



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

BÁRBARA REZENDE GONÇALVES

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

UBERLÂNDIA

2022

BÁRBARA REZENDE GONÇALVES

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

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 Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

G635  
2022  
Gonçalves, Bárbara Rezende, 1990-  
Degradação de pesticidas por processos oxidativos  
avançados [recurso eletrônico] / Bárbara Rezende  
Gonçalves. - 2022.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.449>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

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

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**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

|                                    |  |                 |       |                       |       |
|------------------------------------|--|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em:      | Química  |                 |       |                       |       |
| Defesa de:                         | Tese de Doutorado Acadêmico, 129, PPGQUI   |                 |       |                       |       |
| Data:                              | vinte e quatro de junho de dois mil e vinte e dois   | Hora de início: | 08:00 | Hora de encerramento: | 12:30 |
| Matrícula do Discente:             | 11813QMI003  |                 |       |                       |       |
| Nome do Discente:                  | Bárbara Rezende Gonçalves  |                 |       |                       |       |
| Título do Trabalho:                | Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados  |                 |       |                       |       |
| 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 Teams, link [https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting\\_NTdIYjNjNTAtNWRjNS00YzM4LTgyNDUtOTJhNWY2MjE1ZjVj%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22fd82f671-68ed-47e2-a587-b487a918a9e0%22%2c%22Oid%22%3a%229b88b6c5-029a-4eed-b8e4-50a5de8d962c%22%7d](https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_NTdIYjNjNTAtNWRjNS00YzM4LTgyNDUtOTJhNWY2MjE1ZjVj%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22fd82f671-68ed-47e2-a587-b487a918a9e0%22%2c%22Oid%22%3a%229b88b6c5-029a-4eed-b8e4-50a5de8d962c%22%7d), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta:

Professores Doutores: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, da Universidade Federal de Uberlândia; Renata Pereira Lopes Moreira, da Universidade Federal de Viçosa; Núbia Natalia de Brito, da Universidade Federal de Goiás; Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, da Universidade de São Paulo e Alam Gustavo Trovó, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Alam Gustavo Trovó, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da 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):

Aprovada.

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 24/06/2022, às 12:41, 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 **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/06/2022, às 12:41, 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 **Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, Usuário Externo**, em 28/06/2022, às 10:42, 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 **Núbia Natália de Brito, Usuário Externo**, em 28/06/2022, às 22:20, 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 **Renata Pereira Lopes Moreira, Usuário Externo**, em 04/07/2022, às 16:28, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3704028** e o código CRC **05837AC1**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as conquistas obtidas até o momento, por colocar pessoas tão maravilhosas no meu caminho, por não me deixar desistir e por tantas outras dádivas recebidas.

Aos meus pais Helton e Teodora, e irmãos Thiago e Heder, que mesmo com a distância física se fizeram presente em todos esses anos de estudos. Meus agradecimentos a vocês e a tudo o que me proporcionam jamais caberiam aqui!

A toda família: tios, primos e cunhadas, é impossível citar um por um, mas fica aqui meu agradecimento por serem tão compreensivos e carinhosos! Aos meus sobrinhos, Nicolle e Miguel, que chegaram ao mundo para transbordar minha vida de alegria!

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, sou eternamente grata por sempre me incentivar, por todas as oportunidades de aprendizado, pela confiança, ensinamentos, dedicação e paciência! Muito obrigada por ser esse orientador excepcional!

Aos integrantes do LaQAmb que desde o mestrado fazem a pesquisa ser mais leve e proveitosa! Obrigada pela amizade, ajuda, compreensão, experiências e ideias compartilhadas.

A todos os amigos que estiveram comigo nessa jornada, por todos os momentos de alegria e apoio, nos momentos bons e ruins, me incentivando e mostrando que sou mais capaz do que posso pensar.

Aos professores doutores Carla Sirtori, Carlos Ueira-Viera, Enrico M. Saggioro, 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 defesa Antônio Carlos Silva Costa Teixeira, Núbia Natália de Brito, Renata Pereira Lopes Moreira, Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz 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.

A CAPES pela bolsa concedida e 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.

## RESUMO

Devido à baixa eficiência na degradação de contaminantes de preocupação emergente pelos tratamentos convencionais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido utilizados para degradá-los eficientemente em matrizes aquosas ambientais. Neste trabalho diferentes processos foram avaliados para a degradação de pesticidas em efluente tratado gerado na estação de tratamento de esgoto (ETE) e em água destilada (AD) em pH próximo ao neutro (pH 6-7). Na primeira etapa, foi avaliado o processo foto-Fenton modificado com o ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS) para a degradação de uma mistura (5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de cada) dos pesticidas ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidacloprid (IMD) e tebuthiuron (TBH). Inicialmente, avaliou-se os parâmetros operacionais (concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar Fe:EDDS, modo de adição de EDDS e fonte de radiação), e, foram obtidas remoções de 80–98% dos pesticidas alvo usando 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS em uma razão molar de 1:2 em AD, sendo mais eficiente que o processo foto-Fenton clássico (30–84% de remoção). Contudo, devido à influência dos íons inorgânicos e da matéria orgânica natural do efluente de ETE, foi necessário aumentar seis vezes a concentração dos reagentes (180  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS e 1800  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para atingir a mesma proporção que em AD. A toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* foi avaliada durante o tratamento em AD, e, apesar da formação de intermediários mais tóxicos, estes produtos foram degradados ao longo do tratamento, uma vez que não houve inibição para a bactéria ao final do processo. Em ETE observou-se a redução da toxicidade para as moscas *Drosophila melanogaster* e da atividade antibacteriana para *Escherichia coli*. Posteriormente, foi avaliada a degradação somente de TBH (100  $\mu\text{g L}^{-1}$  em AD e 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  em ETE), devido à sua maior recalcitrância. Nesta etapa, a radiação UV-C foi avaliada com diferentes peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\text{HSO}_5^-$ ), alcançando o limite de quantificação (12  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em ambas as matrizes (88% de degradação). Foram identificados quatorze produtos de transformação (PT) sendo um PT inédito na literatura, e, considerando-se as espécies radicalares envolvidas ( $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) foram propostos dois mecanismos de degradação: um por abstração e outro por transferência eletrônica. Utilizando minhocas *Eisenia andrei* observou-se que ao final dos processos UV-C/peróxidos não houve formação de subprodutos mais tóxicos. Portanto, os tratamentos propostos são alternativas interessante para a degradação de contaminantes de preocupação emergente e eficazes para a redução da toxicidade em AD e efluentes de ETE.

**Palavras chave:** Contaminantes de preocupação emergente; Complexos de ferro; Efluente sanitário; Peróxidos; Produtos de Transformação; Toxicidade.

## ABSTRACT

Due to the low efficiency in the degradation of emerging contaminants by conventional treatments, Advanced Oxidative Processes (AOPs) have been used to efficiently degrade them in environmental matrices. In this work, different processes were evaluated for the degradation of pesticides in sewage treatment plants (STP) and in distilled water (DW) at a pH close to neutral (pH 6-7). In the first step, the photo-Fenton process modified with ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid (EDDS) was evaluated for degradation of a mixture of pesticides (5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of each) ametryne (AMT), atrazine (ATZ), imidacloprid (IMD) and tebuthiuron (TBH). Initially, the operational parameters (concentration of  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, molar ratio Fe:EDDS, mode of addition of EDDS and radiation source) were evaluated, and removals of 80–98% of target pesticides were obtained using 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS in a molar ratio of 1:2 in DW, being more efficient than the classic photo-Fenton process (30–84% removal). However, due to the influence of inorganic ions and natural organic matter from the STP effluent, it was necessary to increase the reagent concentration six times (180  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS and 1800  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) to reach the same proportion as in DW. Acute toxicity for *Vibrio fischeri* was evaluated during treatment in DW, and, despite the formation of more toxic intermediates, these products were degraded throughout the treatment, since there was no bacteria inhibition at the end of the process. In STP it was observed a reduction in toxicity to *Drosophila melanogaster* flies and antibacterial activity for *Escherichia coli*. Subsequently, the degradation of TBH alone (100  $\mu\text{g L}^{-1}$  in DW and 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  in STP) was evaluated, due to its higher recalcitrance. In this step, UV-C radiation was evaluated with different peroxides ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  and  $\text{HSO}_5^-$ ), reaching limit of quantification (12  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in both matrices (88% degradation). Fourteen transformation products (TP) were identified, one of them reported for the first time in the literature, and, considering the radical species involved ( $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), two degradation mechanisms were proposed: one by abstraction and the other by electron transfer. Using *Eisenia andrei* earthworms, it was observed that at the end of the UV-C/peroxides processes there was no formation of more toxic by-products. Therefore, the proposed treatments are interesting alternatives for the degradation of contaminants of emerging concern and effective for the reduction of toxicity in DW and STP effluents.

**Keywords:** Contaminants of emerging concern; Iron complexes; Sanitary effluent; Peroxides; Transformation products; Toxicity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Consumo de agroquímicos no Brasil .....   | 21 |
| Figura 2 – Principais processos que influenciam o destino dos agroquímicos no ambiente....   | 23 |
| Figura 3 – Fórmula estrutural da Ametrina – AMT (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S).....   | 25 |
| Figura 4 – Fórmula estrutural da Atrazina – ATZ (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> ).....  | 26 |
| Figura 5 – Fórmula estrutural do Imidacloprid – IMD (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) .....  | 27 |
| Figura 6 – Fórmula estrutural do Tebuthiuron – TBH (C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS).....   | 28 |
| Figura 7 – Principais reações químicas do radical hidroxila .....  | 30 |
| Figura 8 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados segundo a técnica utilizada para gerar os radicais oxidantes.....  | 31 |
| Figura 9 – Diagrama de especiação das espécies de ferro hidroxiladas em função do pH para uma solução contendo 1,0×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> de Fe <sup>3+</sup> a 25 °C..... | 33 |
| Figura 10 – Fórmula estrutural do ácido etilenodiamina-N'-N-dissuccínio (EDDS) .....   | 36 |
| Figura 11 – Ciclo do processo fotoquímico do Fe <sup>3+</sup> -EDDS em excesso de EDDS .....   | 37 |
| Figura 12 – Diagrama de especiação de 1,0 × 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> do complexo férrico com EDDS em função do pH a 25 °C.....   | 38 |
| Figura 13 – Fotobactéria <i>Vibriofischeri</i> utilizada nos testes de toxicidade.....   | 49 |
| Figura 14 – Foto da <i>Drosophila melanogaster</i> utilizada nos testes de toxicidade .....  | 50 |
| Figura 15 – Sistema completo do reator fotoquímico utilizados durante os experimentos de fotodegradação sob radiação de luz negra e UV-C. ....   | 55 |
| Figura 16 – Sistema reacional para os experimentos com utilização da radiação solar.....   | 55 |
| Figura 17 – Fluxograma das etapas de degradação em água destilada sob radiação de luz negra na presença de 300 μmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH 6,0. ....     | 58 |
| Figura 18 – Fluxograma das etapas de degradação em efluente de ETE sob radiação de luz negra na presença de 1800 μmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH 6,0 .....   | 58 |
| Figura 19 – Fluxograma da etapa de degradação do tebuthiuron sob radiação UV-C.....  | 59 |
| Figura 20 – Espectros de absorção das soluções de 2 mg L <sup>-1</sup> de AMT, ATZ, IMD e TBH. ....  | 60 |

Figura 21 – Cromatograma da separação dos pesticidas em 269 nm. Condições cromatográficas: Acetonitrila:Água (40:60 v/v); vazão 1 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção 50 µL; [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup> solubilizados em água destilada. .... 61

Figura 22 – Influência da concentração de Fe<sup>3+</sup>-EDDS na proporção molar de 1:1 durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton sob radiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; pH = 6,0. .... 63

Figura 23 – Influência da concentração de Fe<sup>3+</sup>-EDDS na proporção molar de 1:1 no ferro livre durante a degradação simultânea dos pesticidas em estudo em água destilada pelo processo foto-Fenton sob radiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; pH = 6,0. .... 65

Figura 24 – Influência da concentração de Fe<sup>3+</sup>-EDDS, razão molar e padrão de adição de EDDS (inicialmente ou EDDS extra adicionado após 2,5 min de irradiação) durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton sob radiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; pH = 6,0. .... 66

Figura 25 – Influência da concentração de Fe<sup>3+</sup>-EDDS, razão molar e adição padrão de EDDS (inicialmente ou após 2,5 minutos de irradiação) na (a) concentração total de ferro livre e (b) consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo em água destilada pelo processo foto-Fenton sob irradiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; pH = 6,0. .... 67

Figura 26 – Comparação entre o processo foto-Fenton modificado (Fe<sup>3+</sup>-EDDS a pH 6,0) e clássico (Fe<sup>3+</sup> a pH 2,7) para a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada sob radiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>3+</sup>-EDDS] = 30 µmol L<sup>-1</sup>, com uma razão molar de 1:2 de Fe<sup>3+</sup>-EDDS; pH = 6,0. .... 68

Figura 27 – Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante os processos foto-Fenton modificado (Fe<sup>3+</sup>-EDDS a pH 6,0) e clássico (Fe<sup>3+</sup> a pH 2,7) durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo em água destilada sob irradiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>3+</sup>-EDDS] = 30 µmol L<sup>-1</sup>, com uma razão molar de 1:2 de Fe<sup>3+</sup>-EDDS. .... 69

Figura 28 – Concentração de Fe<sup>2+</sup> durante a irradiação de Fe<sup>3+</sup>-EDDS (pH 6,0) e Fe<sup>3+</sup> (pH 2,7) na ausência (símbolos abertos) e presença (símbolos fechados) dos pesticidas alvo em água destilada sob irradiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>3+</sup>-EDDS] = 30 µmol L<sup>-1</sup>, com uma razão molar de 1:2 de Fe<sup>3+</sup>-EDDS; .... 70

Figura 29 – Efeito do sequestrador 2-propanol em diferentes concentrações na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton modificado sob radiação de luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 µmol L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>-EDDS] = 30 µmol L<sup>-1</sup>, com uma razão molar de 1:2 de Fe<sup>3+</sup>-EDDS; pH = 6,0. .... 71

Figura 30 – Efeito do sequestrador clorofórmio em diferentes concentrações na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton modificado sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0. .... 72

Figura 31– Influência da concentração de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$  na proporção molar de 1:2 (excesso de ligante adicionado inicialmente) durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD, (d) TBH e influência na (e) concentração de ferro livre e (f) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em efluente de ETE sob irradiação de luz negra em pH inicial 6,0 (símbolos sólidos) e pH natural da matriz, 7,8 (símbolos abertos). Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de 60, 90 e  $180 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ . .... 74

Figura 32 – Efeito dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  isoladamente e simultaneamente na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton sob irradiação de luz negra. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$  com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0. .... 76

Figura 33 – Influência da fonte de radiação: luz negra (símbolos sólidos) e solar (símbolos abertos) na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD, (d) TBH e no (e) ferro livre e (f) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em AD (símbolo quadrado) e efluente de ETE (símbolos estrela) sob as condições ideais obtidas para cada matriz em pH inicial 6,0. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$  com razão molar de 1:2 em AD;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 180 \mu\text{mol L}^{-1}$  com razão molar de 1:2 em efluente de ETE. .... 77

Figura 34 – Espectros de irradiância de (a) radiação solar na superfície da Terra, (b) lâmpada de luz negra e (c) espectros de absorção de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$  em uma razão molar de 1:2 em água destilada na ausência e presença de pesticidas. .... 78

Figura 35 – Experimentos controle ( $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}/\text{H}_2\text{O}_2$ , UV,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada sob radiação de luz negra (símbolos fechados) e solar (símbolos abertos). Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0. .... 81

Figura 36 – Experimentos controle ( $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}/\text{H}_2\text{O}_2$ , UV,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em ETE sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 180 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0. .... 82

Figura 37 – Avaliação da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* durante a degradação simultânea dos pesticidas utilizando o processo foto-Fenton modificado com  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$  sob irradiação solar e de luz negra. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0. .... 83

Figura 38 – Avaliação da (a) sobrevivência de *Drosophila melanogaster* e (b) área sob a curva após 35 dias, obtido através das amostras de ETE submetidas ao processo foto-Fenton sob irradiação solar (símbolos abertos) e luz negra (símbolos sólidos). Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 1800  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}]$  = 180  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0..... 84

Figura 39 – Atividade antibacteriana para a bactéria *Escherichia coli* durante o processo foto-Fenton modificado com  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$  em ETE sob irradiação (a) solar e (b) luz negra. Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 1800  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}]$  = 180  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0. .... 85

Figura 40 – Cromatograma de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de TBH em efluente de ETE em 254 nm. Condições cromatográficas: Metanol:água 55:45 (%v/v); vazão 1  $\text{mL min}^{-1}$ ; volume de injeção 50  $\mu\text{L}$ . 86

Figura 41 – Curva analítica do TBH obtida por cromatografia líquida. Condições cromatográficas: Metanol:água 55:45 (%v/v); vazão 1  $\text{mL min}^{-1}$ ; volume de injeção 20  $\mu\text{L}$  em (a) efluente tratado gerado na ETE e (b) AD..... 87

