabalho, para quantificação dos compostos alvo durante o processo foto-Fenton variou de acordo com a concentração inicial de cada agrotóxico presente no efluente após processo de coagulação-floculação-decantação (Anexo I – Figura 3).

4.12.2 Determinação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A avaliação da concentração e consumo de H₂O₂ durante o tratamento é um dos parâmetros mais relevante para a eficiência do processo foto-Fenton. Neste trabalho, a quantificação de concentrações entre 0,5–50 mg L⁻¹ (curva analítica Anexo I – Figura 4a) foi monitorado espectrofotometricamente após reação com o oxalato de óxido de titânio e potássio di-hidratado em meio ácido para formar o complexo amarelo de ácido pertitânico (Eq. 29), com máximo de absorção em 400 nm (USP TECHNOLOGIES, 2015).



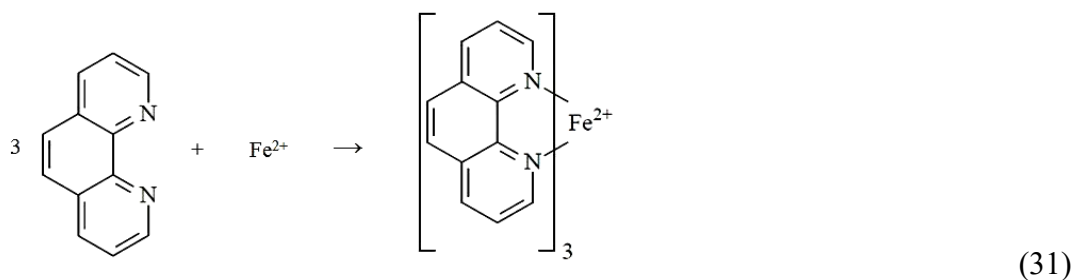
Para concentrações de H₂O₂ superiores a 50 mg L⁻¹, a análise espectrofotométrica foi feita após reação com o metavanadato de amônio, formando o complexo peroxovanádio (VO₂³⁺) de coloração vermelho castanho (Eq. 30), com máximo de absorção em 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Para quantificação foi feita uma curva analítica entre 10–200 mg L⁻¹ (Anexo I – Figura 4b).



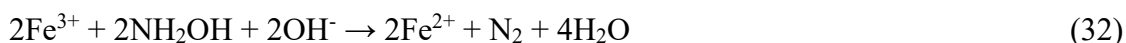
4.12.3 Determinação de ferro dissolvido

Avaliar a concentração dos íons de ferro em solução é indispensável durante as reações de Fenton e foto-Fenton, pois as espécies de ferro têm ação catalítica sobre o H₂O₂ para a geração dos radicais HO• (Eq. 10).

Neste trabalho o ferro dissolvido foi determinado espectrofotometricamente pela geração do complexo de coloração vermelha ferroína ([Fe(1,10-fenantrolina)₃]²⁺) obtido pela reação do do Fe²⁺ e 1,10-fenantrolina (Eq. 31), máximo de absorção em 510 nm.



É importante observar que a formação da ferroína só ocorre se o ferro presente na solução estiver no estado ferroso. Em decorrência disso, para as análises de ferro total dissolvido (Fe^{2+} e Fe^{3+}) adicionou-se hidroxilamina (NH_2OH) para ocasionar redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Eq. 32). As concentrações de ferro total foram determinadas a partir de uma curva analítica de calibração (Anexo I – Figura 5).



4.12.4 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC/MS)

Os principais produtos de transformação (PT) gerados durante os processos de fotodegradação do CIP e do FIP foram identificados mediante análises de cromatografia líquida de ultra performance acoplado à espectrometria de massas (HPLC/MS), sendo a ionização por eletrospray (ESI) e o analisador híbrido triplo quadrupolo-tempo de voo (Q-TOF).

4.12.4.1 Produtos de transformação (PT) de ciprofloxacino (CIP)

Os PT obtidos durante a degradação de CIP foram monitorados por um sistema HPLC (Nexera X2 Shimadzu) conectado a um Q-TOF (Bruker Daltonics, Impact II). O cromatográfico foi equipado com coluna analítica (Shim-pack XR-ODS III 2,0mm × 50mm × 1,6μm).

A fase móvel foi composta por uma mistura de: (A) acetonitrila com 0,1% ácido fórmico (v/v), e (B) água deionizada com 0,1% ácido fórmico (v/v), mantendo o fluxo em 0,4 mL min⁻¹. Foi utilizado o modo de eluição gradiente iniciando com 10% de A e mantendo esta proporção durante 3 min, depois a proporção foi aumentada de 10 até 95%

de A (entre 3-18 min), e mantida em 95% de A (entre 18-23 min). Posteriormente, a condição inicial foi restaurada reduzindo a proporção de 95 até 10% de A em 2 minutos (23-25 min) e mantida por 5 minutos em 10% de A (25-30 min).

O sistema de ionização por electrospray (ESI) foi operado no modo positivo, a faixa de massa para o MS e MS/MS foi de m/z 50 a 600, a velocidade de aquisição utilizado de 2 Hz; voltagem: 4000V, pressão do gás nebulizador: 4 bar, fluxo do gás secante: 9 L min^{-1} e a temperatura: 200°C . Em todas as análises, o volume de injeção foi de $10 \mu\text{L}$. As amostras injetadas foram previamente filtradas com um filtro de tamanho de poro de $0,22 \mu\text{m}$. A energia de colisão utilizada foi de 10 eV no modo MS, e de 20 eV no modo MS/MS. Foi utilizado a aquisição simultânea dos dados através do método bbCID (Broadband Collision Induced Dissociation).

Os dados foram processados pelo software Data Analysis 4.2. A composição elementar, o índice de deficiência de hidrogênio (IDH) e, erro menor que 5 ppm foram os parâmetros seleccionados para elucidar os compostos orgânicos.

4.12.4.2 Produtos de transformação (PT) de fipronil (FIP)

Os PT obtidos durante a degradação de FIP foram monitorados por um sistema HPLC (Agilent modelo Infinity 1260) acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução tipo Q-TOF (Agilent® modelo 6520 B) e fonte de ionização por electrospray (ESI). O HPLC foi equipado com coluna C-18 fase reversa – Agilent Poroshell ($3,0 \text{ mm}$ de diâmetro interno, 10 cm de comprimento, partículas de $2,7 \mu\text{m}$).

A fase móvel foi constituída por: (A) água acidificada com ácido fórmico $0,1\%$ (v/v); e (B) metanol, mantendo o fluxo em $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. O programa de eluição gradiente começou com 50% de A e 50% de B. Foi feita uma rampa para a composição da fase móvel atingir 98% de B após 5 min, mantendo está proporção até 10 min. O volume de amostra injetado foi $2 \mu\text{L}$, e o sistema de ionização operado nos modos positivo e negativo. Diferentes energias de fragmentação foram empregadas (5, 10, 20, 25 e 30 eV). Outros parâmetros utilizados foram: pressão do nebulizador de 20 psi, gás secante a 8 L min^{-1} a uma temperatura de 220°C e no capilar aplicado uma energia de $4,5 \text{ kV}$. Os dados obtidos foram processados pelo software Qualitative Analysis B. 07. 00.

Para garantir a identificação dos PT foi realizada uma extração em fase sólida (SPE – do inglês solid phase extraction) previamente as análises de HPLC/MS. Este procedimento foi adotado com o objetivo de aumentar a concentração dos analitos nas

amostras devido à baixa concentração de FIP e conseqüentemente baixa concentração dos PT. Foram utilizados cartuchos CART SPE STRATA-XL 100U (Allcrom- 8B-S043-FCH-S), volume 200 mg/6 mL. Primeiramente, foi feita a ativação do cartucho SPE com 5 mL de metanol, seguido de 5 mL de água. Posteriormente, foi feita a extração, com 100 mL da amostra a uma vazão de aproximadamente 3 mL min⁻¹. Finalmente, a eluição foi feita com 4mL de metanol.

4.12.5 Carbono orgânico dissolvido (COD)

O carbono orgânico dissolvido (COD), foi determinado utilizando um analisador de carbono (TOC-VCPH/CPN – Shimadzu), equipado com injetor automático ASI-V. Para análise de COD as amostras foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0,45 µm. O resultado de COD foi dado pela subtração entre carbono total dissolvido (CTD) e carbono inorgânico dissolvido (CID).

A determinação de CTD está baseada na combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina suportada sobre esferas de alumina e posterior análise do dióxido de carbono (CO₂) por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal resultante, área do pico é proporcional à concentração de CTD.

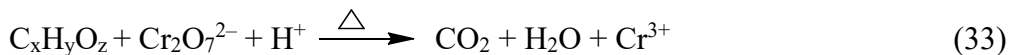
A concentrações foram determinadas mediante curvas analíticas de calibração feitas por diluição de soluções estoque de biftalato de potássio, para CTD e, solução mista de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, ambos anidros, para CID (Anexo I – Figura 6). As análises de CTD e CID forma feitas em duplicata e, uma terceira injeção da amostra foi realizado, no caso de o coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas primeiras injeções. A mineralização, conversão do carbono orgânico em CO₂ e água foi determinada pelo decaimento COD inicial e final.

4.12.6 Demanda química de oxigênio (DQO)

A quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica (DQO) foi determinação utilizando o método padrão 5220 D (APHA, 2017). Este método baseia-se na estimativa de quantidade de matéria orgânica (C_xH_yO_z) – sendo x, y, z números naturais – que pode ser oxidada por agentes oxidantes fortes em condições ácidas.

O Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) agente oxidante forte, é submetido a aquecimento em bloco digestor em meio ácido (H₂SO₄) catalisado por íons prata

(Ag₂SO₄) na presença de mercúrio II (utilizado como complexante/eliminador de cloretos). O K₂Cr₂O₇ oxida a matéria orgânica e sofre redução de Cr⁶⁺ para Cr³⁺ (Eq. 33, não balanceada)



A DQO é determinada espectrofotometricamente mediante curvas analíticas de calibração. Para valores de DQO entre 100 e 1200 mg O₂ L⁻¹, maior é a concentração de Cr³⁺ em relação ao Cr⁶⁺, sendo efetuada leitura em 600 nm (Anexo I – Figura 7a). Por outro lado, para amostras com valores de DQO inferiores a 100 mg L⁻¹, maior é a concentração residual de Cr⁶⁺ em relação ao Cr³⁺, sendo efetuada leitura em 420 nm (Anexo I – Figura 7b).

4.12.7 Demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias (DBO₅)

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é um dos critérios utilizados para avaliar a qualidade da água por meio de informações sobre a fração biodegradável da carga orgânica. Durante a degradação por oxidação da matéria orgânica, microrganismos aeróbios que atuam no processo consomem o oxigênio dissolvido presente no efluente. A DBO₅ é a análise feita durante um período de tempo definido (5 dias).

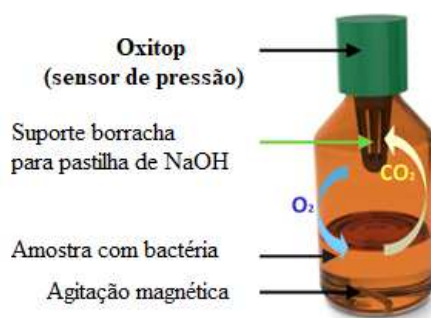
Neste trabalho, as medições de DBO₅ foram realizadas seguindo o método padrão 5210D (APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH, 2005; EATON et al., 2005), utilizando um Oxitop IS-6 WTW, mesa agitadora de amostras e incubadora DBO (TE-371 Modelo – TECNAL) com controle de temperatura a 20 ° C.

O sistema Oxitop® (Figura 15) é um respirômetro manométrico que relaciona o consumo de oxigênio pela alteração da pressão total da garrafa. Isto ocorre pois o CO₂ liberado pelos microrganismos durante o processo de degradação da matéria orgânica é absorvido pelo NaOH adicionado ao reservatório de borracha ocasionando uma redução de pressão que é detectada e convertida em consumo de oxigênio (mg O₂ L⁻¹) pelo dispositivo (Eq. 34) (APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH, 2005; SCHULZ et al., 2014).



O procedimento geral para o ensaio de DBO_5 é baseado em transferir a amostra previamente homogeneizada e com pH ajustado em $7,0 \pm 0,2$ para um frasco âmbar contendo quantidade suficiente de microrganismos, nutrientes, reagentes: tampão fosfato, NH_4Cl , $MgSO_4$, $CaCl_2$, $FeCl_3$ e, o inibidor de nitrificação, responsável pela eliminação de NH_3 formado.

Figura 15. Garrafa usada para análise de DBO_5 .



Fonte: (JOUANNEAU et al., 2014)

Para o cálculo do valor de DBO após 5 dias utilizou-se a seguinte fórmula (Eq. 35):

$$DBO_5 = (D_a - D_b) \times N \quad (35)$$

sendo:

D_a = DBO amostra, medida após 5 dias,

D_b = DBO branco, medida após 5 dias,

N = Fator de multiplicação da escala Oxitop®.

4.13 ANÁLISES FÍSICAS

4.13.1 Cor real e cor aparente

A análise da cor aparente foi feita por espectrofotometria utilizando método padrão de determinação de cor APHA 500, o padrão analítico de referência é composto por hexacloroplatinato de potássio (1 g L^{-1}), cloreto cobaltoso hexahidratado (1 g L^{-1}) e ácido clorídrico 3,6% (v/v). Os resultados são expressos em mg de Pt-Co L^{-1} , determinados a partir de uma curva analítica de calibração feita a partir de solução da diluição do padrão de cor igual a $500 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ (Anexo I – Figura 8). Sendo efetuada

leitura em $\lambda = 455$ nm. Para análise de cor real as amostras foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0,45 μm .

4.13.2 Turbidez

Para a determinação da turbidez utilizou-se um turbidímetro 2100Q (HACH), sendo este previamente calibrado com soluções padrões de referência (certificadas) de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

O método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão, onde quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será a turbidez do efluente.

4.13.3 Condutividade

As medidas de condutividade foram feitas utilizando um condutivímetro TEC4-MP (TECNAL), calibrado a 25° C com solução padrão 146,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução de conduzir corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na amostra, com a temperatura, mobilidade dos íons, valência dos íons e concentrações.

4.14 BIOENSAIOS

4.14.1 Toxicidade aguda – *Vibrio fischeri*

A toxicidade aguda foi avaliada baseando-se nas variações de emissão de luminescência, por unidade de tempo da fotobactérias *Vibrio fischeri*. Os testes de ecotoxicidade aguda foram feitos conforme o procedimento de ensaio ABNT NBR 15411-3:2015.

Para a realização do teste, foi utilizado o sistema (EasyTox ET-400). A temperatura das soluções a serem analisadas foi mantido em 15 °C utilizando uma incubadora (EasyCool). O pH das amostras foi previamente ajustado entre 6,0 e 8,5 e a salinidade ajustada para 20 g L⁻¹ com NaCl. O critério de avaliação do ensaio foi a

variação da luminescência emitida naturalmente pela suspensão bacteriana medido por um luminômetro (BioFix® Lumi-10), antes e após 15 e 30 minutos de exposição à amostra. O resultado obtido foi em função da diferença da leitura inicial (luminescência da *V. frischeri* antes do contato com a amostra) e leitura final (após 30 min de exposição da *V. frischeri* à amostra). O resultado leva em consideração um fator de correção, que é a medida das alterações da luminescência do controle atóxico (solução salina) durante o mesmo período de exposição. O efeito inibitório de uma amostra pode ser determinado como fator de toxicidade ou como valores de CE₂₀ e/ou CE₅₀.

4.14.2 Toxicidade aguda – *Drosophila melanogaster*

A toxicidade aguda em amostras contendo FIP antes e após o processo de degradação foi determinada pelo monitoramento da mortalidade de moscas de *Drosophila melanogaster*. Estas são extremamente sensíveis à inseticidas como o FIP, o uso dessas moscas apresenta baixo custo, fácil manutenção e possuem curto ciclo de vida. Além disso, é um organismo modelo bem estabelecido, introduzido há quase 100 anos (MORGAN, 1910) e amplamente disponível para pesquisa (WHITWORTH, 2019). As *Drosophila melanogaster* têm sido uma ferramenta valiosa para explorar mecanismos genéticos (GREEN, 2010), estudar doenças humanas e estratégias terapêuticas (MUSSELMAN; KÜHNLEIN, 2018) além disso, são utilizadas na realização de estudos toxicológicos (ONG et al., 2015). Moscas adultas podem ser usadas para investigar a toxicidade aguda através da determinação da vida útil após a exposição ao composto alvo (ONG et al., 2015). *Drosophila melanogaster* têm sido empregadas na avaliação da toxicidade *in vivo* de lixiviados de resíduos sólidos municipais (BHARGAV et al., 2008), efluentes com metais pesados (ROY; GHOSH, 2018), nanomateriais (POMPA et al., 2011) e pesticidas (herbicidas e inseticidas) (KISSOUM et al., 2020; LEÃO et al., 2019; SCOTT; BUCHON, 2019).

Neste trabalho, foram utilizadas moscas do tipo selvagem *Canton S*. As moscas recém eclodidas (0 – 4 dias de idade) foram inseridas em *vials* (tubos de acrílico transparentes) e alimentadas com purê umedecido com as amostras a serem avaliadas. Em cada *vial* foi colocado 1,5 g de purê e adicionado 5 mL de amostra, em seguida foram introduzidas 20 moscas *Drosophila melanogaster* (cada ensaio foi feito em triplicata). Um controle atóxico foi preparado adicionando 5 mL de água destilada ao purê. O alimento foi substituído a cada 2-3 dias até a finalização do ensaio e as *Drosophila*

melanogaster mortas eram contadas diariamente. O meio de cultura foi mantido a 25 °C em ciclo circadiano 12:12 h claro/escuro durante todo o ensaio de toxicidade. Todos os dados obtidos nesse ensaio foram submetidos a testes estatísticos ANOVA. Os dados de sobrevivência de cada ensaio realizado foram analisados por meio do teste *Kruskal-Wallis* $p \leq 0,05$ feito através do software GraphPad Prism 8.0.2.

4.14.3 Atividade antimicrobiana (AA)

O CIP é um antibiótico do grupo das fluoroquinolonas caracterizado pela presença de um átomo de flúor. A presença deste átomo contribui para o aumento do espectro de atuação contra as bactérias gram-positivas e gram-negativas, proporcionando um aumento da atividade antimicrobiana em até 1.000 vezes quando comparado as quinolonas da primeira geração, este é um dos fatores pelo qual o CIP é amplamente utilizado (KASSAB et al., 2005).

Neste trabalho, as análises de AA foram feitas através da determinação da concentração mínima inibitória (CMI) utilizando bactérias gram-negativas *Escherichia coli* (*E. coli*) (ATCC 25922), permitindo maior confiabilidade na análise de AA do antibiótico CIP e aos seus PT.

É de suma importância avaliar a AA durante o processo de degradação de CIP, por se tratar de um antibiótico tais bioensaios com bactérias podem ser mais sensíveis do que os métodos cromatográficos utilizados para detecção e quantificação do composto. Desta forma, valores abaixo do limite de detecção (LD) do método cromatográfico podem apresentar inibição do crescimento bacteriano indicando que mesmo em concentração não detectáveis o CIP esteja exercendo alguma influência no meio (GIRALDO et al., 2010).

As CMIs foram determinadas através do método de microdiluição, que consiste na diluição seriada em placas de 96 poços estéreis com diluições apropriadas para o antibiótico CIP (ELOFF, 1998). A faixa de concentração de CIP testada foi de 0,015 a 3,3 mg L⁻¹. O inóculo bacteriano foi preparado utilizando Tryptic Soy Broth (TSB, Merck) o qual foi ajustado a $2 \times 10^4 - 10^5$ UFC mL⁻¹ de acordo com a escala de referência de turbidez McFarland (0,5). Todos os controles e as amostras foram testadas em oito repetições. As placas de microtitulação foram incubadas durante 24 h a 37 °C, sendo medida a densidade óptica das amostras em 595 nm (OD595), utilizando um leitor de microplacas (Fluostar Omega, o BMG Leitor de placas Labtech). Os resultados de AA

foram expressos em função da inibição do crescimento bacteriano, do inglês *Growth inhibition* (% GI), calculado segundo a equação 36.

$$\%GI = 1 - \frac{A_s}{A_0} \times 100 \quad (36)$$

sendo:

A_s – Absorbância média do poço com a amostra

A_0 – Absorbância média do poço de controle (GUDINA et al., 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES

A validação do método cromatográfico baseou-se em informações obtidas a partir das curvas analíticas de calibração (Anexo I), e determinação das seguintes figuras de mérito: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, e faixa linear de trabalho (Tabela 6).

Inicialmente os valores de LD foram calculados a partir da estimativa da curva analítica (RIBANI et al., 2004). O LD representa a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo equipamento, mas não necessariamente quantificada. O LQ é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada com confiabilidade pelo equipamento. Estes podem ser obtidos com base em parâmetros das curvas analíticas, usando as equações 37 e 38 (RIBANI et al., 2004).

$$LD = 3,3 x \frac{s}{S} \quad (37)$$

$$LQ = 10 x \frac{s}{S} \quad (38)$$

Sendo, s a estimativa do desvio padrão da resposta e S o coeficiente angular da curva analítica. Desta forma, utilizando as equações 37 e 38 e os dados fornecidos pelas curvas de calibração de cada composto foram feitos os cálculos para determinar LD e LQ (RIBANI et al., 2004).

Contudo, a concentração determinada como LD (valores menores que $10 \mu\text{g L}^{-1}$), calculado pela curva utilizando as equações 37 e 38 foi verificada por meio de análises de amostras independentes no mesmo nível de concentração que o calculado e, foi verificado que os compostos-alvo não foram detectados pelo equipamento. Isso significa que o LD determinado pela estimativa da curva analítica pode ter sido superestimado. Portanto, os valores de LD e, conseqüentemente, LQ foram reavaliados utilizando o método da percepção visual, o qual baseia-se na percepção da resposta em função da concentração do analito (INMETRO, 2016). O LD é determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas do analito e pela definição de um nível mínimo em que o analito pode ser detectado com confiança (INMETRO, 2016). Neste procedimento foram feitas sucessivas diluições dos analitos até se encontrar a menor concentração que pode ser detectada pelo equipamento a qual deve possuir um a relação sinal/ruído maior que 3

para LD e maior que 10 para LQ (INMETRO, 2016). A partir do método adotado foram determinados os valores de LD e LQ para cada um dos compostos-alvo (Tabela 6).

Tabela 6. Equações das curvas analíticas de calibração, faixas lineares de trabalho, coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Composto	Equação	Faixa linear (mg L ⁻¹)	Linearidade (R ²)	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
	Curva analítica				
CIP	$y = -11007 + 76982 \cdot x$	0,066–5,0	0,997	20	66
FIP	$y = -1376 + 39196 \cdot x$	0,051–1,5	0,999	17	51
AMT	$y = -659504 + 650936 \cdot x$	0,030–50	0,995	10	30
ATZ	$y = -4522 + 339116 \cdot x$	0,030–2,0	0,999	10	30
IMD	$y = -285796 + 265036 \cdot x$	0,030–100	0,998	10	30
TBT	$y = -180420 + 142846 \cdot x$	0,030–300	0,998	10	30

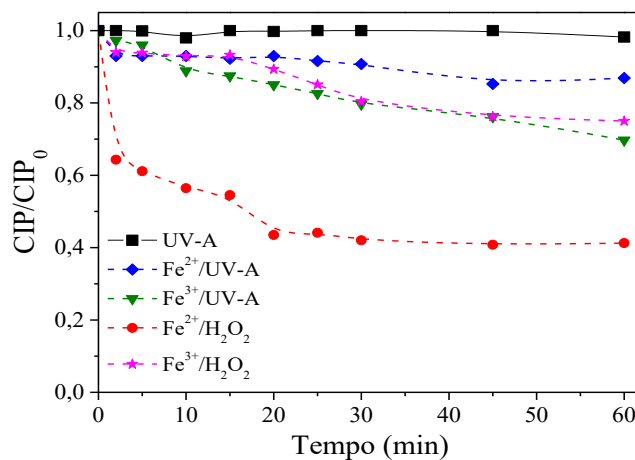
Fonte: O autor.

5.2 DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINO (CIP)

Os experimentos de degradação do CIP foram feitos em escala laboratorial. A solução de CIP 3,3 mg L⁻¹ foi preparada utilizando água destilada como solvente. Inicialmente foi feito uma série de experimentos controle para avaliar a degradação de CIP por processos que podem contribuir paralelamente ao processo foto-Fenton. Estes estudos são fundamentais para compreender a rota de degradação deste contaminante durante o tratamento.

Foi demonstrado pelos resultados dos experimentos controle que os processos UV-A; Fe²⁺/UV-A; Fe³⁺/UV-A; Fe³⁺/H₂O₂ não foram eficientes para a degradação de CIP, uma vez que após 60 min de tratamento não houve uma remoção significativa (aproximadamente 26% de degradação), Figura 16. Por outro lado, o processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) apresentou melhores resultados, sendo obtido 50% de degradação nos primeiros 20 min de tratamento; após este período o decaimento de CIP permanece praticamente constante (Figura 16). Isso pode ser explicado pela oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ implicando na estagnação da remoção de CIP, pois a reação entre Fe³⁺ e H₂O₂ é mais lenta (Eq. 10 e 11). Esta limitação pode ser melhorada se aplicado o processo foto-Fenton, uma vez que, a radiação promove a regeneração de Fe²⁺ aumentando a eficiência do tratamento (Eq. 15) (PIGNATELLO, 1992).

Figura 16. Experimentos controle avaliando a degradação de ciprofloxacino (CIP). Condições iniciais: $[CIP] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[Ferro] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 940 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 2,5.



Fonte: O autor.

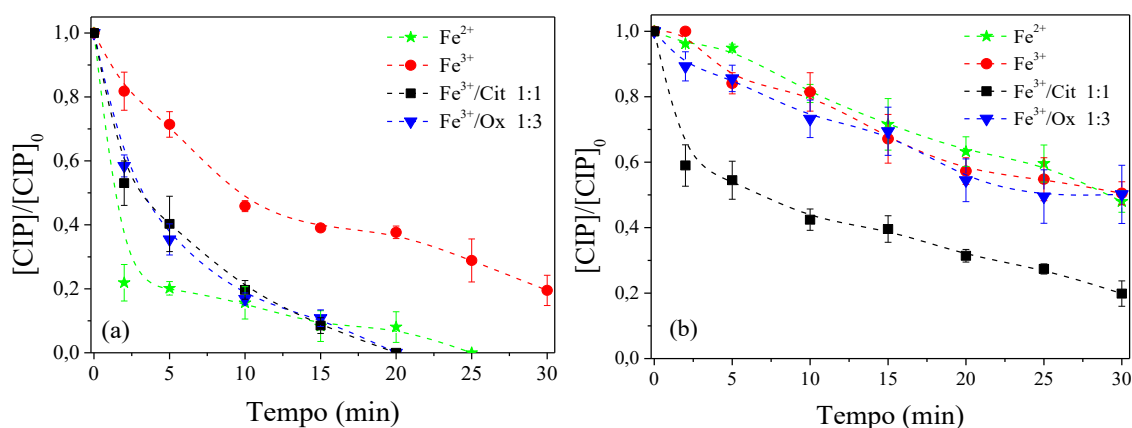
Posteriormente, foi avaliada a degradação de CIP pelo processo foto-Fenton. Os experimentos de fotodegradação foram conduzidos conforme descrito no item 4.8.1. Inicialmente, foi avaliada a influência de espécies de ferro (sulfato ferroso, nitrato férrico, FeCit e FeOx), aplicados em pH 2,5 e 6,5.

Como pode ser observado na Figura 17, a degradação de CIP pelo processo foto-Fenton é fortemente influenciada pela fonte de ferro e pH. Os melhores resultados foram obtidos em pH 2,5 e utilizando ambos os complexos de ferro (FeCit e FeOx). Nestas condições, a concentração de CIP ficou abaixo do valor de LQ ($< 66 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após 20 min de tratamento, resultando em 98% de degradação. Por outro lado, utilizando Fe^{2+} e Fe^{3+} , foram obtidos 94% e 78% de degradação respectivamente (Figura 17a). Também pode ser observado que utilizando Fe^{2+} ocorreu um rápido decaimento de CIP nos primeiros 2 min, seguido de um período (até 25 min) em que a degradação de CIP ocorre lentamente (Figura 17a). A cinética de degradação indica que após 2 min grande parte do Fe^{2+} foi convertido a Fe^{3+} e, este possivelmente não estava sendo regenerado pela radiação utilizada (PIGNATELLO, 1992).

A alta eficiência do processo foto-Fenton utilizando complexos FeOx e FeCit quando comparado a sais de ferro tem sido justificada pelo maior rendimento quântico na geração de Fe^{2+} quando utilizado os complexos ($\Phi Fe^{2+} = 1,24$ a 300 nm para FeOx; $\Phi Fe^{2+} = 0,28$ a 366 nm para FeCit e $\Phi Fe^{2+} = 0,017 \pm 0,003$ a 360 nm para sais de ferro) (ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994; CLARIZIA et al., 2017;

FAUST; HOIGNÉ, 1990; FAUST; ZEPP, 1993; HATCHARD; PARKER, 1956). Além disso, foi verificado que o processo foto-Fenton é mais eficiente se comparado ao processo Fenton (aumento de 40% de degradação), isso é explicado pelo efeito sinérgico dos reagentes de Fenton com a radiação. Utilizando o processo foto-Fenton a concentração de CIP ficou abaixo do LQ ($< 66 \mu\text{g L}^{-1}$) após 25 min de tratamento (Figura 17a), enquanto apenas 59% de degradação de CIP foi obtido para o processo Fenton após 60 min de tratamento (Figura 16).

Figura 17. Influência das espécies de ferro na degradação de ciprofloxacino (CIP) durante o processo foto-Fenton em: (a) pH 2,5 e (b) pH 6,5. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 940 \mu\text{mol L}^{-1}$.

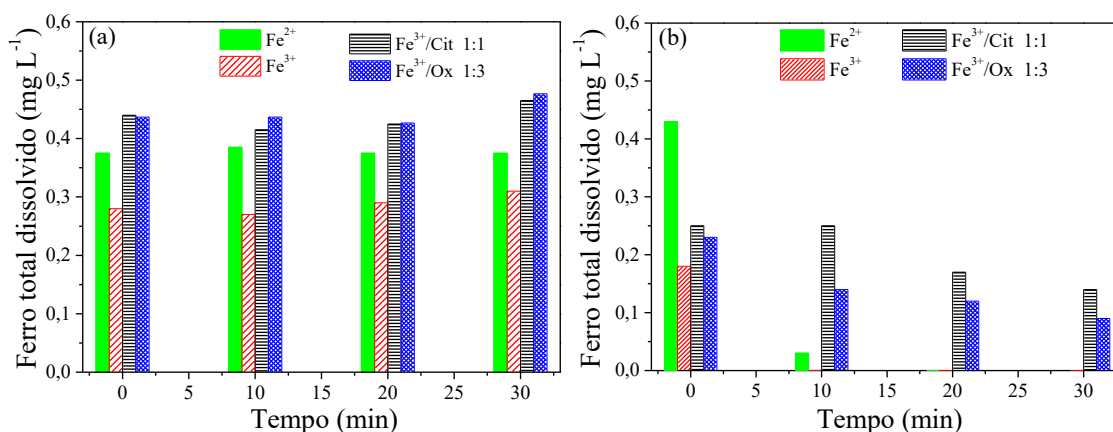


Fonte: O autor.

Embora em pH 2,5 os resultados de degradação de CIP foram visivelmente superiores quando comparado a pH 6,5 (Figura 17), é extremamente oportuno verificar a degradação de contaminantes em pH próximo a neutralidade, visto que elimina as etapas de acidificação e posterior ajuste de pH. Em pH 2,5, a eficiência de degradação de CIP foi semelhante quando foram utilizados Fe^{2+} ; FeCit e FeOx (Figura 17a). Por outro lado, o mesmo comportamento não foi obtido em pH 6,5; melhor taxa de degradação de CIP obtida para FeCit (Figura 17b). Vale salientar que mesmo utilizando os mesmos complexos de ferro o processo foto-Fenton apresentou uma taxa de degradação menor em pH 6,5 quando comparado a pH 2,5. Isso ocorre porque a medida que o pH aumenta, há formação de espécies de ferro que apresentam baixa fotoatividade (ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994; FAUST; ZEPP, 1993). Em pH 6,5, para todas as fontes de ferro a espécie predominante é $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que tende a precipitar devido à baixa

solubilidade em água (NOGUEIRA et al., 2017; SOARES et al., 2015). Conseqüentemente, ocorre a precipitação parcial do ferro durante o tratamento em pH 6,5 (Figura 18b) comprometendo a eficiência de degradação de CIP. No entanto, a precipitação do ferro ocorre em menor extensão quando utilizado FeCit, devido à presença de um complexo solúvel 35 a 38% de $\text{FeOH}(\text{Cit})^-$ em pH 6,5 (NOGUEIRA et al., 2017; SOARES et al., 2015). Isso pode ser confirmado pela menor redução da concentração de ferro total dissolvido quando FeCit é utilizado como fonte de ferro (Figura 18b). Por outro lado, este complexo é menos fotoativo quando comparado ao FeCit (espécie presente em pH 2,5), o que explica as diferenças na taxa de degradação para CIP sob em pH 2,5 e 6,5 (Figura 17).

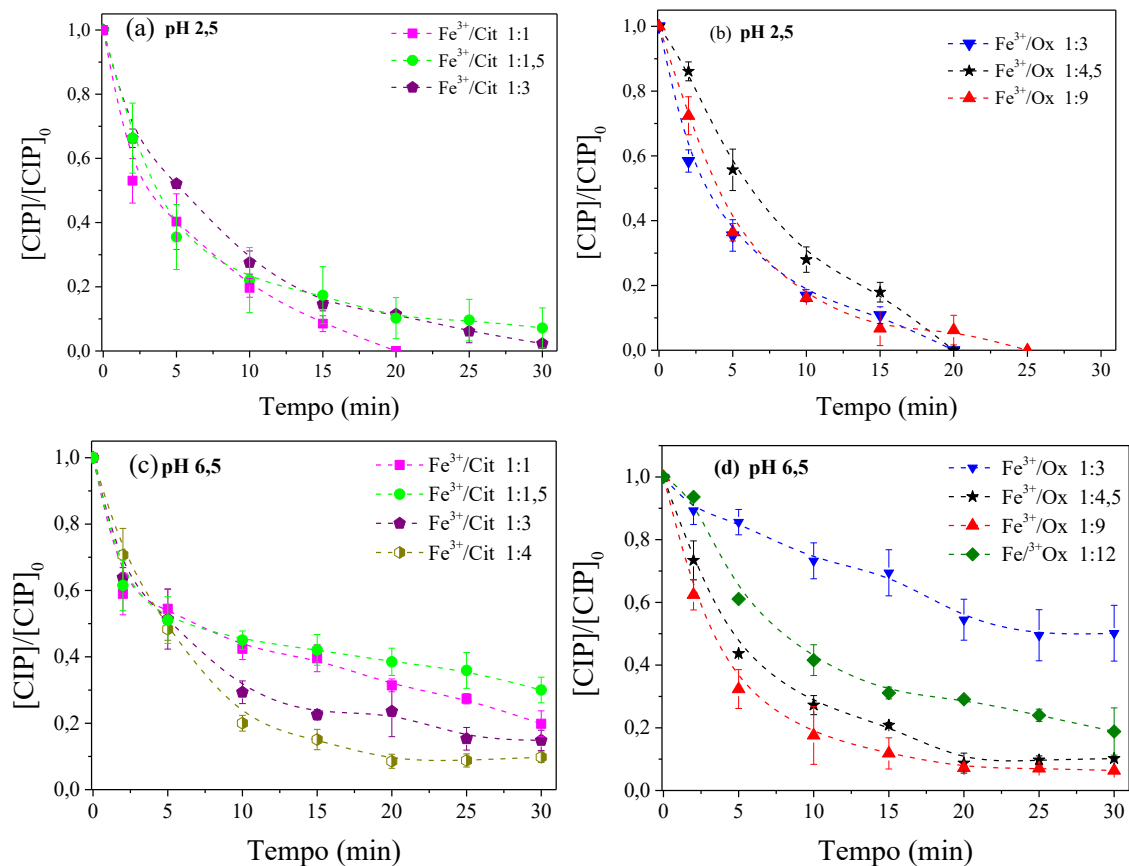
Figura 18. Perfil da concentração de ferro total dissolvido durante a degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton em (a) pH 2,5 e (b) pH 6,5. Condições iniciais $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($560 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Com base nos resultados obtidos e, de acordo com estudos da literatura (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014, 2015; SOARES et al., 2015; SOUZA et al., 2014), que relatam a necessidade de se utilizar doses mais altas de ligantes orgânicos para evitar a precipitação de ferro em pH próximo ao neutro, foram realizados novos experimentos em pH 6,5 aumentando a razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Ligante}$ (Figura 19). A fim de comparar os resultados obtidos e verificar a influência do pH, experimentos sob as mesmas condições também foram feitos em pH 2,5 (Figura 19).

Figura 19. Influência da razão molar ferro/ligante e pH na degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton (a) FeCit em pH 2,5; (b) FeOx em pH 2,5; (c) FeCit em pH 6,5; (d) FeOx em pH 6,5. Condições iniciais $[CIP] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 940 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

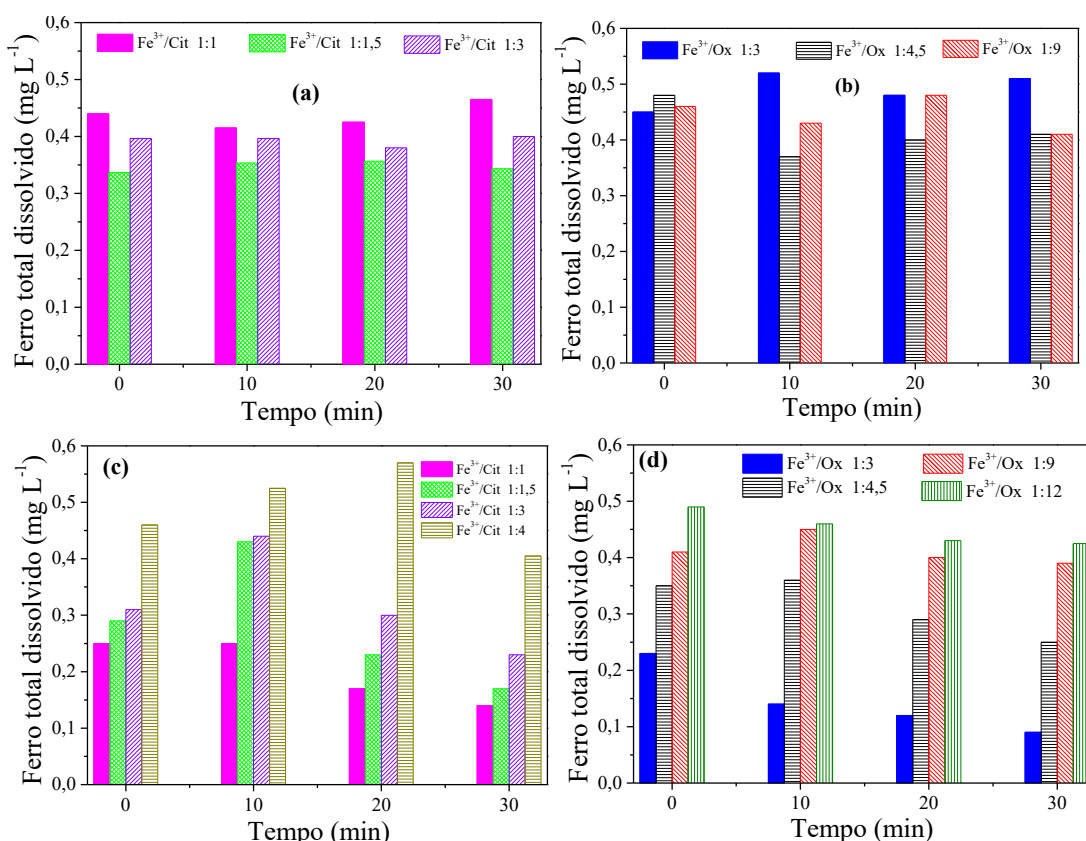


Fonte: O autor.

Pode ser observado na Figura 19 que a eficiência de degradação de CIP utilizando diferentes razões molares Fe^{3+} /ligante apresentou comportamentos opostos para pH 2,5 e 6,5. Em pH 2,5 ocorreu uma redução na cinética de degradação de CIP com aumento da razão molar Fe^{3+} /Ligante (Figuras 19a e 19b). Isso pode ser explicado, uma vez que os ligantes orgânicos são uma fonte adicional de matéria orgânica e, em excesso pode competir com CIP pelos radicais hidroxila. Desta forma, o aumento da razão molar do ligante diminui a eficiência do processo (GOMES JÚNIOR et al., 2018). Além disso, em pH 2,5 não ocorre precipitação do ferro como $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Portanto, não há necessidade de excesso do ligante orgânico para manter o ferro solúvel (Figura 20a e 20b). Por outro lado, em pH 6,5 melhores resultados foram obtidos com o aumento da razão molar do ligante (Figuras 19c e 19d). Neste caso, em pH 6,5 o excesso de oxalato e citrato aumenta a solubilidade do ferro (Figura 20c e 20d) o que explica a maior eficiência de degradação

de CIP para as razões molares 1:3 ou 1:4 para $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ ($\geq 90\%$ de degradação) e 1:9 para Fe^{3+}/Ox ($> 90\%$ de degradação) (Figura 19c e 19d).

Figura 20. Perfil da concentração de ferro total dissolvido durante a degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton usando diferente razão molar ferro/ligante orgânico (a) FeCit em pH 2,5; (b) FeOx em pH 2,5; (c) FeCit em pH 6,5; (d) FeOx em pH 6,5. Condições iniciais $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Portanto, as melhores condições para a maior eficiência da degradação de CIP em pH 6,5 foram obtidas para as razões molares 1:3 ou 1:4 para $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ e 1:9 para Fe^{3+}/Ox , aumentando a cinética de degradação e eficiência ($\geq 90\%$), principalmente nos primeiros 20 minutos de tratamento (Figuras 19c e 19d). Os resultados observados estão de acordo com a literatura, visto que a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ pode ser minimizada em pH entre 6,6 e 6,8 com uso de maiores razões molares ferro/oxalato (SOARES et al., 2015). Isto contribui para a manutenção de íons ferrosos em solução (Figura 20c e 20d), que tendem a favorecer a produção de radicais hidroxila, potencializando a degradação de CIP (Figuras 19c e 19d). Entretanto, para razões molares $\text{Fe}^{3+}/\text{ligante orgânico}$ muito elevada,

por exemplo 1:12 para Fe^{3+}/Ox resultou na redução da eficiência de degradação de CIP, pois o excesso de ligante orgânico pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila comprometendo o processo fotocatalítico (MONTEAGUDO et al., 2010; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

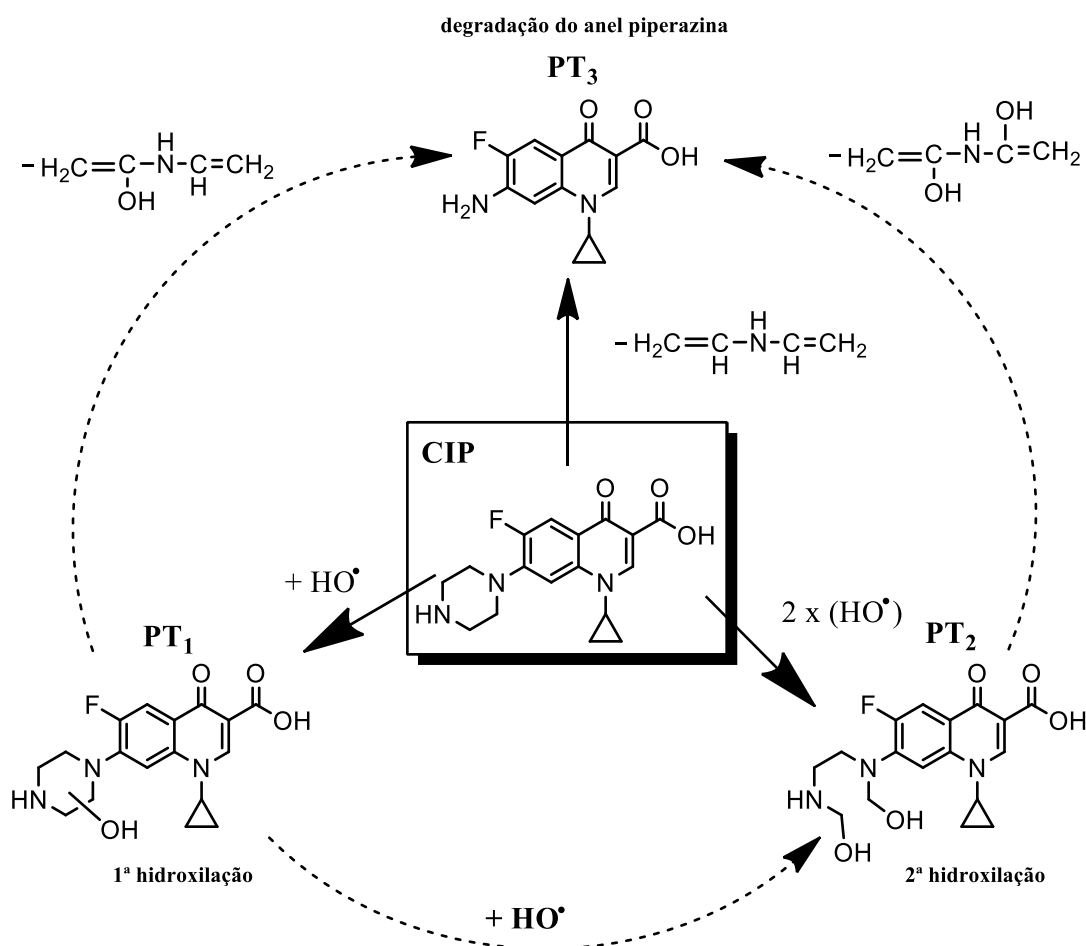
5.2.2 Identificação dos produtos de transformação (PT) do ciprofloxacino (CIP)

Embora os melhores resultados de degradação tenham sido obtidos usando complexos de ferro, a identificação dos principais PT de CIP foi feita apenas para o processo foto-Fenton mediado por nitrato férrico em pH 2,5. Esta escolha é justificada pela cinética de degradação do CIP, uma vez que o processo utilizando sais de Fe^{3+} é mais lento quando comparado aos experimentos feitos com complexos ferro e sais de Fe^{2+} em pH 2,5 (Figura 17a), e aos experimentos na presença de excesso dos ligantes orgânicos em pH 6,5 (Figuras 19c, d). Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados a estudos já relatados na literatura, nos quais a identificação dos PT de CIP foi realizada para o processo foto-Fenton mediada por Fe^{2+} (GIRI; GOLDBER, 2014, 2015; KUGELMANN et al., 2011).

As amostras coletadas durante o processo foto-Fenton após 0, 5, 10, 15 e 30 min de reação foram analisadas por HPLC/MS, permitindo o monitoramento do aparecimento/desaparecimento de picos durante o tratamento, indicando a formação e degradação de PT.

Foram identificados três PT formados durante a degradação do CIP (Figura 21), um deles (PT_2), relatado pela primeira vez na literatura a partir deste estudo (GOMES JÚNIOR et al., 2018). Pode ser observado que PT_1 , PT_2 e PT_3 são resultados do ataque do radical hidroxila no anel de piperazina do CIP (Figura 21).

Figura 21. Principais produtos de transformação (PT) detectados por HPLC/MS durante a degradação de ciprofloxacino (CIP) pelo processo foto-Fenton usando nitrato férrico. Condições iniciais $[CIP] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($560 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 2,5.



Fonte: O autor.

A Tabela 7 apresenta as principais informações utilizadas para determinação dos compostos identificados. As informações fornecidas pelo software do equipamento, massas experimentais, massa calculada, erros (ppm), índice de deficiência de hidrogênio (IDH) foram essenciais para propor as fórmulas moleculares e elucidar a estrutura molecular para cada PT identificado.

Tabela 7. Dados obtidos por análises de HPLC/MS para ciprofloxacino (CIP) e produtos de transformação (PT).

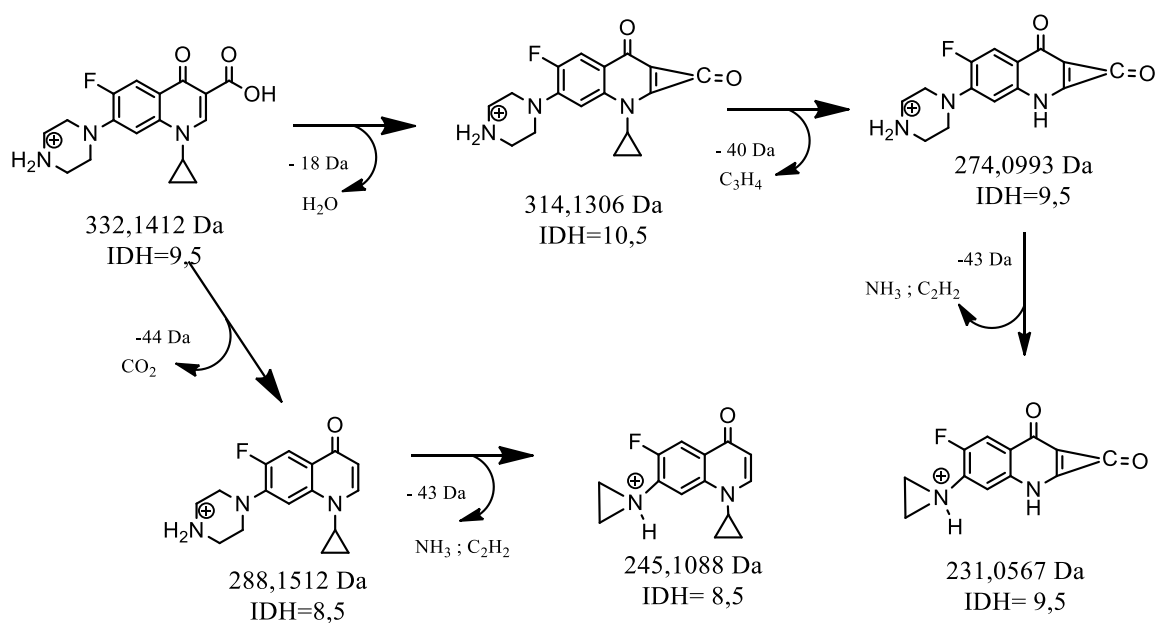
Comp.	t _r (min)	Formula molecular ([M+H] ⁺)	Massa experimental (Da)	Massa calculada (Da)	Erro (ppm)	IDH
CIP	1,8	C ₁₇ H ₁₉ FN ₃ O ₃	332,1412	332,1405	2,2	9,5
		C ₁₇ H ₁₇ FN ₃ O ₂	314,1306	314,1299	2,0	10,5
		C ₁₆ H ₁₉ FN ₃ O	288,1512	288,1507	1,8	8,5
		C ₁₄ H ₁₃ FN ₃ O ₂	274,0993	274,0986	2,4	9,5
		C ₁₄ H ₁₄ FN ₂ O	245,1088	245,1085	1,2	8,5
		C ₁₂ H ₈ FN ₂ O ₂	231,0567	231,0564	1,3	9,5
PT ₁	5,7	C ₁₇ H ₁₉ FN ₃ O ₄	348,1360	348,1354	1,6	9,5
		C ₁₇ H ₁₇ FN ₃ O ₃	330,1252	330,1248	1,1	10,5
		C ₁₆ H ₁₇ FN ₃ O ₂	302,1307	302,1299	2,4	9,5
		C ₁₆ H ₁₇ FN ₃ O	286,1353	286,1350	0,9	9,5
		C ₁₄ H ₁₄ FN ₂ O	245,1081	245,1085	-1,7	8,5
		C ₁₃ H ₁₂ FN ₂ O	231,0932	231,0928	1,5	8,5
PT ₂	1,2	C ₁₇ H ₂₁ FN ₃ O ₅	366,1458	366,1460	-0,5	8,5
		C ₁₇ H ₁₉ FN ₃ O ₄	348,1356	348,1354	0,5	9,5
		C ₁₇ H ₁₇ FN ₃ O ₃	330,1252	330,1248	1,2	10,5
		C ₁₅ H ₁₇ FN ₃ O ₃	306,1248	306,1248	-0,0	8,5
		C ₁₅ H ₁₅ FN ₃ O ₂	288,1147	288,1143	1,3	9,5
		C ₁₆ H ₁₇ FN ₃ O	286,1352	286,1350	0,8	9,5
		C ₁₃ H ₁₂ FN ₂ O ₃	263,0831	263,0826	1,6	8,5
		C ₁₃ H ₁₀ FN ₂ O ₂	245,0725	245,0721	1,9	9,5
		C ₁₂ H ₈ FN ₂ O ₂	231,0569	231,0564	2,1	9,5
PT ₃	6,2	C ₁₃ H ₁₂ FN ₂ O ₃	263,0827	263,0826	0,1	8,5
		C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ O ₃ Na	285,0646	285,0647	0,4	8,5
		C ₁₃ H ₁₀ FN ₂ O ₂	245,0721	245,0722	0,6	9,5
		C ₁₂ H ₁₀ FN ₂ O	217,0777	217,0772	2,3	8,5

Legenda: t_r = tempo de retenção; IDH = índice de deficiência de hidrogênio.

Fonte: O autor.

Pode-se observar na Tabela 7 que a massa exata 332,1412 Da refere-se ao CIP, uma vez que corresponde ao íon pseudo molecular de CIP ($[M+H]^+$, $C_{17}H_{19}FN_3O_3$). O espectro de fragmentação MS/MS bem como o mecanismo proposto confirma a estrutura de CIP. O fragmento 314,1306 Da refere-se a perda de água ($C_{17}H_{17}FN_3O_2$), o que contribuiu para o aumento do IDH de 9,5 para 10,5 em decorrência da formação de um novo anel. Além disso, o aparecimento do fragmento 288,1512 Da ($C_{16}H_{19}FN_3O$) refere-se à perda do grupo carboxila pela eliminação de CO_2 e, o fragmento 274,0993 Da ($C_{14}H_{13}FN_3O_2$), refere-se à eliminação do anel ciclopropil e, por fim os fragmentos 245,1088 Da ($C_{14}H_{14}FN_2O$) e 231,0567 Da ($C_{12}H_8FN_2O_2$) são referentes à clivagem do anel piperazina (Figura 22).

Figura 22. Estruturas de fragmentação propostas para o espectro MS/MS do ciprofloxacino (CIP).

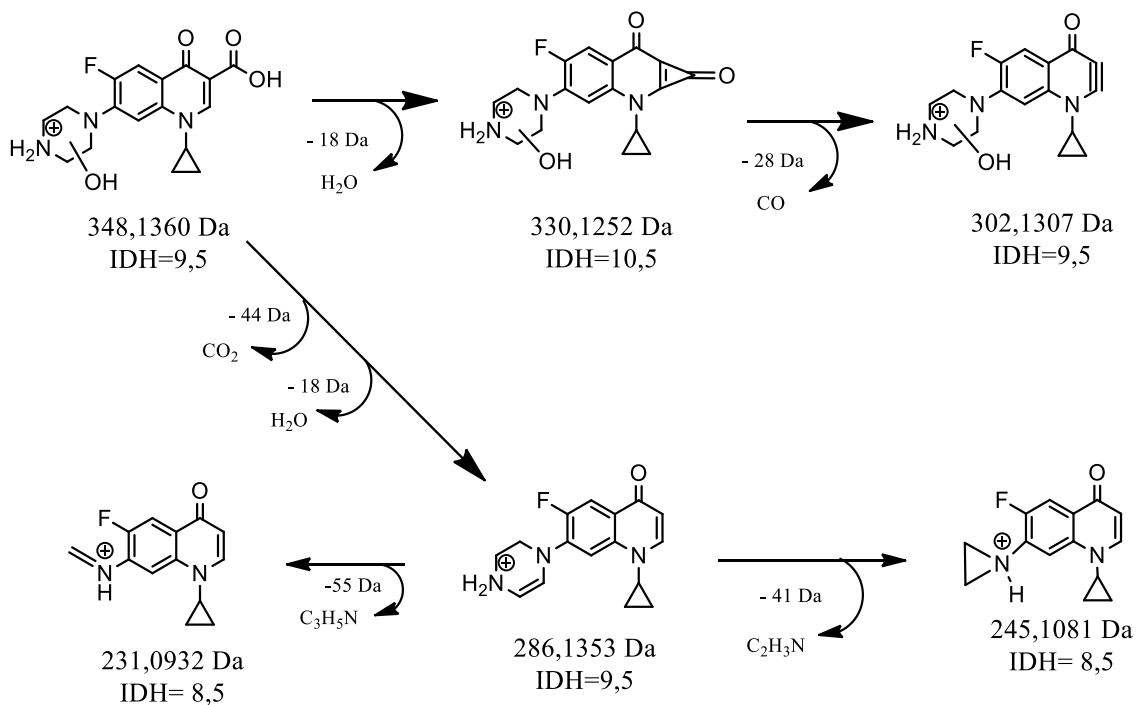


Fonte: O autor.

A massa exata 348,1360 Da refere-se ao PT_1 , a fórmula molecular que melhor se ajusta para este intermediário é $C_{17}H_{19}FN_3O_4$ (molécula protonada), o que pode ser confirmado pelo baixo erro apresentado 1,6 ppm. A estrutura proposta para PT_1 corresponde à adição de um radical hidroxila à estrutura do CIP, sendo compatível com a formação de derivados mono-hidroxilados. O PT_1 de massa/carga (m/z) 348,1360 Da ($C_{17}H_{19}FN_3O_4$) já foi relatado na literatura, no entanto há diferentes proposta com relação a posição que ocorre a adição do radical hidroxila (AN et al., 2010; KUGELMANN et

al., 2011; MAHDI-AHMED; CHIRON, 2014; MAIA et al., 2014; OU et al., 2016; PERINI; SILVA; NOGUEIRA, 2014). Com base nos fragmentos obtidos e no mecanismo de fragmentação proposto neste trabalho (Figura 23), sugere-se que o ataque do radical hidroxila ocorre preferencialmente no anel piperazina gerando o PT₁.

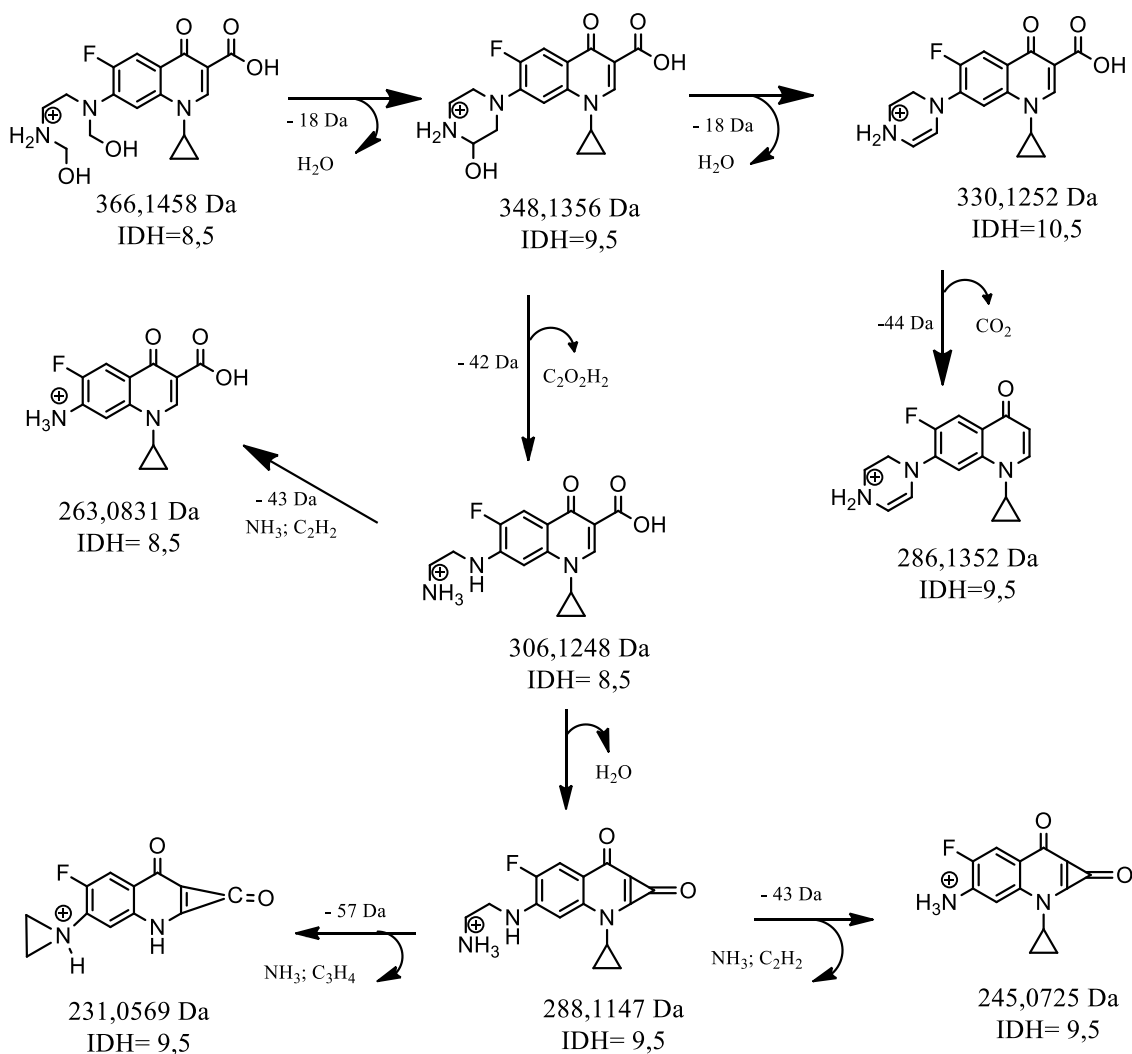
Figura 23. Estruturas de fragmentação propostas para o produto de transformação 1 (PT₁).



Fonte: O autor.

Posteriormente, o PT₁ é oxidado, por meio de uma segunda hidroxilação gerando o composto PT₂ (366,1460 Da; C₁₇H₂₁FN₃O₅) (Figura 21). O espectro de fragmentação MS/MS bem como o mecanismo proposto na Figura 24 confirma a estrutura de PT₂. A presença dos fragmentos com massas exatas de 306,1248 Da e 263,0831 Da confirmam que o ataque do radical hidroxila ocorre preferencialmente no anel piperazina (Figura 24). A ruptura do anel piperazina é reforçado pela presença dos fragmentos: 288,1147 Da, 245,0725 Da e 231,0569 Da (Figura 24). Além disso é observado, que PT₂ apresenta menor índice de insaturação, redução de IDH de 9,5 (PT₁) para 8,5 (PT₂) (Tabela 7), justificado pela abertura do anel piperazina (Figura 21).

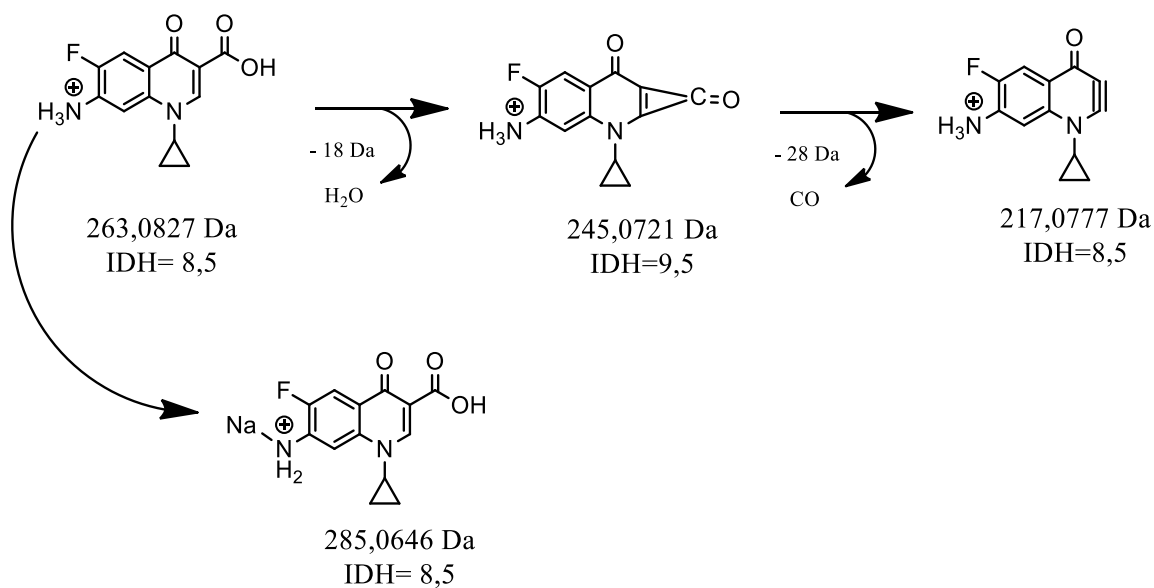
Figura 24. Estruturas de fragmentação propostas para o produto de transformação 2 (PT₂).