Figura 42 – Influência da concentração inicial de (a) peróxido de hidrogênio, (b) persulfato e (c) monopersulfato e (d-f) consumo desses oxidantes na degradação do tebutiuron sob radiação UV-C em efluente de ETE. Condições iniciais: [TBH] = 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , (—►—) 0, (—■—) 735  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , (—●—) 1470  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , (—▲—) 2206  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e (—▼—) 2941  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , pH inicial = 6,8.. 89

Figura 43 – Degradação do tebutiuron em efluente de ETE no escuro na presença dos oxidantes. Condições iniciais: [TBH] = 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; pH = 6,8;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  =  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  =  $[\text{HSO}_5^-]$  = 2206  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ..... 89

Figura 44 – Influência da fonte de oxidantes na (a) degradação do TBH e (b) consumo dos oxidantes sob radiação UV-C em água destilada. Condições iniciais: pH = 6,8; [TBH] = 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; [HP] = [PS] = [MPS] = 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; (—►—) 0, (—●—) HP, (—▼—) PS e (—▲—) MPS..... 93

Figura 45 - Efeitos de metoxibenzeno e 2-propanol na degradação de TBH em efluente de ETE por UV-C/peróxidos após 30 minutos de irradiação. Condições iniciais: pH = 6,8; [TBH] = 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; [metoxibenzeno] = [2-propanol] = 10  $\text{mmol L}^{-1}$  e [HP] = [PS] = [MPS] = 2206  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ..... 94

Figura 46 – Mecanismo proposto para a formação dos produtos de transformação (PT) durante a degradação do tebutiuron (TBH) via abstração de hidrogênio por  $\text{HO}^\bullet$ ..... 99

Figura 47 – Mecanismo proposto para a formação dos produtos de transformação (PT) durante a degradação do tebutiuron (TBH) por transferência de elétrons via radicais  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ..... 100

Figura 48 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>1</sub> ..... 104

Figura 49 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>2</sub> ..... 105

Figura 50 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>3</sub> ..... 106

- Figura 51 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>4</sub> ..... 107
- Figura 52 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>5</sub> ..... 108
- Figura 53 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>6</sub> ..... 109
- Figura 54 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>7</sub> ..... 110
- Figura 55 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>8</sub> ..... 111
- Figura 56 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>9</sub> ..... 112
- Figura 57 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>10</sub> ..... 113
- Figura 58 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>11</sub> ..... 114
- Figura 59 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>12</sub> ..... 115
- Figura 60 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>13</sub> ..... 116
- Figura 61 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>14</sub> ..... 117
- Figura 62 – Perfil temporal de formação/degradação dos produtos de transformação (PT) durante os processos avaliados: (a) e (b) fotólise, (c) e (d) peróxido de hidrogênio, (e) e (f) monopersulfato e (g) e (h) persulfato em água destilada (figuras à esquerda) e efluente de ETE (figuras à direita) ..... 119
- Figura 63 – Determinação de malondialdeído (MDA) como subproduto da peroxidação lipídica em minhocas em (a) controle negativo, soluções em AD de TBH (500µg L<sup>-1</sup>), 50 µmol L<sup>-1</sup> de PS + 75 µmol L<sup>-1</sup> tiosulfato, 50 µmol L<sup>-1</sup> de MPS + 50 µmol L<sup>-1</sup> de tiosulfato e 50 µmol L<sup>-1</sup> (equivalente a 1,7 mg L<sup>-1</sup>) de HP + 6 mg de catalase bovina para cada 1 mg de HP e (b) efluente de ETE na ausência do TBH durante os processos UV-C e UV/peróxidos após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 h..... 121
- Figura 64 – Determinação de malondialdeído (MDA) como subproduto da peroxidação lipídica em minhocas: (A) controle negativo, solução inicial de tebutiuron (TBH) (500 µg L<sup>-1</sup>) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em AD após 10 e 30 min e (B) controle negativo, solução inicial de TBH (100 µg L<sup>-1</sup>) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em efluente de ETE após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 horas. .... 123

Figura 65 – Determinação da carbonilação de proteínas em minhocas em (a) controle negativo, soluções em AD de TBH ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PS +  $75 \mu\text{mol L}^{-1}$  tiosulfato,  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de MPS +  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de tiosulfato e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  (equivalente a  $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) de HP + 6 mg de catalase bovina para cada 1 mg de HP e (b) efluente de ETE na ausência do TBH durante os processos UV-C e UV/peróxidos após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 horas.

..... 124

Figura 66 – Determinação da carbonilação de proteínas em minhocas. Condição ideal de tratamento em (A) controle negativo, solução inicial de tebutiuron (TBH) ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em AD após 10 e 30 min e (B) controle negativo, solução inicial de TBH ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em efluente de ETE após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 horas. .... 126

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Classificação toxicológica e $DL_{50}$ para vias de exposição oral, cutânea e inalatória dos agroquímicos.....   | 22 |
| Tabela 2 – Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.....   | 29 |
| Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos do efluente de estação de tratamento de esgoto.....   | 45 |
| Tabela 4 – Coeficiente obtidos para uma reta de equação $y = a + bx$ , onde $x$ é a concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e $y$ o sinal obtido (mAU), com o erro padrão da regressão linear, e o coeficiente de correlação linear $R^2$ . ....  | 61 |
| Tabela 5 – Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD) dos pesticidas.....  | 62 |
| Tabela 6 – Parâmetros cinéticos ( $k$ e $t_{1/2}$ ) e energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ) obtidos durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo em condições otimizadas em água destilada (AD) e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) sob radiação de luz negra <sup>(1)</sup> e solar <sup>(2)</sup> . .... | 79 |
| Tabela 7 – Coeficiente das equações de reta obtidas, para uma reta de equação $y = a + bx$ , sendo que $x$ é a concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e $y$ o sinal obtido (mAU) e o coeficiente de correlação linear $R^2$ .....  | 87 |
| Tabela 8 – Parâmetros cinéticos ( $k$ e $t_{1/2}$ ) e coeficiente de correlação obtidos durante a degradação do tebutiuron na presença de concentrações equimolares de diferentes oxidantes em efluente de ETE sob radiação UV-C. ....  | 90 |
| Tabela 9 – Constantes cinéticas de reação de segunda ordem de radicais hidroxila e sulfatânions e matéria orgânica presentes no efluente de ETE .....   |    |
| Tabela 10 – Dados obtidos por análise de LC-QTOF/MS para o Tebutiuron (TBH) e os produtos de transformação.....   | 96 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD – Água Destilada

AMT – Ametrina

ANA – Agência Nacional de Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATZ – Atrazina

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CID – Carbono Inorgânico Dissolvido

CL<sub>50</sub> – Concentração Letal média

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CPE – Contaminantes de Preocupação Emergente

CTD – Carbono Total Dissolvido

DBE – Equivalência de dupla ligação (*do inglês double bound equivalence*)

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DO – Densidade Óptica

E° – Potencial padrão de redução

EDDS – Ácido etilenodiamina-N'-N-dissuccínio (*do inglês ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid*)

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético (*do inglês ethylenediamine tetraacetic acid*)

E<sub>EO</sub> – Energia Elétrica por Ordem

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*do inglês Environmental Protection Agency*)

ESI – Ionização por eletrospray (*do inglês electrospray ionization*)

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HP – Peróxido de hidrogênio

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IMD – Imidacloprid

K<sub>ow</sub> – Coeficiente de partição octanol:água

L – Ligante

LD – Limite de Detecção

LPO – Peroxidação Lipídica (*do inglês Lipid peroxidation*)  
LQ – Limite de Quantificação  
MDA – Malondialdeído  
M<sup>n</sup> – Metal de transição  
MPS – Monopersulfato  
NTA – Ácido nitrilotriacético  
NTU – Unidade Nefelométricas de Turbidez  
ONU – Organização das Nações Unidas  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
POA – Processos Oxidativos Avançados  
PS – Persulfato  
PT – Produtos de Transformação  
PT<sub>n</sub> – Produto de Transformação, sendo n=1, 2, 3, ..., 14  
PTC – Carbonilação de Proteínas (*do inglês Protein carbonylation*)  
QTOF – Analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo  
ROS – Espécies Reativas de Oxigênio  
SISAGUA – Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano  
ST – Sólidos Totais  
t<sub>1/2</sub> – tempo de meia vida  
TBH – Tebuthiuron  
UV – Ultravioleta  
Vis – Visível  
λ – Comprimento de onda

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....                                    | 18 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 21 |
| 2.1. Agroquímicos.....  | 21 |
| 2.1.1. <i>Ametrina</i> .....  | 24 |
| 2.1.2. <i>Atrazina</i> .....  | 25 |
| 2.1.3. <i>Imidacloprid</i> .....                                      | 26 |
| 2.1.4. <i>Tebuthiuron</i> .....                                       | 27 |
| 2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA) .....                       | 28 |
| 2.2.1. <i>Classificação dos POA</i> .....                             | 31 |
| 2.2.2. <i>Processos Fenton e foto-Fenton</i> .....                    | 32 |
| 2.2.3. <i>Ácido etilenodiamina-N'-N-dissuccínio – EDDS</i> .....      | 36 |
| 2.3. Toxicidade.....  | 38 |
| 3. OBJETIVOS.....   | 41 |
| 3.1. Geral.....   | 41 |
| 3.2. Específicos.....   | 41 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 42 |
| 4.1. Reagentes.....   | 42 |
| 4.2. Equipamentos.....  | 43 |
| 4.3. Amostragem do efluente de ETE.....                               | 44 |
| 4.4. Análises químicas e bioensaios.....                              | 46 |
| 4.4.1. <i>Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido – COD</i> ..... | 46 |
| 4.4.2. <i>Determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO</i> ..... | 46 |
| 4.4.3. <i>Determinação da turbidez</i> .....                          | 47 |
| 4.4.4. <i>Determinação de sólidos totais (ST)</i> .....               | 47 |
| 4.4.5. <i>Determinação de ferro solúvel livre</i> .....               | 48 |

|  |    |
|--|----|
| 4.4.6. Determinação de peróxido de hidrogênio – $H_2O_2$ .....                                       | 48 |
| 4.4.7. Determinação da toxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> .....                 | 49 |
| 4.4.8. <i>Drosophila melanogaster</i> .....  | 50 |
| 4.4.9. Atividade antibacteriana.....   | 50 |
| 4.4.10. Avaliação do estresse oxidativo com <i>Eisenia andrei</i> .....                              | 51 |
| 4.4.11. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....   | 52 |
| 4.4.12. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS) ..... | 53 |
| 4.4.13. Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ).....  | 53 |
| 4.5. Experimentos de degradação.....   | 54 |
| 4.5.1. Reator fotoquímico.....   | 54 |
| 4.5.2. Eliminação de $H_2O_2$ por sulfito de sódio.....  | 56 |
| 4.5.3. Eliminação de $H_2O_2$ por catalase bovina.....   | 56 |
| 4.5.4. Eliminação de PS e MPS por tiosulfato de sódio.....   | 56 |
| 4.5.5. Processos de degradação.....  | 57 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 60 |
| 5.1. Degradação da mistura de pesticidas – AMT, ATZ, IMD e TBH.....                                  | 60 |
| 5.1.1. Condições espectrofotométricas e cromatográficas.....   | 60 |
| 5.1.2. Determinação da concentração de $H_2O_2$ nos experimentos em água destilada.....              | 62 |
| 5.1.3. Influência da concentração e razão molar de $Fe^{3+}$ -EDDS em água destilada.....            | 63 |
| 5.1.4. Foto-Fenton convencional x modificado com EDDS em água destilada.....                         | 67 |
| 5.1.5. Determinação da principal espécie ativa no processo foto-Fenton modificado .....              | 70 |
| 5.1.6. Aplicação do processo foto-Fenton modificado em uma matriz de efluente de ETE .....           | 73 |
| 5.1.7. Influência da fonte de radiação em AD e efluente de ETE.....                                  | 76 |
| 5.1.8. Experimentos controle em AD e em efluente de ETE.....   | 80 |
| 5.1.9. Toxicidade aguda e atividade antibacteriana.....  | 82 |
| 5.2. Degradação do TBH.....  | 86 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5.2.1. Condições cromatográficas.....</b>  | <b>86</b>  |
| <b>5.2.2. Avaliação da concentração de diferentes oxidantes em efluente de ETE.....</b> | <b>87</b>  |
| <b>5.2.3. Avaliação da degradação do TBH em água destilada.....</b>                     | <b>92</b>  |
| <b>5.2.4. Determinação da principal espécie radicalar na degradação do TBH.....</b>     | <b>93</b>  |
| <b>5.2.5. Identificação dos produtos de transformação (PTs) do TBH.....</b>             | <b>94</b>  |
| <b>5.2.6. Avaliação da toxicidade durante os processos de degradação do TBH.....</b>    | <b>120</b> |
| 5.2.6.1. Peroxidação lipídica (LPO).....  | 120        |
| 5.2.6.2. Carbonilação de proteínas (PTC).....   | 123        |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>   | <b>127</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>129</b> |

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A água representa um dos recursos naturais mais importantes para a humanidade, assim como para o meio ambiente e os demais seres vivos. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), estima-se que 97,5% da água total do mundo é salgada, e, devido à concentração de sais presente, é inadequada para o consumo e irrigação. Dos 2,5% de água doce, a maior parte (69%) é de difícil acesso, pois está concentrada nas geleiras, 30% são águas subterrâneas e apenas 1% encontra-se disponível nos rios (“Água no mundo - Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico”, 2020).

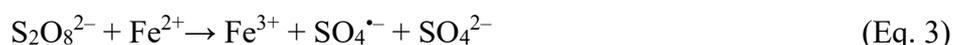
De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), na década de 2010, foi contabilizado uma demanda hídrica de 4.600 km<sup>3</sup>/ano e, estima-se que até 2050 essa demanda aumentará entre 20% e 30%. A água é utilizada no Brasil principalmente para irrigação, abastecimento humano e animal, indústria, geração de energia, mineração, aquicultura, navegação, recreação e lazer (ONU, 2018).

A ONU presume que, em 2030, a sociedade necessitará de 35% a mais de alimento, 40% a mais de água e 50% a mais de energia. Até 2050, a demanda por alimentos e por energia crescerá 70% e 60%, respectivamente. O maior problema associado à demanda por alimentos é a disponibilidade limitada de terras agricultáveis, tornando necessário a utilização de agroquímicos, de forma a aumentar a rentabilidade das culturas (ESSENCIAIS, 2020).

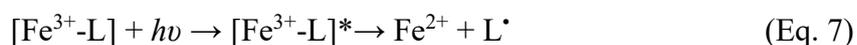
Apesar de seus efeitos benéficos, o uso excessivo de agroquímicos vem gerando malefícios ao meio ambiente e seres vivos, uma vez que contaminam compartimentos aquáticos, solos, e prejudicam os animais (NASCIMENTO, 2017). Diversos autores vêm destacando a contaminação de mananciais hídricos próximos às culturas de áreas de cultivo de soja, algodão, milho, arroz, dentre outras, em todo território brasileiro (ALMEIDA et al., 2019; MOREIRA et al., 2012; VIEIRA et al., 2017).

Os tratamentos convencionais (processos físico-químicos e biológicos), possuem limitações na remoção e/ou degradação de contaminantes de preocupação emergente (CPE). A adsorção, por exemplo, remove os poluentes da fase aquosa para a fase sólida, sendo necessário um tratamento posterior adicional para destruir o CPE. Além disso, no geral, os CPE apresentam baixa biodegradabilidade quando são utilizados processos biológicos. Devido à essa problemática, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido utilizado para degradar eficientemente pesticidas e outros CPE do meio ambiente. Dependendo das condições operacionais, é possível gerar dióxido de carbono e íons inorgânicos como produtos finais (FERNANDES; MAKÓŠ; BOCZKAJ, 2018; HERMOSILLA et al., 2014).

Os POAs são baseados na geração de radicais com alto potencial oxidativo, como por exemplo radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), para degradar contaminantes emergentes. O processo foto-Fenton é um dos POAs mais eficazes para essa finalidade. Esse processo consiste na geração de  $\text{HO}^\bullet$  através da reação entre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de radiação (Eq.1 e 2) (CLARIZIA et al., 2017; SORIANO-MOLINA et al., 2019). Além do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) e o monopersulfato ( $\text{HSO}_5^-$ ) são oxidantes viáveis e econômicos para o processo, ambos são ativados com  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 3 e 4), em um meio básico ou na presença de irradiação UV, gerando radicais com um potencial padrão próximo ao dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ;  $E^\circ = 2,6 \text{ V}$ ) (KATTEL; DULOVA, 2017; PENG et al., 2020).



No entanto, a principal limitação do processo foto-Fenton é a estreita faixa de pH (2,5-3,0) para garantir que as espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  cumpram seu papel catalítico, uma vez que acima dessa faixa, ocorre a formação do hidróxido férrico. Essa desvantagem pode ser resolvida com a adição de agentes complexantes de ferro, denominado de processo foto-Fenton modificado. Com isso, o processo pode ser aplicado em uma ampla faixa de pH; os ligantes (L) formam complexos estáveis com  $\text{Fe}^{3+}$ , absorvem a radiação UV-A/UV-B e sofrem reduções fotoquímica, levando a íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 7) (CLARIZIA et al., 2017).



Diante disso, o objetivo da primeira etapa deste trabalho foi avaliar as condições operacionais para a degradação simultânea dos pesticidas ametrina, atrazina, imidacloprid e tebuthiuron, em água destilada e efluente tratado gerado na estação de tratamento de esgoto (ETE), pelo processo foto-Fenton modificado com o ligante ácido etilenodiamina-N, N'-dissuccínico (EDDS) sob radiação artificial e solar. Para simular o cenário real encontrado nas matrizes ambientais, foi avaliado a degradação utilizando baixas concentrações iniciais dos pesticidas.

Dentre os pesticidas avaliados, o tebutiuron apresentou uma maior recalcitrância, sendo interessante avaliar sua degradação isolada sob uma fonte de radiação mais energética (UV-C) na segunda etapa deste trabalho. Nesta etapa, avaliou-se o efeito de três diferentes oxidantes (peróxido de hidrogênio - HP, persulfato – PS, e monopersulfato - MPS) sob radiação UV-C em efluente tratado gerado na ETE e em água destilada. Na melhor condição de degradação do composto alvo em cada matriz foram avaliadas as espécies radiculares majoritárias envolvidas na degradação ( $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), identificado os produtos de transformação, o que permitiu propor vias de mecanismos de degradação para o TBH e avaliado a toxicidade aguda para minhocas *Eisenia andrei*. Portanto, este estudo contribuiu significativamente para o entendimento e importância da degradação de CPE em matrizes ambientais aquosas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Agroquímicos

Os agroquímicos, também chamados de pesticidas, defensivos agrícolas, agrotóxicos ou produtos fitossanitários, são regulamentados pela Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989, segundo a qual conceituam-se os agroquímicos em seu artigo 2º, parágrafo I, do seguinte modo:

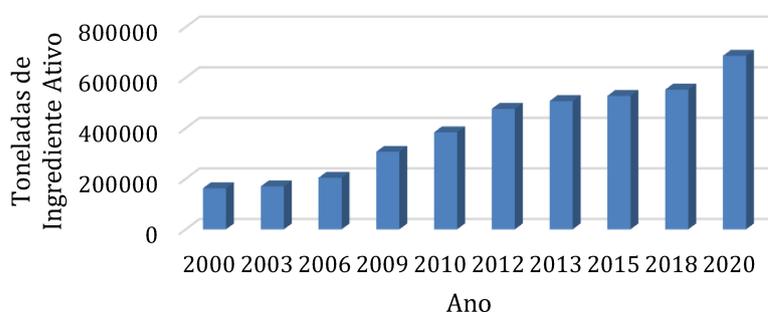
Art. 2º Para os efeitos desta Lei, consideram-se:

I - agroquímicos e afins:

a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; [...]

Apesar de sua influência benéfica, o uso intensivo de agroquímicos causa danos e riscos à saúde humana e ao meio ambiente (FERNANDES et al., 2020). O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) publica desde o ano 2000, boletins anuais de comercialização de agroquímicos no Brasil (Figura 1). Até o presente momento, o último boletim consta dados de 2020, sendo o valor recorde registrado, com 686,3 mil toneladas. Além disso, projeções indicam que os números continuarão crescendo anualmente (“Relatórios de comercialização de agrotóxicos”, 2021).

Figura 1 – Consumo de agroquímicos no Brasil



Fonte: Ibama/ Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002. Dados atualizados em 03/04/2022

Em 2019 a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aprovou o novo marco regulatório para agroquímicos no Brasil (Tabela 1). A nova regra ampliou de quatro para cinco categorias de classificação toxicológica, além da inclusão do item “não classificado”, que abrange produtos de baixíssimo potencial de dano (ANVISA, 2019).

Tabela 1 – Classificação toxicológica e DL<sub>50</sub> para vias de exposição oral, cutânea e inalatória dos agroquímicos

| Categoria                             | Cat 1                              | Cat 2            | Cat 3                | Cat 4        | Cat 5                           | Não classificado |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------|----------------------|--------------|---------------------------------|------------------|
| Nome da Categoria                     | Extremamente Tóxico                | Altamente Tóxico | Moderadamente Tóxico | Pouco Tóxico | Improvável de causar dano agudo |                  |
| Via de exposição Oral (mg/kg p.c.)    | ≤ 5                                | >5 – 50          | >50 – 300            | >300-2000    | >2000 – 5000                    | >5000            |
| Via de exposição Cutânea (mg/kg p.c.) | ≤ 50                               | >50 – 200        | >200 – 1000          | >1000 - 2000 | >2000 – 5000                    | >5000            |
| Via de exposição Inalatória           | Gases (ppm/V)                      | ≤ 100            | >100 – 500           | > 500 – 2500 | >2500 - 20000                   | >20000           |
|                                       | Vapores (mg/L)                     | ≤ 0,5            | >0,5 - ≤ 2,0         | >2 - ≤ 10    | >10 - ≤ 20                      | >20              |
|                                       | Produtos sólidos e líquidos (mg/L) | ≤ 0,05           | >0,05 – 0,5          | >0,5 – 1,0   | >1,0 – 5,0                      | >5,0             |

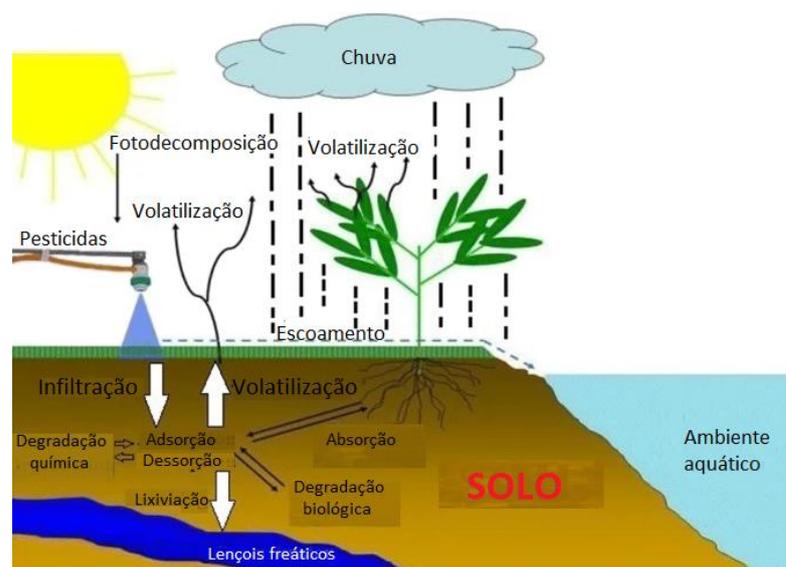
Fonte: ANVISA, 2019

Considerando também, o tipo de ação ou organismo-alvo, os agroquímicos podem ser considerados como herbicidas, inseticidas, fungicidas, raticidas, desfolhantes, acaricidas, dentre outros (PIGNATI et al., 2017). Entretanto, os agroquímicos podem contaminar espécies não-alvo, como por exemplo os seres humanos, e compartimentos dos ecossistemas, como a água, o ar e o solo (BELCHIOR et al., 2017).

Conforme observado na Tabela 1, a contaminação por agroquímicos pode ocorrer via exposição oral, inalatória e/ou respiratória. Sua persistência no ambiente está relacionada com a eficiência dos processos físicos e biológicos, características do ambiente e características do composto químico (SECRETARIA DE SAÚDE DO ESTADO DO PARANÁ, 2018).

Os agroquímicos são aplicados diretamente ao solo ou sobre as plantas. Porém, mesmo ao ser aplicado diretamente nas plantas, uma parcela da dose acaba alcançando o solo. De forma direta ou indiretamente, estão sujeitos à ação de diversos processos que influenciam sua eficiência e induzem o destino desses produtos no meio ambiente (Figura 2) (DIDONÉ et al., 2021; SCORZA JÚNIOR, 2006).

Figura 2 – Principais processos que influenciam o destino dos agroquímicos no ambiente



Fonte: Modificado de DIDONÉ et al., 2021

A drenagem de agroquímicos pode ser um processo direto de contaminação das águas superficiais (AGUIAR et al., 2015). Os processos de retenção ou sorção (adsorção e absorção), transformação (degradação química e/ou biológica) e transporte (volatilização, escoamento superficial, deriva e lixiviação) controlam a dinâmica dos resíduos dos agroquímicos, determinando sua persistência, disponibilidade no solo e as possíveis transferências para o compartimento aquático (RODRIGUES, 2016).

Uma área agrícola localizada em região de manancial ou próxima a nascentes é uma potencial fonte poluidora, uma vez que essa região pode ser responsável pelo abastecimento de água de um município. A utilização de agroquímicos pode afetar a qualidade da água consumida expondo não só os trabalhadores rurais, mas toda a população que utiliza essa água (SECRETARIA DE SAÚDE DO ESTADO DO PARANÁ, 2018). Além disso, tratamentos convencionais utilizados em estações de tratamento não são eficazes na remoção e degradação desses compostos (MANOLI et al., 2019).

Nos últimos anos, resíduos de agroquímicos vêm sendo detectados em produtos alimentícios (MILANI; OLIVEIRA; MORALES, 2020; ZHAO et al., 2020), águas superficiais, subterrâneas e potável na ordem de ng a  $\mu\text{g L}^{-1}$  (CALDAS et al., 2019; CORREIA; CARBONARI; VELINI, 2020; K'OREJE et al., 2018; KAPSI et al., 2019).

De acordo com o levantamento realizado nos últimos dez anos (2011–2021), 58 pesticidas distintos foram detectados em águas superficiais ( $3\text{--}12590\text{ ng L}^{-1}$ ), subterrâneas

(280–57100 ng L<sup>-1</sup>), águas pluviais (120–28300 ng L<sup>-1</sup>) e água potável (4–2080 ng L<sup>-1</sup>) no Brasil (MARSON et al., 2022).

O uso indevido e excessivo de agroquímicos causa danos ao meio ambiente e à saúde humana devido a sua estabilidade química e resistência à biodegradação. A contaminação de compartimentos aquáticos é extremamente preocupante, uma vez que estes mananciais podem ser a fonte para o abastecimento das cidades próximas (MURATI et al., 2012; OTURAN; AARON, 2014).

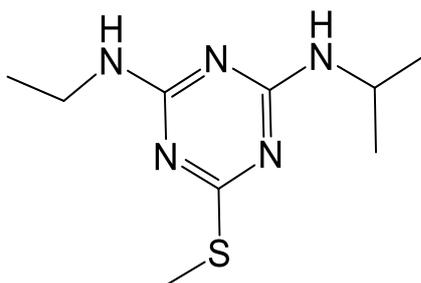
Bisognin e colaboradores (2019) avaliaram a presença de CPE em amostras de uma ETE de Porto Alegre (RS). No total, 13 compostos foram detectados no efluente em concentrações que variaram de 0,023–137,98 µg L<sup>-1</sup>, sendo as maiores concentrações referentes ao paracetamol (137,98 µg L<sup>-1</sup>) e cafeína (35,29 µg L<sup>-1</sup>). Já o efluente tratado apresentou 11 compostos em concentrações que variaram de 0,025–1,170 µg L<sup>-1</sup>.

Com o aumento populacional e crescente industrialização, há um aumento na poluição ambiental causada pelo lançamento de substâncias tóxicas no meio ambiente, o que gera uma elevada preocupação mundial. Atualmente, as águas residuais municipais têm sido identificadas como uma das principais fontes de CPE, que, apesar de suas baixas concentrações no meio ambiente, são resistentes à biodegradação e possuem influência irreversível na saúde humana e no meio ambiente (KANAFIN et al., 2021; XIN et al., 2021).

Geralmente, as ETEs são projetadas para reduzir nutrientes (nitrogênio e fósforo), matéria orgânica e sólidos suspensos totais. A remoção de CPE por tratamentos convencionais ainda permanece limitada (FLORIPES et al., 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017), sendo necessário uma avaliação de remoção de poluentes em efluentes de ETEs para evitar a liberação desses compostos nos ecossistemas aquáticos. A utilização de tratamentos avançados como uma etapa posterior aos tratamentos convencionais vem sendo uma alternativa eficiente para a remoção de substâncias recalcitrantes (AMILDON RICARDO et al., 2018; CHAVES et al., 2020; STARLING et al., 2021).

### **2.1.1. Ametrina**

A Ametrina (AMT) é um herbicida amplamente utilizado na agricultura para o controle de folhas largas e ervas daninhas em plantação de milho, abacaxi, cana-de-açúcar, banana, café, etc. Pertence ao grupo das triazinas (estrutura de um anel heterocíclico contendo três átomos de nitrogênio insaturados), Figura 3 (SZEWCZYK; KUŚMIERSKA; BERNAT, 2018)

Figura 3 – Fórmula estrutural da Ametrina – AMT (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>S)

Fonte: A Autora.

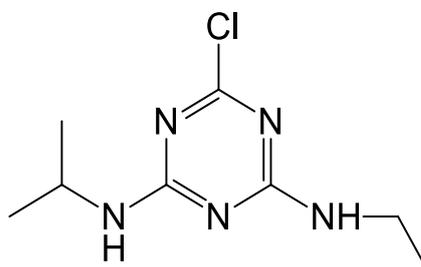
É estável em ambientes aquáticos e pode persistir por meses ou até anos, dependendo do tipo de solo e clima, antes de atingir sua degradação em subprodutos solúveis em água. Devido às suas propriedades físico-químicas, como solubilidade relativamente alta em água (185 mg L<sup>-1</sup>, 25 °C), baixo coeficiente de sorção (316–445 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), alta polaridade (log K<sub>ow</sub> = 2,7–3,1) e tempo de meia-vida longo (70–250 dias), tende a ser suscetível à lixiviação do solo (CAVALCANTE et al., 2021; CORTEZ et al., 2019; YANG et al., 2020).

Em função dessas características, esse herbicida tem sido detectado em diferentes níveis em águas subterrâneas, superficiais e residuais. Mesmo em concentrações residuais, podem ocorrer alterações ecológicas perceptíveis a longo prazo. Botelho e colaboradores (2015) detectaram concentrações entre 0,16 a 1,44 µg L<sup>-1</sup> em amostras do rio Piracicaba, na cidade de São Paulo. A presença de 0,01 a 0,06 µg L<sup>-1</sup> de AMT foi detectada nas águas superficiais do rio Ipojuca, no estado de Pernambuco. A ocorrência desse agrotóxico foi mais evidente nos primeiros meses de cultivo da cana-de-açúcar, quando o controle de plantas daninhas é mais intenso (FERREIRA et al., 2016). Ainda no Brasil, esse herbicida foi detectado e quantificado em águas superficiais da cidade de Assis, em São Paulo, com concentrações de 1,56 ± 0,04 µg L<sup>-1</sup> (SCHEEL; TARLEY, 2017). Segundo a Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, o limite máximo permitido desse pesticida na água potável no Brasil é de 60 µg L<sup>-1</sup>.

### 2.1.2. Atrazina

A Atrazina (ATZ) é um dos herbicidas mais amplamente utilizados no mundo para o controle de espécies de plantas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas no milho e cana-de-açúcar. Possui uma solubilidade em água de 33 mg L<sup>-1</sup>, log K<sub>ow</sub> = 2,7 e, assim como a AMT, pertence ao grupo das triazinas (Figura 4) (COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012; DURAND et al., 2020; GAMA et al., 2017).

Figura 4 – Fórmula estrutural da Atrazina – ATZ (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>)



Fonte: A Autora.

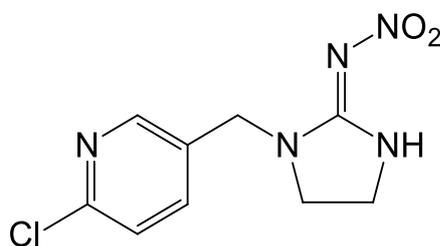
Devido à sua elevada persistência a longo prazo no solo, a ATZ já foi detectada após 22 anos da sua última aplicação (JABLONOWSKI et al., 2009).

A ATZ tem sido detectada em diversas regiões, como por exemplo no Rio Corumbataí, localizado no estado de São Paulo, onde foram detectados níveis entre 0,6-2,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (DE ARMAS et al., 2007). Também foi detectada na microbacia hidrográfica do Arroio Lino, em concentrações que variaram de 0,19 a 0,63  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo a coleta da amostra feita em três eventos pluviométricos ocorridos durante o ciclo da cultura do fumo, na cidade de Agudo, no Rio Grande do Sul (BORTOLUZZI et al., 2006). Amostras de águas superficiais foram coletadas nos dez principais reservatórios do estado do Ceará. Em seis desses reservatórios, os níveis de ATZ encontrados variaram de 2,0 a 9,95  $\mu\text{g L}^{-1}$  (SOUSA et al., 2016). Seu uso na União Europeia é proibido devido à sua toxicidade e persistência de seus metabólitos, entretanto, no Brasil o limite máximo permitido na água potável, segundo a Portaria MS nº 888, de 04 de maio de 2021, é de 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (BAKARAKI TURAN et al., 2022). Dentre os agroquímicos avaliados neste trabalho, somente a ATZ é regulamentada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), sendo permitido um nível máximo de 0,003  $\text{mg L}^{-1}$  de ATZ na água potável.

### 2.1.3. Imidacloprid

O Imidacloprid (IMD) (Figura 5) é um inseticida neonicotinoide sistêmico, usado para controlar cupins, insetos de grama, ectoparasitas e pragas agrícolas. Devido à sua alta toxicidade, estabilidade em água,  $\log K_{ow} = 0,57$ , e solubilidade relativamente alta (580  $\text{mg L}^{-1}$ ), tem causado significativas preocupações ambientais (PATIL; BOTE; GOGATE, 2014; TAN et al., 2020).