Fonte: O autor.

O mecanismo apresentado na Figura 25 demonstra, que o PT₃ (263,0827 Da; C₁₃H₁₂FN₂O₃), é o resultado da eliminação completa do anel de piperazina. Este composto pode ser formado a partir da degradação de CIP, bem como de PT₁ e PT₂ (Figura 21). O IDH de 8,5, é semelhante ao calculado para o PT₂, reforçando a eliminação do anel de piperazina (Figura 25). O PT₃ já foi identificado previamente por outros pesquisadores em estudos relacionados à degradação de CIP por fotocatalise heterogênea e pelo processo de Fenton (AN et al., 2010; KUGELMANN et al., 2011; MAHDI-AHMED; CHIRON, 2014; MAIA et al., 2014; PAUL; DODD; STRATHMANN, 2010).

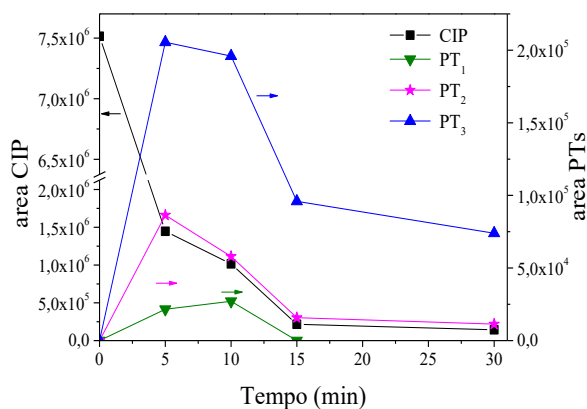
Figura 25. Estruturas de fragmentação propostas para o produto de transformação 3 (PT₃).



Fonte: O autor.

Todos os PT identificados sugerem que o ataque do radical hidroxila ocorre preferencialmente no anel de piperazina (Figura 21). Isto é evidenciado pela maior quantidade de PT₃ formado após 30 min de tratamento, quando comparado com os outros PT (Figura 26).

Figura 26. Evolução de ciprofloxacino (CIP) e seus produtos de transformação (PT) durante o processo foto-Fenton usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Condições iniciais $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($560 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 2,5.



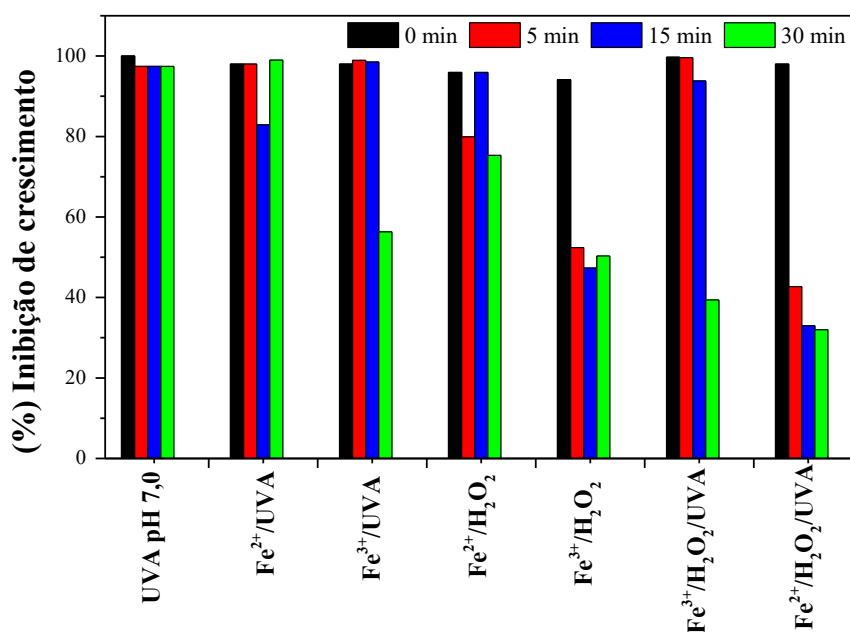
Fonte: O autor.

5.2.3 Atividade antimicrobiana (AA) para amostras contendo ciprofloxacino (CIP) antes e após tratamento

As amostras contendo $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CIP foram avaliadas em função da AA residual obtida antes (0 min) e após 5, 15 e 30 minutos de tratamento. Para determinar a concentração mínima inibitória (CMI) variou-se a concentração de CIP de 0,045 a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo obtido para *E. coli* $\text{CMI} < 0,090 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os resultados de AA mostraram, que ocorreu uma redução da inibição do crescimento bacteriano de 100% para 32% após 30 min de tratamento utilizando o processo foto-Fenton (Figura 27). A remoção parcial da AA pode ser explicada pela presença de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ CIP (Figura 17a) valor acima do CMI para a bactéria *E. coli*. Portanto, seria necessário aumentar o tempo de tratamento para reduzir a concentração de CIP até valores que não afetem a AA. Comportamento semelhante foi observado durante a fotodegradação de cloranfenicol em água deionizada usando radiação solar e artificial (TROVÓ et al., 2014). Adicionalmente, a resposta da AA para os experimentos controle reforça a eficiência do processo foto-Fenton frente aos demais processos como fotólise, Fenton, $\text{Fe}^{2+}/\text{UV-A}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-A}$, uma vez que a inibição do crescimento de *E. coli* nestes experimentos foi mais acentuada conforme esperado pela maior concentração residual de CIP (Figura 16).

Figura 27. Inibição do crescimento para *E. coli* em amostras contendo ciprofloxacino (CIP).



Fonte: O autor.

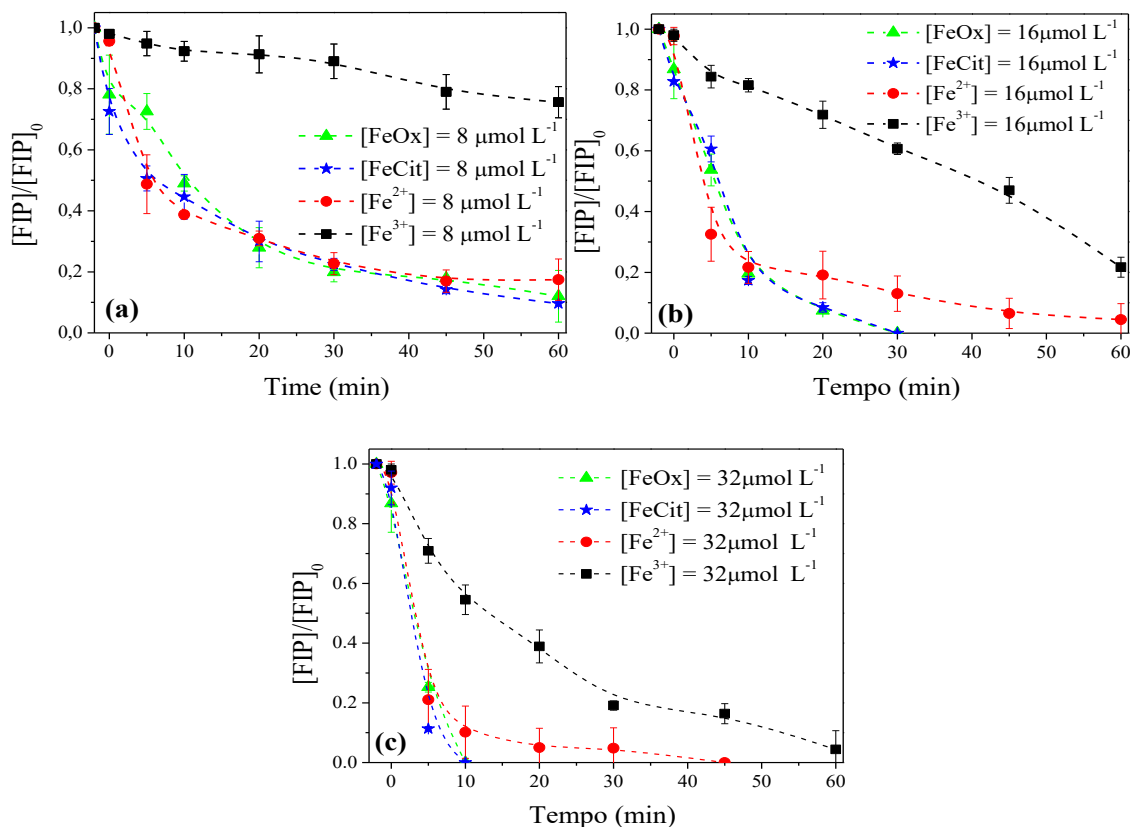
Os resultados observados na Figura 27, mostram que além de monitorar a degradação de CIP é extremamente importante avaliar a AA. Foi verificado que embora o processo foto-Fenton seja eficiente promovendo a degradação de 90% do CIP em 30 minutos, a concentração residual e/ou os PT gerados apresentam AA para *E. coli*.

5.3 DEGRADAÇÃO DE FIPRONIL (FIP)

5.3.1 Degradação de fipronil (FIP) em água destilada

Inicialmente, foi avaliado a eficiência de degradação do FIP pelo processo foto-Fenton em pH 2,5. Os resultados mostram direta influência da fonte e concentração de ferro. Pode-se observar que o aumento da concentração de ferro das espécies (Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeCit e FeOx) de 8 para 16 e depois para $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ melhorou a eficiência de degradação de FIP (Figura 28). Os melhores resultados foram obtidos usando $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit ou FeOx nas respectivas razões molar 1:1 para $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ e 1:3 para Fe^{3+}/Ox . Nestas condições a concentração de FIP ficou abaixo do LD ($< 17 \mu\text{g L}^{-1}$) após 10 minutos de reação (Figura 28c), o que corresponde a 98% de degradação do FIP. A mesma porcentagem de degradação somente foi obtida após 45 minutos usando Fe^{2+} , enquanto que apenas 93% de degradação do FIP foi obtido utilizando Fe^{3+} em 60 minutos de tratamento (Figura 28c).

Figura 28. Influência da concentração de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOx e FeCit) na degradação de fipronil (FIP) via processo foto-Fenton aplicado em água destilada (a) $8 \mu\text{mol L}^{-1}$, (b) $16 \mu\text{mol L}^{-1}$, (c) $32 \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH } 2,5$.



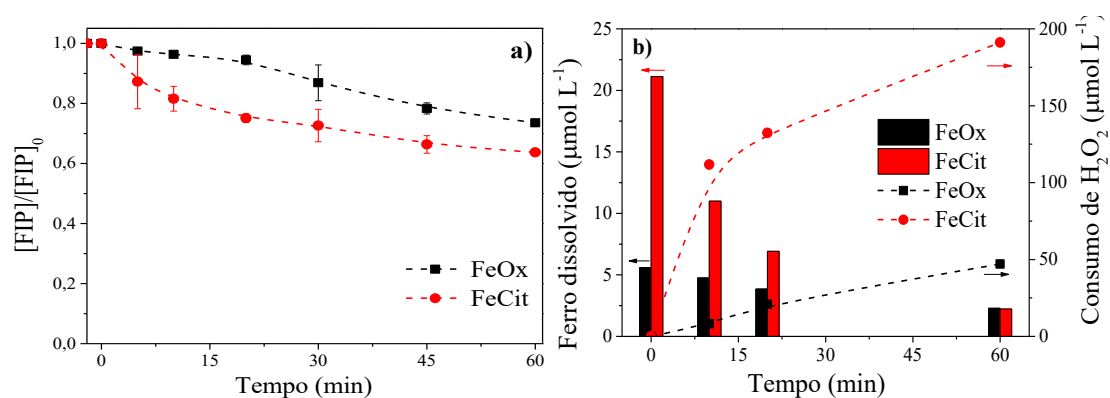
Fonte: O autor.

Apesar da elevada eficiência obtida com o Fe^{2+} , a velocidade de degradação do FIP é lenta após 10 minutos de reação (Figura 28). Isso ocorre devido a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , o que torna o processo mais lento, pois a constante de reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 ($k_{\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.001 - 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) é menor que a observada para Fe^{2+} e H_2O_2 ($k_{\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2} = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (HABER; WEISS, 1932; PIGNATELLO, 1992). Além disso, a degradação de FIP foi mais rápida usando os complexos de ferro em comparação com os sais de ferro (Figura 28c). Isso é justificado pelo alto rendimento quântico dos complexos de ferro, como apresentado anteriormente na discussão da degradação de CIP (item 5.2, página 82 – 83).

De modo geral, o comportamento observado na degradação de FIP pelo processo foto-Fenton foi muito semelhante ao verificado durante a degradação de CIP. A eficiência de degradação do FIP em $\text{pH } 6,0$ diminuiu significativamente. Enquanto 98% foi obtido

em 10 min de reação no pH 2,5 (Figura 28) apenas 27% e 37% de degradação foi alcançado em pH 6,0 usando respectivamente $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx (1:3) e $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ FeCit (1:1). Além disso, o aumento do tempo de tratamento até 60 minutos não resultou em uma melhora significativa de degradação (Figura 29). A cinética de degradação ocorreu de modo mais lento em pH 6,0 devido à diminuição da concentração de ferro dissolvido, principalmente quando FeOx foi utilizado quando comparado com FeCit (Figura 29b), a precipitação de ferro, inibiu a reação de Fenton e geração de HO^\bullet (CLARIZIA et al., 2017; PIGNATELLO, 1992), conforme observado pelo baixo consumo de H_2O_2 (Figura 29b).

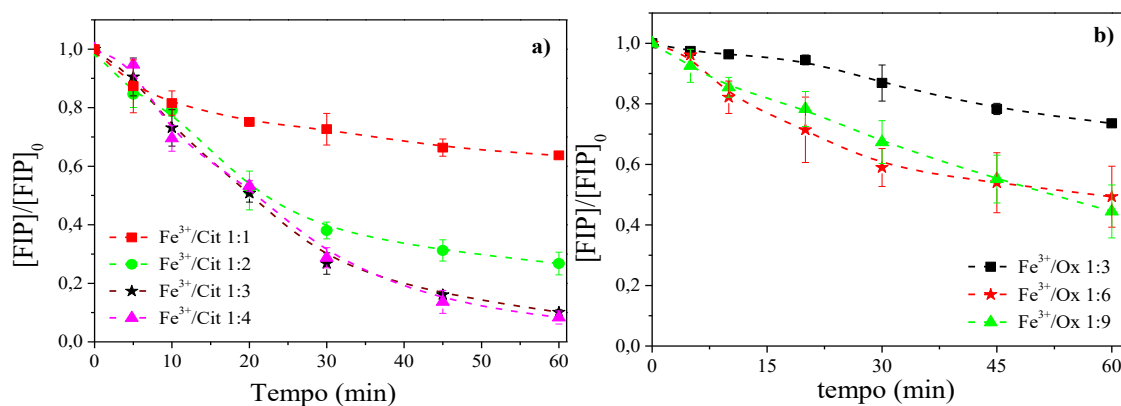
Figura 29. (a) Degradação de fipronil (FIP); (b) ferro dissolvido e consumo de H_2O_2 durante processo foto-Fenton em pH 6,0 utilizando FeOx e FeCit. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: O autor.

A eficiência do processo foto-Fenton em pH 6,0 aumentou com a adição dos ligantes orgânicos; melhores resultados foram obtidos aumentando a razão molar do $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ de 1:1 para 1:2 e 1:3 (Figura 30a) e, de Fe^{3+}/Ox de 1:3 para 1:6 (Figura 30b). Por outro lado, o aumento excessivo da razão molar do ligante não resultou em melhora significativa e, a eficiência foi mantida praticamente constante como observado para $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:4 e Fe^{3+}/Ox 1:9 (Figura 30).

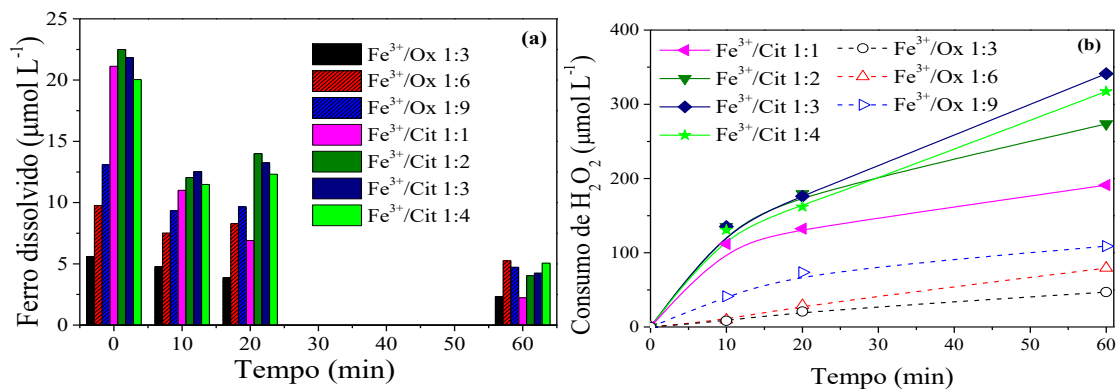
Figura 30. Influência da razão molar ferro/ligante para (a) Fe^{3+} /Citrato e (b) Fe^{3+} /Oxalato durante a degradação de fipronil (FIP) em pH 6,0. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Com base nos resultados apresentados na Figura 30, foi definido que FeCit é o melhor complexo para a degradação de FIP pelo processo foto-Fenton em pH próximo à neutralidade. Nas condições ideais ($32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3) foi obtido mais de 90% da degradação do FIP após 60 minutos de reação (Figura 30a). Essas condições impedem a precipitação de ferro como hidróxidos de ferro e, minimizam a competição de citrato pelos radicais hidroxila (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2015). Este comportamento era esperado devido à maior solubilidade do FeCit em pH 6,0 quando comparado ao FeOx (Figura 31a). Além disso, esses resultados estão de acordo com o consumo de H_2O_2 , visto que $341 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram consumidos para $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3 enquanto $79 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram consumidos quando FeOx foi utilizado (Figura 31b).

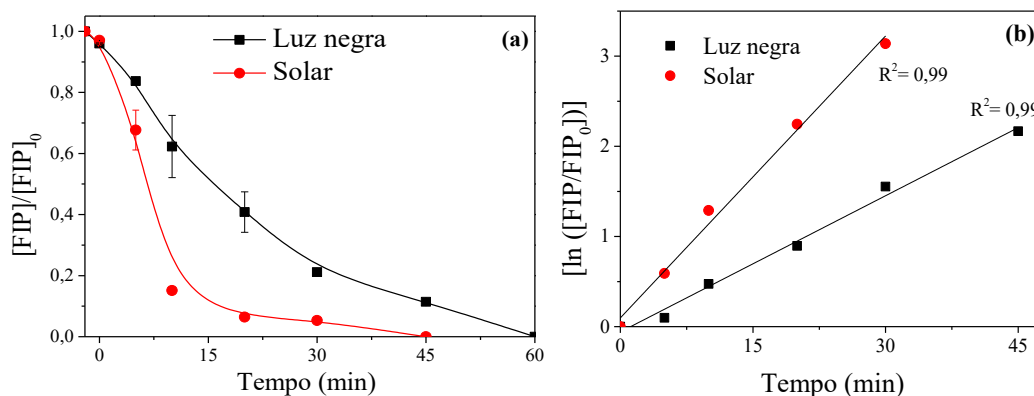
Figura 31. Influência da razão molar Fe^{3+} /ligante dos complexos FeCit e FeOx (a) concentração de ferro dissolvido e (b) consumo de H_2O_2 . Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH 6,0.



Fonte: O autor.

Adicionalmente, os resultados apresentados na Figura 32 mostram que a velocidade de degradação do FIP foi maior com o uso da radiação solar quando comparada à radiação de luz negra, obtendo a mesma eficiência (98% degradação) em menor tempo de tratamento. Os parâmetros cinéticos de reação, constante de velocidade (k) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foram calculados de acordo com degradação do FIP seguindo um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Sob luz solar, a concentração de FIP ficou abaixo do LD ($< 17 \mu\text{g L}^{-1}$) após 75 kJ m^{-2} (equivalente à 45 min), apresentando valores de $k = 0,10 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 7 \text{ min}$. Por outro lado, sob irradiação de luz negra foi necessária 100 kJ m^{-2} de irradiação UV-A (equivalente à 60 min) para obter a mesma eficiência de degradação, sendo $k = 0,05 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 14 \text{ min}$.

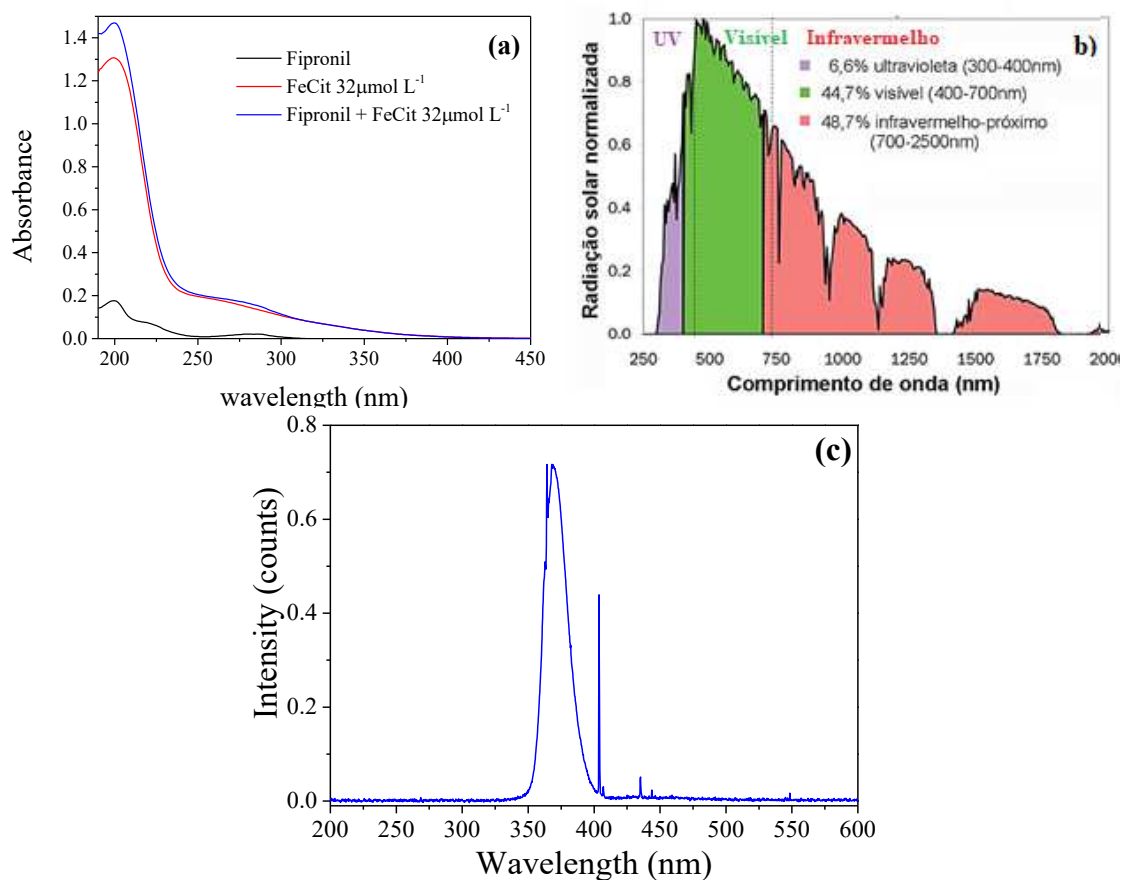
Figura 32. Influência da fonte de irradiação de luz negra ou solar (a) degradação de fipronil (FIP) pelo processo foto-Fenton e (b) modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Condições iniciais: $[FIP] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0.



Fonte: O autor.

A degradação de FIP ocorreu mais rápido sob luz solar devido à sobreposição entre o espectro de absorção da solução (FIP + FeCit) (Figura 33a) e a distribuição da radiação solar que atinge a superfície da Terra (Figura 33b). Pode ser observado, que a luz solar abrange as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Por outro lado, o espectro de emissão da luz negra é limitado entre 350 e 400 nm (Figura 33c). Vale salientar, que quando a luz solar é utilizada há uma faixa de radiação entre 290 e 320 nm que não foi monitorada pelo radiômetro, pois o sensor utilizado mede somente a radiação UV-A entre 320 a 400 nm. Comportamento semelhante aos resultados obtidos neste trabalho, considerando a eficiência das fontes de irradiação, foi previamente observado durante a degradação do FIP por fotocatalise heterogênea sob radiação solar e artificial (GOMES JÚNIOR et al., 2017).

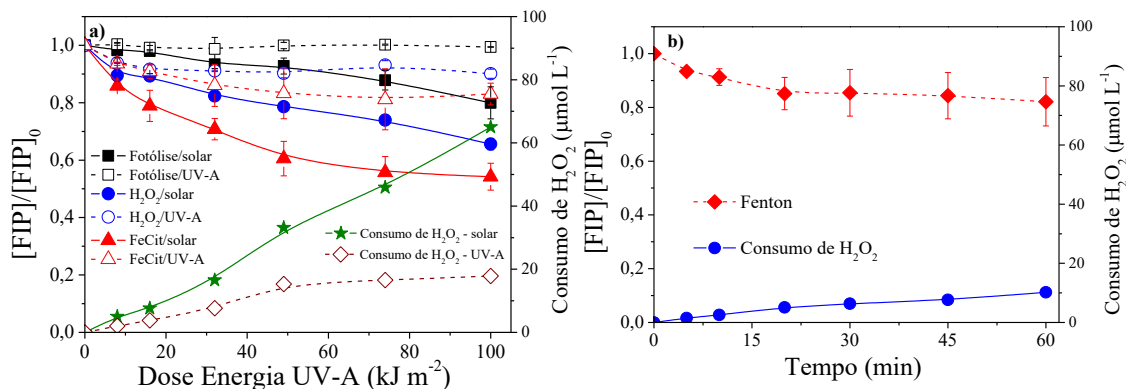
Figura 33. Espectros de: a) absorção das soluções FIP, FeCit e FIP+FeCit; b) emissão da distribuição da radiação solar que atinge a superfície da Terra e c) emissão da lâmpada de luz negra.



Fonte: (a, c) O autor. (b) adaptado de (DE SOUZA et al., 2016).

Experimentos controle comparando os processos (fotólise, fotólise/H₂O₂ e fotólise/FeCit) feitos sob luz solar e luz negra (Figura 34a) reforçam as discussões dos resultados anteriores em relação maior velocidade de degradação na presença de luz solar. Inicialmente vale destacar, que há contribuição da fotólise (20%) somente sob luz solar (Figura 34a). O mesmo comportamento é observado para os processos H₂O₂/solar e FeCit/solar atingindo respectivamente 35% e 46% de degradação do FIP. No entanto, quando estes processos foram feitos sob luz negra, ou na ausência de luz como o processo Fenton (Figura 34b), houve uma baixa degradação de FIP (17%), Figura 34. Além disso, o consumo de H₂O₂ sob irradiação solar é quase 4 vezes maior (Figura 34a).

Figura 34. Degradação de fipronil (FIP) e consumo de H_2O_2 para os experimentos controle: (a) fotólise sob irradiação solar (símbolos fechados) e luz negra (símbolos abertos) e (b) processo Fenton. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0.



Fonte: O autor.

Para identificar as principais rotas envolvidas no processo e verificar as espécies oxidativas responsáveis pelos mecanismos de ação na degradação de FIP via processo foto-Fenton, foi feito um experimento adicional na presença de terc-butanol, um bom agente sequestrador de HO^\bullet , (Eq. 39) (ALAM; RAO; JANATA, 2003; BUXTON et al., 1988). Utilizando 5 mmol L^{-1} de terc-butanol resultou em apenas 20% de degradação de FIP, eficiência inferior ao experimento realizado na ausência de terc-butanol (98%) (Figura 35), indicando que a degradação do FIP ocorre via oxidação por HO^\bullet .

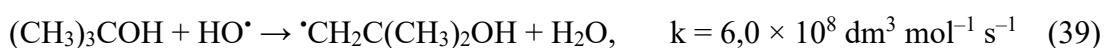
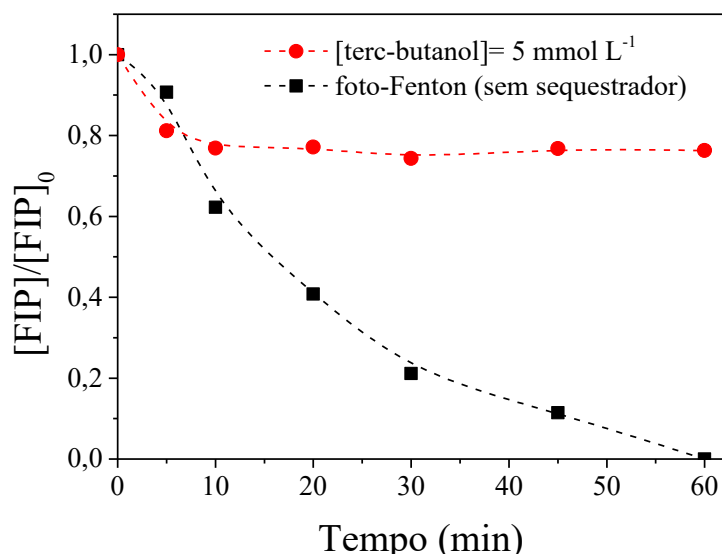


Figura 35. Efeitos do terc-butanol na degradação do fipronil em água destilada utilizando o processo foto-Fenton sob irradiação por luz negra. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0.

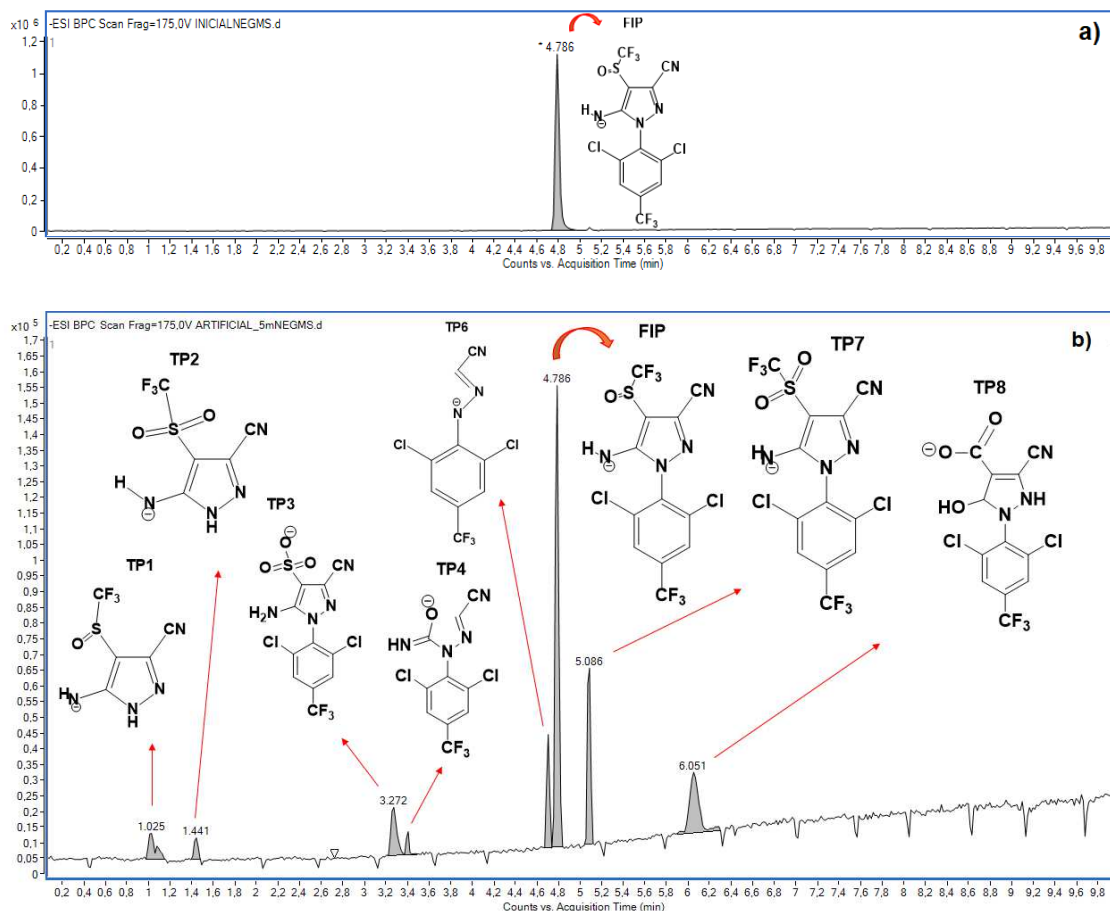


Fonte: O autor.

5.3.2 Identificação dos produtos de transformação (PT) da degradação do fipronil (FIP)

Através de análises de HPLC/MS foram identificados os principais PT gerados durante o processo foto-Fenton em pH 6,0 (realizado na melhor condição de degradação – $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} /Cit 1:3) sob radiação solar e luz negra. O cromatograma obtido antes, durante e após o tratamento permite monitorar o aparecimento de picos, indicativo de formação dos novos produtos (Figura 36).

Figura 36. Cromatogramas e fórmulas estruturais do fipronil (FIP) e dos produtos de transformação (PT): (a) inicial e (b) após 5 minutos de aplicação do processo foto-Fenton.



Fonte: O autor.

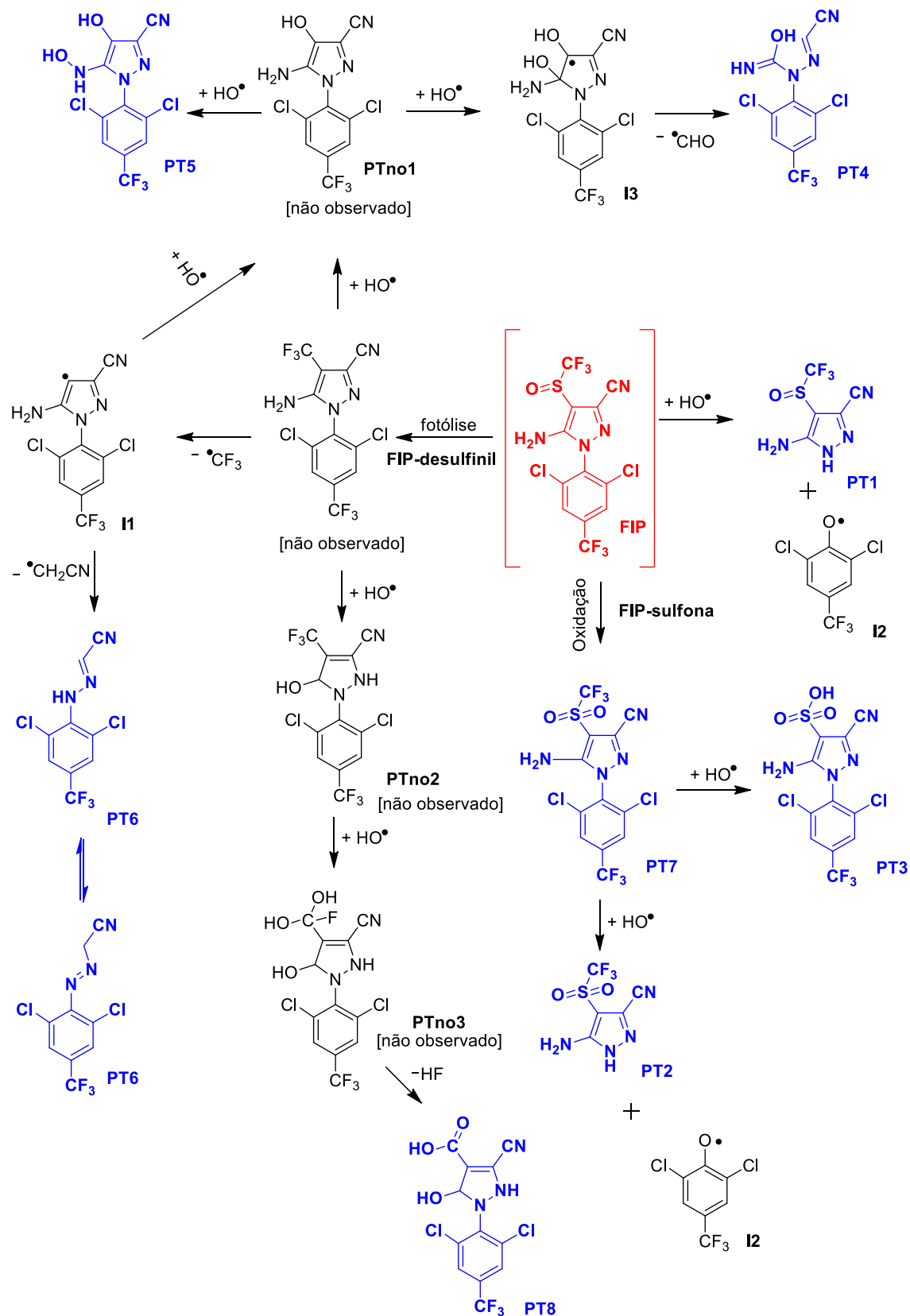
A identificação dos PTs gerados durante a degradação do FIP foi feita visando elucidar o mecanismo de degradação. Para melhor precisão dos compostos propostos, os menores erros massa/carga (m/z) foram selecionados pelo software e usados para determinar a composição elementar. A Tabela 8 mostra as principais informações obtidas durante as análises de PT por HPLC/MS (massa precisa teórica e experimental, erro (ppm), tempo de retenção, composição elementar e fragmentos dos íons). Estas informações foram essenciais para propor as fórmulas estruturais dos PT gerados (Figura 37). Oito PT foram identificados, sete deles encontrados em ambas as fontes de irradiação, apenas o PT₅ foi observado unicamente sob radiação solar. É importante destacar que dentre os oito produtos identificados quatro deles PT₁, PT₄, PT₅ e PT₈ (Figura 37) foram relatados na literatura pela primeira vez a partir deste estudo (GOMES JÚNIOR et al., 2020).

Tabela 8. Informações obtidas nas análises de HPLC/MS utilizadas para identificação do fipronil (FIP) e dos produtos de transformação (PT).

Comp.	T _r (min)	Composição Elementar ([M-H] ⁻)	[M-H] ⁻ (m/z) Calculado	Fonte de Radiação	[M-H] ⁻ (m/z) Experimental	Erro (ppm)	Fragmentos dos íons (m/z)/[M-H] ⁻ /erro (ppm)	Energia de Colisão (eV)
PT ₁	1,03	C ₅ H ₂ F ₃ N ₄ OS ⁻	222,9907	Luz negra	222,9896	4,9	153,9942/C ₄ H ₂ N ₄ OS ⁻ /8,44	5,0
				Solar	222,9896	4,9	153,9955/C ₄ H ₂ N ₄ OS ⁻ /3,2	5,0
PT ₂	1,44	C ₅ H ₂ F ₃ N ₄ O ₂ S ⁻	238,9856	Luz negra	238,9848	3,35	169,9894/C ₄ H ₂ N ₄ O ₂ S ⁻ /5,88 106,0283/C ₄ H ₂ N ₄ ⁻ /1,89	15,0
				Solar	238,9849	2,9	169,9889/C ₄ H ₂ N ₄ O ₂ S ⁻ /8,8 106,0277/C ₄ H ₂ N ₄ ⁻ /7,5	10,0
PT ₃	3,27	C ₁₁ H ₄ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₃ S ⁻	398,9339	Luz negra	398,9333	1,50	283,0024/C ₁₁ H ₃ ClF ₃ N ₄ ⁻ /7,07	5,0
				Solar	398,9326	3,23	282,9973/C ₁₁ H ₃ ClF ₃ N ₄ ⁻ /11,0	15,0
PT ₄	3,38	C ₁₀ H ₄ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ⁻	322,9720	Luz negra	322,9722	0,62	279,9632/C ₉ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ₃ ⁻ /10,72 227,9660/C ₇ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ⁻ /26,28	5,0
				Solar	322,971	11,0	279,9642/C ₉ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ₃ ⁻ /7,1 227,9616/C ₇ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ⁻ /7,0	10,0
PT ₅ *	3,99	C ₁₁ H ₄ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₂ ⁻	350,9669	Solar	350,9657	3,4	279,9615/C ₉ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ₃ ⁻ /16,8 227,9559/C ₇ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ⁻ /18,0 212,9468/C ₇ H ₂ Cl ₂ F ₃ ⁻ /10,8	20,0
PT ₆	4,67	C ₉ H ₃ Cl ₂ F ₃ N ₃ ⁻	279,9662	Luz negra	279,9657	1,79	243,9778/C ₉ H ₂ ClF ₃ N ₃ ⁻ /47,95 212,9444/C ₇ H ₂ Cl ₂ F ₃ ⁻ /22,07	20,0
				Solar	279,9653	3,2	243,9967/C ₉ H ₂ ClF ₃ N ₃ ⁻ /29,5 212,9484/C ₇ H ₂ Cl ₂ F ₃ ⁻ /3,3	5,0
FIP	4,78	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS ⁻	434,9314	---	434,9315	0,23	398,9546/C ₁₂ H ₂ ClF ₆ N ₄ OS ⁻ /0,5 329,9595/C ₁₁ H ₂ ClF ₃ N ₄ OS ⁻ /0,0	5,0
PT ₇	5,09	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₂ S ⁻	450,9263	Luz negra	450,9259	0,89	414,9501/C ₁₂ H ₂ ClF ₆ N ₄ O ₂ S ⁻ /0,9 281,9898/C ₁₁ H ₂ ClF ₃ N ₄ ⁻ /9,9	20,0
				Solar	450,9251	2,7	414,9514/C ₁₂ H ₂ ClF ₆ N ₄ O ₂ S ⁻ /4,1 281,9944/C ₁₁ H ₂ ClF ₃ N ₄ ⁻ /6,4	15,0
PT ₈	6,05	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃ ⁻	365,9666	Luz negra	365,9657	2,46	339,9695/C ₁₁ H ₅ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₃ ⁻ /17,6 313,9598/C ₁₀ H ₅ Cl ₂ F ₃ NO ₃ ⁻ /1,9 212,9486/C ₇ H ₂ Cl ₂ F ₃ ⁻ /2,3	15,0
				Solar	365,9660	1,6	339,9661/C ₁₁ H ₅ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₃ ⁻ /7,6 313,9601/C ₁₀ H ₅ Cl ₂ F ₃ NO ₃ ⁻ /1,0 212,9549/C ₇ H ₂ Cl ₂ F ₃ ⁻ /27,2	15,0

Fonte: O autor. * Identificado somente no processo utilizando radiação solar.

Figura 37. Mecanismo proposto para formação dos produtos de transformação (PT) durante a degradação de fipronil (FIP) via ataque de HO[•].



Fonte: O autor.

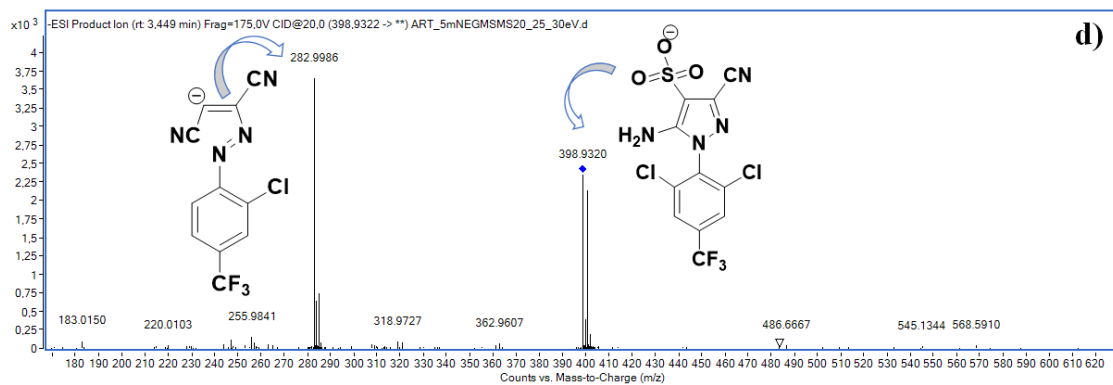
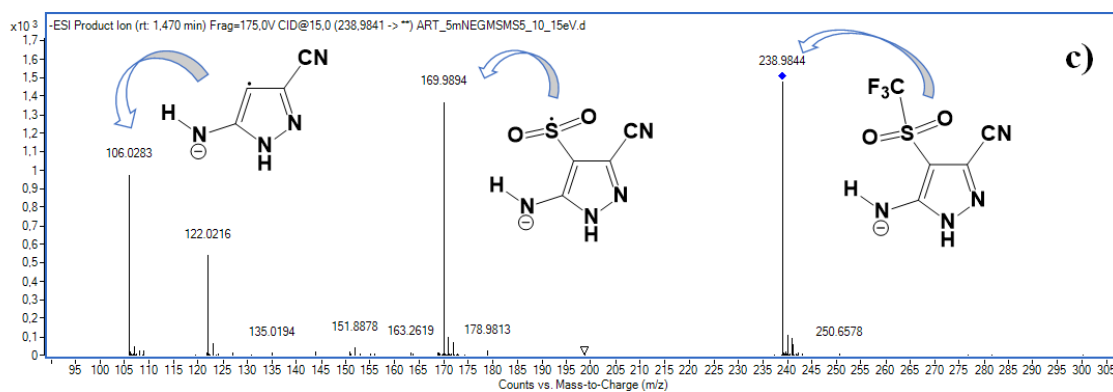
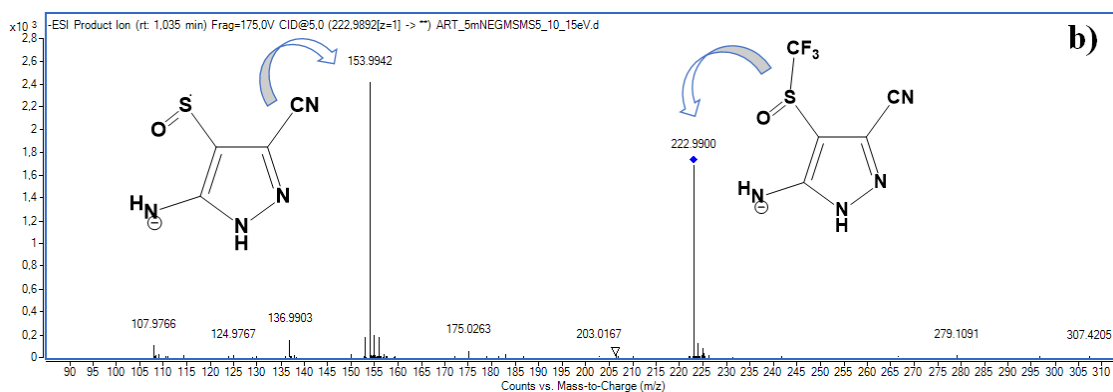
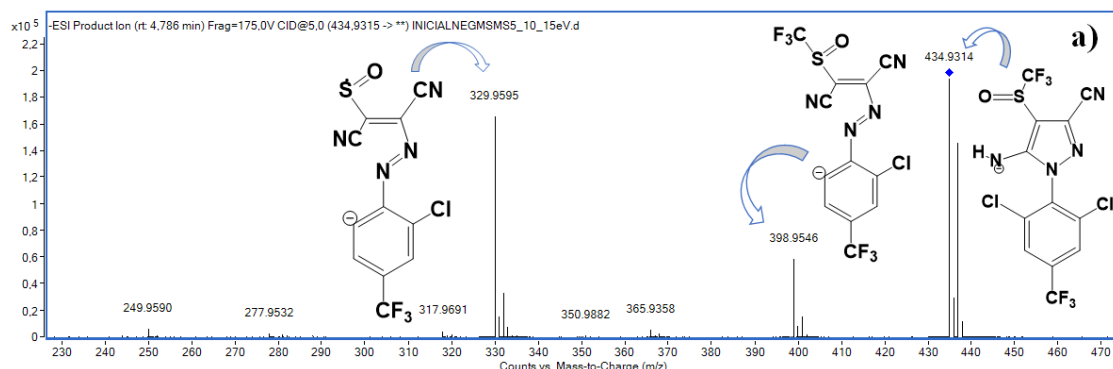
Após propor as fórmulas estruturais de cada PT foi desenvolvido um mecanismo de degradação do FIP pelo processo foto-Fenton via ataque de HO[•] (Figura 37). Os PT identificados indicaram que a degradação ocorreu preferencialmente através do ataque do HO[•] no átomo de enxofre. Todos os PT gerados são resultado da degradação parcial ou oxidação do anel pirazol do FIP. Além disso, a formação do PT₁ e PT₂ indicam que a posição entre o anel pirazol e o anel fenil do FIP é suscetível à clivagem da ligação CN resultando na ruptura dos anéis (GOMES JÚNIOR et al., 2017).

Os perfis de fragmentação MS/MS, bem como a fração molar dos isótopos também foram considerados ao elucidar os compostos determinados (Figura 38). Desta forma, proporcionou confiabilidade às formulas estruturais correspondente ao FIP e a cada um dos PT apresentados no mecanismo de degradação (Figura 37).

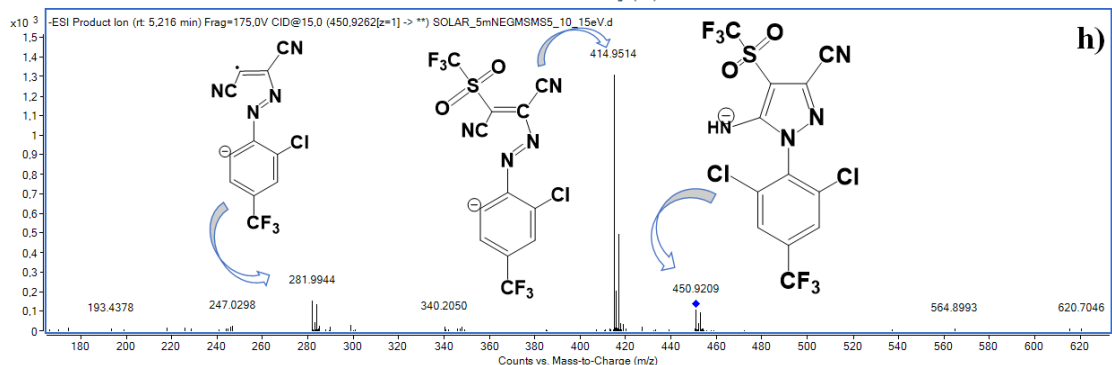
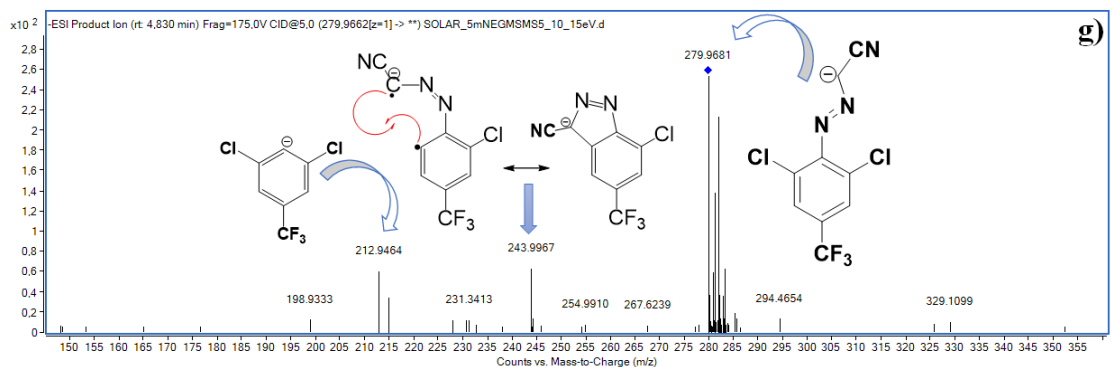
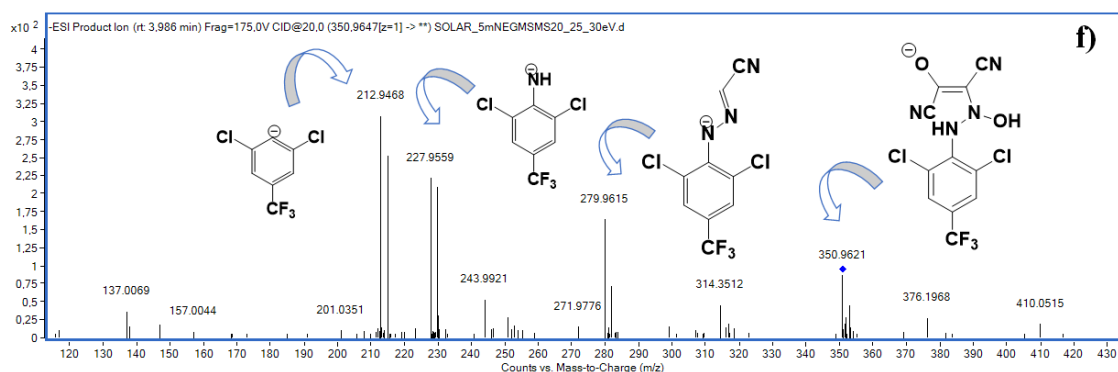
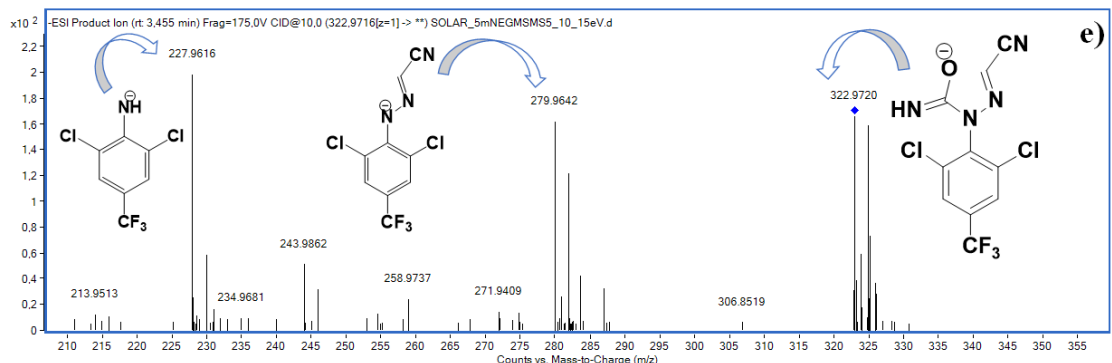
É importante enfatizar que, para propor o mecanismo de degradação do FIP, alguns produtos de transformação não observados (PT_{no}) foram inseridos no mecanismo (Figura 37), um exemplo, é o FIP-desulfinil, este é um metabólito do FIP não detectado em nosso trabalho, mas relatado na literatura como PT resultante da fotólise (GUNASEKARA et al., 2007; MCMAHEN et al., 2016). No presente estudo, pode ser observado que FIP-desulfinil é o precursor dos PT 4, 5, 6 e 8 como pode ser verificado na Figura 37. A provável explicação para FIP-desulfinil não ter sido detectado durante as análises de HPLC/MS pode estar associada à baixa contribuição do processo de fotólise durante a degradação, isto é esperado devido a velocidade de degradação de FIP via processo foto-Fenton ($k = 0,05 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 14 \text{ min}$) enquanto a cinética de degradação via fotólise é bem inferior (Figura 34a). Assim, uma baixa concentração de FIP-desulfinil é gerada por fotólise e, este é rapidamente degradado via processo foto-Fenton, gerando outros TPs (Figura 37).

O FIP, identificado no tempo de retenção (Tr) 4,78 min (Figura 36a) apresentou massa experimental de 434,9314 Da ($[M-H]^-$, $C_{12}H_3Cl_2F_6N_4OS^-$) e, erro 0,23 ppm (Tabela 8). O espectro MS/MS produziu o íon de razão m/z 398,9546 Da, resultado da perda de 36 Da atribuída à eliminação do HCl ocasionando a abertura do anel pirazol, seguido da eliminação do radical CF₃ (69 Da), justificando o pico base de m/z 329,9595 Da (Figura 38a). Rota analítica semelhante à utilizada para identificar o FIP foi adotada para elucidar os PT (1 – 8) (Figuras 38 b – i)

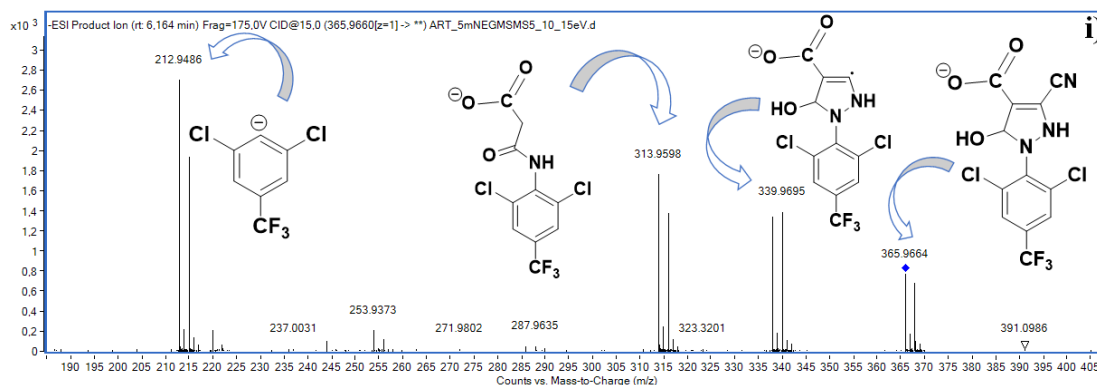
Figura 38. Espectro MS/MS contendo fórmulas estruturais propostas para fipronil (FIP), produtos de transformação (PT) e seus respectivos fragmentos: (a) FIP; (b) PT₁; (c) PT₂; (d) PT₃; (e) PT₄; (f) PT₅; (g) PT₆; (h) PT₇ e (i) PT₈.



Continuação da Figura 38. Espectro MS/MS contendo fórmulas estruturais propostas para fipronil (FIP), produtos de transformação (PT) e seus respectivos fragmentos: (a) FIP; (b) PT₁; (c) PT₂; (d) PT₃; (e) PT₄; (f) PT₅; (g) PT₆; (h) PT₇ e (i) PT₈.



Continuação da Figura 38. Espectro MS/MS contendo fórmulas estruturais propostas para fipronil (FIP), produtos de transformação (PT) e seus respectivos fragmentos: (a) FIP; (b) PT₁; (c) PT₂; (d) PT₃; (e) PT₄; (f) PT₅; (g) PT₆; (h) PT₇ e (i) PT₈.



Fonte: O autor.

O PT₇ observado na Figura 38h é um composto bem conhecido, chamado na literatura de FIP-sulfona. Esse composto tem sido descrito na literatura como um dos principais metabólitos do FIP, o qual ocorre via oxidação e, é frequentemente encontrado em matrizes aquosas (GUNASEKARA et al., 2007; MCMAHEN et al., 2016). O PT₇ também foi observado anteriormente em estudos avaliando a degradação fotocatalítica do FIP usando dióxido de titânio (TiO₂) (FENOLL et al., 2014; GOMES JÚNIOR et al., 2017). No presente trabalho, o PT₇ identificado no Tr= 5,09 min (Figura 36b), massa experimental exata de m/z 450,9259 Da ([M-H]⁻, C₁₂H₃Cl₂F₆N₄O₂S⁻) (Tabela 8) foi identificado durante a degradação de FIP via processo foto-Fenton sob radiação solar (erro 0,89 ppm) e artificial (erro 2,7 ppm) (Tabela 8). O PT₇ foi gerado através do ataque de HO[•] ao átomo de enxofre, resultando na oxidação desse átomo devido à inserção de um átomo de oxigênio (aumento de 16 Da) na estrutura do FIP resultando na formação PT₇ (Figura 37), esta reação não ocorre de forma direta podendo ocorrer várias etapas para formação do PT₇. Além disso, o perfil de fragmentação MS/MS do PT₇ é semelhante ao FIP. Primeiro, abertura do anel pirazol ocasionada pela perda de 36 Da (eliminação de HCl) produzindo íon m/z 414,9515 Da, seguido da eliminação dos grupos •CF₃ + :SO₂ (perda 69 + 64 = 133 Da), fragmento iônico de razão m/z 281,9944 Da (Figura 38h).

Os produtos de transformação PT₂ e PT₃ são gerados diretamente do PT₇ (Figura 37). O PT₂ identificado no Tr= 1,44 min (Figura 36b), massa experimental exata de m/z 238,9856 Da ([M-H]⁻, C₅H₂F₃N₄O₂S⁻) e, erro 2,90 – 3,35 ppm (Tabela 8). Esse composto pode ter sido resultado da ação do HO[•], resultando na ruptura dos anéis pirazol e fenil e,

consequentemente, a formação de duas espécies: PT₂ e o radical I₂ (Figura 37). Analisando os fragmentos dos íons no espectro MS/MS (Figura 38), pode ser observado que o TP₂ (Figura 38c) tem o mesmo perfil de fragmentação do TP₇ (Figura 38h): eliminação do radical $\cdot\text{CF}_3$ (69 Da), seguido pela perda do grupo SO₂ (Figura 38c), essas semelhanças reforçam a evidência de que o TP₂ é derivado do FIP-sulfona. A facilidade de clivagem da ligação CN entre os anéis devido ao ataque HO \cdot foi relatada em trabalhos prévios usando cálculos da Teoria Funcional da Densidade (GOMES JÚNIOR et al., 2017). Por outro lado, o PT₃ Tr= 3,27 min (Figura 36b), massa experimental exata de m/z 398,9339 Da ($[\text{M}-\text{H}]^-$, C₁₁H₄Cl₂F₃N₄O₃S⁻) e, erro 1,50 – 3,23 ppm (Tabela 8) aparentemente é o resultado de um mecanismo envolvendo uma substituição do grupo trifluorometil por uma hidroxila (Figura 37). Contudo, estudos prévios que investigaram a hidrólise, fotólise e degradação fotocatalítica do FIP descreveram a formação de PT₃ através da dessulfonação do PT₇ (BOBÉ et al., 1998a; FENOLL et al., 2014). O espectro MS/MS do PT₃ apresenta características similares, saída de HCl (36 Da), abrindo o anel pirazol e a eliminação do grupo SO₂ (Figura 38d).

O PT₁ identificado no Tr= 1,03 min (Figura 36b), massa experimental exata de m/z 222,9907 Da ($[\text{M}-\text{H}]^-$, C₅H₂F₃N₄OS⁻) e, erro 4,90 ppm (Tabela 8), é gerado a partir do FIP através da ruptura entre os anéis pirazol e fenil que pode ocorrer via ataque do HO \cdot (Figura 37). A clivagem da ligação CN entre os anéis observada na formação de PT₁ é semelhante à que ocorre na geração de PT₂ a partir de PT₇ (Figura 37). O perfil de fragmentação observado no espectro de MS/MS é mais uma indicação de que o PT₁ é obtido diretamente do FIP, uma vez FIP e PT₁ apresentam perdas semelhantes de 69 Da atribuídas à eliminação do radical CF₃ (Figura 38a, b).

Pode ser observado no mecanismo de degradação proposto (Figura 37), que alguns dos PT identificados foram obtidos mediante compostos radicais intermediários I₁, I₂ e I₃, estes radicais são muito instáveis e, portanto, não foram observados nas análises de HPLC/MS. Embora I₁ não seja um produto de transformação do FIP e não tenha sido identificado durante as análises de HPLC/MS, é um composto importante para a compreensão do mecanismo de degradação, pois a partir do I₁ pode ocorrer a formação dos produtos de transformação PT₄, PT₅ e PT₆ (Figura 37).

PT₄ e PT₅ parecem ser resultado do ataque de HO \cdot a um produto não observado neste estudo, o PT_{no1}. Este composto pode ser produzido a partir do FIP-desulfínil via substituição do grupo trifluorometil por um grupo hidroxila ou, a partir da hidroxilação do intermediário I₁ devido à adição radicalar de uma HO \cdot no anel pirazol (Figura 37). Em

seguida, através de PTno₁ é possível gerar PT₄ que apresenta massa experimental exata m/z 322,9720 Da ($[M-H]^-$, C₁₀H₄Cl₂F₃N₄O⁻), Tr = 3,38 e, erro 11 ppm (Tabela 8) ou, PT₅ que apresenta massa experimental exata m/z 350,9669 Da ($[M-H]^-$, C₁₁H₄Cl₂F₃N₄O₂⁻), Tr= 3,99 e, erro 3,4 ppm (Tabela 8).

A formação dos produtos PT₄ ou PT₅ dependerá da posição do ataque HO[•], se ocorrer a adição de HO[•] no anel pirazol de PTno₁, um radical intermediário instável I₃ é gerado, posteriormente ocorre a eliminação radicalar de uma carboxila e, conseqüentemente abertura do anel pirazol formando PT₄ (Figura 37). Por outro lado, se o ataque de HO[•] ocorrer no grupo amina, resultará no PT₅ (Figura 37). Além disso, os perfis de fragmentação de PT₄ e PT₅ são semelhantes, isto pode ser verificado pela presença dos fragmentos iônicos idênticos 279 e 227 Da (Figura 38e, f). Finalmente, é importante destacar que ambos (PT₄ e PT₅) foram detectados em baixa concentração e, que esses compostos são completamente degradados usando o processo foto-Fenton após 8 kJ m⁻² (Figura 39).