Figura 5 – Fórmula estrutural do Imidacloprid – IMD ( $C_9H_{10}ClN_5O_2$ )



Fonte: A Autora.

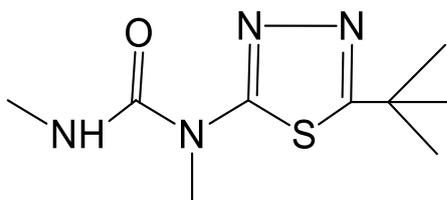
De Souza e colaboradores (2019) detectaram a presença de 24 agroquímicos em amostras de água de manancial e de abastecimento público da cidade de Londrina, Paraná. Dentre essas amostras, 95% continham IMD com concentrações médias de 27 e 36  $ng L^{-1}$  para água de manancial e de abastecimento, respectivamente. Amostras de águas superficiais dos rios Jacuí, Guaporé e Camaquã (RS) apresentaram concentrações de até 4,53  $\mu g L^{-1}$ , sugerindo que o IMD possui elevada capacidade de lixiviação (BORTOLUZZI et al., 2007). O estudo feito por Bortoluzzi e colaboradores (2006) que quantificou a ATZ em água de superfície, também quantificou IMD nas concentrações de 0,38 a 2,18  $\mu g L^{-1}$ .

Pesquisas indicam os efeitos negativos das aplicações de neonicotinóides como responsáveis pelo declínio da saúde das abelhas. O IMD atua como agonista de acetilcolina; ao se ligar aos receptores nicotínicos de acetilcolina, este inseticida não é degradado pela acetilcolinesterase, causando hiperexcitabilidade e morte dos insetos. Alguns autores detectaram resíduos desse agroquímicos no mel, cera e pólen, comprovando o contato das abelhas com o inseticida (JIANG et al., 2018; SILVA et al., 2016).

#### 2.1.4. Tebuthiuron

O Tebuthiuron (TBH) é um herbicida pertencente à classe da ureia substituída (Figura 6), amplamente utilizado no cultivo de cana-de-açúcar no Brasil. Devido à alta solubilidade em água (2500  $mg L^{-1}$ ),  $\log K_{ow} = 1,79$ , baixa sorção ( $K_d = 0,002-3,6 L kg^{-1}$ ) e alta persistência ( $t_{1/2} = 12-15$  meses), o TBH pode contaminar o meio ambiente e bioacumular na cadeia alimentar (DE OLIVEIRA et al., 2020; GAMA et al., 2017; QIAN et al., 2017; TONIÊTO et al., 2016).

Figura 6 – Fórmula estrutural do Tebuthiuron – TBH (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OS)



Fonte: A Autora.

Por ser persistente e móvel, sua principal rota de dissipação no meio ambiente ocorre por meio de sua mobilidade na água (FARIA et al., 2018; SARDIÑA et al., 2019). Pesquisas apontam a detecção do TBH em diversas matrizes aquosas, como por exemplo no Rio Pardo, responsável por abastecer cidades do estado de São Paulo e Minas Gerais, o qual continha 1,02  $\mu\text{g L}^{-1}$  desse agroquímico (MACHADO et al., 2016), no rio Tibagi, situado na cidade de Arapongas no Paraná (180  $\text{ng L}^{-1}$ ) (ALMEIDA et al., 2019) e nos rios Brilhante (16,4  $\text{ng L}^{-1}$ ) e Dourados (10,4  $\text{ng L}^{-1}$ ) no Mato Grosso do Sul (SPOSITO et al., 2018). Foi detectado no sul da China em concentrações que variaram de 0,718-1,366  $\text{mg kg}^{-1}$  e 0,016-0,034  $\text{mg kg}^{-1}$  na cana-de-açúcar e no solo, respectivamente (QIAN et al., 2017). Atualmente, a presença desse pesticida não é regulamentada pela portaria de potabilidade da água para consumo humano no Brasil.

## 2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Como citado anteriormente, tratamentos convencionais de efluentes não são eficientes para eliminar completamente os CPE (LI et al., 2019). Processos como a adsorção, por exemplo, promovem uma simples mudança de fase dos compostos, sem eliminá-los, necessitando de um tratamento posterior. Além disso, processos como a incineração, podem formar compostos mais tóxicos que o próprio efluente, prejudicando mais ainda o meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SORIANO-MOLINA et al., 2019).

Desta forma, há uma grande necessidade de aplicar e desenvolver procedimentos que promovam uma maior eficiência no tratamento de efluentes. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando ao longo dos anos como uma solução para remover eficientemente esses poluentes orgânicos (ARAÚJO et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; KESRAOUI et al., 2010; ZHANG et al., 2019).

Os POAs incluem muitas técnicas diferentes que possuem um aspecto em comum – são caracterizados pela formação de radicais livres, como por exemplo o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), que é altamente reativo ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ), degradando uma ampla faixa de contaminantes orgânicos (PAŹDZIOR; BILIŃSKA; LEDAKOWICZ, 2019; ZHANG et al., 2019). Esses radicais degradam todos os compostos orgânicos e reagem de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido do que outros oxidantes. A Tabela 2 apresenta o potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes (NASCIMENTO, 2017).

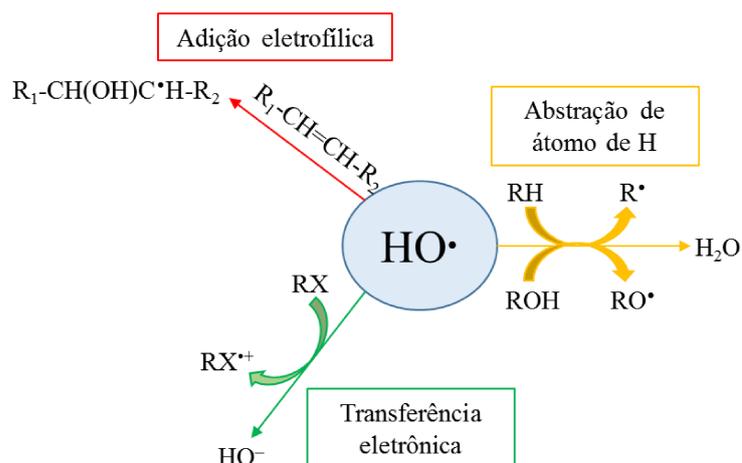
Tabela 2 – Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

| Agente oxidantes                                  | $E^\circ$ (V) |
|---|---------------|
| Flúor ( $\text{F}_2$ )                            | 3,00          |
| Radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ )         | 2,80          |
| Radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )      | 2,60          |
| Átomo de oxigênio (O)                             | 2,42          |
| Persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )        | 2,10          |
| Ozônio ( $\text{O}_3$ )                           | 2,07          |
| Monopersulfato ( $\text{HSO}_5^-$ )               | 1,82          |
| Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) | 1,78          |
| Íon permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ )             | 1,67          |
| Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )               | 1,50          |
| Cloro ( $\text{Cl}_2$ )                           | 1,36          |
| Oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ )               | 1,23          |

Fonte: Adaptado de (NASCIMENTO, 2017)

O radical hidroxila é formado por combinação de oxidantes, como o ozônio ou o peróxido de hidrogênio, com radiação ultravioleta ou visível, e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Ele reage com os compostos orgânicos por três mecanismos: abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (Figura 7) (COLLIN, 2019; PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

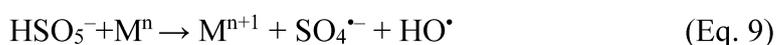
Figura 7 – Principais reações químicas do radical hidroxila



Fonte: Adaptado de (COLLIN, 2019; PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

Uma alternativa que vem sendo estudada é a geração de radicais sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) como oxidantes, devido ao seu potencial próximo ao  $\text{HO}^\bullet$  (Tabela 2). Esse radical normalmente é gerado a partir do persulfato (PS) ou monopersulfato (MPS) (DAVIDIDOU et al., 2017; DU et al., 2020; IKE et al., 2018). O  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  reage com os compostos orgânicos mais rapidamente por transferência de elétrons. Assim, as reações por abstração de hidrogênio e adição eletrofílica tem contribuições menores para a oxidação com esse radical (LUTZE et al., 2015).

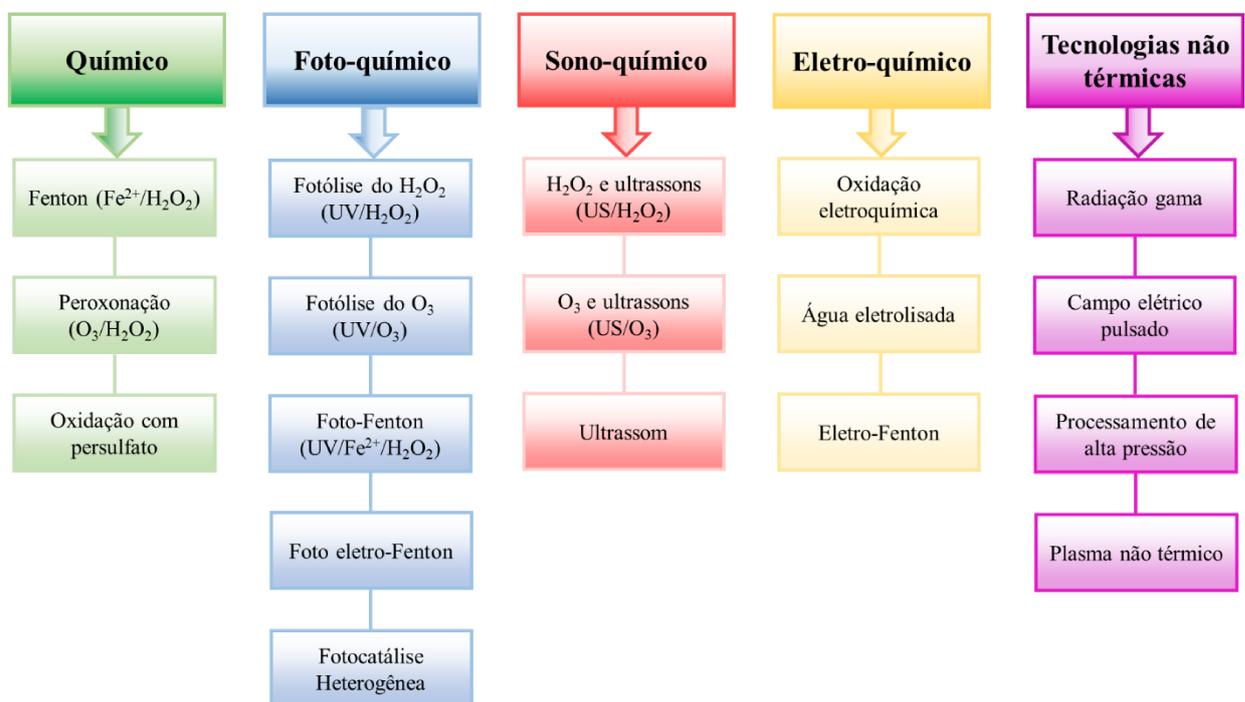
PS e MPS são oxidantes fortes, com potencial redox de 2,10 V e 1,82 V, respectivamente, entretanto, os radicais hidroxila e sulfato gerados a partir desses compostos possuem um maior potencial padrão de redução (2,80 e 2,60, respectivamente) (Tabela 2). Para gerar os oxidantes ( $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{HO}^\bullet$ ), necessita-se de uma ativação do composto, com clivagem homolítica da ligação O–O. A energia para essa clivagem ocorre de diversas maneiras, como por exemplo: em um meio básico; irradiação UV (Eq. 6 e 7); presença de metal de transição ( $\text{M}^n$ ) (Eq. 8 e 9); calor; eletrólise; radiação ionizante (radiólise) ou por transferência química de elétrons (IKE et al., 2018; WANG; WANG, 2018).



### 2.2.1. Classificação dos POA

Os POAs podem ser classificados de acordo com critérios diferentes, como por exemplo (i) metodologia aplicada para gerar os radicais oxidantes (Figura 8); (ii) processo na presença ou ausência de irradiação UV-Vis; (iii) catalisadores homogêneos ou heterogêneos (VAGI; PETSAS, 2019).

Figura 8 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados segundo a técnica utilizada para gerar os radicais oxidantes.



Fonte: Adaptado de (VAGI; PETSAS, 2019).

Independente da metodologia utilizada, o conceito comum de todos os POAs é a produção de espécies altamente reativas, responsáveis por degradar os contaminantes orgânicos transformando-os compostos com maior biodegradabilidade do que os compostos originais (AHILE et al., 2020). Dentre os POAs existentes, os mais utilizados são os processos Fenton e foto-Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GOGATE; PANDIT, 2004; RIBEIRO et al., 2015).

### 2.2.2. Processos Fenton e foto-Fenton

Em 1894, Henry J. H. Fenton descreveu pela primeira vez o que hoje é conhecido como reação de Fenton. Ele observou que o peróxido de hidrogênio poderia ser ativado por íons ferrosos para oxidar o ácido tartárico. Desde então, o mecanismo do processo Fenton tem sido alvo de estudos, e, apesar de pesquisas mostrarem que há mais de 20 reações que descrevam o processo (PLIEGO et al., 2015), ele pode se resumir a duas principais reações: o radical hidroxila é formado através da reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{Fe}^{2+}$  em condições ácidas (Eq. 2), e o  $\text{Fe}^{3+}$  gerado pode ser reduzido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , regenerando  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 10), que é a etapa limitadora do processo devido à formação de radicais  $\text{HO}_2^\bullet$  com menor potencial de redução ( $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ ) em relação ao  $\text{HO}^\bullet$  ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ ). Como mencionado anteriormente, o  $\text{HO}^\bullet$  é responsável por degradar diversos contaminantes orgânicos, podendo levar à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (GIANNAKIS, 2019; PLIEGO et al., 2015; ZHANG et al., 2019).



Como a regeneração de íons férricos a íons ferrosos é mais lenta ( $k = 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), tem-se uma diminuição na geração de  $\text{HO}^\bullet$ . Para melhorar a eficácia do processo, é aplicado o processo foto-Fenton, que se baseia no uso de reagentes de Fenton em presença de radiação. A radiação, proveniente por exemplo de luz solar ou luz ultravioleta, promove a fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 11), aumentando, portanto, a geração de radicais hidroxila, e promove também, a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando dois mols de  $\text{HO}^\bullet$  (Eq. 12) (AHILE et al., 2020).

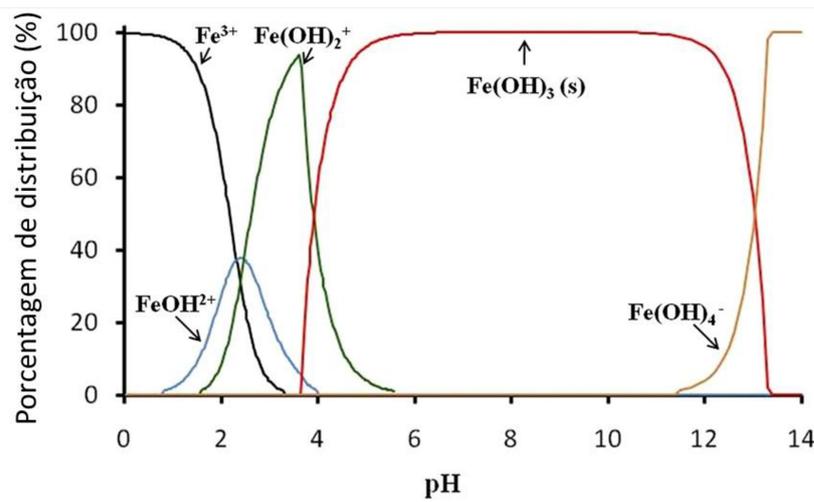


Além disso, o custo do processo foto-Fenton pode ser reduzido quando a energia solar é usada em vez da radiação artificial (MIRZAEI et al., 2017; SORIANO-MOLINA et al., 2019).

Esses processos possuem algumas limitações, como as concentrações a serem utilizadas dos reagentes de Fenton, a temperatura do meio reacional, as concentrações dos contaminantes e a estreita faixa de pH (2,5–3,0). Para aumentar a eficiência da degradação, torna-se extremamente necessário conhecer como esses parâmetros afetam o processo (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015).

O pH da solução tem uma influência decisiva na degradação, pois é o responsável por manter o ferro solúvel na solução, uma vez que ocorre a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  em pH acima de 3,0 (Figura 9), diminuindo sua interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, a produção de  $\text{HO}^\bullet$  (AHILE et al., 2020; ZHU et al., 2019).

Figura 9 – Diagrama de especiação das espécies de ferro hidroxiladas em função do pH para uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  a 25 °C.



Fonte: Adaptado de (CLARIZIA et al., 2017).

Em pH abaixo de 2,5 a eficiência do processo é reduzida devido à maior concentração de  $\text{H}^+$  no meio, que atua como sequestradores de  $\text{HO}^\bullet$ . Além disso, a espécie de ferro majoritária neste pH é o  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 9), que reage a uma taxa mais lenta com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 10) quando comparado à velocidade de reação de  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 2) (PLIEGO et al., 2015; ZHANG et al., 2019).



Por outro lado, em pH superior à faixa ideal (2,5 – 3,0), a decomposição é afetada pela (i) diminuição de espécies de ferro livre na solução, provavelmente devido à formação e precipitação de hidróxidos férricos, que inibem a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 9); (ii) decomposição acelerada do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; (iii) diminuição no potencial de redução do  $\text{HO}^\bullet$  com o aumento do pH ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$  em pH 0 e  $E^\circ = 1,59 \text{ V}$  em pH 14) (GOGATE; PANDIT, 2004; MIRZAEI et al., 2017; PLIEGO et al., 2015).

Para alcançar o pH entre 2,5 e 3,0, grandes quantidades de ácidos são utilizadas. Além disso, após o processo, o efluente precisa ser neutralizado para o seu descarte adequado,

aumentando o custo operacional e piorando a qualidade do efluente pela introdução de íons, o que gera um aumento na condutividade do efluente (ZHU et al., 2019).

Outro fator que afeta a eficiência de degradação é a concentração de íons ferrosos. Devido aos seus efeitos direto na eficácia de degradação e no custo operacional, uma das principais etapas do processo Fenton e foto-Fenton é determinar a concentração ideal de ferro e oxidante a serem utilizados. Normalmente, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  até uma determinada concentração, a qual é preciso ser determinada e depende do tipo de reator, caminho ótico e efluente utilizado. Por outro lado, o uso excessivo de  $\text{Fe}^{2+}$  aumenta os custos operacionais e a produção de lodo de ferro, aumentando consequentemente a turbidez e os sólidos em suspensão, uma vez que inibe a penetração da radiação. Além disso, o excesso de íons ferrosos pode reagir com os radicais hidroxila (Eq. 14), diminuindo sua disponibilidade no processo de degradação (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; LI et al., 2018; TORRADES et al., 2003).



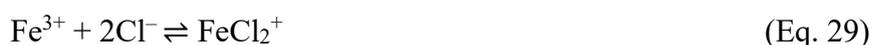
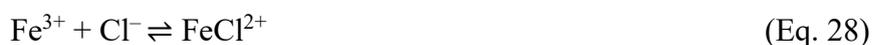
A presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é essencial, uma vez que é a principal fonte de  $\text{HO}^{\bullet}$  durante o processo. Porém, em excesso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminui a eficiência de degradação principalmente pela auto decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 15); sequestro dos  $\text{HO}^{\bullet}$  (Eq. 16) e a subsequente reação com radicais presentes no meio reacional (Eq. 17). O potencial de redução do  $\text{HO}_2^{\bullet}$  (1,0 V) é muito menor que o do  $\text{HO}^{\bullet}$  (2,8 V), sendo esse fator, responsável pela diminuição nas taxas de degradação (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015).



Diversos autores relataram a importância em otimizar os parâmetros operacionais dos POAs com a finalidade de garantir a eficiente degradação do composto alvo em estudo (HAN et al., 2020; PAIVA et al., 2018; VERMA; CHAUDHARI, 2020).

A eficiência de degradação também está fortemente ligada à composição da matriz. Compostos naturalmente presentes nas matrizes, como em água de rio, efluente de ETE, efluente proveniente de indústrias farmacêuticas ou hospitalares, exercem forte influência na eficiência de degradação (CUERVO LUMBAQUE et al., 2019b; MIRZAEI et al., 2017). Esses

efluentes geralmente contêm íons inorgânicos, como cloreto, bicarbonato, carbonato, fosfato, dentre outros, que podem reduzir fortemente a eficiência da degradação. Os efeitos que podem ocorrer são (i) competição com os contaminantes orgânicos pelos radicais hidroxila e formação de radicais inorgânicos menos reativos (Eq. 18-24); (ii) reações de oxidação dos radicais formados (Eq. 25 e 26); (iii) complexação com  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , prejudicando a reatividade das espécies de ferro (Eq. 27-31) (DE LAAT; TRUONG LE; LEGUBE, 2004; MARSON et al., 2017).

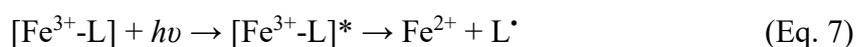


Para superar as desvantagens dos processos do tipo Fenton, autores vêm sugerindo estratégias para possíveis soluções, como uso de catalisadores heterogêneos (óxido de ferro, metal de transição, compósitos, etc); uso de agentes quelantes (EDTA, EDDS, NTA, oxalato, citrato, etc); aplicação de processo eletro-Fenton para evitar a precipitação de óxidos de ferro; utilização de agentes oxidantes alternativos; aplicação do processo sob radiação solar reduzindo o custo operacional, e várias outras alternativas (AHILE et al., 2020; BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; CLARIZIA et al., 2017; ZHANG; ZHOU, 2019).

### 2.2.3. Ácido etilenodiamina-N'-N-dissuccínio – EDDS

A aplicação do processo foto-Fenton em pH na faixa de 2,5–3,0 requer uma grande adição de espécies ácidas e a subsequente neutralização da solução tratada (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019). Um método eficiente para aplicar o processo em pH próximo ao neutro, é a utilização de complexos estáveis de  $\text{Fe}^{3+}$ , os quais possibilitam que as espécies de ferro permaneçam em solução sem a formação de precipitados, viabilizando a continuidade de seu papel catalítico (CLARIZIA et al., 2017).

Os agentes quelantes influenciam positivamente no processo Fenton por (i) evitarem a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e permitir a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  usando radiação UV; (ii) formarem espécies com maiores rendimentos quânticos quando comparados ao ferro livre; (iii) e possibilitam a utilização de uma faixa mais ampla do espectro de radiação solar (AHILE et al., 2020). Os complexos formados entre o ligante e os íons férricos absorvem a radiação UV-Vis e sofrem reduções fotoquímicas, levando a íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 5). De modo geral, o ligante cede um elétron ao metal, permitindo sua redução (CLARIZIA et al., 2017).



O EDDS (ácido etilenodiamina-N'-N-dissuccínio) (Figura 10) é um isômero estrutural do EDTA. Sua molécula possui dois carbonos assimétricos, tornando a molécula quiral, e, existem como isômeros enantioméricos ((S,S')-EDDS, e (R,R')-EDDS) e um meso isômero (R,S)-EDDS. Esse complexo tem sido indicado como um substituinte do EDTA, devido à sua maior biodegradabilidade (AHILE et al., 2020; ZHANG; ZHOU, 2019).

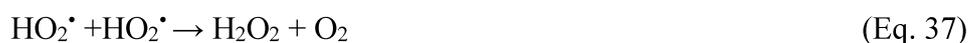
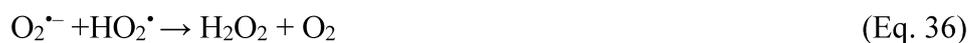
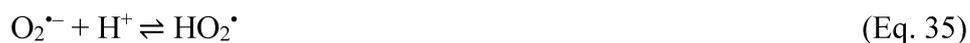
Figura 10 – Fórmula estrutural do ácido etilenodiamina-N'-N-dissuccínio (EDDS)



Fonte: A Autora.

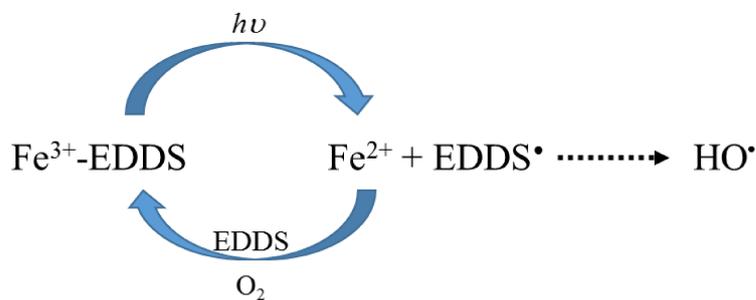
Durante o experimento foto-Fenton, os íons ferrosos podem ser gerados segundo Eq. 32, enquanto no processo Fenton, o principal mecanismo de reação, baseia-se na Eq. 33 com a

formação de íons ferrosos e radicais superóxidos/hidroperóxidos. A fotólise do complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS também promove a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , através das equações 34-37 (AHILE et al., 2020; SORIANO-MOLINA et al., 2018).



Quando há um excesso de EDDS em solução após a Eq. 32, o  $\text{Fe}^{2+}$  é reoxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  através da formação do complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS. Portanto, o ciclo de formação de  $\text{HO}^{\bullet}$  pode continuar dando sequência à degradação do composto (Figura 11) (LI et al., 2010).

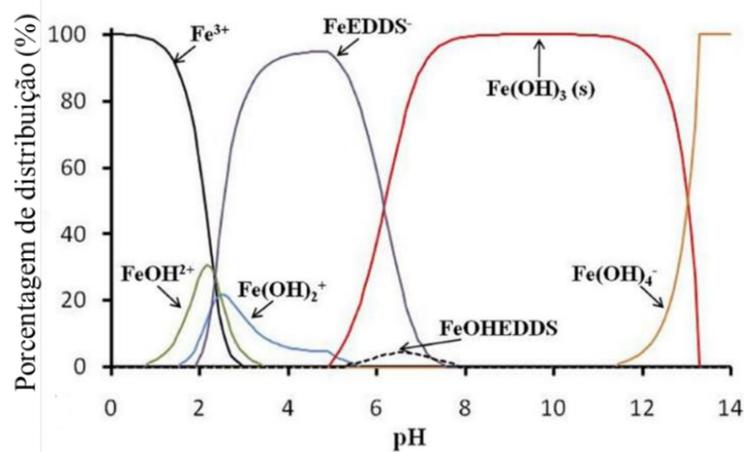
Figura 11 – Ciclo do processo fotoquímico do  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS em excesso de EDDS



Fonte: Adaptado de (LI et al., 2010).

A formação do complexo de íons férricos e EDDS permite que o processo foto-Fenton seja aplicado em valores de pH próximo à neutralidade, conforme diagrama de especiação (Figura 12) (CLARIZIA et al., 2017).

Figura 12 – Diagrama de especiação de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo férrico com EDDS em função do pH a 25 °C



Fonte: Adaptado de (CLARIZIA et al., 2017).

Uma consideração a ser feita é que os agentes complexantes podem contribuir com o aumento do carbono orgânico do sistema. Deste modo, é necessário otimizar a relação ferro:ligante para garantir a máxima eficiência de degradação dos compostos-alvo e um aumento mínimo na carga orgânica total (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019).

### 2.3. Toxicidade

A toxicidade durante e após a degradação de poluentes orgânicos deve ser avaliada, uma vez que podem ser formados intermediários mais tóxicos que o composto inicial, representando maiores riscos ao ecossistema (AMILDON RICARDO et al., 2018).

Considerando que as águas residuais tratadas serão descartadas em águas superficiais ou reutilizadas em campos de cultivo para irrigação, uma aplicação que está aumentando devido à escassez de água (AGUAS et al., 2019), torna-se essencial analisar a toxicidade das águas residuais tratadas. Testes de toxicidade com diferentes microrganismos vêm sendo utilizados para avaliar a toxicidade desses poluentes em diferentes níveis tróficos, garantindo que os efluentes tratados não causem maiores danos ao meio ambiente (DE MELO SANTOS et al., 2020).

Li e Zhou (2019) observaram a redução na toxicidade aguda de solução de ATZ através das bactérias luminescentes *Photobacterium phosphoreum* e *Vibrio fischeri* após 60 minutos de degradação, utilizando o processo de ozonização catalítica com ferro zero valente. Essa

diminuição da toxicidade foi atribuída à rápida decomposição da ATZ e formação de intermediários menos tóxicos.

A toxicidade aguda para as moscas *Drosophila melanogaster* foi avaliada durante a degradação de fipronil em água destilada e efluente de ETE (GOMES JÚNIOR et al., 2020). Em ambas as matrizes, as moscas expostas à solução antes do tratamento morreram entre 1 e 2 dias. Após a degradação em água destilada, não foi obtida diferença significativa na sobrevivência em comparação com o controle não tóxico durante 10 dias. Já em efluente de ETE morreram após 6 a 10 dias, indicando que os produtos de transformação são menos tóxicos que o fipronil.

A toxicidade para *V. fischeri* de tetraciclina e oxitetraciclina durante o processo foto-Fenton também foi avaliada. Os autores obtiveram uma diminuição na toxicidade de tetraciclina de 63% para 14% após 60 min de degradação. Por outro lado, para a oxitetraciclina foi observado um aumento na toxicidade de 43% para 90% durante 60 min do processo foto-Fenton (HAN et al., 2020).

A estimulação da produção de radicais livres, a indução da peroxidação lipídica e a perturbação da capacidade antioxidante total do organismo são mecanismos de toxicidade para a maioria dos pesticidas (ABDOLLAHI et al., 2004). Para melhor compreender os potenciais efeitos toxicológicos também são realizados estudos com foco em organismos terrestres, os quais estão em contato direto com os resíduos das aplicações de pesticidas e seus subprodutos (NIVA et al., 2016; SALES JUNIOR et al., 2021).

O uso da minhoca *Eisenia andrei* como organismo modelo tem desempenhado um papel importante no estudo da atividade biológica do solo, visto que podem absorver diversos contaminantes e sofrer alterações em suas células e sofrer danos no DNA, possibilitando o estudo de efeitos comportamentais, letalidade e efeitos reprodutivos (PEREIRA et al., 2020).

Devido aos possíveis efeitos sinérgicos, antagônicos e/ou aditivos em matrizes ambientais, torna-se extremamente importante avaliar a degradação dos compostos alvo e acompanhar a evolução da toxicidade para diferentes níveis tróficos durante a degradação.

Embora o processo foto-Fenton já tenha sido aplicado utilizando o  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS como agente complexante, a maioria dos estudos publicados foram realizados em água destilada, usando altas concentrações dos compostos alvo (PAPOUTSAKIS et al., 2015), em meio ácido (SOARES et al., 2015) e sob radiação artificial (LI et al., 2010; WU et al., 2014). Com a finalidade de preencher essas lacunas e contribuir com estudos para a remoção de contaminantes em condições ambientais reais, visou-se avaliar a utilização do complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -

EDDS em matrizes reais para elucidar a influência dos parâmetros operacionais e os efeitos da composição da matriz na remoção de compostos alvo em pH próximo ao neutro.

Além disso, como não há na literatura estudos envolvendo o efeito de diferentes concentrações de peróxidos na degradação do TBH, na segunda etapa deste trabalho visou-se avaliar a degradação de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de TBH em uma matriz real na presença de peróxido de hidrogênio, persulfato e monopersulfato. Nesta etapa, foram identificados e comparados os produtos de transformação, propostas rotas de degradação via radicais hidroxila e sulfato, e avaliado a toxicidade através de testes de peroxidarção lipídica e carbonilação de proteínas utilizando as minhocas da classe *Eisenia andrei* como organismo modelo.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Geral

Avaliar a degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados em água destilada (AD) e efluente tratado de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando diferentes fontes de radiação (luz negra, solar e lâmpadas germicidas).

#### 3.2. Específicos

1. Avaliar a influência dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton (pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, presença de ligante EDDS e concentrações de ferro) durante a degradação da mistura dos pesticidas em baixas concentrações e em diferentes matrizes aquosas;
2. Avaliar a influência da composição de matrizes aquosas na eficiência da degradação dos compostos-alvo;
3. Avaliar a evolução da toxicidade para *Vibrio fischeri*, *Drosophila melanogaster* atividade antibacteriana com *Escherichia coli* durante aplicação do processo foto-Fenton sob radiação solar e luz negra;
4. Identificar as principais espécies radicalares responsáveis pela degradação de TBH durante os processos UV-C/peróxidos;
5. Propor a rota de degradação através dos produtos de transformação gerados durante a degradação do TBH com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>;
6. Avaliar a toxicidade dos produtos de transformação através dos testes de peroxidação lipídica e carbonilação de proteínas com minhocas da espécie *Eisenia andrei*.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

1. Padrões dos pesticidas Ametrina, Atrazina, Imidacloprid e Tebuthiuron com pureza superior a 99% (m/m) cedidos pela empresa Ouro Fino;
2. 1,10 fenantrolina –  $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$  (Synth);
3. 2-Propanol –  $C_3H_8O$  (Synth);
4. 2,4-Dinitrofenilhidrazina (10 mmol  $L^{-1}$  em 0,5 mol  $L^{-1}$   $H_3PO_4$ );
5. Acetato de sódio anidro –  $CH_3COONa$  (Panreac);
6. Acetonitrila grau HPLC –  $C_2H_3N$  (Honeywell);
7. Ácido acético –  $CH_3COOH$  (Panreac);
8. Ácido clorídrico –  $HCl$  (Panreac);
9. Ácido fórmico –  $CH_2O_2$  (Synth);
10. Ácido fosfórico –  $H_3PO_4$  (Sigma-Aldrich);
11. Ácido sulfúrico –  $H_2SO_4$  PA-ACS (Dinâmica);
12. Ácido tiobarbitúrico –  $C_4H_4N_2O_2S$  (Merck);
13. Ácido tricloroacético –  $CCl_3COOH$  (Exodo);
14. Bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada BIOLUX<sup>®</sup> Lyo-5;
15. Bicarbonato de sódio -  $NaHCO_3$  - PA-ACS (Dinâmica);
16. Biftalato de potássio –  $C_8H_5O_4K$  (Synth);
17. Catalase bovina (Sigma-Aldrich);
18. Cloreto de sódio –  $NaCl$  (Isofar);
19. Cloridrato de hidroxilamina –  $NH_2OH \cdot HCl$  (Vetec);
20. Clorofórmio –  $CHCl_3$  (Isofar);
21. Dicromato de potássio –  $K_2Cr_2O_7$  (Vetec);
22. EDDS –  $C_{10}H_{13}N_2NO_3O_8$  (Sigma-Aldrich);
23. Hidróxido de sódio –  $NaOH$  (Synth);
24. Iodeto de potássio –  $KI$  - PA-ACS (Vetec);
25. Metanol –  $CH_3OH$  (J. T. Baker);
26. Metoxibenzeno –  $C_7H_8O$  – (Synth);
27. Monopersulfato de Potássio –  $HKO_5S$  - (Sigma-Aldrich);
28. Nitrato férrico nonahidratado –  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Synth);
29. Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado –  $C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O \geq 90\%$  (Sigma-