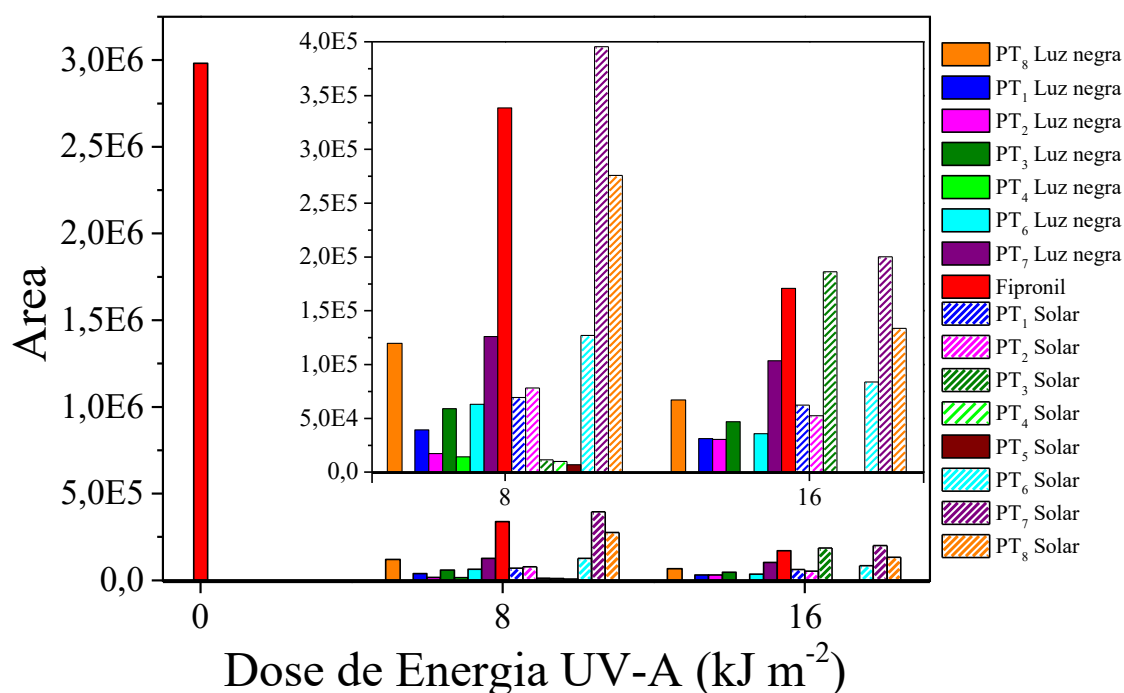
O PT₆, massa experimental exata m/z 279,9662 Da ($[M-H]^-$, C₉H₃Cl₂F₃N₃⁻), Tr= 4,67 e, erro 1,79 – 3,20 ppm (Tabela 8), foi proposto no mecanismo de degradação a partir do intermediário I₁, isso pode ser compreendido devido ao anel pirazol de I₁ na forma de radical ser muito instável levando a abertura do anel com a eliminação de [•]CH₂CN, resultando no PT₆, um grupo hidrazona que está em equilíbrio com um grupo azo (Figura 37). No entanto, é possível perceber que PT₆ também pode ser produzido a partir de PT₄ e PT₅. Esta proposta é apoiada por espectros MS/MS (Figura 38e, f, g), nas quais pode ser observado que a forma estrutural dos fragmentos m/z 279 encontrados no PT₄ e PT₅ tem a mesma composição elementar de PT₆ (Tabela 8). Além disso, também foi observado que PT₄, PT₅ e PT₆ têm o mesmo perfil de massa isotópica, defeitos específicos de massa (atribuíveis à presença de átomos de F e Cl) e, um padrão de distribuição isotópica consistente com a presença de dois átomos de Cl ($[M-H]^- + 2$ e $[M-H]^- + 4$ Da) (Figuras 38e, f, g).

O PT₈ identificado no Tr= 6,05 (Figura 36b), massa experimental exata m/z 365,9657 Da ($[M-H]^-$, C₁₂H₅Cl₂F₃N₃O₃⁻) e, erro 1,60 – 2,46 ppm (Tabela 8), foi obtido via ataques sequenciais de HO[•], primeiro no FIP-desulfinil ocorrendo a substituição do grupo amina pelo grupo hidroxila, gerando o composto PTno₂. Em seguida, o PTno₂ é oxidado gerando um composto di-hidroxilado PTno₃. Finalmente, o PTno₃ elimina HF e sofre um rearranjo resultando no PT₈ (Figura 37). A fórmula estrutural proposta para PT₈ é reforçada através das informações obtidas pela fragmentação MS/MS. O fragmento m/z

339,9695 Da é referente à perda de 26 Da (eliminação do grupo CN), já o pico m/z 313,9598 Da ocorre devido a abertura do anel pirazol (Figura 38i).

A Figura 39 mostra a área do pico referente à formação/degradação do FIP e dos oito TPs formados durante o processo de foto-Fenton realizado em pH 6,0 na melhor condição de degradação ($32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} /Citrato 1:3) sob irradiação solar e de luz negra. Embora alguns PT sejam formados durante a degradação do FIP, muitos deles aparecem em concentrações muito baixas quando comparado ao FIP. Além disso, os PT são rapidamente degradados, sendo quase indetectáveis, como observado para PT₄ e PT₅, os quais foram completamente degradados após uma dose de energia UV-A acumulada de 10 kJ m^{-2} (Figura 39).

Figura 39. Área do pico de fipronil (FIP) e produtos de transformação (PT) durante o tratamento foto-Fenton sob: luz negra (símbolos preenchidos) e luz solar (símbolos semipreenchidos). Gráfico interno: área dos PT expandida.



Fonte: O autor.

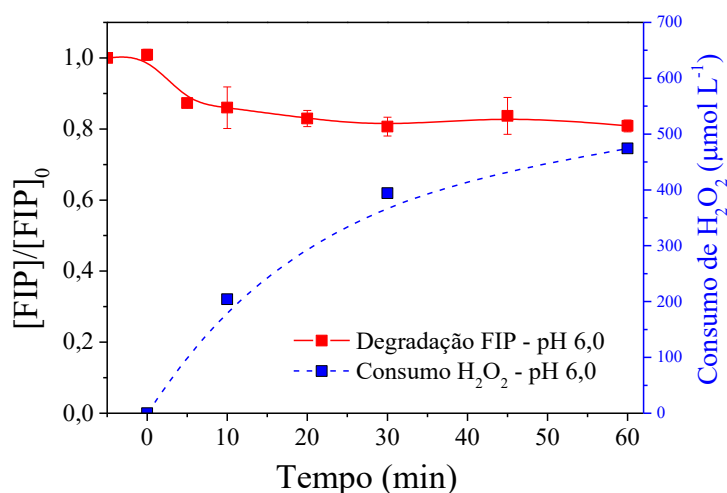
5.3.3 Degradação de fipronil (FIP) em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)

A avaliação inicial do processo foto-Fenton, realizado em água destilada foi importante para estabelecer as melhores condições para degradação do FIP em pH

próximo a neutralidade, conhecer o mecanismo de degradação envolvido bem como os PT que podem ser gerados durante o tratamento. Posteriormente, avaliou-se a degradação de FIP em um efluente de ETE.

A eficiência de degradação do FIP foi fortemente afetada pela composição do efluente de ETE. Após 60 minutos de tratamento, aplicando o processo de foto-Fenton em pH inicial 6,0 e usando as melhores condições estabelecidas para degradação de FIP em água destilada ($32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit na razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3), foi obtido apenas 20% de degradação do FIP em efluente de ETE (Figura 40). Nas mesmas condições experimentais, a degradação de FIP foi $\geq 90\%$ para o tratamento realizado em água destilada (Figura 30).

Figura 40. Degradação de fipronil (FIP) e consumo de H_2O_2 pelo processo foto-Fenton em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE). Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 600 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0.

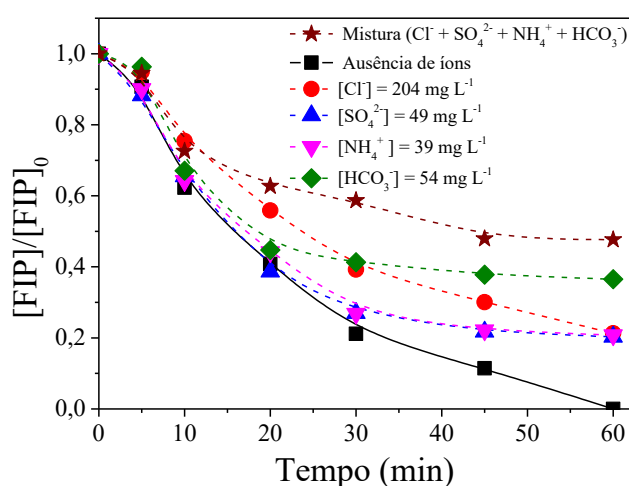


Fonte: O autor.

A redução na eficiência de degradação do FIP observado no efluente de ETE pode ser justificada devido a competição por HO^\bullet existente entre o composto alvo e os constituintes presentes na matriz, como por exemplo, os íons bicarbonato (54 mg L^{-1}) determinado a partir do CID = $10,6 \text{ mg C L}^{-1}$ (em pH 6,0) e matéria orgânica COD = $25,9 \text{ mg C L}^{-1}$ (Tabela 5). Além disso, a presença de íons inorgânicos como cloreto e sulfato pode prejudicar à geração de HO^\bullet e levar à formação de radicais menos reativos, como Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (MARSON et al., 2017; SILVA et al., 2016).

Para demonstrar a interferência de íons inorgânicos na degradação do FIP pelo processo foto-Fenton foi feito um experimento controle em água destilada usando os íons bicarbonato, cloreto, sulfato e amônio na mesma concentração encontrada no efluente de ETE, $[\text{HCO}_3^-] = 54 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 204 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 49 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{NH}_4^+] = 39 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 5). Os resultados obtidos reforçam a explicação anterior, uma vez que a mistura destes íons inibiu a degradação do FIP reduzindo a eficiência para 52% de remoção (Figura 41). Verifica-se que, a degradação do FIP é afetada principalmente pelos íons HCO_3^- , seguidos por $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} = \text{NH}_4^+$ resultando respectivamente em 64%, 78%, 80% e 80% de degradação do FIP na presença dos íons isoladamente (Figura 41).

Figura 41. Influência dos íons inorgânicos na degradação de fipronil (FIP) durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 676 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 32 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{citrato}] = 96 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0.



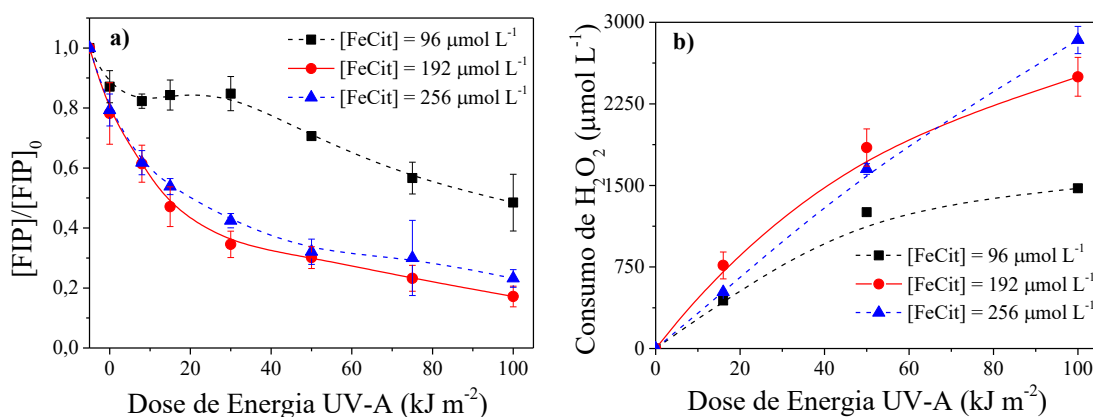
Fonte: O autor.

Como pode ser observado na Figura 42, a eficiência de degradação do FIP utilizando o processo foto-Fenton em efluente de ETE em pH inicial 6,0 aumentou de 20% para 83% aumentando a concentração de FeCit em seis vezes ($[\text{FeCit}] = 192 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit na razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3, ou seja, $192 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $576 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de citrato) (Figura 42). Embora o aumento do citrato de $96 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($6,9 \text{ mg C L}^{-1}$) para $576 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (41 mg C L^{-1}) aumente a carga orgânica do efluente, esse aumento foi compensado pela melhora significativa no processo de foto-Fenton. Além disso, é importante destacar que o citrato é biodegradável e não tóxico (CLARIZIA et al., 2017). Por outro lado, não foi observado melhora na degradação de FIP aumentando a concentração de FeCit de 192 para $256 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 42). Portanto, um controle

cuidadoso da concentração e razão molar Fe^{3+} /Citrato se faz necessário sendo um fator de elevada importância para a eficiência do processo de tratamento.

Os parâmetros cinéticos calculados ($k = 0,032 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 22 \text{ min}$) para a degradação do FIP no efluente de ETE usando $192 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit mostram que a degradação de FIP ocorreu de forma mais lenta quando comparada à degradação em água destilada ($k = 0,05 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 14 \text{ min}$). Estes resultados reforçam a importância de se avaliar o processo foto-Fenton para a degradação dos contaminantes alvo em efluentes reais e em condições próximas a neutralidade.

Figura 42. Influência da concentração de *FeCit (a) degradação de fipronil (FIP) e (b) consumo de H_2O_2 durante o processo foto-Fenton em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) sob irradiação com luz negra. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = 600 \mu\text{g L}^{-1}$; ** $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 6,0.



* FeCit na razão molar Fe^{3+} /Citrato 1:3;

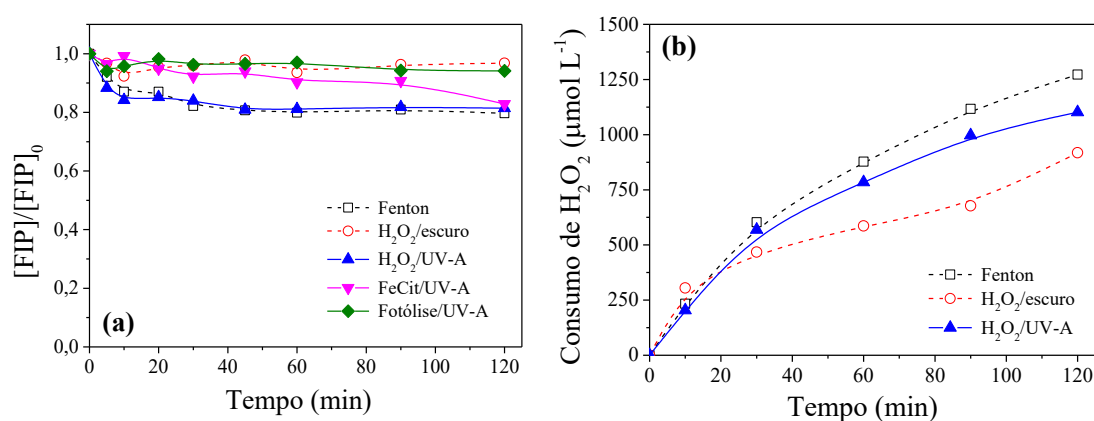
** Reposição durante o tratamento para manter a concentração entre 300 e $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Fonte: O autor.

O presente trabalho foi realizado em concentrações de FIP o mais próximo possível das determinadas em água de rio e efluente de ETE. Contudo, é difícil afirmar que a concentração estipulada para os reagentes de Fenton possa ser generalizada para outras matrizes de ETE. Isso é justificado pelo fato de a composição dessas matrizes variarem de uma região/país para outro, assim como também depende dos processos comumente aplicados previamente nas ETE para tratamento de tais efluentes. Portanto, antes de aplicar qualquer processo em um efluente de ETE, é preciso estudos prévios em escala de laboratório para determinação da concentração ideal dos reagentes de Fenton visando a máxima eficiência de degradação dos compostos-alvo.

Experimentos controle (Fenton; FeCit/UV-A; H₂O₂/UV-A; H₂O₂/escuro e fotólise/UV-A) realizados com o efluente de ETE confirmaram que a degradação majoritária do FIP ocorreu via processo foto-Fenton, uma vez que nos experimentos controle apenas 20% de degradação do FIP foi obtido nos processos Fenton, FeCit/UV-A e H₂O₂/UV-A, e não houve degradação do FIP via fotólise e H₂O₂/escuro (Figura 43).

Figura 43. Experimentos controle de (a) degradação de fipronil (FIP) e (b) consumo de H₂O₂ em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE). Condições iniciais: [FIP] = 600 µg L⁻¹; [H₂O₂] = 1500 µmol L⁻¹; [Fe³⁺] = 192 µmol L⁻¹; [citrato] = 576 µmol L⁻¹ e pH 6,0.



Fonte: O autor.

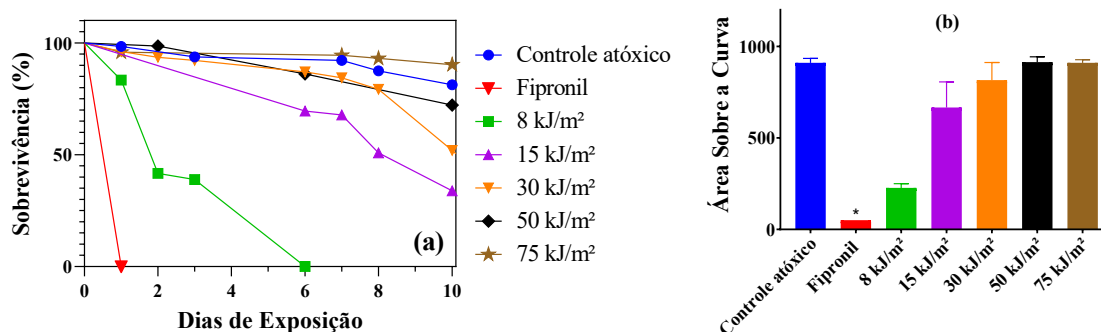
Portanto, para o presente estudo as melhores condições para a degradação de FIP no efluente de ETE em pH inicial 6,0 foram: [FeCit] = 192 µmol L⁻¹ na razão molar Fe³⁺/Cit 1:3 e [H₂O₂] = 1500 µmol L⁻¹ com reposição de H₂O₂ durante o tratamento para manter a concentração entre 300 e 1500 µmol L⁻¹. Nestas condições foi obtido 83% de degradação (Figura 42).

5.3.4 Toxicidade aguda para amostra contendo fipronil (FIP) antes e após o tratamento

Inicialmente, a toxicidade aguda foi avaliada durante o processo de degradação de FIP em água destilada via processo foto-Fenton sob radiação solar e utilizando a melhor condição de tratamento (32 µmol L⁻¹ de FeCit com razão molar Fe³⁺/Cit 1:3). A toxicidade aguda foi avaliada em função da mortalidade das moscas *D. melanogaster* (Figura 44), os quais mostram que todas as moscas expostas à solução aquosa de FIP sem

tratamento ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) morreram após um dia, destacando a alta sensibilidade da *D. melanogaster* ao inseticida FIP. A área sobre a curva avaliada durante 10 dias de exposição mostra que as moscas em contato com as amostras coletadas após aplicação do processo foto-Fenton em doses de energia UV-A de 30, 50 e 75 kJ m^{-2} não apresentou diferença significativa no índice de sobrevivência quando comparado ao controle atóxico (Figura 44); estes dados foram analisados por meio do teste *Kruskal-Wallis* ($p \leq 0,05$). O aumento significativo na porcentagem de sobrevivência de *D. melanogaster* exposta as amostras tratadas (Figura 44) está diretamente relacionado à diminuição expressiva da concentração de FIP de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para $< 17 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 32).

Figura 44. (a) Porcentagem de sobrevivência das *D. melanogaster* expostas às amostras contendo solução de fipronil (FIP) sem tratamento ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) e após processo foto-Fenton na melhor condição de degradação em água destilada (b) área sobre a curva após 10 dias de exposição.



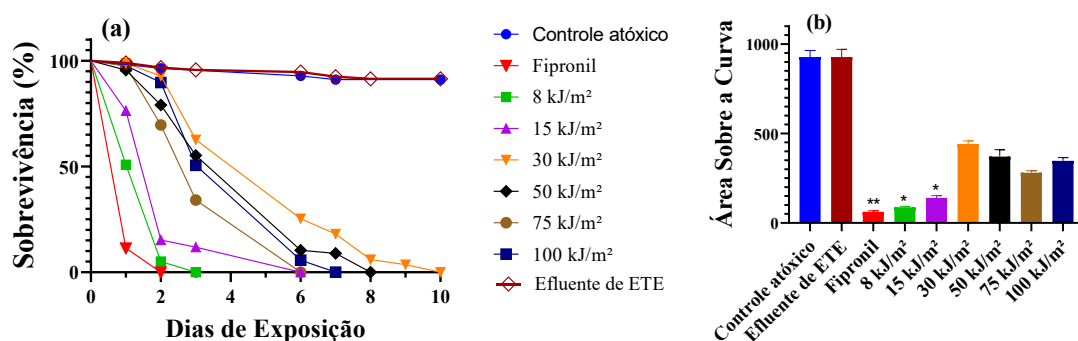
Legenda: Ensaio realizado em triplicata, cada *vial* contendo 20 *D. melanogaster*. Os valores estão representados de acordo com os testes ANOVA para cálculo da diferença estatística * indica $p \leq 0,05$
Fonte: O autor.

Com base nos resultados de toxicidade apresentados na Figura 44 e considerando os PT gerados bem como sua formação/degradação que ocorreu durante a degradação do FIP via processo foto-Fenton (Figura 39), é possível concluir que os oito PT identificados na concentração em que são gerados são menos tóxicos do que a solução inicial de FIP (sem tratamento) indicando que o processo foto-Fenton é uma boa alternativa, visto que promove a degradação de FIP e também a redução da toxicidade.

De modo análogo ao realizado para o tratamento feito em água destilada, a toxicidade aguda foi avaliada durante a degradação do FIP via processo foto-Fenton em efluente de ETE realizado sob radiação de luz negra e usando as melhores condições (192

$\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit com razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Cit}$ 1:3). Todas as *D. melanogaster* colocadas em contato com a solução de FIP sem tratamento ($600 \mu\text{g L}^{-1}$) morreram após 2 dias de exposição (Figura 45). Por outro lado, as amostras coletadas após as doses de energia de 30, 50, 75 e 100 kJ m^{-2} do tratamento via processo foto-Fenton sobreviveram mais dias, levando entre 6 e 10 dias para morrer (Figura 45).

Figura 45. (a) Porcentagem de sobrevivência das *D. melanogaster* expostas às amostras contendo solução de fipronil (FIP) sem tratamento ($600 \mu\text{g L}^{-1}$) e após processo foto-Fenton na melhor condição de degradação em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) (b) área sobre a curva após 10 dias de exposição.



Legenda: Ensaio realizado em triplicada, cada *vial* contendo 20 *D. melanogaster*. Os valores estão representados de acordo com os testes ANOVA para cálculo da diferença estatística * indica $p \leq 0,05$.

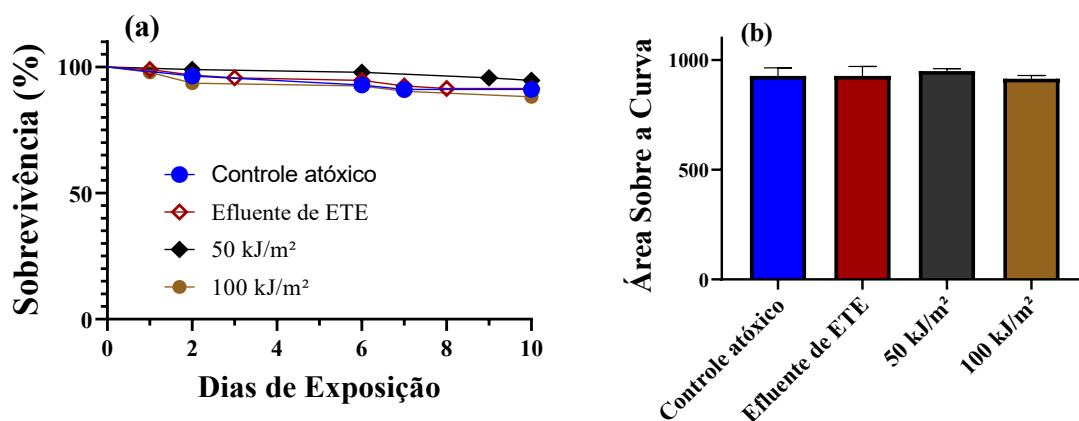
Fonte: O autor.

A redução da toxicidade aguda foi verificada através do aumento no tempo de sobrevivência das *D. melanogaster* (Figura 45), isto está relacionado à diminuição da concentração de FIP nas amostras coletadas após as doses de energia de 30, 50, 75 e 100 kJ m^{-2} , reduzindo de $600 \mu\text{g L}^{-1}$ para 204, 180, 138 e $102 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (Figura 42). Embora tenha sido verificado a redução da toxicidade, é incorreto afirmar que a solução tratada seja atóxica pois ocasionou a morte das *D. melanogaster* após 10 dias de exposição (Figura 45). Estes resultados podem ser explicados devido à concentração residual do FIP, visto que após o tratamento realizado em efluente de ETE a concentração de FIP se mantém superior a $17 \mu\text{g L}^{-1}$ (concentração de FIP após 75 kJ m^{-2} em água destilada, a qual não apresentou efeitos tóxicos para *D. melanogaster*, Figura 44). É importante destacar, que a composição do efluente de ETE não afeta nos resultados de toxicidade, pois o ensaio realizado para o efluente de ETE na ausência de FIP

(representado na figura 45 pela cor vermelho escuro) não apresentou diferença significativa com o controle atóxico (Figura 45).

Afim de comprovar que os componentes da matriz de ETE não afeta as análises de toxicidade realizada, foi feito um experimento controle, neste o processo foto-Fenton (192 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeCit na razão molar 1:3) foi aplicado ao efluente de ETE na ausência de FIP. Os resultados mostraram que a degradação da matéria orgânica natural presente no efluente de ETE, bem como o citrato adicionado não é tóxico, como verificado através da sobrevivência das *D. melanogaster*, uma vez que todas as amostras analisadas não apresentaram diferença significativa com o controle atóxico (Figura 46).

Figura 46. (a) Porcentagem de sobrevivência das *D. melanogaster* expostas às amostras de efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) na ausência de fipronil (FIP) antes e após processo foto-Fenton e, (b) área sobre a curva após 10 dias de exposição.



Legenda: Ensaio realizado em triplicada, cada *vial* contendo 20 *D. melanogaster*. Os valores estão representados de acordo com os testes ANOVA para cálculo da diferença estatística * indica $p \leq 0,05$.

Fonte: O autor.

Portanto, afim de obter uma solução tratada atóxica, uma alternativa seria aumentar do tempo de tratamento realizado via processo foto-Fenton de modo a garantir a completa degradação do FIP ou até atingir concentração de $\text{FIP} \leq 17 \mu\text{g L}^{-1}$, concentração que não apresentou efeitos tóxicos para *D. melanogaster* (Figura 44). Outra alternativa é o uso da luz solar, uma vez que os parâmetros cinéticos mostram que o uso desta fonte de radiação foi duas vezes maior quando comparado aos experimentos realizados sob luz negra. Assim, com base na constante de cinética e tempo de meia vida ($k = 0,032 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 22 \text{ min}$) calculados para a degradação do FIP no efluente de ETE sob luz negra, pode-se estimar que, valores mais altos de k e consequentemente valores

mais baixos de $t_{1/2}$ serão obtidos ao se utilizar luz solar, isto pode ser suficiente para que a concentração de FIP esteja abaixo do LD ($< 17 \mu\text{g L}^{-1}$) e, portanto, não apresente efeitos tóxicos.

5.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE AGROQUÍMICO

5.4.1 Coagulação-floculação-decantação: primeira etapa de tratamento

A escolha correta do coagulante foi fundamental para a eficiência de remoção de cor e turbidez. Entre os coagulantes avaliados neste trabalho, Fe^{3+} é a espécie mais indicada para coagulação do efluente contendo a mistura dos pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBT. Pode ser observado na Tabela 9 que a etapa de coagulação-floculação-decantação utilizando 32 mmol L^{-1} de Fe^{3+} resultou em remoção de cor e turbidez superior a 97%. Por outro lado, utilizando 32 mmol L^{-1} de Al^{3+} menos de 10% de remoção de cor e turbidez foram obtidos (Tabela 9).

Tabela 9. Tratamento físico-químico para remoção de cor e turbidez do efluente contendo os pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBT via processos de coagulação-floculação-decantação usando os coagulantes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Coagulante [Fe^{3+} or Al^{3+}] (mmol L^{-1})	(% Remoção)				pH*	
	Cor		Turbidez		Fe^{3+}	Al^{3+}
	Fe^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}		
0	0	0	0	0	4,6	4,6
2	77	NO	72	NO	3,8	3,9
3	86	9	85	NO	3,0	3,8
4	89	19	89	NO	2,7	3,8
8	90	NO	89	NO	2,5	3,7
16	92	20	96	NO	2,1	3,5
32	97	10	98	NO	1,9	3,3

* pH obtido após adição dos coagulantes; NO: não observado

Cor inicial: $142.221 \text{ mg L}^{-1}$ Pt-Co e, turbidez inicial: 21800 NTU

Fonte: O autor.

Ao analisar os resultados da Tabela 9 verifica-se que o coagulante Fe^{3+} foi mais eficaz na remoção de cor e turbidez quando comparado ao Al^{3+} em decorrência da fração

molar das espécies formadas de cada coagulante, sendo essas fortemente influenciadas pelo pH do meio. Em $\text{pH} < 3,0$, as principais espécies formadas a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ são: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (~ 60%), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (~ 25%) e Fe^{3+} (~ 15%). Enquanto isso, Al^{3+} é a principal espécie formada a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, representando mais de 80% de todas as espécies presentes no sistema em valores de pH entre 3,0 e 4,6 (DUAN; GREGORY, 2003). Portanto, o coagulante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tem uma quantidade elevada de espécies hidrolisadas catiônicas e polinucleares, como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, as quais, interagem mais fortemente com coloides carregados negativamente favorecendo a desestabilização das partículas suspensas presentes no efluente (DUAN; GREGORY, 2003; GONÇALVES et al., 2017). Esse comportamento explica a eficiência do processo usando Fe^{3+} e elucida os resultados observados neste trabalho (Tabela 9).

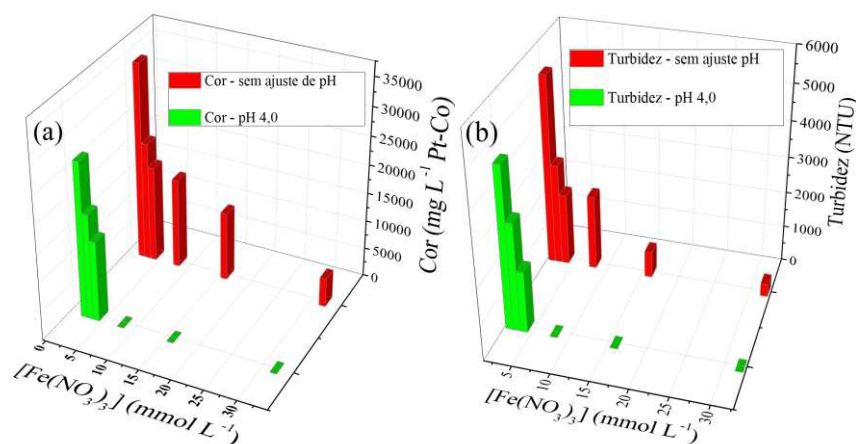
O aumento da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de 2 para 32 mmol L^{-1} melhorou as remoções de cor de 77 para 97%, e turbidez de 72 para 96% (Tabela 9). Contudo, em decorrência da alta concentração do coagulante adicionado (aumento de 16 vezes), o pH do efluente abaixou consideravelmente de 3,8 para 1,9 (Tabela 9) devido às reações de hidrólise do cátion (DEZOTTI, 2008)

Posteriormente, foi avaliado a influência do pH no processo. Sabe-se, que o pH afeta fortemente a especiação de ferro e solubilidade, conseqüentemente, a eficiência do processo de coagulação-floculação (DUAN; GREGORY, 2003). Assim, foi realizada uma etapa adicional de ajuste de pH, elevando o pH do sobrenadante para pH 4,0 (utilizando NaOH) a fim de maximizar a etapa de sedimentação que é maior em valores de pH acima de 3,5 devido ao aumento da precipitação de ferro como hidróxidos $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ (NOGUEIRA et al., 2007).

Os resultados obtidos em experimentos usando concentrações reduzidas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (8 mmol L^{-1}) a pH controlado (pH 4,0) foram semelhantes aos obtidos com 32 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sem ajuste de pH. Em pH 4,0, mais de 99% de remoção de cor e turbidez foi obtido quando a concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ variou entre 8 e 32 mmol L^{-1} (Figura 47). Isto deve-se a um aumento na fração molar de espécies como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e à diminuição de espécies Fe^{3+} (DUAN; GREGORY, 2003). Além disso, ocorre a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ (NOGUEIRA et al., 2007), os quais podem ser conseqüentemente eliminados no processo de decantação aumentando a eficiência na remoção de cor e turbidez. A Figura 48 mostra o aspecto visual do efluente antes e após o ajuste do pH durante o tratamento de coagulação-floculação-decantação proposto neste estudo.

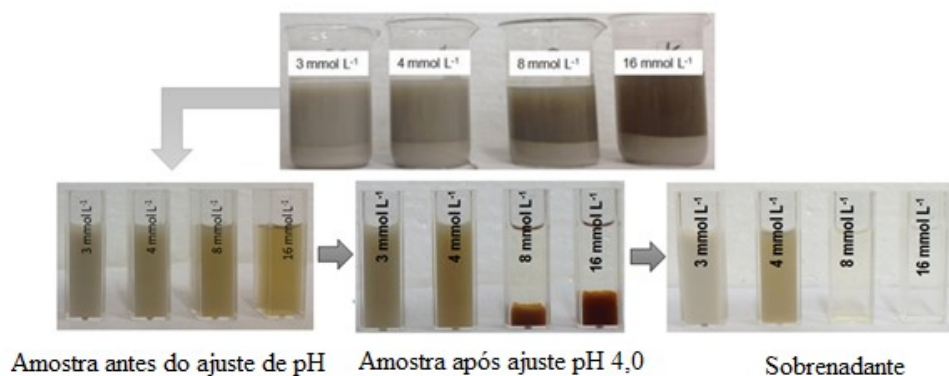
Resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho (maior eficiência do coagulante Fe^{3+} quando comparado ao Al^{3+} para efluente com pH ácido) foram observados em trabalhos anteriores avaliando o processo de coagulação-floculação-decantação para (i) tratamento de águas residuais de biodiesel, realizado em pH 5 (GONÇALVES et al., 2017) e, (ii) tratamento de lixiviados de aterros sanitários, realizado em pH 3 (SILVA et al., 2016, 2017).

Figura 47. Influência do pH na remoção de: (a) cor e (b) turbidez durante o tratamento de coagulação-floculação-decantação do efluente agroquímico contendo os pesticidas alvo utilizando 2 – 32 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.



Fonte: O autor.

Figura 48. Aspecto visual do efluente antes do tratamento e, sobrenadante após o tratamento físico-químico via coagulação-floculação-decantação, utilizando 3, 4, 8 e 16 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.



Fonte: O autor.

Após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico sob as melhores condições (8 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em pH 4,0), foi feita uma nova caracterização do

sobrenadante (Tabela 10). Os resultados obtidos após coagulação-floculação-decantação foram comparados com os dados obtidos para o efluente agroquímico não tratado (Tabela 10).

Tabela 10. Caracterização do efluente agroquímico não tratado contendo pesticidas alvo e sobrenadante obtido após o tratamento de coagulação-floculação-decantação (8 mmol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃ e pH 4,0).

Parâmetro	Coagulação-floculação-decantação		
	Antes	Após	Remoção (%)
pH	4,6	2,7	-
Turbidez (NTU)	21800	34	99
Condutividade (μS cm ⁻¹)	347	2,30	-
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	27147	9965	63
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	2650	1930	27
DBO ₅ /DQO	0,097	0,19	-
CTD (mg C L ⁻¹)	9178	4077	56
CID (mg C L ⁻¹)	80	37	54
COD (mg C L ⁻¹)	9098	4040	56
Cor aparente (mg L ⁻¹ Pt/Co)	142221	3398	98
Cor real (mg L ⁻¹ Pt/Co)	4315	70	98
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	112	4,5	-
Nitratos (mg L ⁻¹)	< 0,2	86	-
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	< 0,1	22	-
Inibição para <i>V. fischeri</i> (%)	100 ^a	74 ^a	-
Ametrina (mg L ⁻¹)	403	114	72
Atrazina (mg L ⁻¹)	2153	27	99
Imidaclopride (mg L ⁻¹)	2936	519	82
Tebuthiuron (mg L ⁻¹)	3355	2049	39

Legenda: DQO: demanda química de oxigênio; DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias; CTD: carbono total dissolvido; CID: carbono inorgânico dissolvido; COD: carbono orgânico dissolvido.

^a Diluído 8 vezes.

Fonte: O autor.

Embora tenha ocorrido elevada remoção nas concentrações de AMT (72%), ATZ (99%), IMD (82%) e TBT (39%) após o tratamento físico-químico através de processos de coagulação-floculação-decantação (Tabela 10), a remoção dos pesticidas no efluente ainda foi insuficiente, uma vez que estes compostos ainda persistem em altas concentrações residuais: $[AMT] = 114 \text{ mg L}^{-1}$, $[ATZ] = 27 \text{ mg L}^{-1}$, $[IMD] = 519 \text{ mg L}^{-1}$ e $[TBT] = 2049 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 10). Essas concentrações são muito altas para o descarte desse efluente em águas superficiais, pois as diretrizes nacionais para a descarga de efluentes indicam uma concentração máxima de pesticidas abaixo de $65 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Atualmente, não existem normas para o descarte de IMD e TBT, enquanto o limite máximo para ATZ e AMT é respectivamente 2 e $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (ANVISA, 2021; BRASIL, 2005). Portanto, o tratamento físico-químico isoladamente é insuficiente para garantir os níveis estabelecidos na legislação. Além disso, o sobrenadante após tratamento físico-químico apresenta alta toxicidade, 74% da inibição de luminescência da bactéria *V. fischeri* (Tabela 10), mesmo após diluição (8 vezes).

Embora uma concentração considerável de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tenha sido usada na coagulação (8 mmol L^{-1} , equivalente a 1.488 mg L^{-1} de nitrato) para promover eficaz remoção de cor e da turbidez, grande parte de sua concentração inicial aproximadamente 94% foi transferido para a fase sólida e removido do sistema após a decantação. Assim, a concentração restante de nitrato no sobrenadante foi equivalente a 86 mg L^{-1} (Tabela 10). Além disso, as etapas do tratamento físico-químico reduziram o nitrogênio amoniacal de 112 mg L^{-1} para $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 10).

Experimento controle foi realizado para medir o volume de lodo gerado durante o tratamento físico-químico. Em condições otimizadas (8 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e, pH 4,0), a geração de lodo foi aproximadamente 15% do volume inicial do efluente. Portanto, considerando o tratamento de 1 m^3 de efluente, são gerados $0,15 \text{ m}^3$ de lodo. O lodo deve ser tratado ou descartado adequadamente, pois contém altas concentrações dos pesticidas alvo. Uma alternativa seria submeter o lodo a um processo de purificação para posterior comercialização ou encaminhar para outra etapa de tratamento, como a incineração, que é o tratamento convencional adotado por indústrias para esse tipo de efluente. O custo associado à incineração de 1 m^3 é R\$ 2200 por m^3 (cotação realizada em setembro de 2020). Logo, o custo associado a incineração do lodo gerado durante o tratamento físico-químico ($0,15 \text{ m}^3$) é de R\$ 330, o que é menos oneroso do que a incineração do volume total de efluente.

O processo de coagulação-floculação-decantação também se mostrou eficiente na remoção de carga orgânica do efluente, uma vez que alcançou remoções de 63%, 27% e 56% respectivamente de DQO, DBO₅ e COD (Tabela 10). Contudo, a remoção orgânica obtida após essas etapas não foi suficiente para atingir as diretrizes e padrões ambientais brasileiros de descarga de efluentes em corpos d'água, os quais estabelece um máximo de DBO₅ de 120 mg L⁻¹ ou sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO₅ (BRASIL, 2005, 2011; GERAIS, 2008). Portanto, o descarte desse efluente utilizando somente o tratamento físico-químico infringiria os padrões de regulamentação e, ameaçaria a biota aquática e a integridade ambiental. Somado a isso, o sobrenadante ainda apresenta baixa biodegradabilidade, dada pela razão DBO₅/DQO menor que 0,4 (Tabela 10) (MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997; SILVA et al., 2016). Desta forma, um processo biológico não é uma boa opção para tratamento do sobrenadante. Portanto, há necessidade de uma próxima etapa de tratamento, uma vez que o processo de coagulação-floculação-decantação isoladamente infringiria os padrões ambientais brasileiros de descarga de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2005, 2011; GERAIS, 2008).

Por outro lado, o processo de coagulação-floculação-decantação foi extremamente eficiente nas remoções de turbidez e cor, 98–99% (Tabela 10). Estes resultados facilitam a aplicação de processos fotoquímicos, como o foto-Fenton, em etapa secundária de tratamento visando reduzir a toxicidade e, aumento da biodegradabilidade do efluente tratado para alcançar a conformidade com a legislação (CAVALCANTI et al., 2013; SILVA et al., 2016).

5.4.2 Processo foto-Fenton: segunda etapa de tratamento

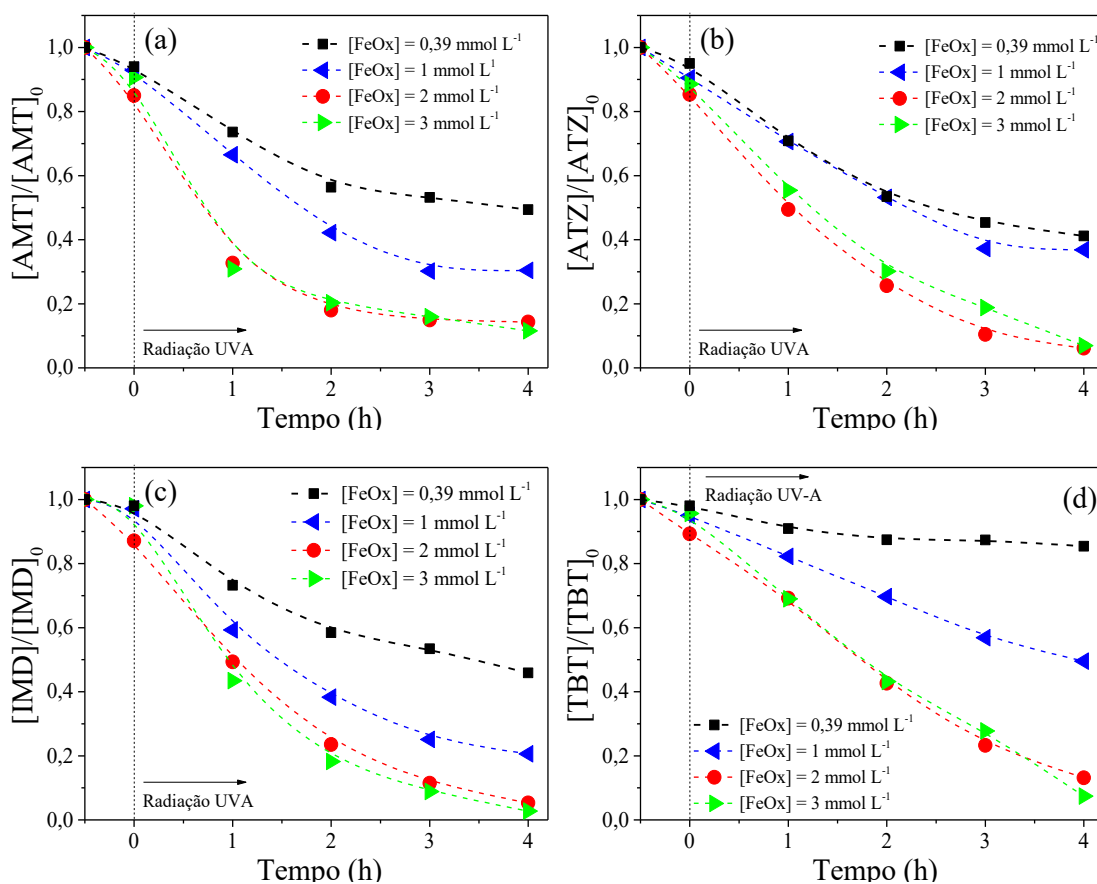
O processo foto-Fenton utilizando o complexo de FeOx foi aplicado para degradação dos pesticidas alvo persistentes no sobrenadante, embora FeCit tenha apresentado melhor eficiência de degradação para CIP e FIP em pH 6,0-6,5. A escolha do FeOx é devido ao pH (2,7) do efluente após os processos de coagulação-floculação-decantação (Tabela 10). Neste valor de pH, FeOx apresenta maior rendimento quântico de Fe²⁺ (Φ Fe²⁺ = 1,17 em 366 nm) quando comparado aos sais de ferro (Φ Fe²⁺ = 0,017 em 360 nm) ou FeCit (Φ Fe²⁺ = 0,28 a 366 nm) (CLARIZIA et al., 2017).

Inicialmente, foi realizado um experimento para avaliar a degradação dos pesticidas alvo pelo processo foto-Fenton, utilizando a concentração residual de ferro

presente no efluente tratado após os processos de coagulação-floculação-decantação, $[\text{ferro}] = 22 \text{ mg L}^{-1}$ igual a $0,39 \text{ mmol L}^{-1}$ (Tabela 10). Portanto, considerando que a razão molar ideal para quelação do complexo FeOx é: $\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}$ 1:3, foi adicionado ao efluente $1,17 \text{ mmol L}^{-1}$ de oxalato. Desta forma, aplicando o processo foto-Fenton utilizando $0,39 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeOx, 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 e lâmpada de luz negra foi obtido 51%, 59%, 54% e 15% de degradação para AMT, ATZ, IMD e TBT respectivamente (Figura 49).

Posteriormente, experimentos utilizando 1,0, 2,0 e 3,0 mmol L^{-1} de FeOx foram avaliados. O aumento da concentração do complexo foi necessário uma vez que o ferro residual ($0,39 \text{ mmol L}^{-1}$) não foi suficiente para completa degradação dos pesticidas alvo (Figura 49). A performance do processo foto-Fenton foi diretamente influenciada pela concentração de FeOx (Figura 49), aumentando a concentração 0,39 para $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeOx, a degradação dos pesticidas alvo aumentou de 15–59% para 82–95% (Figura 49). Por outro lado, nenhuma melhoria significativa foi obtida aumentando as concentrações de FeOx de 2,0 para $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 49). Com base nesses resultados, $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foi definido como a melhor concentração do complexo FeOx para a degradação de AMT, ATZ, IMD e TBT via processo foto-Fenton.

Figura 49. Perfil de degradação de (a) ametrina (AMT), (b) atrazina (ATZ), (c) imidaclopride (IMD) e (d) tebuthiuron (TBT) durante o processo foto-Fenton sob luz negra usando FeOx em diferentes concentrações. Condições iniciais: $[AMT] = 114 \text{ mg L}^{-1}$; $[ATZ] = 27 \text{ mg L}^{-1}$; $[IMD] = 519 \text{ mg L}^{-1}$; $[TBT] = 2049 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 2,7.



Fonte: O autor.

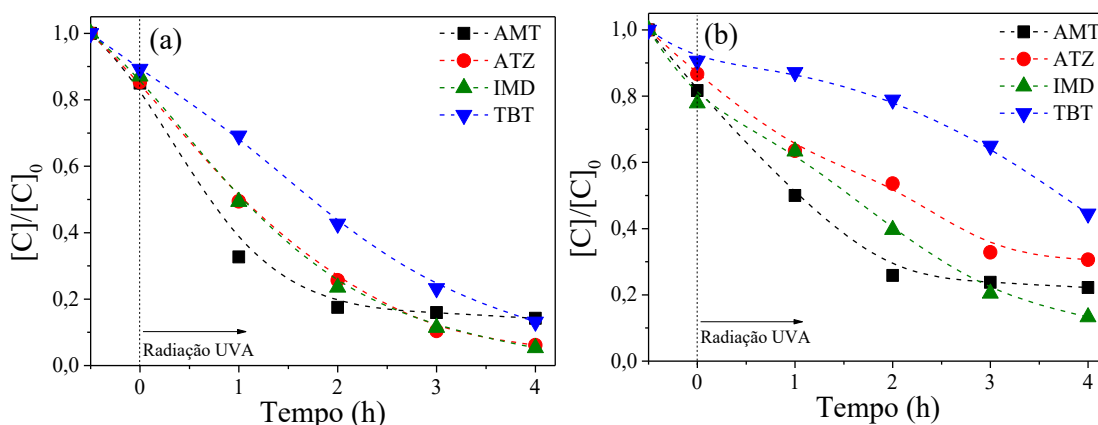
O processo foto-Fenton modificado utilizando FeOx se mostrou extremamente eficiente para a degradação dos pesticidas presentes no sobrenadante do efluente agroquímico, a concentração dos pesticidas alvo (AMT, ATZ, IMD e TBT) reduziu entre 82–95% após 4 h de reação foto-Fenton usando lâmpadas de luz negra, dose de energia UV-A igual a 400 kJ m^{-2} (Figura 50a).

Apesar dos resultados terem mostrado que uso de FeOx é eficiente, neste estudo também foi avaliado a eficácia de sais de ferro, já que Fe^{2+} é uma alternativa na aplicação do processo foto-Fenton (clássico) pois, o pH do efluente após as etapas de coagulação-floculação-decantação é 2,7 (Tabela 10), dentro da faixa ideal de pH para a reações de Fenton (NOGUEIRA et al., 2007). Portanto, para avaliar a influência/eficiência de sais ou complexo de ferro (FeOx ou Fe^{2+}) na degradação dos pesticidas alvo via processo foto-

Fenton foi feito experimento controle utilizando 2 mmol L^{-1} de FeSO_4 , e os resultados obtidos foram comparados aos com 2 mmol L^{-1} de FeOx (Figura 50).

O processo foto-Fenton clássico utilizando sais de ferro (Fe^{2+}) foi menos eficiente na degradação dos pesticidas alvo que o foto-Fenton modificado usando complexo de ferro (FeOx). Pode ser observado que a degradação de AMT, ATZ e IMD usando Fe^{2+} variou entre 70–86%, enquanto que para o TBT a eficiência foi de apenas 55% (Figura 50b). Por outro lado, utilizando o complexo de FeOx como fonte de ferro, mais de 86% de remoção foi alcançada para todos os pesticidas (Figura 50a). A menor eficiência do processo foto-Fenton na degradação de TBT utilizando sais de ferro foi justificada pela complexação do Fe^{2+} com o TBT, o que reduz a concentração de ferro disponível para reagir com H_2O_2 e formar radicais oxidativos no sistema (SILVA et al., 2010). Por outro lado, usando o complexo FeOx , o ferro está ligado a um agente complexante e, a quelação entre o oxalato e ferro é mais estável impedindo a complexação de ferro com TBT (SILVA et al., 2010). Desta forma, a maior disponibilidade de ferro para a reação de Fenton aumenta a eficiência de degradação do TBT em 32% como pode ser observado na Figura 50.

Figura 50. Perfil de degradação dos pesticidas alvo durante o processo foto-Fenton sob luz negra utilizando $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de (a) FeOx e (b) Fe^{2+} . Condições iniciais: $[\text{AMT}] = 114 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ATZ}] = 27 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{IMD}] = 519 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TBT}] = 2049 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 2,7.



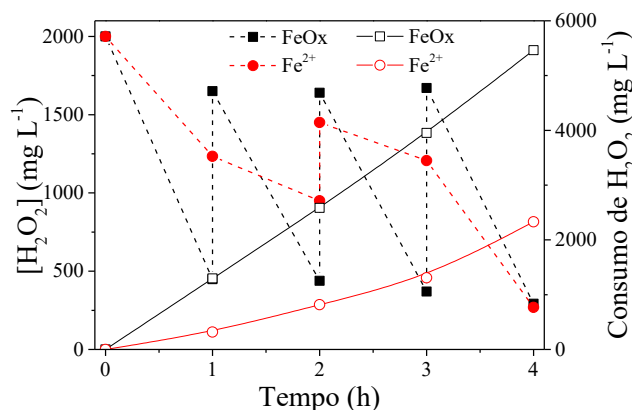
Fonte: O autor.

Além disso, os melhores resultados obtidos na presença do FeOx estão relacionados ao maior rendimento quântico de Fe^{2+} , conforme mencionando previamente,

o que contribui para a geração de uma maior concentração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, maior eficiência de degradação. Esse comportamento favorece a absorção de luz e aumenta a reatividade do ferro no sistema. Comportamento semelhante foi obtido em estudos prévios, os quais relatam a maior eficiência do processo foto-Fenton modificado na degradação do TBT utilizando oxalato ou citrato como agentes complexantes em comparação ao processo foto-Fenton clássico usando nitrato de ferro (Nogueira et al., 2005; Silva et al., 2007).

Os resultados obtidos estão de acordo com o consumo de H_2O_2 observado durante o processo, 5463 mg L^{-1} de H_2O_2 foram consumidos na presença de FeOx, enquanto um consumo duas vezes menor 2331 mg L^{-1} de H_2O_2 foi obtido na presença de Fe^{2+} (Figura 51).

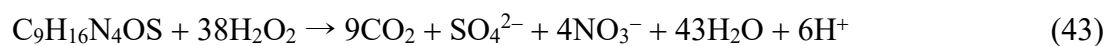
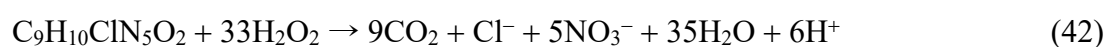
Figura 51. Consumo e concentração de H_2O_2 durante o tratamento de efluentes de agroquímicos pelo processo foto-Fenton utilizando lâmpadas de luz negra. Condições iniciais: [ferro] = 2,0 mmol L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$; pH 2,7. Reposições de H_2O_2 foram feitas durante o tratamento para manter a concentração entre 350 e 1700 mg L^{-1} .



Fonte: O autor.

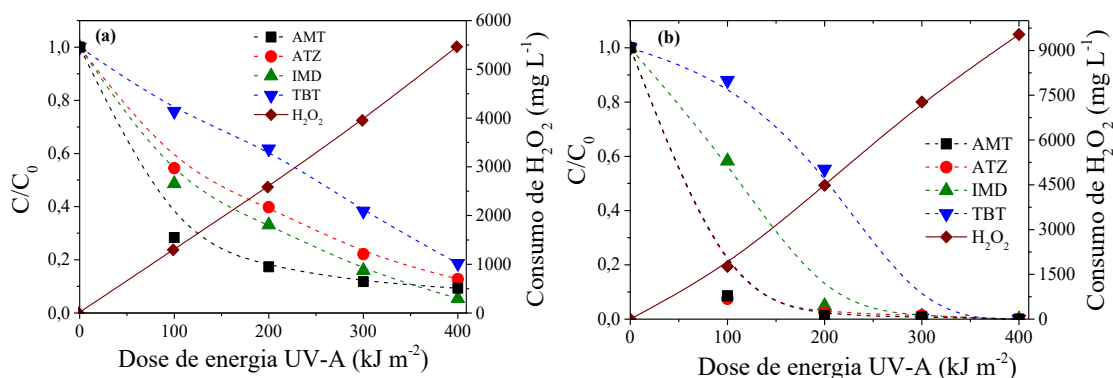
Considerando a concentração dos pesticidas alvo no sobrenadante (AMT: 114 mg L^{-1} , ATZ: 27 mg L^{-1} , IMD: 519 mg L^{-1} e TBT: 2.049 mg L^{-1}) (Tabela 10), é possível verificar que a concentração total de H_2O_2 utilizada na reação foto-Fenton (5.463 mg L^{-1}) é inferior ao valor teórico calculado pela estequiometria de reação (14.752 mg L^{-1}), concentração teórica necessária para completa mineralização dos pesticidas alvo (Equações 40-43). Analogamente, se considerarmos a DQO inicial (27.147 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) (Tabela 10), a concentração necessária de H_2O_2 (57.687 mg L^{-1}) é aproximadamente dez vezes superior à concentração aplicada (Dado: 1 g DQO \equiv 0,03125 mol $\text{O}_2 \equiv$ 0,0625 mol

$\text{H}_2\text{O}_2 = 2,125 \text{ g H}_2\text{O}_2$). A utilização de concentração elevada de H_2O_2 pode promover reações competitivas no sistema (Eq. 6-9, página 33), o que limita a eficiência do processo foto-Fenton. Portanto, adições sequenciais de H_2O_2 foram feitas durante a reação, a fim de manter uma baixa concentração (entre 350 e 1700 mg L^{-1}) e evitar o excesso desse reagente. Este procedimento permitiu que a concentração de H_2O_2 fosse suficiente para geração de HO^\bullet e garantiu a eficiência na degradação dos pesticidas alvo.



É importante destacar, que o desempenho do processo foto-Fenton também foi influenciado pela fonte de radiação (Figura 52). Sob irradiação de lâmpadas de luz negra após 400 kJ m^{-2} , foram obtidas 91%, 88%, 95% e 82% de remoção para AMT, ATZ, IMD e TBT, respectivamente (Figura 52a), o que equivale as concentrações residuais de: $[\text{AMT}] = 3,20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{ATZ}] = 10,3 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{IMD}] = 26,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{TBT}] = 369 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 11). Por outro lado, as concentrações de todos pesticidas alvo ficaram abaixo do LQ ($< 30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após a mesma dose acumulada de UV-A (400 kJ m^{-2}) sob a luz solar (Figura 52b). Esses resultados destacam a eficiência da luz solar no processo foto-Fenton, indicando a possibilidade e viabilidade do uso de fonte de irradiação/energia renovável durante o processo de tratamento de efluente agroquímico, principalmente porque a remoção de AMT, ATZ, IMD e TBT foram extremamente eficazes, acima de 99% de degradação. Outro ponto a se destacar, é que o uso de luz solar pode reduzir os custos do processo com a redução de gastos com energia, tornando o processo mais econômico além de manter a eficiência de tratamento.

Figura 52. Comparação da degradação simultânea de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT) e, consumo de H_2O_2 durante o processo foto-Fenton sob (a) lâmpada de luz negra (b) luz solar. Condições iniciais: $[\text{AMT}] = 114 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ATZ}] = 27 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{IMD}] = 519 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TBT}] = 2049 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH } 2,7$.



* Reposições de H_2O_2 foram feitas durante o tratamento para manter a concentração entre 500 e 2000 mg L^{-1} .

Fonte: O autor.

A maior eficiência de degradação dos pesticidas usando irradiação solar é justificada pelo amplo espectro de emissão da luz solar na superfície da Terra, 290–780 nm, comparada às lâmpadas de luz negra, 350–400 nm (Figura 37). Comportamento semelhante foi observado para a degradação de FIP. Portanto, os resultados obtidos para o efluente são compreensíveis e, estão de acordo com a explicação utilizada no *item 5.3.1* (Figura 33, página 102). Sob luz solar foi obtido maior consumo de H_2O_2 9536 mg L^{-1} , quando comparado ao processo foto-Fenton utilizando lâmpadas de luz negra 5463 mg L^{-1} (Figura 52), isto sugere maior geração de HO^\bullet durante o processo solar. Adicionalmente, as altas temperaturas durante experimentos com radiação solar (28–45 °C) quando comparadas à irradiação de lâmpadas de luz negra (máximo de 32°C), provavelmente contribuíram para o aumento do consumo de H_2O_2 , pois a temperatura pode levar à decomposição térmica de H_2O_2 durante as reações foto-Fenton. O mesmo comportamento foi observado em trabalhos prévios (TROVÓ et al., 2013).

Após o tratamento ser aprimorado pelo processo foto-Fenton, foi realizada uma nova caracterização do efluente e os resultados estão apresentados na Tabela 11. Os resultados obtidos após processo foto-Fenton utilizando irradiação UV-A e solar foram

comparados com os dados obtidos após coagulação-floculação-decantação (tratamento primário) e, com o efluente agroquímico não tratado (Tabela 11).

Tabela 11. Caracterização do efluente agroquímico: sem tratamento e após as etapas de coagulação-floculação-decantação (utilizando 8 mmol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃ e pH 4,0) e processo foto-Fenton (utilizando [FeOx] = 2.0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 2,000 mg L⁻¹).

Parâmetro	Tratamento primário		foto-Fenton		(% Remoção)	
	Antes	Após	UV-A	Solar	UV-A	Solar
pH	4,6	2,7	2,6	2,3	-	-
Turbidez (NTU)	21800	34	1,29	0,92	96	97
Condutividade (μS cm ⁻¹)	347	2,30	4,32	8,29	-	-
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	27147	9965	2600	2083	74	79
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	2650	1930	490	555	75	71
DBO ₅ /DQO	0,097	0,19	0,19	0,27	-	-
CTD (mg C L ⁻¹)	9178	4077	1852	859	55	79
CID (mg C L ⁻¹)	80	37	52	6,8	-	82
COD (mg C L ⁻¹)	9098	4040	1800	852,2	55	79
Cor aparente (mg L ⁻¹ Pt/Co)	142221	3398	1074	391	68	88
Cor real (mg L ⁻¹ Pt/Co)	4315	70	993	348	-	-
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	112	4,5	84	190	-	-
Nitratos (mg L ⁻¹)	< 0,2	86	83	55	-	-
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	< 0,1	22	115	120	-	-
Inibição para <i>V. fischeri</i> (%)	100 ^a	74 ^a	99 ^b	43 ^b	-	-
Ametrina (mg L ⁻¹)	403	114	10,3	< 0,03	91	> 99
Atrazina (mg L ⁻¹)	2153	27	3,20	< 0,03	88	> 99
Imidaclopride (mg L ⁻¹)	2936	519	26,0	< 0,03	95	> 99
Tebuthiuron (mg L ⁻¹)	3355	2049	369	< 0,03	82	> 99

Legenda: DQO: demanda química de oxigênio; DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias; CTD: carbono total dissolvido; CID: carbono inorgânico dissolvido; COD: carbono orgânico dissolvido.

^a diluído 8 vezes; ^b sem diluição

Fonte: O autor.

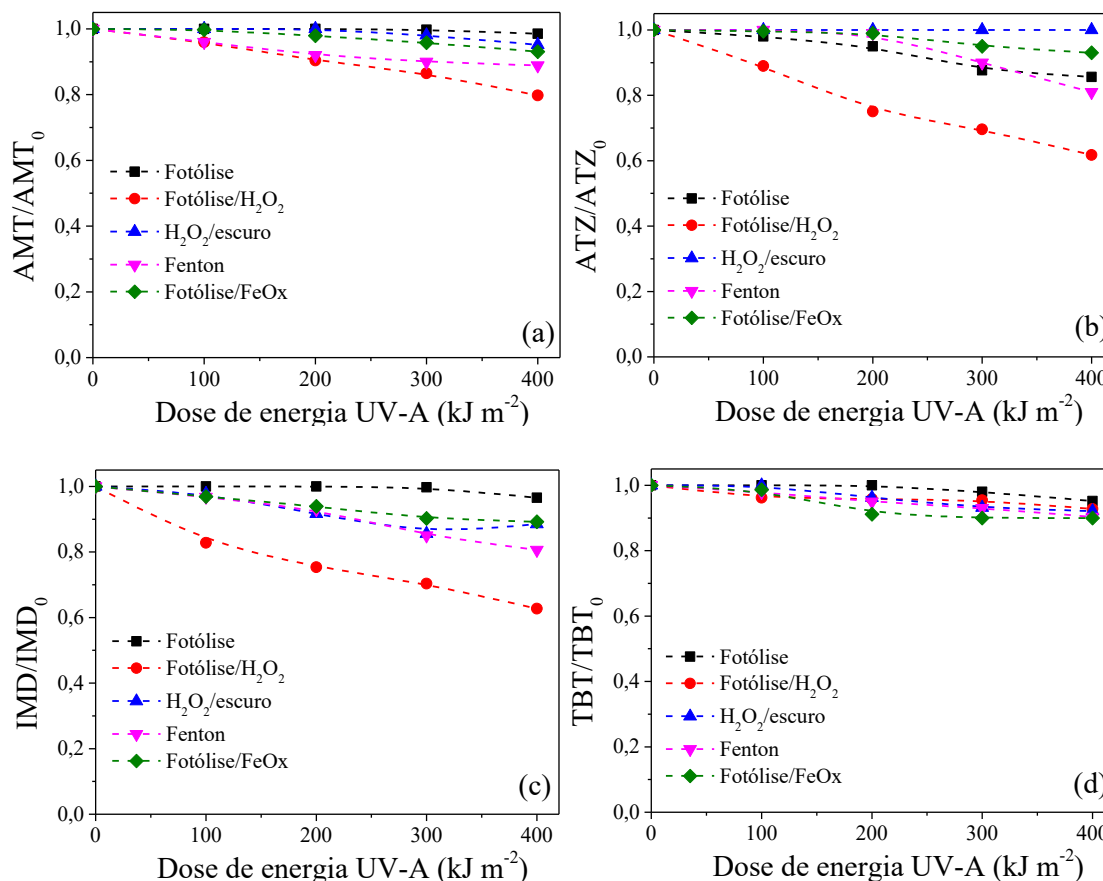
A concentração de nitrogênio amoniacal presente no sobrenadante (4,5 mg L⁻¹) aumentou após o processo oxidativo (foto-Fenton), valores mais altos foram obtidos no

foto-Fenton solar (190 mg L^{-1}) quando comparado ao processo irradiado por lâmpadas de luz negra (84 mg L^{-1}) (Tabela 11). Esses resultados confirmam a oxidação do nitrogênio orgânico presente nos pesticidas alvo e outros componentes nitrogenados da matriz formando nitrogênio amoniacal (Tabela 11). Este comportamento é explicado em estudos da literatura que demonstram que a degradação de compostos contendo nitrogênio resulta na formação de amônia e íons nitrato (KRYSOVÁ; KRÝSA; MACOUNOVÁ, 1998; TROVÓ et al., 2009). A concentração relativa dessas espécies é fortemente dependente da natureza do átomo de nitrogênio presente na matéria orgânica nitrogenada da matriz (LOW; MCEVOY; MATTHEWS, 1991).