Aldrich);

30. Papel filtro Whatman<sup>®</sup> n° 2;
31. Peróxido de hidrogênio 30% (m/m) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth);
32. Persulfato de Sódio – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – PA ACS (Neon);
33. Purê de batata (Yoki);
34. Solução salina Lumbricus (71 mmol L<sup>-1</sup> NaCl; 4,70 mmol<sup>-1</sup>KCl; 1,09 mmol L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 0,39 mmol L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 0,56 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e 4,20 mmol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>);
35. Sulfato de mercúrio (II) – HgSO<sub>4</sub> (Synth);
36. Sulfato de prata – Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Synth): preparo de solução estoque em ácido sulfúrico (5,5g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
37. Sulfato ferroso heptahidratado – FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Vetec);
38. Sulfito de sódio – Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Synth);
39. Tiosulfato de sódio pentahidratado – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Dinâmica)

#### 4.2. Equipamentos

1. Agitador magnético 752A (FISATOM);
2. Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN equipado com injetor automático ASI-V (SHIMADZU);
3. Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): ± 0,0001 g;
4. BioFix<sup>®</sup> Lumi-10;
5. Bloco digestor para DQO (HACH);
6. Bomba de vácuo (PRISMATEC);
7. 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 UV-Vis arranjo de diodos – DAD (SPD-M20A);
8. Cromatógrafo líquido (Nexera CX2, Shimadzu) acoplado a um analisador de massa híbrido triplo quadrupolo-tempo de voo (QTOF-MS) (Impact II, Bruker Daltonics), com ionização por eletrospray (ESI);
9. Deionizador de água Milli-Q Plus – Millipore;
10. Dessecador;
11. Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
12. Estufa TE-396/1 (TECNAL);
13. Incubadora TE-391 (TECNAL);

14. Luminômetro EasyTox ET-400 para as análises ecotoxicológicas;
15. Membranas de filtração 0,45 µm e 0,22 µm de Nylon (Unicho®);
16. pHmetro (BEL ENGINEERING);
17. Radiômetro PMA 2100 (Solar Light®), equipado com um detector de radiação UV-A (320-400nm);
18. Turbidímetro 2100Q (HACH);
19. Ultra Turrax IKA T18 Basic.

#### 4.3. Amostragem do efluente de ETE

O efluente de ETE foi amostrado na saída de uma estação de tratamento municipal localizada em Uberlândia, Brasil (18° 55' 08" S, 48° 16' 37" O) e que aplica as seguintes etapas: tratamento preliminar (gradiamento + desarenadores), reator anaeróbio de fluxo ascendente, canal de coagulação-floculação (coagulante, FeCl<sub>3</sub>) e flotação. A amostragem da primeira etapa do trabalho foi feita durante o outono de 2019 e da segunda etapa foi feita no verão de 2020. As amostras foram armazenadas adequadamente sob refrigeração a 4 °C antes dos experimentos. A Tabela 3 apresenta as principais características físico-químicas da matriz.

A caracterização analítica foi feita analisando-se diferentes parâmetros físico-químicos no efluente, tais como: pH, turbidez, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono total dissolvido (CTD), carbono inorgânico dissolvido (CID), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos totais (ST), alcalinidade e cloreto.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos do efluente de estação de tratamento de esgoto.

| Parâmetro   | ETE 2019           | ETE 2020          |
|---|--------------------|-------------------|
| Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> )                    | 192 <sup>a</sup>   | 227 <sup>a</sup>  |
| Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )                  | 1211 <sup>b</sup>  | 1051 <sup>b</sup> |
| DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) | 53,9 <sup>b</sup>  | 74 <sup>b</sup>   |
| DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )              | 132 <sup>a</sup>   | 223 <sup>a</sup>  |
| CTD (mg L <sup>-1</sup> )                             | 56 <sup>a</sup>    | 110 <sup>a</sup>  |
| CID (mg L <sup>-1</sup> )                             | 30 <sup>a</sup>    | 51 <sup>a</sup>   |
| COD (mg L <sup>-1</sup> )                             | 26 <sup>a</sup>    | 59 <sup>a</sup>   |
| pH  | 7,8 <sup>a</sup>   | 6,8 <sup>a</sup>  |
| Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )                  | 616 <sup>b</sup>   | 540 <sup>a</sup>  |
| Turbidez (NTU)  | 9,3 <sup>b</sup>   | 31 <sup>a</sup>   |
| Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )                         | 204 <sup>b</sup>   | 177 <sup>b</sup>  |
| Sulfato total (mg L <sup>-1</sup> )                   | 49 <sup>b</sup>    | 27 <sup>b</sup>   |
| Ferro livre (mg L <sup>-1</sup> )                     | < 0,1 <sup>b</sup> | 0,25 <sup>b</sup> |
| Fósforo (mg L <sup>-1</sup> )                         | 0,17 <sup>b</sup>  | 0,63 <sup>b</sup> |
| Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )            | 39,2 <sup>b</sup>  | 33 <sup>b</sup>   |

<sup>a</sup> Determinado em nosso laboratório do IQ-UFU

<sup>b</sup> Dados fornecidos pelo Departamento de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE)

DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO: Demanda Química de Oxigênio; CTD: Carbono Total Dissolvido; CID: Carbono Inorgânico Dissolvido; COD: Carbono Orgânico Dissolvido; NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez.

#### 4.4. Análises químicas e bioensaios

##### 4.4.1. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido - COD

Antes dessa análise, a amostra foi previamente filtrada em membrana de tamanho de poro 0,45 µm. Assim, os valores determinados são expressos em termos de COD. A análise de COD ocorre através de uma técnica de medição de CTD e CID pelo analisador de carbono (TOC-V/CPH Shimadzu). O valor de COD é determinado pela diferença entre CTD e CID (TOMÉ; FORTI, 2013).

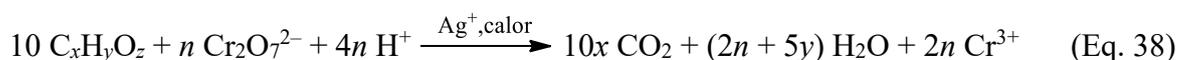
Na determinação de CTD, a amostra é injetada no forno catalítico a 680 °C, usando a platina como catalisador e, todo carbono é convertido em CO<sub>2</sub>. O gás resultante é analisado por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal analógico da saída do detector de infravermelho gera um pico e o processador de dados calcula sua área. Com base na curva analítica de calibração preparada com biftalato de potássio, a concentração de CTD é calculada.

Para a determinação de CID, o equipamento injeta ácido fosfórico 25% (v/v) na amostra para conversão de carbonatos e bicarbonatos provenientes do CID em CO<sub>2</sub>. A detecção ocorre de forma semelhante ao CTD, contudo a curva analítica é preparada com uma solução contendo a mistura de hidrogeno carbonato de sódio e carbonato de sódio (CLEMENTINO; NETO; ALENCAR, 2008).

Em cada determinação automaticamente são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso de o coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

##### 4.4.2. Determinação da Demanda Química de Oxigênio - DQO

A DQO foi feita através da reação de um agente catalítico em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e um agente oxidante forte (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Após o preparo das soluções, as amostras são colocadas em aquecimento em bloco digestor a 150 °C durante 2h. A reação genérica, considerando que C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> é uma substância orgânica, pode ser representada como mostra a Eq.38(ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).



em que:  $n = 4x + y - 2z$

Para a DQO realizada na faixa alta (100 a 1200 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>) a concentração de Cr<sup>3+</sup> é proporcional à quantidade de matéria orgânica oxidada na reação, visto que ao oxidar os componentes da amostra, todo o Cr<sup>6+</sup> é reduzido a Cr<sup>3+</sup>. A medida é realizada espectrofotometricamente em 600 nm, onde é refletido somente a absorção do Cr<sup>3+</sup>, enquanto o íon dicromato tem absorção praticamente zero (GRANER; ZUCCARI; DE PINHO, 1998).

Para a faixa de DQO baixa, entre 40 e 100 mg L<sup>-1</sup> é medido o excesso de íons Cr<sup>6+</sup> ainda presente no meio após a oxidação. Sua concentração é determinada pela absorbância em 420 nm, devido à maior absorção de Cr<sup>6+</sup> nessa faixa quando comparados com os íons Cr<sup>3+</sup>.

#### **4.4.3. Determinação da turbidez**

A turbidez foi determinada com o auxílio de um turbidímetro 2100Q (HACH). Essa análise é baseada 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.

A curva de calibração para o equipamento foi realizada com os padrões de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

#### **4.4.4. Determinação de sólidos totais (ST)**

Para a determinação de sólidos totais presentes na amostra, uma cápsula de porcelana foi secada em estufa a 103-105 °C por 1 hora. Em seguida, foi armazenada em dessecador para resfriamento e pesagem.

Após agitação da amostra, uma alíquota de 25 mL foi transferida para a cápsula de porcelana previamente pesada, levando-a novamente em estufa a 103-105 °C até completa evaporação. Em seguida, a cápsula de porcelana foi levada ao dessecador para resfriamento e posterior pesagem. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi repetido até a obtenção de massa constante, sendo o valor final, determinado pela Eq. 39.

$$ST = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (\text{Eq. 39})$$

Onde:

$ST$  = sólidos totais (mg L<sup>-1</sup>);

$M_1$  = massa da cápsula, em gramas;

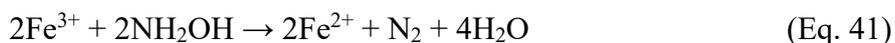
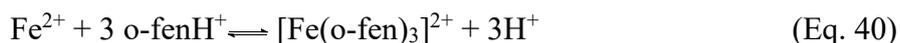
$M_2$  = massa da cápsula com resíduo, após filtragem da amostra e secagem, em gramas;

$V$  = volume da amostra utilizada em mL.

#### 4.4.5. Determinação de ferro solúvel livre

Essa análise é baseada na formação e detecção de um complexo de ferro formado pela reação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com a 1,10-fenantrolina (Eq. 40). Esse complexo, de cor vermelha, é detectado espectrofotometricamente na região do espectro visível ( $\lambda = 510 \text{ nm}$ ). A intensidade da cor produzida independe do pH do meio, no intervalo de 2,0 a 9,0.

Para a formação do complexo, através da adição de 1,10-fenantrolina, o ferro deve estar presente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , por isso, antes da adição do complexante, foi adicionado o agente redutor (hidroxilamina), com a finalidade de reduzir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 41).



Durante todo o processo de degradação, em tempos pré-estabelecidos, avaliou-se a concentração de ferro solúvel total livre em solução. Em um tubo de ensaio de 5 mL foram adicionados: 150  $\mu\text{L}$  de hidroxilamina 100  $\text{g L}^{-1}$ ; 1 mL do complexante 1,10-fenantrolina 1  $\text{g L}^{-1}$ ; 800  $\mu\text{L}$  de solução de acetato de sódio 100  $\text{g L}^{-1}$  e 3,05 mL da amostra. O balão foi agitado e a solução foi submetida à leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 510 nm. O limite de quantificação (LQ) obtido para essa análise foi de 0,06  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### 4.4.6. Determinação de peróxido de hidrogênio – $\text{H}_2\text{O}_2$

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio residual foi feita por análise espectrofotométrica juntamente com oxalato de óxido de titânio e potássio, o qual gera o ácido pertitânico ( $\text{H}_2\text{TiO}_4$ ) (Equação 42).



O ácido pertitânico tem coloração amarela e absorvância máxima em 400 nm. Este método foi empregado, pois permite aplicação em efluentes aquosos e esgoto bruto na faixa de concentração compreendida ente 0,1 e 50 mg L<sup>-1</sup> (TECHNOLOGIES, 2021).

Para determinação do peróxido de hidrogênio, adicionou-se 500 µL de ácido sulfúrico (1:17) (v/v), 400 µL de oxalato de titânio e potássio e 4100 µL da amostra contendo o oxidante em um tubo de ensaio.

#### 4.4.7. Determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*

A *Vibrio fischeri* (Figura 13) é uma bactéria gram-negativa, anaeróbia facultativa, pertencente à família *Vibrionaceae* (SOARES DE MENDONÇA, 2005).

Figura 13 – Fotobactéria *Vibriofischeri* utilizada nos testes de toxicidade.



Fonte: (FOUNDATION, 2010).

Nesse teste é medida a redução da luminescência emitida naturalmente pela bactéria quando em contato com um agente tóxico, o qual inibe a atividade da enzima luciferase (COSTA et al., 2008). Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento a cerca de -20 °C, sendo previamente ativada pelo tampão de reativação antes da sua utilização. Para realização dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix<sup>®</sup>Lumi-10 juntamente com a incubadora foram ligados, visando a estabilização da temperatura dos mesmos (15 °C).

O pH das amostras foi ajustado entre 6,0 a 8,5 com solução de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L<sup>-1</sup> e a salinidade foi ajustada entre 20 g L<sup>-1</sup> e 50 g L<sup>-1</sup>

utilizando o NaCl. A alteração na luz foi medida após 30 minutos de exposição da bactéria à amostra, por meio de um luminômetro.

#### **4.4.8. *Drosophila melanogaster***

A *Drosophila melanogaster* (Figura 14) é popularmente conhecida como mosca-da-fruta, e vem sendo utilizada há mais de 100 anos em pesquisas genéticas em diversas áreas (GRISOLIA; BILICH; FORMIGLI, 2004; MUSSELMAN; KÜHNLEIN, 2018).

Figura 14 – Foto da *Drosophila melanogaster* utilizada nos testes de toxicidade



Autor: Adaptado de (MALDONADO, 2020)

Este ensaio analisa a mortalidade das moscas do tipo selvagem de 0 a 4 dias da linhagem *Canton-S* que são alimentadas com comida fortificada e inseridas nas amostras a serem analisadas. A comida é preparada com 1,5 g de purê de batata enriquecido (75% de purê instantâneo, 15% de extrato de levedura, 9,3% de glicose e 0,7% de nipagina) em 5 mL da amostra a ser avaliada.

20 moscas são inseridas no frasco juntamente com a comida e amostra. As moscas mortas são contadas a cada 1-3 dias e a cada 2-3 dias os alimentos são substituídos, garantindo a exposição da *Drosophila* a alimentos frescos. Esse teste é realizado a 25 °C em um ciclo claro/escuro de 12/12h durante o ensaio. Os resultados foram tratados através do teste Kaplan-Meier no software GraphPad Prism 8.0.2.

#### **4.4.9. Atividade antibacteriana**

A atividade antibacteriana foi determinada pela utilização da bactéria *Escherichia coli* como um organismo modelo. A cepa DH5 $\alpha$  foi incubada em meio Luria-Bertani (composto por

10 g L<sup>-1</sup> de triptona, 5 g L<sup>-1</sup> de extrato de levedura e 10 g L<sup>-1</sup> de NaCl, em pH 7,0), conforme descrito por BERTANI (1951) contendo as amostras a serem analisadas e o controle positivo.

As culturas foram colocadas em poços de placa de microdiluição e incubadas a 37 °C por agitação durante 48h. O crescimento relativo das bactérias foi analisado medindo-se a densidade óptica (DO) a 630 nm após 6, 12, 24 e 48 h. Os resultados são expressos como porcentagem de inibição (%I), calculada de acordo com a Eq. 43:

$$\%I = [1 - (\Delta DO_{(amostra)} + \Delta DO_{(controle)})] \times 100 \quad (\text{Eq. 43})$$

em que DO é a densidade óptica obtida para a amostra ou para o controle

#### **4.4.10. Avaliação do estresse oxidativo com *Eisenia andrei***

O estresse oxidativo foi avaliada com minhocas da espécie *Eisenia andrei* cultivadas em laboratório a 25 ± 2 °C e em esterco bovino (ASTM, 2012). Apenas minhocas adultas, com cerca de 2 meses de idade, peso entre 300 e 600 mg e clitelo bem desenvolvido, foram selecionadas e aclimatadas a 20 ± 2 °C por 24 h antes dos ensaios.

A sensibilidade foi avaliada através do teste de contato agudo (OECD, 1984) com cloroacetamida, sendo estimado um CL<sub>50</sub> de 5,15 ± 0,28 µg cm<sup>-2</sup>. A exposição às minhocas consistiu na aplicação de 1 mL da amostra a ser avaliada em 60 cm<sup>2</sup> de papel filtro Whatman® nº 2 e colocados dentro de béqueres, que foram mantidos horizontalmente no escuro a 20 ± 2 °C. Foram utilizadas 15 minhocas por grupo, e, após 24, 48 e 72 h, os indivíduos mortos foram contados.