Pode ser observado, que após 400 kJ m^{-2} (dose de energia UV-A acumulada utilizando luz solar) houve uma redução de: *i*) DQO de 9965 para $2083 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; *ii*) DBO_5 de 1930 para $555 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e *iii*) COD de 4040 a 852 mg C L^{-1} (Tabela 11). Portanto, o tratamento via processo foto-Fenton/solar promoveu uma redução significativa de DQO (79%), DBO_5 (71%) e COD (79%). Os resultados obtidos estão em conformidade com as normas regulamentares regionais (GERAIS, 2008) e nacionais para o descarte de águas residuais tratadas (BRASIL, 2005, 2011), indicando que o efluente poderia ser descartado nos corpos d'água receptores. Isso destaca a eficiência do processo de foto-Fenton como uma etapa secundária de tratamento do efluente estudado principalmente quando luz solar é utilizada como fonte de radiação.

Além disso, foram feitos experimentos controle sob irradiação solar (fotólise; fotólise/ H_2O_2 e fotólise/ FeOx). A fotólise e a fotólise/ FeOx pouco contribuem na degradação dos pesticidas, apresentando resultados inferiores à 10% de degradação (Figura 53). Por outro lado, a fotólise/ H_2O_2 resultou entre 10 e 57% de degradação (Figura 53), isto era esperado uma vez que o efluente após o tratamento via coagulação-floculação-decantação contém ferro residual (22 mg L^{-1} de Fe^{3+}) (Tabela 11). Portanto, o principal responsável pela degradação que ocorre no sistema é o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /luz solar). Experimentos controle feitos na ausência de luz (Fenton e H_2O_2 /escuro) apresentaram eficiência de degradação inferior à 20% (Figura 53). Logo, os resultados obtidos nos experimentos controles enfatizam a eficiência do processo foto-Fenton.

Figura 53. Experimentos controle de degradação (a) ametrina (AMT), (b) atrazina (ATZ), (c) imidaclopride (IMD) e (d) tebuthiuron (TBT) via fotólise, fotólise/H₂O₂, H₂O₂/escuro, Fenton e fotólise/FeOx. Condições iniciais: [AMT] = 114 mg L⁻¹; [ATZ] = 27 mg L⁻¹; [IMD] = 519 mg L⁻¹; [TBT] = 2049 mg L⁻¹ e pH 2,7.



Fonte: O autor.

5.4.3 Mineralização da matéria orgânica e redução da toxicidade

A caracterização do efluente realizada após processo foto-Fenton (Tabela 11) demonstra redução considerável nos valores de DQO e COD, sugerindo alta oxidação e mineralização da matéria orgânica, isto pode ser confirmado através de cálculos do estado médio de oxidação (do inglês average oxidation state - AOS) (Eq. 44) e do estado de oxidação de carbono (do inglês carbon oxidation state - COS) (Eq. 45). Em ambas as equações, os valores de DQO e COD são expressos respectivamente em mg O₂ L⁻¹ e mg C L⁻¹ obtido após o tratamento, enquanto o COD₀ é determinado antes do tratamento (ARQUES et al., 2007; SIRTORI et al., 2009).

$$AOS = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COD} \quad (44)$$

$$COS = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COD_0} \quad (45)$$

Os valores AOS = 0,33 e COS = 3,11 calculados após a dose de energia de 400 kJ m⁻² confirmam a formação de compostos mais oxidados após o tratamento via processo foto-Fenton, uma vez que antes do tratamento AOS e COS = -0,27 (Tabela 12). Esses resultados reforçam a mineralização da matéria orgânica em CO₂ e H₂O a partir do processo foto-Fenton/solar e, aumento da biodegradabilidade do efluentes (Tabela 12), destacando a importância do processo oxidativo no tratamento do efluente previamente ao descarte.

Tabela 12. Mineralização do efluente agroquímico durante o processo foto-Fenton/solar.

UV-A (kJ m ⁻²)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	DBO ₅ /DQ O	COD (mg C L ⁻¹)	AOS	COS
0	9965	1930	0,19	3499	-0,27	-0,27
200	5953	1212	0,20	2265	0,06	1,45
400	2083	555	0,27	852	0,33	3,11

Legenda: DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias;

COD: carbono orgânico dissolvido; AOS: average oxidation state; COS: carbon oxidation state.

Fonte: O Autor.

É extremamente necessário atenção à toxicidade do efluente tratado, pois caso o destino do efluente seja o lançamento em rede de esgoto poderá chegar às ETE e, comprometerá a etapa de tratamento biológico. Em casos que o despejo do efluente seja direto em águas superficiais a toxicidade também deve ser devidamente monitorada, conforme exigido pelas normas nacionais (BRASIL, 2011). Portanto, a redução da toxicidade do efluente agroquímico estudado e especialmente importante, visto que este apresenta elevada toxicidade como confirmado pelos ensaios de toxicidade, onde foi observado 100% de inibição da lumiscência da bactéria *V. fischeri* (Tabela 11).

A toxicidade não foi efetivamente reduzida aplicando o processo foto-Fenton utilizando lâmpadas de luz negra (radiação UV-A) como observado pela inibição de 99% da luminescência indicando alta toxicidade (Tabela 13). Por outro lado, aplicando o

processo foto-Fenton sob luz solar reduziu consideravelmente a toxicidade, resultando em 43% de inibição da luminescência da *V. fischeri* expostas a amostras de efluente tratado sem diluição e, 0% de inibição em ensaios que o efluente foi diluído 10 vezes (Tabela 13). A toxicidade elevada do efluente tratado após o foto-Fenton usando radiação UV-A em comparação à radiação solar é justificada pela concentração residual dos pesticidas, enquanto que utilizando lâmpadas de luz negra [AMT] = 3,2 mg L⁻¹, [ATZ] = 10,3 mg L⁻¹, [IMD] = 26 mg L⁻¹ e [TBT] = 369 mg L⁻¹ sob irradiação solar a concentração de todos os compostos ficou menor que 0,03 mg L⁻¹ (Tabela 11). Os resultados enfatizam o desempenho superior e a viabilidade da aplicação do foto-Fenton solar, pois além de ser eficiente na degradação de AMT, ATZ, IMD e TBT, apresentar alta mineralização e, também é eficaz na redução da toxicidade. Além disso, a utilização de luz solar representa custos mais baixos e maior sustentabilidade.

Adicionalmente, verificou-se que o uso do complexo FeOx é ambientalmente viável, pois apresentou toxicidade relativamente baixa (inibição abaixo de 20% em soluções contendo 2 mmol L⁻¹ de FeOx) e, os produtos de fotodegradação do FeOx apresentam alta biodegradabilidade e baixa ecotoxicidade (CLARIZIA et al., 2017; MANENTI et al., 2015; ZHANG; ZHOU, 2019b). Portanto, o tratamento proposto neste trabalho, composto coagulação-floculação-decantação e processo foto-Fenton é uma alternativa para o tratamento do efluente agroquímico. Para o descarte seguro deste efluente em rede de esgoto e/ou corpos d'água, deve sobretudo avaliar a toxicidade de acordo com outros níveis tróficos para garantir a segurança ambiental e qualidade das águas superficiais.

Tabela 13. Evolução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri* após 30 minutos de exposição.

Toxicidade	(% Inibição da luminescência da <i>V. fischeri</i>)	
	Sem diluição	Diluído 10 vezes
^a Controle atóxico	0	-
^b Controle positivo	80	-
FeOx (2 mmol L ⁻¹)	16	0
Efluente bruto	100	67
Efluente bruto + FeOx	100	89
*Luz negra (200 kJ m ⁻²)	100	90
*Luz negra (400 kJ m ⁻²)	99	86
**Solar (200 kJ m ⁻²)	98	62
**Solar (400 kJ m ⁻²)	43	0

Legenda: *Efluente tratado após processo foto-Fenton usando radiação *lâmpada de luz negra ou **solar, sob as melhores condições: [FeOx] = 2,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 2000 mg L⁻¹; pH 2,7.

^a Solução de NaCl (2% w/v) ^b [Cr⁶⁺] = 13,4 mg L⁻¹

Fonte: O autor.

5.4.4 Cinética de degradação e custo dos processos

A degradação dos pesticidas via processo foto-Fenton usando luz solar ou lâmpadas de luz negra seguiu um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade foram calculadas em função da dose de energia UV-A acumulada (K, kJ m⁻²) e, do tempo em horas (k, h⁻¹) (Tabela 14). Os valores de k calculados para degradação dos pesticidas sob radiação solar foram aproximadamente o dobro dos resultados obtidos sob radiação UV-A utilizando lâmpadas de luz negra (Tabela 14). Esses resultados reforçam a viabilidade de utilizar a luz solar no tratamento de efluente agroquímico via processo foto-Fenton, uma vez que os tempos de meia-vida (t_{1/2}) da AMT, ATZ, IMD e TBT reduzindo pela metade (Tabela 14).

Tabela 14. Parâmetros cinéticos (constante de cinética (k) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$)) e energia elétrica por ordem (E_{EO}), obtidos durante a degradação de ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBT) em efluente agroquímico via processo foto-Fenton sob irradiação solar ou usando lâmpadas de luz negra utilizando 2 mmol L⁻¹ de FeOx.

Pesticidas	Radiação	k (kJ m ⁻²)	k (h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	R ²	E _{EO} (kW h m ⁻³)
AMT	Luz negra	0,0056	0,56	1,23	0,89	164
	Solar	0,0121	1,21	0,57	0,84	0
ATZ	Luz negra	0,0050	0,50	1,38	0,99	184
	Solar	0,0104	1,04	0,67	0,82	0
IMD	Luz negra	0,0069	0,69	1,00	0,97	133
	Solar	0,0139	1,39	0,50	0,94	0
TBT	Luz negra	0,0040	0,40	1,71	0,94	230
	Solar	0,0101	1,01	0,69	0,89	0

Fonte: O autor.

A energia elétrica por ordem (E_{EO}) foi calculada de acordo com a Equação 46 (ASAITHAMBI et al., 2017; DOMINGUEZ et al., 2016), sendo P a potência da lâmpadas de luz negra, 10 W ($P = 10 \times 10^{-3}$ kW); V o volume do reator, 250 mL ($V = 2,5 \times 10^{-4}$ m³); k é a constante de velocidade (h⁻¹) obtida para cada pesticida alvo (Tabela 14). O E_{EO} variou de 133–230 kW h m⁻³ (Tabela 14), estes valores refletem o gasto de energia elétrica no tratamento do efluente via processo foto-Fenton utilizando lâmpadas de luz negra. Por outro lado, nenhuma energia elétrica é necessária sob luz solar ($E_{EO} = 0$ kW h m⁻³). Isso destaca a viabilidade econômica do uso de luz solar no processo foto-Fenton, uma vez que não há custos operacionais com energia elétrica na fonte de irradiação (Tabela 14).

$$E_{EO} = \frac{2,304 \times P}{V \times k} \quad (46)$$

Considerando o custo aproximado da energia elétrica no Brasil (R\$ 0,95 por kW h⁻¹, média referente ao ano de 2020), e admitindo o valor de $E_{EO} = 230$ kW h m⁻³, calculado para o TBT agrotóxico que apresentou o menor valor de k e maior $t_{1/2}$ (Tabela 14), os custos com energia elétrica no processo foto-Fenton sob irradiação artificial

utilizando lâmpadas de luz negra é aproximadamente R\$ 219 por m³ de efluente tratado. Além dos custos relacionados à energia elétrica, há também gastos com reagentes utilizados nos processos foto-Fenton utilizando lâmpadas de luz negra e luz solar totalizando respectivamente R\$ 731 e R\$ 720 por m³ (Tabela 15), além do gasto com o coagulante (R\$ 477) (Tabela 15), e ainda os custos com a incineração do lodo gerado (R\$ 330).

Tabela 15. Custos operacionais do tratamento do efluente agroquímico, processos de coagulação-floculação-decantação utilizando 8 mmol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃ e foto-Fenton utilizando [FeOx] = 2.0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 2,000 mg L⁻¹).

Custo (R\$ m ⁻³)	Coagulação- floculação- decantação	foto-Fenton		Incineração
		Lâmpadas luz negra	Luz solar	
Energia elétrica	--	219	0	--
H ₂ O ₂	--	282 ^a ; 91 ^b	490 ^a ; 165 ^b	--
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	477 ^a ; 126 ^b	117 ^a ; 30 ^b	117 ^a ; 30 ^b	--
K ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O	--	113 ^a ; 35 ^b	113 ^a ; 35 ^b	--
Custo total (R\$ m ⁻³)	477 ^a ; 126 ^b	731 ^a ; 375 ^b	720 ^a ; 230 ^b	2200

^a Custos calculados considerando o preço dos reagentes de grau analítico; ^b Custos considerando reagente comercial de grau técnico. (Dados: calculados a partir dos preços dos reagentes cotados em junho de 2020).

Fonte: O Autor.

O processo normalmente empregado para tratamento deste efluente agroquímico contendo pesticidas é a incineração. O preço cobrado pela empresa responsável pelo tratamento do efluente é R\$ 2200 por m³. Portanto, o tratamento proposto neste estudo torna-se mais barato do que o tratamento convencional atualmente empregado, representando uma economia de aproximadamente R\$ 670 por m³ de efluente tratado, ou seja, redução de 30% dos custos com tratamento de efluente (Tabela 15). Além disso, os valores estimados podem ser consideravelmente reduzidos em torno de 80% utilizando reagentes químicos comercial de grau técnico.

Os custos do tratamento de um metro cúbico de efluente pelos processos propostos utilizando reagentes comercial de grau técnico e aplicando o processo foto-Fenton solar são: R\$ 126 na etapa de coagulação (gastos com Fe(NO₃)₃), R\$ 230 no foto-Fenton solar (gasto com reagentes de Fenton) (Tabela 15) e R\$ 330 relacionados à incineração do lodo

gerado na decantação (1 m³ de efluente produziu 0,15 m³ de lodo). Portanto, o tratamento apresentado neste trabalho é mais barato que a incineração do efluente (R\$ 2200 por m³), representando uma economia de aproximadamente R\$ 1500 por m³ de efluente tratado. Outra vantagem, é a possibilidade de reutilizar as águas residuais tratadas durante o processo de limpeza dos reatores, reduzindo o consumo de água e contribuindo com a sustentabilidade no processo industrial. Entretanto, a reutilização de água pela indústria deve seguir diretrizes restritivas de modo a garantir a qualidade do produto final e evitar corrosão e incrustação no sistema (RIBEIRO et al., 2017). Outra alternativa viável é o uso de efluente tratado na irrigação de culturas, pois é rico em nitrogênio, um nutriente importante para o crescimento das plantas. No entanto, testes de toxicidade adicionais usando plantas e animais devem ser realizados para garantir a segurança dessa prática antes da reutilização. Portanto, uma caracterização detalhada das águas residuais tratadas deve ser realizada para garantir a aplicabilidade da reutilização.

6. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o processo foto-Fenton é uma boa alternativa para o refinamento dos processos convencionais de tratamento de esgoto, uma vez que foi eficaz na degradação do fármaco ciprofloxacino (CIP) e do agrotóxico fipronil (FIP). Foram obtidas degradações superiores a 90% em água destilada e 83% em efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE). O uso dos complexos de ferro como FeCit apontam a possibilidade de realizar o tratamento em condições quase neutras (pH 6,0-6,5), evitando a principal desvantagem do processo foto-Fenton: a necessidade de acidificação para pH entre 2,5 e 3,0 e posterior neutralização para atender as normas de descarte de efluente. O estudo dos parâmetros operacionais, principalmente a concentração e razão molar Fe^{3+} /citrato é fundamental para máxima eficiência de degradação dos contaminantes em pH 6,0–6,5, os melhores resultados foram obtidos utilizando a razão molar Fe^{3+} /citrato 1:3. Os produtos de transformação (PT) identificados durante a degradação de CIP e FIP via processo foto-Fenton, permitiram conhecer a rota de degradação destes contaminantes. Foi verificado que os anéis piperazina (do CIP) e, pirazol (do FIP) são as regiões mais susceptíveis ao ataque do radical hidroxila. O estudo da evolução da toxicidade aguda utilizando as moscas *Drosophila melanogaster* mostrou que os oito PT identificados durante a degradação do FIP são menos tóxicos do que o FIP enfatizando a viabilidade do processo foto-Fenton para tratamento de contaminantes tóxicos e não biodegradáveis. Além disso, as análises da atividade antimicrobiana (AA), mostraram que o processo foto-Fenton é eficaz no tratamento de CIP melhorando aproximadamente 70% do crescimento bacteriano após 30 min de reação.

Paralelamente, neste trabalho foi observado que o processo foto-Fenton acoplado aos processos de coagulação-floculação-decantação pode ser eficientemente empregado para o tratamento de efluentes agroquímicos contendo pesticidas em altas concentrações: ametrina (AMT) 403 mg L⁻¹, atrazina (ATZ) 2153 mg L⁻¹, imidaclopride (IMD) 2936 mg L⁻¹ e tebuthiuron (TBT) 3354 mg L⁻¹. Este tratamento foi eficaz na remoção de cor e turbidez, 99% utilizando 8 mmol L⁻¹ do coagulante Fe^{3+} . O processo foto-Fenton utilizando 2 mmol L⁻¹ de FeOx e luz solar foi eficaz na degradação dos pesticidas, após o tratamento proposto [AMT, ATZ, IMD e TBT] ≤ 10 µg L⁻¹. Além disso, o tratamento promoveu a redução: toxicidade (~60%), DQO (79%), DBO₅ (71%) e COD (79%). Somado a isso, compostos mais oxidados foram formados conforme verificado pelo aumento nos valores de AOS, COS. Os cálculos aproximados do custo de tratamento

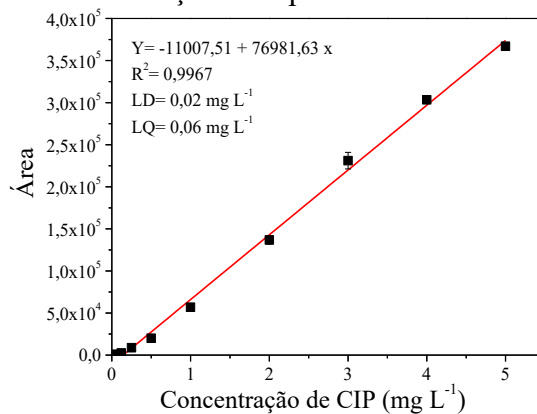
demonstram que o processo proposto neste trabalho é mais barato que a incineração, representa uma economia de aproximadamente R\$ 1500 por m³ de efluente tratado utilizando reagentes de grau técnico e luz solar.

Finalmente, o processo foto-Fenton acoplado a outras etapas de tratamento de água, esgoto urbano e efluente agroquímico é uma boa alternativa para degradação de fármacos e pesticidas, principalmente quando luz solar é utilizada como fonte de irradiação visto que aumenta a cinética de degradação dos contaminantes estudados e, contribui para a redução dos gastos energéticos no tratamento.

ANEXO I

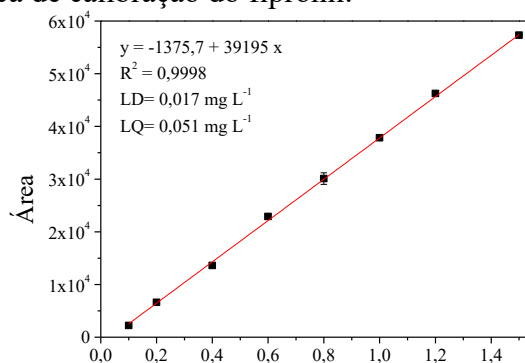
Curvas analíticas de calibração

Figura 1. Curva analítica de calibração do ciprofloxacino.



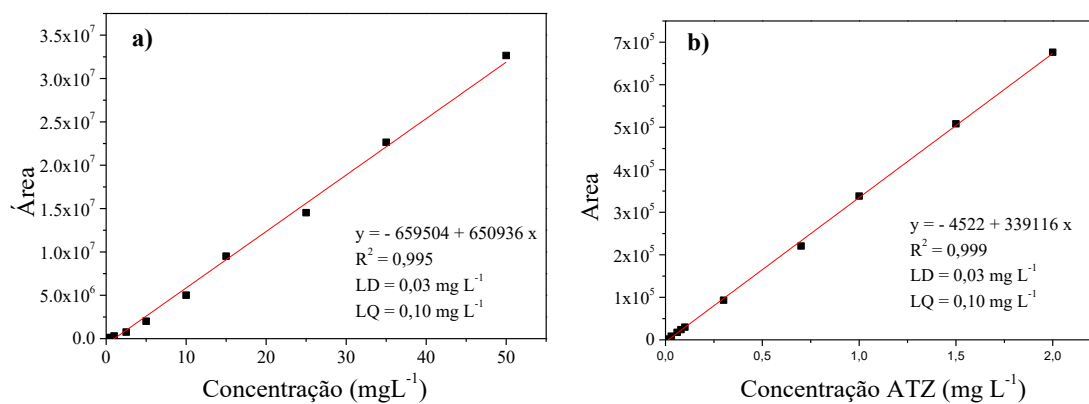
Fonte: O autor.

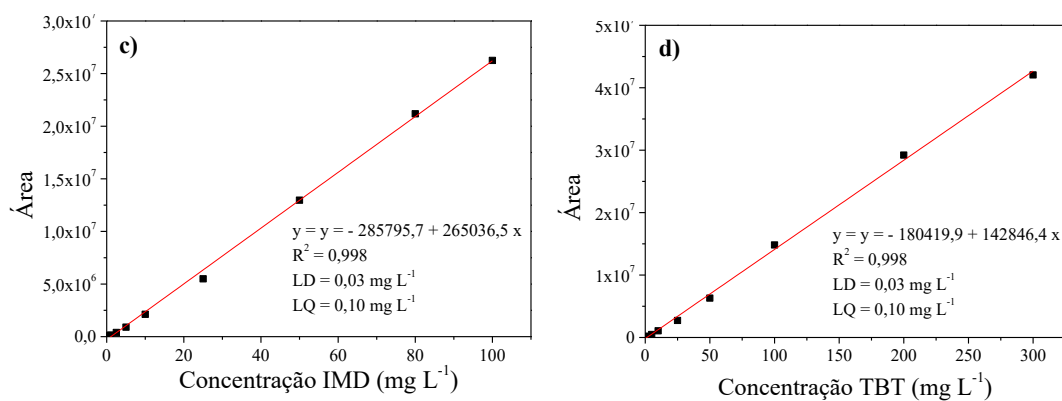
Figura 2. Curva analítica de calibração do fipronil.



Fonte: O autor.

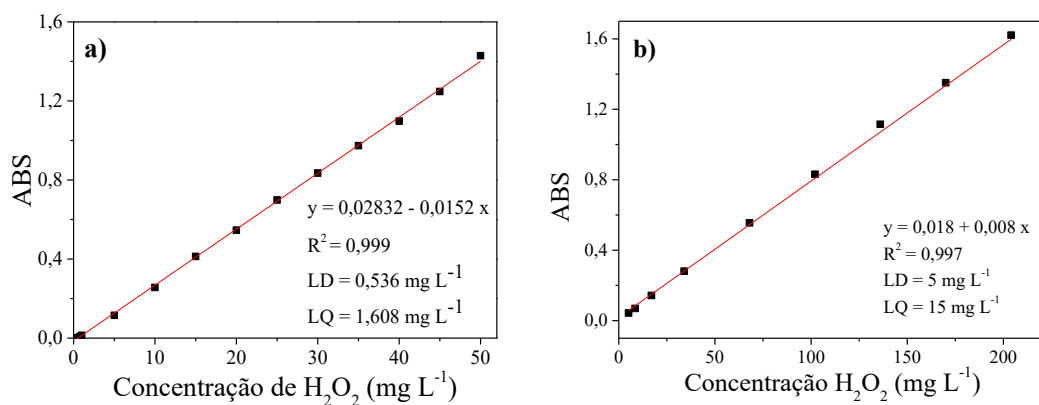
Figura 3. Curvas analíticas de calibração do efluente de agrotóxico: a) ametrina; b) atrazina; c) imidacloprid; d) tebuthiuron.





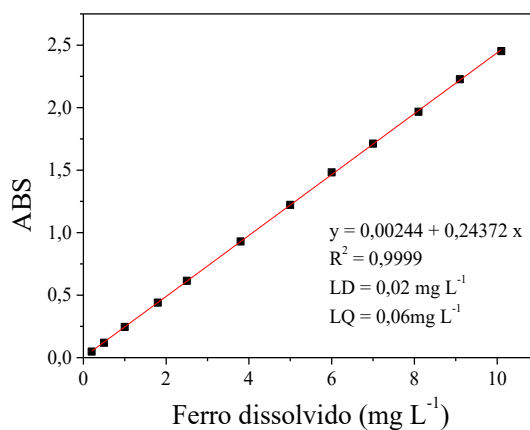
Fonte: O autor.

Figura 4. Curvas analíticas de calibração do H₂O₂: a) ácido pertitânico; b) peroxovanádio.

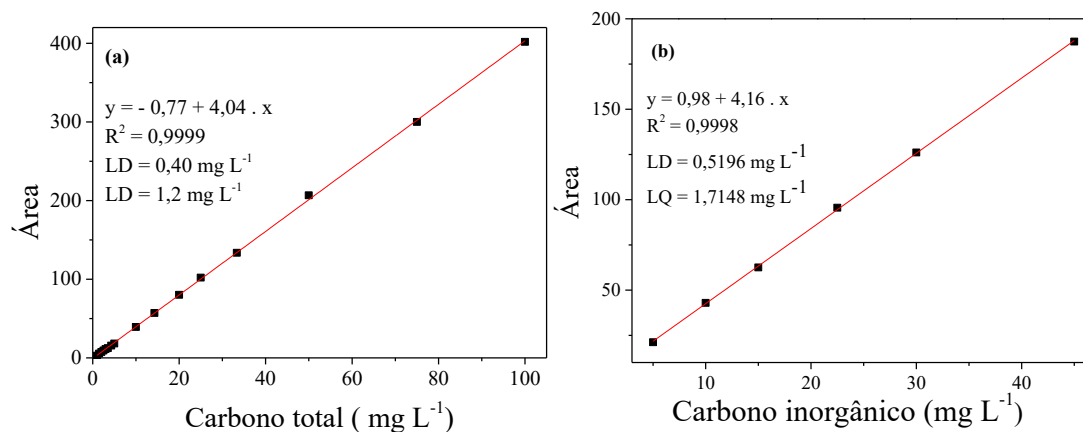
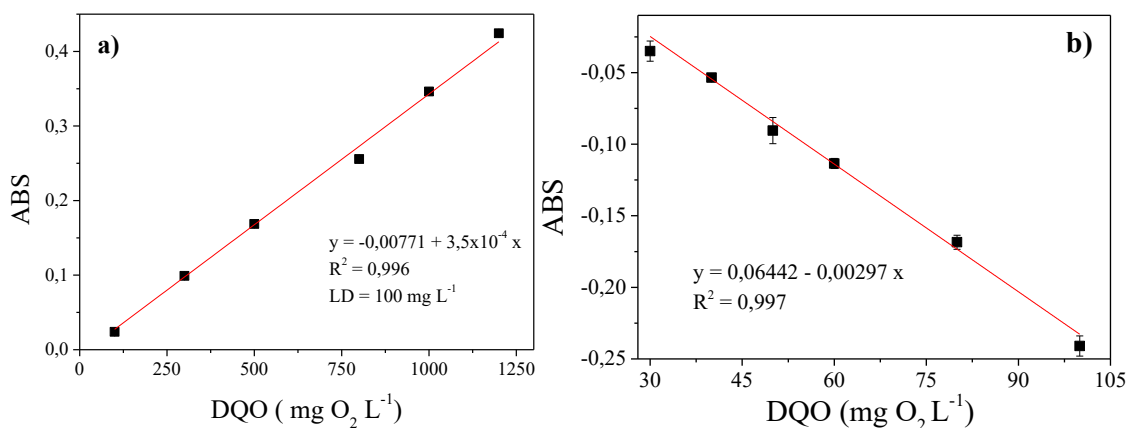


Fonte: O autor.

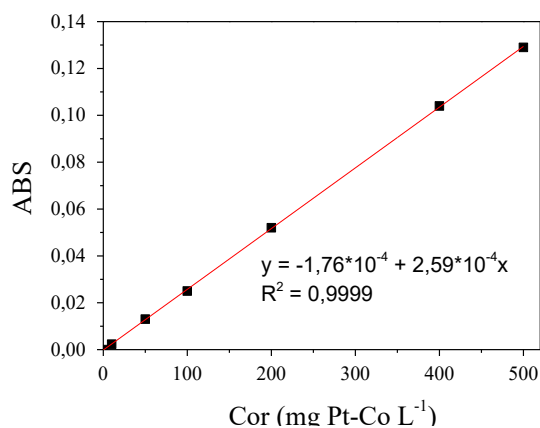
Figura 5. Curvas analíticas de calibração do ferro total dissolvido.



Fonte: O autor.

Figura 6: Curvas analíticas de calibração para determinação de (a) CTD e (b) CID.**Figura 7.** Curvas analíticas de calibração para determinação da DQO: a) faixa alta (100 – 1200 mg O₂ L⁻¹); b) faixa baixa 30 – 100 mg O₂ L⁻¹.

Fonte: O autor.

Figura 8. Curvas analíticas de calibração para determinação de cor aparente e real.

Fonte: O autor.

REFERÊNCIAS

A DAN; ZHANG, X.; DAI, Y.; CHEN, C.; YANG, Y. Occurrence and removal of quinolone, tetracycline, and macrolide antibiotics from urban wastewater in constructed wetlands. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119677, 10 abr. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119677>

ABBOTT, T.; ESKICIOGLU, C. Comparison of anaerobic, cycling aerobic/anoxic, and sequential anaerobic/aerobic/anoxic digestion to remove triclosan and triclosan metabolites from municipal biosolids. **Science of the Total Environment**, v. 745, 25 nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140953>

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n. 1–2, p. 117–127, 1 nov. 1994.

[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04077-X](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04077-X)

AHILE, U. J.; WUANA, R. A.; ITODO, A. U.; SHA, R.; DANTAS, R. F. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 134872, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134872>

AL-AHMAD, A.; DASCHNER, F. D.; KÜMMERER, K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 37, n. 2, p. 158–163, 1999. <https://doi.org/10.1007/s002449900501>

AL AUKIDY, M.; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELÒ, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 15–25, 1 nov. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>

ALAM, M. S.; RAO, B. S. M.; JANATA, E. •OH reactions with aliphatic alcohols: Evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. A pulse radiolysis study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 723–728, 1 ago. 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00310-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00310-4)

ÁLVAREZ, M. A.; RUIDÍAZ-MARTÍNEZ, M.; CRUZ-QUESADA, G.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; MOTA, A. J. Removal of parabens from water by UV-driven advanced oxidation processes.

Chemical Engineering Journal, v. 379, 1 jan. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122334>

AMILDON RICARDO, I.; PAIVA, V. A. B.; PANIAGUA, C. E. S.; TROVÓ, A. G. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, n. April, p. 763–770, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.169>

AMOR, C.; MARCHÃO, L.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water**, v. 11, n. 2, 2019. <https://doi.org/10.3390/w11020205>

AN, T.; YANG, H.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; NIE, X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3–4, p. 288–294, 10 fev. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.002>

ANA. **Quantidade da água — Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico.** . Acesso em: 3 nov. 2020.

ANVISA. **Ministério da Saúde Secretaria de Vigilância Sanitária.** . Acesso em: 12 mar. 2020.