Após 72 h de exposição, todas as minhocas vivas foram coletadas e homogeneizadas individualmente em tubos de ensaio plásticos contendo 2 mL de solução salina tamponada de *Lumbricus* (71 mmol L<sup>-1</sup> NaCl; 4,70 mmol L<sup>-1</sup> KCl; 1,09 mmol L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub> .7H<sub>2</sub>O; 0,39 mmol L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 0,56 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e 4,20 mmol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>) usando o equipamento Ultra Turrax IKA T18 Basic por 60s a 1000 RPM (SALES JUNIOR et al., 2021). Em seguida, foram centrifugadas a 885g durante 5 minutos em uma microcentrífuga 5430R. Os sobrenadantes, denominados lisados, foram transferidos para microtubos e armazenados a -80 °C antes das análises.

#### 4.4.10.1. Peroxidação Lipídica (LPO)

A determinação da peroxidação lipídica foi realizada através da quantificação do malondialdeído (MDA) como biomarcador de efeito oxidativo utilizando as minhocas da espécie *E. andrei* (ESTERBAUER; CHEESEMAN, 1990). O método foi adaptado para um leitor de microplacas e uma curva foi preparada com padrão de MDA.

Para esse teste, 150  $\mu\text{L}$  do lisado obtido conforme item 4.4.10 foi diluído 5 vezes, 150  $\mu\text{L}$  de ácido tricloroacético a 10% e 1200  $\mu\text{L}$  de ácido tiobarbitúrico 0,53% foram misturados em microtubos e incubados por 60 min a 100 °C, seguido de banho de gelo por 10 min e centrifugação a 1600 g durante 10 min. Em seguida, 300  $\mu\text{L}$  de cada amostra foram adicionados aos poços da microplaca para determinação das absorbâncias em 535 nm.

Os resultados foram obtidos em  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e estimou-se um limite de detecção (LD) de 0,4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LQ de 1,4  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### 4.4.10.2. Carbonilação de proteínas (PTC)

A determinação da PTC foi realizada de acordo com o método simplificado adaptado para leitor de microplacas (MESQUITA et al., 2014). Para esse teste, 80  $\mu\text{L}$  de 2,4-Dinitrofenilhidrazina (10 mmol  $\text{L}^{-1}$  em 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) foram adicionados a 80  $\mu\text{L}$  de lisado diluído 5 vezes, seguido de 10 min de incubação. Após a incubação, 40  $\mu\text{L}$  de NaOH (6 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foram adicionados aos poços da microplaca, que em seguida, foi incubada por mais 10 min. A absorbância foi lida em 450 nm. As amostras foram comparadas a um branco composto por 80  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Os resultados foram obtidos em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### 4.4.11. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A determinação da concentração dos pesticidas foi realizada por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) (Shimadzu, LC-6AD), equipado com detector de arranjo de diodos (DAD), modelo SPD-M20A (Shimadzu). A coluna utilizada como fase estacionária foi a Phenomenex C-18 (Luna 5  $\mu\text{m}$ , 250  $\times$  4,6 mm).

Para a quantificação da mistura de pesticidas, a fase móvel consistiu em uma solução aquosa contendo 0,01% de ácido acético em água deionizada (Fase A) e acetonitrila (Fase B) em uma proporção isocrática de 60:40 (% vol).

Para a quantificação somente do TBH, a fase móvel consistiu em uma solução aquosa contendo 0,01% de ácido acético em água deionizada e metanol em uma proporção isocrática de 45:55 (% vol).

#### ***4.4.12. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS)***

Os produtos de transformação (PT) gerados nos quatro processos avaliados para a degradação isolada do TBH (UV-C, UV-C/HP, UV-C/PS e UV-C/MPS) foram identificados usando um sistema de cromatografia líquida (Nexera CX2, Shimadzu) acoplado a um analisador de massa híbrido triplo quadrupolo-tempo de voo (QTOF-MS) (Impact II, Bruker Daltonics), com ionização por eletrospray (ESI). Foi utilizada uma coluna analítica Hypersil Gold (150mm × 50mm × 1,6µm) termostaticada a 35 °C.

A fase móvel foi composta por uma mistura de: (A) metanol com 1% de ácido fórmico (v/v) e (B) água deionizada com 1% de ácido fórmico, mantendo o fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>. Foi utilizado o modo de eluição gradiente iniciando com 5% de A e mantendo essa proporção durante 1 min, depois a proporção foi aumentada para 95% de A (entre 1 e 11 min). Esta condição foi mantida por 3 minutos (11-14 min). Posteriormente, retornou-se para a condição inicial, reduzindo a proporção de 95% até 5% de A em 2 minutos (14-16 min) e mantida por 4 minutos, com tempo total de análise de 20 min.

O QTOF-MS foi configurado no modo de ionização positiva, a faixa de varredura de  $m/z$  foi de 50-1000, utilizando os seguintes parâmetros: capilar 2500 V, nebulizador 3 Bar, gás de secagem 9 L min<sup>-1</sup> e temperatura do gás a 190 °C. Em todas as análises, o volume de injeção foi de 10 µL. Todas as amostras foram previamente filtradas com filtro de tamanho de poro de 0,22 µm. O modo bbCID (Broadband Collision Induced Dissociation) foi operado com duas energias de colisão, uma de baixa intensidade 25 eV (MS) a uma alta intensidade de 50 eV.

Os dados da análise dos PTs foram processados com o software DataAnalysis4.2 da Bruker Daltonics.

#### ***4.4.13. Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)***

O LD é a concentração mínima da substância a ser analisada que pode ser detectada pelo método com exatidão e precisão adequadas, e pode ser calculado através dos parâmetros da curva analítica (Eq.44) (SILVA, 2012).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{m} \quad (\text{Eq. 44})$$

Onde  $s$  é o desvio padrão da resposta, que pode ser o desvio padrão do branco, da ordenada da origem da equação da reta ou da equação da reta da regressão linear;  $m$  é o declive ou coeficiente angular da curva analítica (SILVA, 2012).

O LQ é a menor concentração da substância a ser analisada que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método e pode ser calculado usando os mesmos parâmetros estabelecidos para o cálculo do LD (Eq. 45):

$$LQ = 10 \times \frac{s}{m} \quad (\text{Eq. 45})$$

Outro modo de estimar o LD e LQ é através da relação sinal/ruído, o qual compara-se os sinais de amostras com baixas concentrações conhecidas do analito e dos ruídos dos brancos de amostras, definindo-se a concentração mínima em que o analito pode ser detectado com confiança. A relação sinal/ruído típica para a estimativa do LQ é de 3:1 e para o LQ 10:1 (INMETRO, 2020).

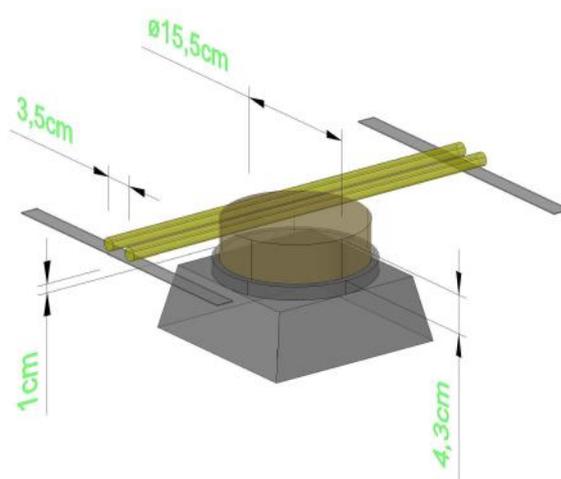
## 4.5. Experimentos de degradação

### 4.5.1. Reator fotoquímico

Os experimentos de fotodegradação da mistura de pesticidas foram feitos em escala laboratorial, irradiando 500 mL do efluente com duas lâmpadas de luz negra de 10 W separadas entre si por 3,5 cm e posicionadas a 1 cm acima do topo da superfície do reator (4,3 cm de profundidade, 15,5 cm de diâmetro, 188,7 cm<sup>2</sup> de área superficial) (Figura 15), as quais apresentam uma irradiância UVA média de 35 W m<sup>-2</sup>. A retirada de volume das alíquotas durante o processo de degradação foi inferior a 10% do volume total inicial, garantindo que não houvesse influência nos resultados de degradação devido à variações do caminho ótico.

Os experimentos da segunda etapa deste trabalho foram feitos com duas lâmpadas UV-C de 8 W com emissão máxima em 254 nm, posicionadas na mesma distância descrita anteriormente.

Figura 15 – Sistema completo do reator fotoquímico utilizados durante os experimentos de fotodegradação sob radiação de luz negra e UV-C.



Fonte: A Autora.

A irradiância na região do UVA (320-400 nm) foi medida com o auxílio de um radiômetro PMA 2100 (Solar Light®), com o sensor posicionado no ângulo de incidência de radiação no reator, o qual também mede a dose de energia acumulada por  $m^2$ . Durante os experimentos com radiação solar (Figura 16), as amostras foram coletadas ao atingirem a mesma dose de energia obtida no reator artificial. Embora o sol emita radiação desde 290 nm, o sensor monitora apenas a radiação na região de 320-400 nm.

Figura 16 – Sistema reacional para os experimentos com utilização da radiação solar



Fonte: A Autora.

#### 4.5.2. *Eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por sulfito de sódio*

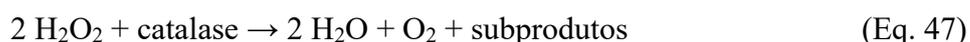
Para a análise no CLAE foi adicionado excesso de solução de sulfito de sódio (2 mol L<sup>-1</sup>) de acordo com o número de mols residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente na amostra (Eq.46). Essa etapa teve por finalidade remover o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, cessando assim a reação de Fenton, garantindo a confiabilidade da composição da amostra no momento da coleta até a realização das análises.



As amostras foram filtradas em membrana de poro 0,45 µm antes das injeções no cromatógrafo.

#### 4.5.3. *Eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por catalase bovina*

A catalase tem sido utilizada para a eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente em amostras de POA (DE LUNA et al., 2014). Esse procedimento foi utilizado para a eliminação do peróxido de hidrogênio residual e, conseqüentemente, na interrupção das reações de Fenton das amostras para as análises de toxicidade. A catalase usada para a realização deste método é de fígado bovino (Sigma-Aldrich), de 2300 unidades mg<sup>-1</sup>. Uma unidade decompõe aproximadamente 1 µmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por minuto, convertendo-o a água e oxigênio molecular (Eq. 47).



#### 4.5.4. *Eliminação de PS e MPS por tiosulfato de sódio*

Para cessar a reação das alíquotas retiradas durante o processo UV-C/PS e UV-C/MPS para as análises de toxicidade com *Eisenia andrei* foi utilizado uma solução de tiosulfato de sódio. Previamente foram realizados testes para conhecer a proporção molar oxidante:tiosulfato de sódio necessária para consumir o oxidante em excesso (OLMEZHANCI; ARSLAN-ALATON; DURSUN, 2014).

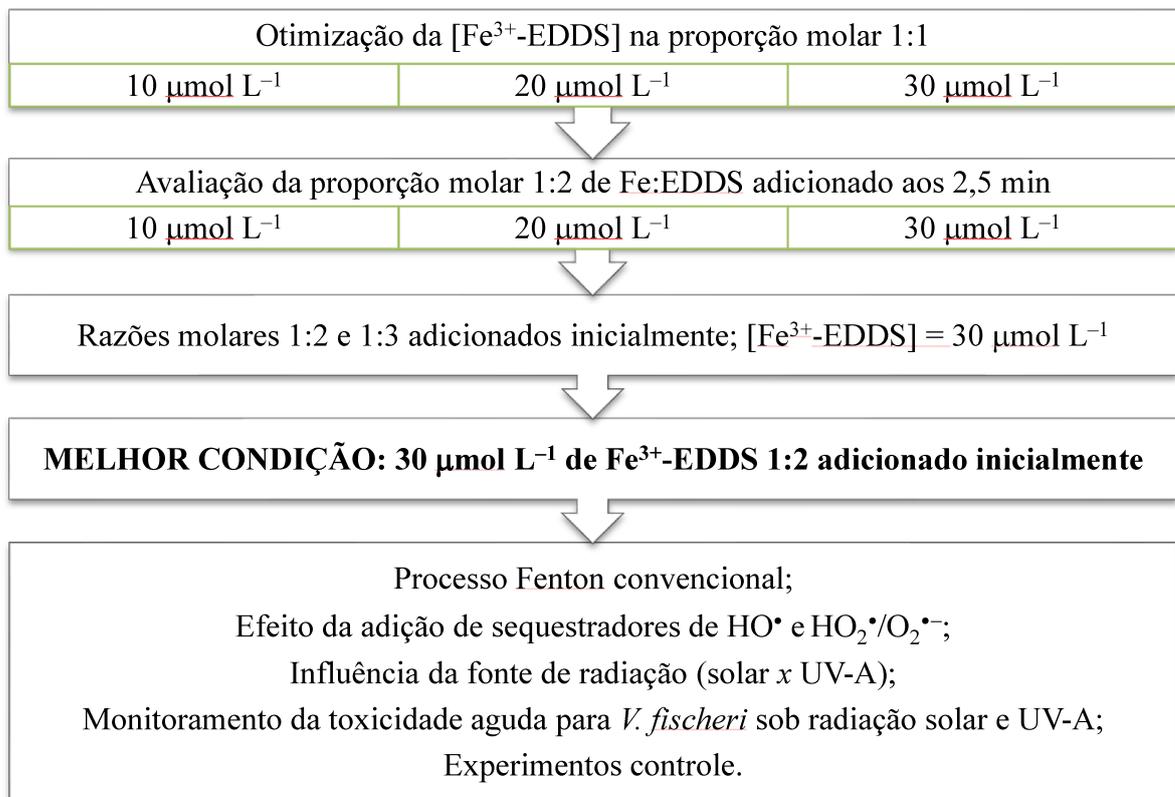
Para o PS, a reação foi cessada com a proporção molar de 1:1,5 (PS:Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e para o MPS a proporção foi de 1:1 (MPS:Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### **4.5.5. Processos de degradação**

Foram feitos experimentos de degradação visando avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais (concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar Fe:EDDS, modo de adição de EDDS e fonte de radiação) na degradação simultânea dos quatro pesticidas alvo em AD e efluente tratado gerado na ETE na concentração inicial de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 6,0$ . Inicialmente, foram feitos experimentos sob radiação de luz negra. Em AD foram utilizados  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e em efluente de ETE  $1800 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os fluxogramas experimentais estão descritos nas Figuras 17 e 18, respectivamente para AD e efluente de ETE. Nestas etapas, o efluente de ETE foi referente à coleta realizada no outono de 2019 (Tabela 3).

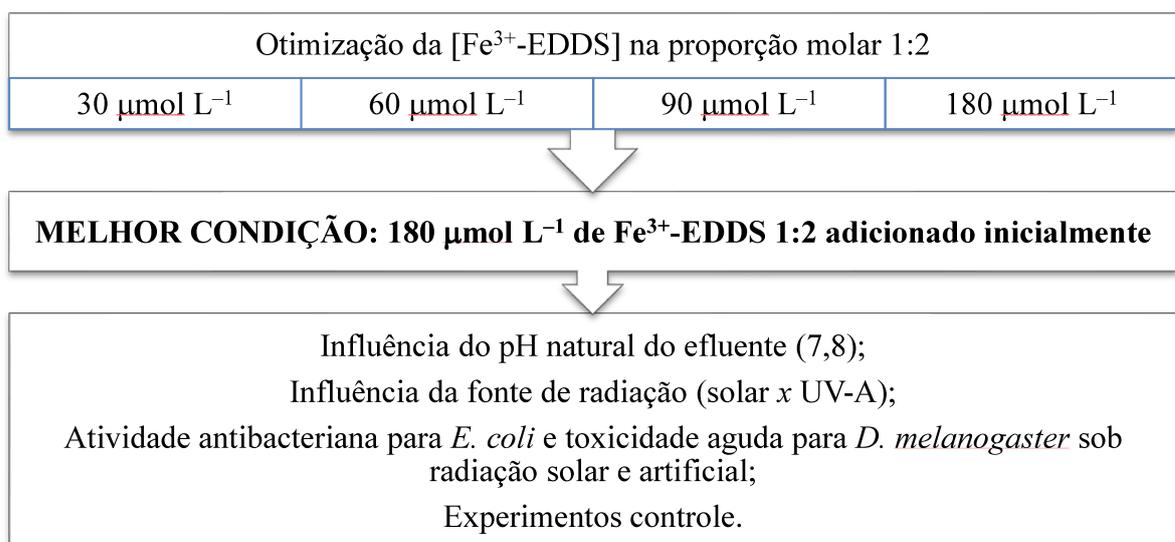
Para a realização destes experimentos, pesava-se a massa de cada um dos pesticidas para que ficassem na concentração de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  e deixava-se em agitação a 400 RPM durante uma hora para solubilização em AD ou efluente de ETE. O complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS foi preparado no escuro adicionando-se EDDS à solução de nitrato férrico na concentração desejada, agitando a solução por aproximadamente 5 minutos. Em seguida adicionava-se o Fe:EDDS ao frasco reacional e ajustava-se o pH para 6,0 e só então adicionava-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  à mistura e acionava a radiação. Em tempos pré-determinados retirava-se alíquotas para a realização das análises, sendo que o volume das alíquotas retiradas durante o tratamento foi inferior a 10% do volume total inicial, garantindo assim a baixa influência nos resultados de degradação devido a variações do caminho ótico.