ANVISA. Ministério da Saúde Secretaria de Vigilância Sanitária - PORTARIA N° 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. 2011.

ANVISA. Ministério de Estado da Saúde - PORTARIAGM/MS N° 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. **DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO**, v. 85, n. 1, p. 127, 2021.

APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2012. **American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), Washington, DC, USA, 2005.**

APHA. **5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) (2017) - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater.** . Acesso em: 9 abr. 2020.

ARQUES, A.; AMAT, A. M.; GARCÍA-RIPOLL, A.; VICENTE, R. Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 447–452, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.046>

ASAITHAMBI, P.; ALEMAYEHU, E.; SAJJADI, B.; AZIZ, A. R. A. Electrical energy per order determination for the removal pollutant from industrial wastewater using UV/Fe²⁺/H₂O₂ process: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, v. 18, n. February, p. 17–32, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.06.002>

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química questionando a vida moderna.** Porto Alegre, Bookman, 2012.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

BARBOSA, A.; SOLANO, M. DE L. M.; UMBUZEIRO, G. DE A. Pesticides in drinking water—the Brazilian monitoring program. **Frontiers in public health**, v. 3, p. 246, 2015. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2015.00246>

BHARGAV, D.; PRATAP SINGH, M.; MURTHY, R. C.; MATHUR, N.; MISRA, D.; SAXENA, D. K.; KAR CHOWDHURI, D. Toxic potential of municipal solid waste leachates in transgenic *Drosophila melanogaster* (*hsp70-lacZ*): *hsp70* as a marker of cellular damage. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, n. 2, p. 233–245, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.12.014>

BOBÉ, A.; MEALLIER, P.; COOPER, J. F.; COSTE, C. M. Kinetics and mechanisms of abiotic degradation of Fipronil (Hydrolysis and Photolysis). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 7, p. 2834–2839, 1998a. <https://doi.org/10.1021/jf970874d>

BOBÉ, A.; COOPER, J.; COSTE, C. M.; MULLER, M. Behaviour of fipronil in soil under Sahelian Plain field conditions. **Pesticide Science**, v. 52, n. 3, p. 275–281, 1 mar. 1998b. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199803\)52:3<275::AID-PS720>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199803)52:3<275::AID-PS720>3.0.CO;2-S)

BÖGER, B.; SUREK, M.; VILHENA, R. DE O.; FACHI, M. M.; JUNKERT, A. M.; SANTOS, J. M.; DOMINGOS, E. L.; COBRE, A. DE F.; MOMADE, D. R.; PONTAROLO, R. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. July 2020, p. 123448, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448>

BRAHIM, M. BEN; BELHADJ AMMAR, H.; ABDELHÉDI, R.; SAMET, Y. Electrochemical behavior and analytical detection of Imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 5, p. 666–672, 1 maio 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2015.12.032>

BRASIL. **DECRETO Nº 4.074, DE 4 DE JANEIRO DE 2002 que regulamenta a Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989.** . Acesso em: 25 mar. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. In: **Resolução 357 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Diário oficial da União, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. In: **Resolução 430 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.** RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, 2011.

BUDD, R.; ENSMINGER, M.; WANG, D.; GOH, K. S. Monitoring Fipronil and Degradates in California Surface Waters, 2008–2013. **Journal of Environment Quality**, v. 44, n. 4, p. 1233, 2015. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.01.0018>

BULASMED. **Ciprofloxacino - Bulas de Medicamentos.** . Acesso em: 24 mar. 2020.

BUXTON, G. V; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in Aqueous Solution. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 17, n. 24, p. 513–886, 1988. <https://doi.org/10.1063/1.555805>

- CAMPOS-MAÑAS, M. C.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A. B.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; AGÜERA, A. Determination of pesticide levels in wastewater from an agro-food industry: Target, suspect and transformation product analysis. *Chemosphere*, v. 232, p. 152–163, 1 out. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.147>
- CARBONARI, C. A. **Eficiência no uso da terra e insumos - Desafio 2050**. . Acesso em: 27 mar. 2020.
- CASTILHOS, D.; DOMBROSKI, J. L. D.; BERGAMO, G. C.; GRAMACHO, K. P.; GONÇALVES, L. S. Neonicotinoids and fipronil concentrations in honeybees associated with pesticide use in Brazilian agricultural areas. *Apidologie*, v. 50, n. 5, p. 657–668, 1 out. 2019. <https://doi.org/10.1007/s13592-019-00676-x>
- CAVALCANTI, A. S.; FILHO, H. J. I.; COSTA, M. DEMARCHI P.; PANCOTTO, J. V. S.; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) solar no pré-tratamento do chorume. *Augmdomus*, v. 5, p. 141–153, 2013.
- CHAU, N. D. G.; SEBESVARI, Z.; AMELUNG, W.; RENAUD, F. G. Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 12, p. 9042–9058, 20 jun. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4034-x>
- CHAVES, M. DE J. S.; BARBOSA, S. C.; MALINOWSKI, M. DE M.; VOLPATO, D.; CASTRO, Í. B.; FRANCO, T. C. R. DOS S.; PRIMEL, E. G. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, v. 734, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>
- CHEN, Y.; CHEN, Z. P.; JIN, J. W.; YU, R. Q. Quantitative determination of ametryn in river water using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with an advanced chemometric model. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 142, p. 166–171, 5 mar. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2015.01.012>
- CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y.; WAN, J.; GONG, X.; ZHU, Y. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 312, p. 184–191, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.033>
- CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 358–371, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- COSTA FILHO, B. M.; DA SILVA, V. M.; SILVA, J. DE O.; HORA MACHADO, A. E. DA; TROVÓ, A. G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 174, p. 71–78, 1 jun. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.019>

- COSTA, N. M.; SILVA, V. M.; DAMACENO, G.; SOUSA, R. M. F.; RICHTER, E. M.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H₂O₂/UV-C as alternatives for pre- or complete treatment of biodiesel effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 229–236, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.069>
- DA FONSECA, R. J.; SEGATELLI, M. G.; BORGES, K. B.; TARLEY, C. R. T. Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid-trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole-trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebuthiuron from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 1–9, 31 maio 2015. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.05.004>
- DA SILVA, D. R. O.; DE AVILA, LUIS ANTONIO AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; DE OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R. Pesticides monitoring in surface water of rice production areas in southern Brazil/Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciencia Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383–2389, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782009000900001>
- DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v. 61, p. 232–242, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>
- DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Study of Fe(III)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 372–379, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.025>
- DE SOUZA, R. B.; REBOITA, M. S.; WERLE, A. P.; CARVALHO COSTA, E. B. Influência das variáveis atmosféricas na degradação dos materiais da construção civil. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 13, n. 1, 31 ago. 2016. <https://doi.org/10.5216/reec.v13i1.41448>
- DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos: Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química**. Editora E-papers, 2008. v. 5
- DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2008.
- DOMINGUEZ, S.; RIVERO, M. J.; GOMEZ, P.; IBAÑEZ, R.; ORTIZ, I. Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 237–242, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.031>
- DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)

DUAN, Y. P.; MENG, X. Z.; WEN, Z. H.; CHEN, L. Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): Environmental release and ecological risk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 108–116, jan. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1000-3>

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American public health association**, v. 21, p. 1600, 2005.

ELOFF, J. N. A sensitive and quick microplate method to determine the minimal inhibitory concentration of plant extracts for bacteria. **Planta Medica**, v. 64, n. 8, p. 711–713, 1998. <https://doi.org/10.1055/s-2006-957563>

FATTA-KASSINOS, D.; KALAVROUZIOS, I. K.; KOUKOULAKIS, P. H.; VASQUEZ, M. I. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. **Science of the Total Environment**, 1 set. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.036>

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79–89, 1 jan. 1990. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90443-Q](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90443-Q)

FAUST, B. C.; ZEPP, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2517–2522, nov. 1993. <https://doi.org/10.1021/es00048a032>

FENOLL, J.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; GARRIDO, I.; NAVARRO, S. Fipronil decomposition in aqueous semiconductor suspensions using UV light and solar energy. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 3, p. 981–988, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.015>

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of Chemical Society Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

FERNÁNDEZ-PERALES, M.; SÁNCHEZ-POLO, M.; ROZALEN, M.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; MOTA, A. J.; RIVERA-UTRILLA, J. Degradation of the diuretic hydrochlorothiazide by UV/Solar radiation assisted oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 257, n. September 2019, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109973>

FRONTLINE. **Frontline Spray 100MI Boehringer Ingelheim | Agroline**. . Acesso em: 24 mar. 2020.

GAN, J.; BONDARENKO, S.; OKI, L.; HAVER, D.; LI, J. X. J. Gan_2012_fipronil runoff.pdf. 2012.

GARKUSHEVA, N.; MATAFONOVA, G.; TSENER, I.; BECK, S.; BATOEV, V.; LINDEN, K. Simultaneous atrazine degradation and E. coli inactivation by simulated solar photo-Fenton-like process using persulfate. **Journal of Environmental Science and Health - Part A**, v. 52, n. 9, p. 849–855, 2017.

<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1312188>

GERAIS, M. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Conselho Estadual de Política Ambiental -COPAM. In: **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. p. 1–30.

GIRALDO, A. L.; PEÑUELA, G. A.; TORRES-PALMA, R. A.; PINO, N. J.; PALOMINOS, R. A.; MANSILLA, H. D. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5158–5167, 1 out. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.011>

GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: Reaction kinetics and degradation mechanisms. **RSC Advances**, v. 4, n. 13, p. 6738–6745, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ra45709e>

GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay. **Chemosphere**, v. 127, p. 254–261, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.010>

GLINSKI, D. A.; PURUCKER, S. T.; VAN METER, R. J.; BLACK, M. C.; HENDERSON, W. M. Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496–507, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.116>

GOMES JÚNIOR, O.; BORGES, W. N.; MACHADO, A. E. H.; DANIEL, D.; TROVO, A. G. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133–140, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.017>

GOMES JÚNIOR, O.; SILVA, V. M.; MACHADO, A. E. H.; SIRTORI, C.; LEMOS, C. R.; FREITAS, A. M.; TROVÓ, A. G. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 20–26, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.041>

GOMES JÚNIOR, O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; SOUSA, R. M. F.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Degradation mechanism of fipronil and its transformation products, matrix effects and toxicity during the solar/photo-Fenton process using ferric citrate complex. **Journal of Environmental Management**, v. 269, n. April, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110756>

GONÇALVES, B. R.; NETO, W. B.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Biodiesel wastewater treatment by coagulation-flocculation: Evaluation and optimization of operational parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 5, p. 800–807, 2017. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160231>

GONÇALVES, B. R.; GUIMARÃES, R. O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Reducing toxicity and antimicrobial activity of a pesticide mixture via photo-Fenton in different aqueous matrices using iron complexes. **Science of the Total Environment**, v. 740, 20 out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140152>

GONÇALVES, B. R.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of a biodiesel effluent by coupling coagulation-flocculation, membrane filtration and Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1918–1921, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.092>

GREEN, M. M. 2010: A century of drosophila genetics through the prism of the white gene. **Genetics**, v. 184, n. 1, p. 3–7, 2010. <https://doi.org/10.1534/genetics.109.110015>

GUNASEKARA, A. S.; TRUONG, T.; GOH, K. S.; SPURLOCK, F.; TJEERDEMA, R. S. Environmental fate and toxicology of fipronil. **Journal of Pesticide Science**, v. 32, n. 3, p. 189–199, 2007. <https://doi.org/10.1584/jpestics.R07-02>

GWENZI, W.; CHAUKURA, N. Organic contaminants in African aquatic systems: Current knowledge, health risks, and future research directions. **Science of the Total Environment**, v. 619–620, p. 1493–1514, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.121>

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decom position o f Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences**, p. 332–351, 1932. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society A - Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 15 nov. 1934. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>

HÁHN, J.; SZOBOSZLAY, S.; KRIFATON, C.; KOVÁCS, K. J.; FERENCZI, S.; KRISZT, B. Development of a combined method to assess the complex effect of atrazine on sex steroid synthesis in H295R cells. **Chemosphere**, v. 154, p. 507–514, 1 jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.119>

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 235, n. 1203, p. 518–536, 12 jun. 1956. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

HU, H.-Y.; LIU, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, P.-A.; LI, A.-J.; YAO, H.; NARUSE, I. Sintering characteristics of CaO-rich municipal solid waste incineration fly ash through the addition of Si/Al-rich ash residues. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, n. 2, p. 340–347, 12 abr. 2016. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0341-z>

IBAMA. **Comunicado do IBAMA, Diário Oficial da União, Seção 2, página 112 de 19/07/2012.** . Acesso em: 25 mar. 2020.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** . Acesso em: 27 fev. 2019.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008.** Acesso em: 1 mar. 2018.

JOHNSON, A. C.; KELLER, V.; DUMONT, E.; SUMPTER, J. P. Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 747–755, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.055>

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; BOUKABACHE, A.; PICOT, V.; PRIMAULT, Y.; LAKEL, A.; SENDELIN, M.; BARILLON, B.; THOUAND, G. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. **Water Research**, 1 fev. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.066>

KASSAB, N. M.; SINGH, A. K.; KEDOR-HACKMAM, E. R. M.; SANTORO, M. I. R. M. Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. **Revista Brasileira de Ciências Farmacéuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, n. 4, p. 507–513, 2005. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000400014>

KHANDARKHAEVA, M.; BATOIEVA, A.; SIZYKH, M.; ASEEV, D.; GARKUSHEVA, N. Photo-Fenton-like degradation of bisphenol A by persulfate and solar irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 249, n. April, p. 109348, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109348>

KISSOUM, N.; BENSAFI-GHERAIBIA, H.; HAMIDA, Z. C.; SOLTANI, N. Evaluation of the pesticide Oberon on a model organism *Drosophila melanogaster* via topical toxicity test on biochemical and reproductive parameters. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 228, p. 108666, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2019.108666>

KOOIJMAN, G.; DE KREUK, M. K.; HOUTMAN, C.; VAN LIER, J. B. Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101161, 1 abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101161>

KRAMER, R. D.; FILIPPE, T. C.; PRADO, M. R.; DE 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, n. 25, p. 25515–25525, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2609-7>

KRYSOVÁ, H.; KRÝSA, J.; MACOUNOVÁ, K. Photocatalytic Degradation of Diuron [3-(3,4- Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] on the Layer of TiO₂ Particles in the Batch Mode Plate Film Reactor. **Chemical Technology and Biotechnology**, 1998.

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.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.130>

KUGELMANN, E.; ALBERT, C. R.; BRINGMANN, G.; HOLZGRABE, U. Fenton's oxidation: A tool for the investigation of potential drug metabolites. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 54, n. 5, p. 1047–1058, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.12.016>

LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751–755, 30 set. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>

LEÃO, M. B.; GONÇALVES, D. F.; MIRANDA, G. M.; DA PAIXÃO, G. M. X.; DALLA CORTE, C. L. Toxicological evaluation of the herbicide Palace® in *Drosophila melanogaster*. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 82, n. 22, p. 1172–1185, 17 nov. 2019.

<https://doi.org/10.1080/15287394.2019.1709109>

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, 2010. Campinas: Átomo, 2010.

LIN, S.; LU, Y.; YE, B.; ZENG, C.; LIU, G.; LI, J.; LUO, H.; ZHANG, R. Pesticide wastewater treatment using the combination of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell and Fenton process. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1–15, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1191-7>

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, 10 abr. 2011. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9550-1>

LOW, G. K. C.; MCEVOY, S. R.; MATTHEWS, R. W. Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 460–467, 1 mar. 1991. <https://doi.org/10.1021/es00015a013>

MACHADO, C. S.; ALVES, R. I. S.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MARTINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p.230-237. 1 jan. 2016

<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.046>

MACHADO, C. S.; FREGONESI, B. M.; ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; SIERRA, J.; MARTINIS, B. S.; CELERE, B. S.; MARI, M.; SCHUHMACHER, M.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 25, p. 20160–20172, 1 set. 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9461-z>

MAGALHÃES, J. Z.; UDO, M. S. B.; SÁNCHEZ-SARMIENTO, A. M.; CARVALHO, M. P. N.; BERNARDI, M. M.; SPINOSA, H. S. Prenatal exposure to fipronil disturbs maternal aggressive behavior in rats. **Neurotoxicology and teratology**, v. 52, p. 11–16, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2015.09.007>

MAHDI-AHMED, M.; CHIRON, S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 41–46, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.034>

MAIA, A. S.; RIBEIRO, A. R.; AMORIM, C. L.; BARREIRO, J. C.; CASS, Q. B.; CASTRO, P. M. L.; TIRITAN, M. E. Degradation of fluoroquinolone antibiotics and identification of metabolites/transformation products by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1333, p. 87–98, 14 mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.069>

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203–212, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.077>

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 321–327, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0147>

MARSON, E. O.; DE PAIVA, V. A. B.; GONÇALVES, B. R.; GOMES JÚNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6176–6186, 2 mar. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>

MARTINS, A. F.; VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; FRANK, C. DA S.; KÖNIG, A.; KÜMMERER, K. Concentration of Ciprofloxacin in Brazilian Hospital Effluent and Preliminary Risk Assessment: A Case Study. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 36, n. 3, p. 264–269, 1 mar. 2008. <https://doi.org/10.1002/clen.200700171>

MATAMOROS, V.; UGGETTI, E.; GARCÍA, J.; BAYONA, J. M. Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: A laboratory scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 197–205, 15 jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.050>

MATTA, R.; YOUNES, H.; HANNA, R.; SAAB, J.; ABOU-KHALIL, R. Sulfate radicals mediated oxidation of amoxicillin: Optimization of key parameters. **Journal of Environmental Management**, v. 245, n. January, p. 375–383, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.030>

MCEVOY, G. K.; SNOW, E. K.; MILLER, J. **AHFS Drug Information 2011**. Bethesda, MD: American Society of Health-System Pharmacists, 2011.

MCMAHEN, R. L.; STRYNAR, M. J.; MCMILLAN, L.; DEROSE, E.; LINDSTROM, A. B. Comparison of fipronil sources in North Carolina surface water and identification of a novel fipronil transformation product in recycled wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 880–887, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.085>

MCMARTIN, D. W.; HEADLEY, J. V.; WOOD, B. P.; GILLIES, J. A. Photolysis of atrazine and ametryne herbicides in Barbados sugar cane plantation soils and water. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 38, n. 3, p. 293–303, 2003.

<https://doi.org/10.1081/PFC-120019896>

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quimica Nova**, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>

MERCK. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>. Acesso em: 6 maio. 2020.

MICHEL, N.; FREESE, M.; BRINKMANN, M.; POHLMANN, J. D.; HOLLERT, H.; KAMMANN, U.; HAARICH, M.; THEOBALD, N.; GERWINSKI, W.; ROTARD, W.; HANEL, R. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe. **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 171–179, 15 out. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.210>

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quimica Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 1 set. 2017.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; MARTÍN, I. S. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 702–709, 15 ago. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.029>

MORGAN, T. H. Sex limited inheritance in drosophila. **Science**, v. 32, n. 812, p. 120–122, jul. 1910. <https://doi.org/10.1126/science.32.812.120>

MOSCHET, C.; WITTMER, I.; SIMOVIC, J.; JUNGHANS, M.; PIAZZOLI, A.; SINGER, H.; STAMM, C.; LEU, C.; HOLLENDER, J. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 10, p. 5423–5432, 2014. <https://doi.org/10.1021/es500371t>

MUSSELMAN, L. P.; KÜHNLEIN, R. P. Drosophila as a model to study obesity and metabolic disease. **Journal of Experimental Biology**, v. 121, 2018. <https://doi.org/10.1242/jeb.163881>

NASCIMENTO, R. F. DO; NETO, E. F. A.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G. DE; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. DE F. **Processos Oxidativos Avançados Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2017. v. 01

NOGUEIRA, A. A.; SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 345, p. 109–123, 1 ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.020>

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. DA; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. DE. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, p. 384–392, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.019>

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 195–200, 2004. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0261>

NORTOX. **Ficha técnica fipronil**. . Acesso em: 24 mar. 2020.

ONG, C.; YUNG, L. Y. L.; CAI, Y.; BAY, B. H.; BAEG, G. H. Drosophila melanogaster as a model organism to study nanotoxicity. **Nanotoxicology**, v. 9, n. 3, p. 396–403, 2015. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.940405>

OU, H. SE; YE, J. SHAO; MA, S.; WEI, C. HAI; GAO, N. YUN; HE, J. ZHAO. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H₂O₂ via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 391–401, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.006>

OUROFINO. **Bula: Terra Forte ingrediente ativo Fipronil**. . Acesso em: 24 mar. 2020.

PAPAGEORGIOU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547–569, 1 fev. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>

PATEL, N.; KHAN, Z. A.; SHAHANE, S.; RAI, D.; CHAUHAN, D.; KANT, C.; CHAUDHARY, V. K. Emerging pollutants in aquatic environment: Source, effect, and challenges in biomonitoring and bioremediation- A review. **Pollution**, v. 6, n. 1, p. 99–113, 2020. <https://doi.org/10.22059/POLL.2019.285116.646>

PAUL, T.; DODD, M. C.; STRATHMANN, T. J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 3121–3132, 1 maio 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.002>

PERINI, J. A. DE L.; SILVA, B. F.; NOGUEIRA, R. F. P. Zero-valent iron mediated degradation of ciprofloxacin – Assessment of adsorption, operational parameters and degradation products. **Chemosphere**, v. 117, p. 345–352, dez. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.071>

PESSOA, C. A.; JORDAO, E. P. **Tratamento de esgotos domésticos**. ABES--Associacao Brasileira de Engenharia Sanitaria e Ambiental, 1982.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, maio 1992. <https://doi.org/10.1021/es00029a012>

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, jan. 2006. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

PIGNATI, W. A.; NERI DE SOUZA E LIMA, F. A.; SOMMERFELD DE LARA, S.; LEOPOLDINA, M.; CORREA, M.; ROGÉRIO BARBOSA, J.; HENRIQUE DA COSTA LEÃO, L.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciencias & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017. <https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>

PIVETTA, R. C.; RODRIGUES-SILVA, C.; RIBEIRO, A. R.; RATH, S. Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. **Science of the Total Environment**, v. 727, p. 138661, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138661>

POMPA, P. P.; VECCHIO, G.; GALEONE, A.; BRUNETTI, V.; SABELLA, S.; MAIORANO, G.; FALQUI, A.; BERTONI, G.; CINGOLANI, R. In Vivo toxicity assessment of gold nanoparticles in *Drosophila melanogaster*. **Nano Research**, v. 4, n. 4, p. 405–413, 2011. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0095-z>

PULGARIN, C.; OLLER, I.; MALATO, S.; PAPOUTSAKIS, S.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Enhancement of the Fenton and photo-Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 890–896, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.021>

RASCHITOR, A.; LLANOS, J.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P. Combined electrochemical processes for the efficient degradation of non-polar organochlorine pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 248, n. July, p. 109289, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109289>

RIAZ, S.; PARK, S. J. An overview of TiO₂-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 23-41, 25 abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.021>

RIBANI, M.; BEATRIZ, C.; BOTTOLI, G.; COLLINS, C. H.; SALES, C.; JARDIM, F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

RIBEIRO, M. C. M.; STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6165–6175, 1 mar. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6921-9>

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. **Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues** Analytical Chemistry American Chemical Society, 5 jan. 2016. Acesso em: 28 abr. 2020

RIZZO, L. et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 986–1008, 10 march 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>

ROY, S.-S.; GHOSH, S. Effect of Toxic Heavy Metal Containing Industrial Effluent on Selected Life History Traits, Adult Morphology and Global Protein Expression Pattern of *Drosophila melanogaster*. **Proceedings of the Zoological Society**, v. 71, n. 3, p. 286–293, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12595-017-0210-6>

SADARIA, A. M.; SUTTON, R.; MORAN, K. D.; TEERLINK, J.; BROWN, J. V.; HALDEN, R. U. Passage of fiproles and imidacloprid from urban pest control uses through wastewater treatment plants in northern California, USA. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 1473–1482, 1 jun. 2017. <https://doi.org/10.1002/etc.3673>

SADARIA, A. M.; LABBAN, C. W.; STEELE, J. C.; MAURER, M. M.; HALDEN, R. U. Retrospective nationwide occurrence of fipronil and its degradates in U.S. wastewater and sewage sludge from 2001 - 2016. **Water Research**, v. 155, p. 465–473, 15 maio 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.045>

SARAFRAZ, M.; ALI, S.; SADANI, M.; HEIDARINEJAD, Z.; BAY, A.; FAKHRI, Y.; MOUSAVI KHANEGHAH, A. A global systematic, review-meta analysis and ecological risk assessment of ciprofloxacin in river water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 00, n. 00, p. 1–15, 2020.

<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1791330>

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**, v. 5, 2014.

SCOTT, J. G.; BUCHON, N. **Drosophila melanogaster as a powerful tool for studying insect toxicology Pesticide Biochemistry and Physiology** Academic Press Inc., 1 nov. 2019. Acesso em: 7 abr. 2020

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223-233, 1 nov. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>

SILVA, J. O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 12, p. 2264–2272, 2016. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160120>

SILVA, M. R. A.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.025>

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 187–192, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.04.022>

SILVA, V. M.; JÚNIOR, O. G.; SILVA, J. O.; NOSSOL, A. B. S.; SOUSA, R. M. F.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Strategy for treating a landfill leachate by integration of physico-chemical and photo-fenton processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 9, p. 1682–1690, 2017. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170002>

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 661–668, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.013>

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO - SNIS. Secretaria Nacional de Saneamento. Diagnóstico dos serviços de água e esgoto - 2019. p. 183, 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica, 8ª. **São Paulo: Cengage Learning**, 2006.

SMIT, C. E.; POSTHUMA-DOODEMAN, C. J. A. M.; VAN VLAARDINGEN, P. L. A.; DE JONG, F. M. W. Ecotoxicity of Imidacloprid to Aquatic Organisms: Derivation of Water Quality Standards for Peak and Long-Term Exposure. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 21, n. 6, p. 1608–1630, 18 ago. 2015.

<https://doi.org/10.1080/10807039.2014.964071>

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120–131, 1 abr. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>

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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.046>

SORIANO-MOLINA, P.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; LORENZO, A.; AGÜERA, A.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents.

Chemical Engineering Journal, v. 366, n. November 2018, p. 141–149, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.074>

SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 448–457, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.111>

SPOSITO, J. C. V.; MONTAGNER, C. C.; CASADO, M.; NAVARRO-MARTÍN, L.; JUT SOLÓRZANO, J. C.; 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, 1 out. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>

STARLING, M. C. V. M.; SOUZA, P. P.; LE PERSON, A.; AMORIM, C. C.; CRIQUET, J. Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, 15 nov. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.135>

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil.

Journal of Hazardous Materials, v. 372, p. 17–36, 15 jun. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

STEHR, C. M.; LINBO, T. L.; INCARDONA, J. P.; SCHOLZ, N. L. The Developmental Neurotoxicity of Fipronil: Notochord Degeneration and Locomotor Defects in Zebrafish Embryos and Larvae. **Toxicological Sciences**, v. 92, n. 1, p. 270–278, 2006. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj185>

SUN, F.; LIU, H.; WANG, H.; SHU, D.; CHEN, T.; ZOU, X.; HUANG, F.; CHEN, D. A novel discovery of a heterogeneous Fenton-like system based on natural siderite: A wide range of pH values from 3 to 9. **Science of the Total Environment**, v. 698, p. 134293, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134293>

SUN, S.-P.; GUO, H.-Q.; KE, Q.; SUN, J.-H.; SHI, S.-H.; ZHANG, M.-L.; ZHOU, Q. Degradation of Antibiotic Ciprofloxacin Hydrochloride by Photo-Fenton Oxidation Process. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, p. 753–759, 26 abr. 2009. <https://doi.org/10.1089/ees.2008.0076>

SUSAN TANDY; KARIN BOSSART; ROLAND MUELLER; JENS RITSCHEL; LUKAS HAUSER; RAINER SCHULIN, AND; NOWACK, B. Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. **Environ. Sci. Technol.** v.38, p. 937-944, December 2003. <https://doi.org/10.1021/es0348750>

SUTTO, T. E. Prioritization of the Oral (Ingestive) hazard of industrial chemicals. Washington: **Naval Research Laboratory**, 2011. <https://doi.org/10.21236/ADA552625>

TOAN, P. VAN; SEBESVARI, Z.; BLÄSING, M.; ROSENDAHL, I.; RENAUD, F. G. Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 452–453, p. 28–39, 1 maio 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.026>

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3922–3931, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.006>

TROVÓ, A. G.; DE PAIVA, V. A. B.; MACHADO, A. E. H.; DE OLIVEIRA, C. A.; SANTOS, R. O. Degradation of the antibiotic chloramphenicol by photo-Fenton process at lab-scale and solar pilot plant: Kinetic, toxicity and inactivation assessment. **Solar Energy**, v. 97, p. 596–604, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.017>

TROVÓ, A. G.; PAIVA, V. A. B.; FILHO, B. M. C.; MACHADO, A. E. H.; OLIVEIRA, C. A.; SANTOS, R. O.; DANIEL, D. Photolytic degradation of chloramphenicol in different aqueous matrices using artificial and solar radiation: Reaction kinetics and initial transformation products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2007–2015, 1 nov. 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140185>

USP TECHNOLOGIES. **Titanium Oxalate (Spectrophotometric)**. . Acesso em: 26 out. 2018.

VAN CHUC, N.; BINH, N. H.; THANH, C. T.; TU, N. VAN; HUY, N. LE; DZUNG, N. T.; MINH, P. N.; THU, V. T.; LAM, T. D. Electrochemical Immunosensor for Detection of Atrazine Based on Polyaniline/Graphene. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 539–544, 1 jun. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.04.004>

VILLAMIZAR, M. L.; STOATE, C.; BIGGS, J.; MORRIS, C.; SZCZUR, J.; BROWN, C. D. Comparison of technical and systems-based approaches to managing pesticide contamination in surface water catchments. **Journal of Environmental Management**, v. 260, p. 110027, 15 abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110027>

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, v. 3, p. 452, 2005.

VON SPERLING, M. Urban wastewater treatment in Brazil. **Inter-American Development Bank: Water and Sanitation Division**, 2016. <https://doi.org/10.18235/0000397>

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p.620-640, 1 nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

WANG, X.; YU, N.; YANG, J.; JIN, L.; GUO, H.; SHI, W.; ZHANG, X.; YANG, L.; YU, H.; WEI, S. Suspect and non-target screening of pesticides and pharmaceuticals transformation products in wastewater using QTOF-MS. **Environment International**, v. 137, p. 105599, 1 abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105599>

WELLER, C.; HORN, S.; HERRMANN, H. Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 255, p. 41–49, 1 mar. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.014>

WESTON, D. P.; CHEN, D.; LYDY, M. J. Stormwater-related transport of the insecticides bifenthrin, fipronil, imidacloprid, and chlorpyrifos into a tidal wetland, San Francisco Bay, California. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 18–25, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.095>

WESTON, D. P.; LYDY, M. J. Toxicity of the Insecticide Fipronil and Its Degradates to Benthic Macroinvertebrates of Urban Streams. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 2, p. 1290–1297, 21 jan. 2014. <https://doi.org/10.1021/es4045874>

WHITWORTH, C. The bloomington drosophila stock center management, maintenance, distribution, and research. In: **The Biological Resources of Model Organisms**. CRC Press, 2019. p. 145–162. <https://doi.org/10.1201/9781315100999-8>

WU, J.; LU, J.; LU, H.; LIN, Y.; CHRIS WILSON, P. Occurrence and ecological risks from fipronil in aquatic environments located within residential landscapes. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 139–147, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.103>

WU, Q.; YANG, H.; KANG, L.; GAO, Z.; REN, F. Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: Acceleration of Fe(II)/ Fe(III) cycle under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, n. June 2019, p. 118282, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118282>

YOUNG, L. Y.; KODA-KIMBLE, M. A.; KRADJAN, W. A.; GUGLIELMO, B. J. **Applied therapeutics: the clinical use of drugs**. Applied therapeutics Vancouver, WA, 1995.

YU, K.; LI, P.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; HUANG, Y.; HUANG, F. Y.; HE, Y. Antibiotic resistome associated with microbial communities in an integrated wastewater reclamation system. **Water Research**, v. 173, p. 115541, 15 abr. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115541>

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. March 2018, p. 436–450, 2019a.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. July 2018, p. 436–450, 2019b.
<<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>>

ZHI, D.; WANG, J.; ZHOU, Y.; LUO, Z.; SUN, Y.; WAN, Z.; LUO, L.; TSANG, D. C. W.; DIONYSIOU, D. D. Development of ozonation and reactive electrochemical membrane coupled process: Enhanced tetracycline mineralization and toxicity reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, n. October 2019, p. 123149, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123149>

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 HSO_5^- and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ AOPs. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 124712, 1 ago. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124712>