Figura 17 – Fluxograma das etapas de degradação em água destilada sob radiação de luz negra na presença de  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 6,0.



Fonte: A Autora.

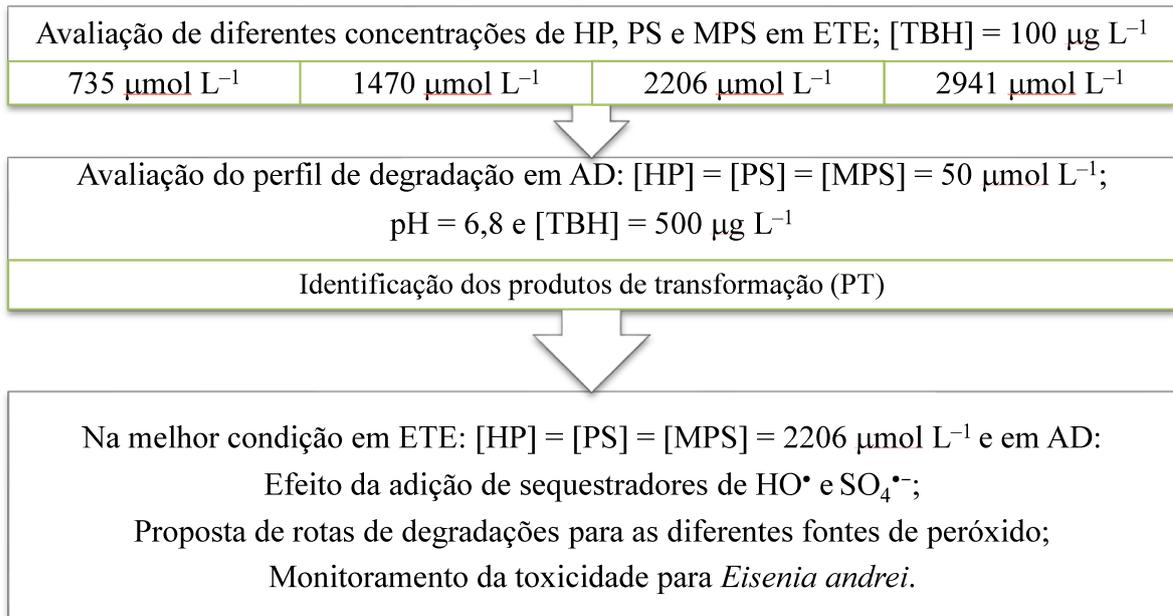
Figura 18 – Fluxograma das etapas de degradação em efluente de ETE sob radiação de luz negra na presença de  $1800 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 6,0



Fonte: A Autora.

Na segunda etapa do trabalho, os experimentos foram feitos visando a degradação do TBH como composto alvo sob radiação UV-C, uma vez que este pesticida apresentou uma maior recalcitrância na primeira etapa do trabalho. A Figura 19 representa o fluxograma experimental desta etapa. O efluente utilizado nesta etapa é referente à coleta feita no verão de 2020 (Tabela 3).

Figura 19 – Fluxograma da etapa de degradação do tebuthiuron sob radiação UV-C



Fonte: A Autora.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

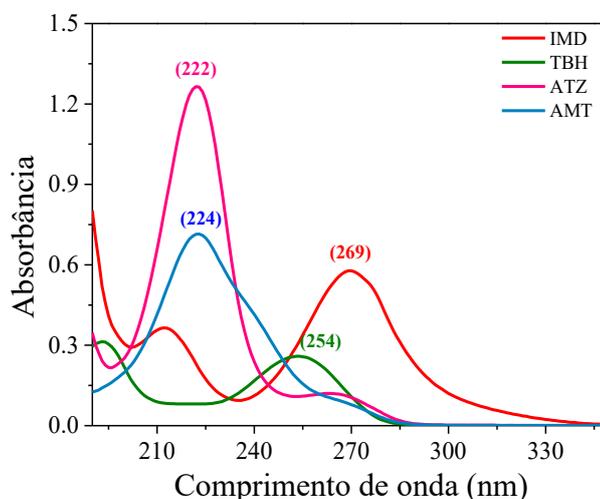
### 5.1. Degradação da mistura de pesticidas – AMT, ATZ, IMD e TBH

#### 5.1.1. Condições espectrofotométricas e cromatográficas

Para quantificar os compostos alvo em CLAE, foi feito o espectro de absorção UV-Vis (de 190 a 350 nm) com a finalidade de determinar o comprimento de onda de máxima absorção. Para isso, foram feitas soluções isoladas de cada pesticida na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> (correspondentes a [AMT] = 8,8 μmol L<sup>-1</sup>; [ATZ] = 9,3 μmol L<sup>-1</sup>; [IMD] = 7,8 μmol L<sup>-1</sup>; [TBH] = 8,7 μmol L<sup>-1</sup>) (Figura 20).

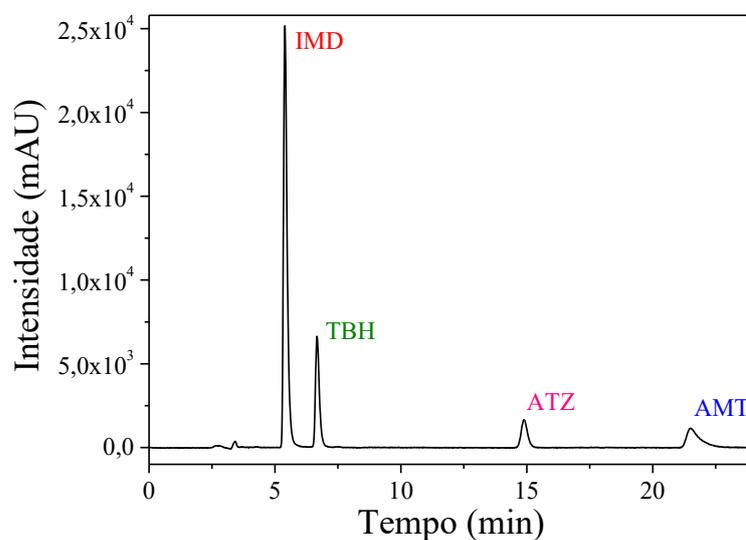
Os comprimentos de onda de máxima absorção para AMT, ATZ, IMD e TBH foram 224, 222, 269 e 254, respectivamente.

Figura 20 – Espectros de absorção das soluções de 2 mg L<sup>-1</sup> de AMT, ATZ, IMD e TBH.



O item “4.4.11. *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)*” descreve as fases móveis utilizadas para a quantificação dos compostos alvo. Para a proporção de 60:40 (%vol fase A e B), os tempos de retenção foram, respectivamente, 21,6; 14,9; 5,4 e 6,7 minutos para AMT, ATZ, IMD e TBH, garantindo a eficiente separação dos pesticidas. A área do pico de cada pesticida era selecionada de acordo com o comprimento de onda máximo de absorção correspondente (Figura 20). A Figura 21 representa o comprimento de onda máximo para o IMD (269 nm).

Figura 21 – Cromatograma da separação dos pesticidas em 269 nm. Condições cromatográficas: Acetonitrila:Água (40:60 v/v); vazão 1 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção 50 µL; [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 µmol L<sup>-1</sup> solubilizados em água destilada.



Fonte: A Autora.

Após a determinação da condição cromatográfica ideal, foram feitas curvas analíticas da mistura desses pesticidas. Para isso, foram preparadas soluções estoque contendo de 0,125 a 10 µmol L<sup>-1</sup> de cada pesticida e solubilizados em acetonitrila, garantindo assim, a concentração desejada. Os coeficientes das retas obtidos nesse procedimento, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficiente obtidos para uma reta de equação  $y = a + bx$ , onde  $x$  é a concentração (µmol L<sup>-1</sup>) e  $y$  o sinal obtido (mAU), com o erro padrão da regressão linear, e o coeficiente de correlação linear  $R^2$ .

| Pesticida | a        | S       | b         | R <sup>2</sup> |
|-----------|----------|---------|-----------|----------------|
| AMT       | -6463,27 | 5211,12 | 128337,95 | 0,9995         |
| ATZ       | 1629,77  | 4068,48 | 119281,03 | 0,9996         |
| IMD       | 808,24   | 3089,31 | 71168,24  | 0,9994         |
| TBH       | 1158,25  | 1461,56 | 38193,26  | 0,9995         |

Fonte: A Autora.

Através dos dados da Tabela 4, foi possível determinar o valor de LD e LQ para cada pesticida estudado, conforme Eq. 44 e 45 (Tabela 5), onde o valor de  $s$  é equivalente ao valor S e  $m$  corresponde ao valor de b. O valor S é conhecido como o erro padrão da regressão, e

representa a distância média em que os valores observados (intensidade da área mAU) estão em relação à linha de regressão.

Tabela 5 – Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD) dos pesticidas

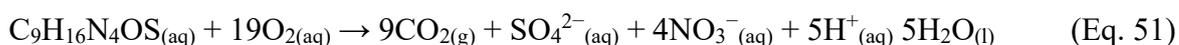
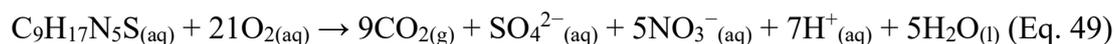
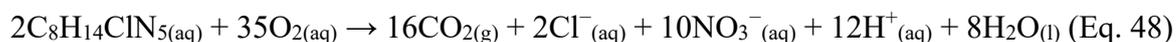
| Composto alvo | LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | LQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|
| AMT           | 0,13                          | 0,41                          |
| ATZ           | 0,11                          | 0,34                          |
| IMD           | 0,14                          | 0,43                          |
| TBH           | 0,13                          | 0,38                          |

Fonte: A Autora.

Os valores encontrados para o LD e LQ através dos parâmetros da curva (Tabela 5) foram considerados coerentes visto que para os resultados obtidos do LQ (0,34-0,43  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) os sinais para cada composto puderam ser detectados e quantificados com confiança. Além disso, com os valores de LQ a degradação é eficientemente acompanhada até a remoção de 96-98% do composto alvo considerando a concentração inicial de 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

### 5.1.2. Determinação da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ nos experimentos em água destilada

Para todos os experimentos realizados em água destilada foram utilizados 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (10,2 mg  $\text{L}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essa concentração está abaixo da concentração estequiométrica necessária para mineralizar completamente os compostos alvo (740  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), considerando o oxigênio resultante da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq.48-52) (GERNJAK et al., 2006). Também foram desconsiderados para esse cálculo, a carga orgânica proveniente do ligante EDDS.



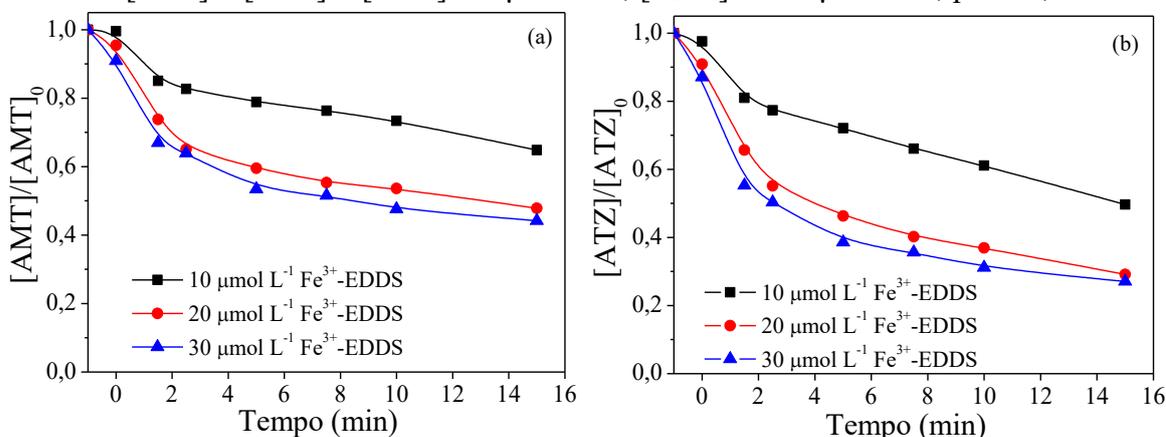
### 5.1.3. Influência da concentração e razão molar de $Fe^{3+}$ -EDDS em água destilada

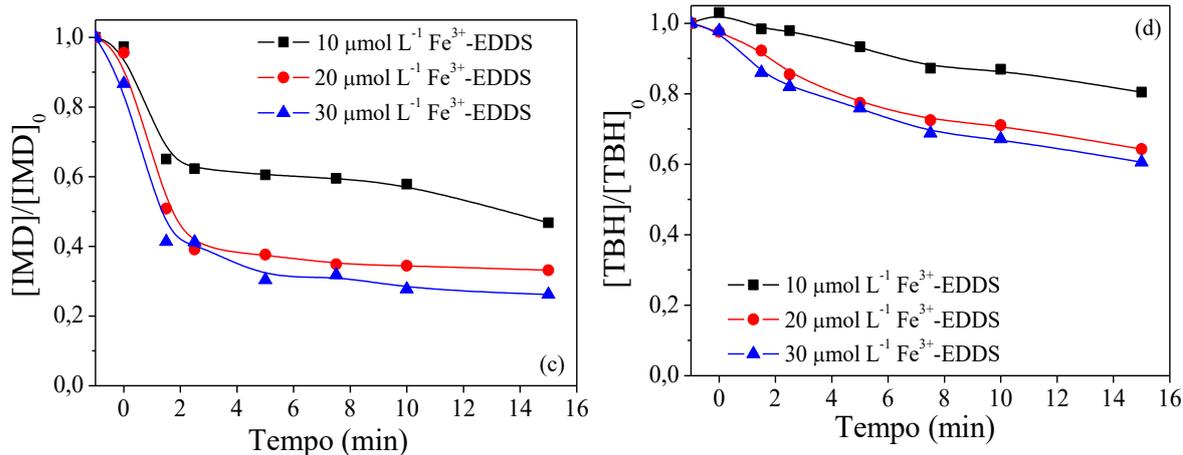
O uso de agentes complexantes de ferro permite que o processo foto-Fenton seja executado em meio neutro, mantendo o ferro em solução (ARZATE et al., 2020). Como citado anteriormente, a avaliação da concentração de ferro é essencial para atingir resultados eficientes de degradação (AHILE et al., 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Inicialmente, foram avaliadas três concentrações de ferro (10, 20 e 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) na presença da mesma concentração do ligante EDDS, resultando em uma proporção molar Fe:EDDS de 1:1 (Figura 22). O complexo foi preparado no escuro adicionando-se EDDS à solução de nitrato férrico na concentração desejada, agitando a solução por 5 minutos, garantindo assim, a formação do complexo antes da adição de  $H_2O_2$  à mistura (SORIANO-MOLINA et al., 2018).

Ao aumentar a concentração de 10 para 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , houve uma maior eficiência na degradação para todos os pesticidas (Figura 22); a AMT passou de 35 para 50%, a ATZ e IMD passaram de 50 para 70% e o TBH de 20 para 36%. No entanto, nenhuma melhora significativa foi obtida aumentando a concentração de  $Fe^{3+}$ -EDDS de 20 para 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 22). Efeito semelhante foi observado por KARCI e colaboradores (2012) durante a remoção de carbono orgânico total para o tratamento de 2,4-diclorofenol. Esses autores observaram que a degradação foi alcançada com 0,2 mmol  $L^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  durante o processo foto-Fenton, e em concentrações superiores, observou-se a diminuição da eficiência do processo.

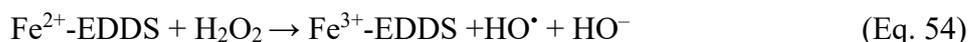
Figura 22 – Influência da concentração de  $Fe^{3+}$ -EDDS na proporção molar de 1:1 durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 6,0.





Fonte: A Autora.

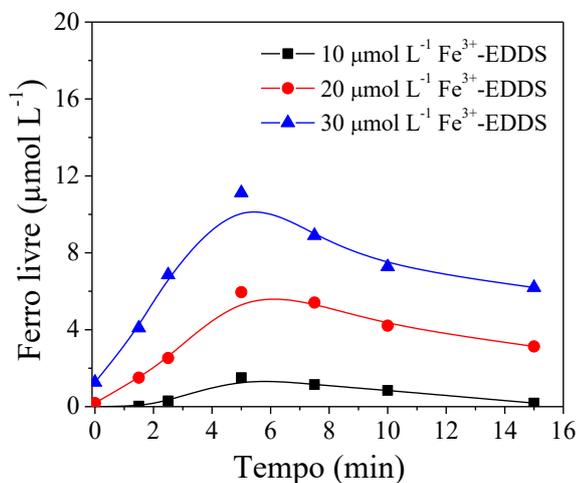
A concentração de ferro livre (Figura 23) é proveniente da fotodegradação do complexo de  $Fe^{3+}$ -EDDS (Eq. 53-55) (ARZATE et al., 2020)



Podem ser observadas duas etapas durante a degradação dos compostos-alvo; uma rápida até cerca de 2,5-5 min e outra praticamente constante entre 5-15 min (Figura 22). Essa última é justificada pela degradação do complexo quando não há excesso de EDDS (Eq. 56), que resulta na precipitação e indisponibilidade do ferro no sistema, conforme observado pelo decaimento da concentração de ferro livre (Figura 23).



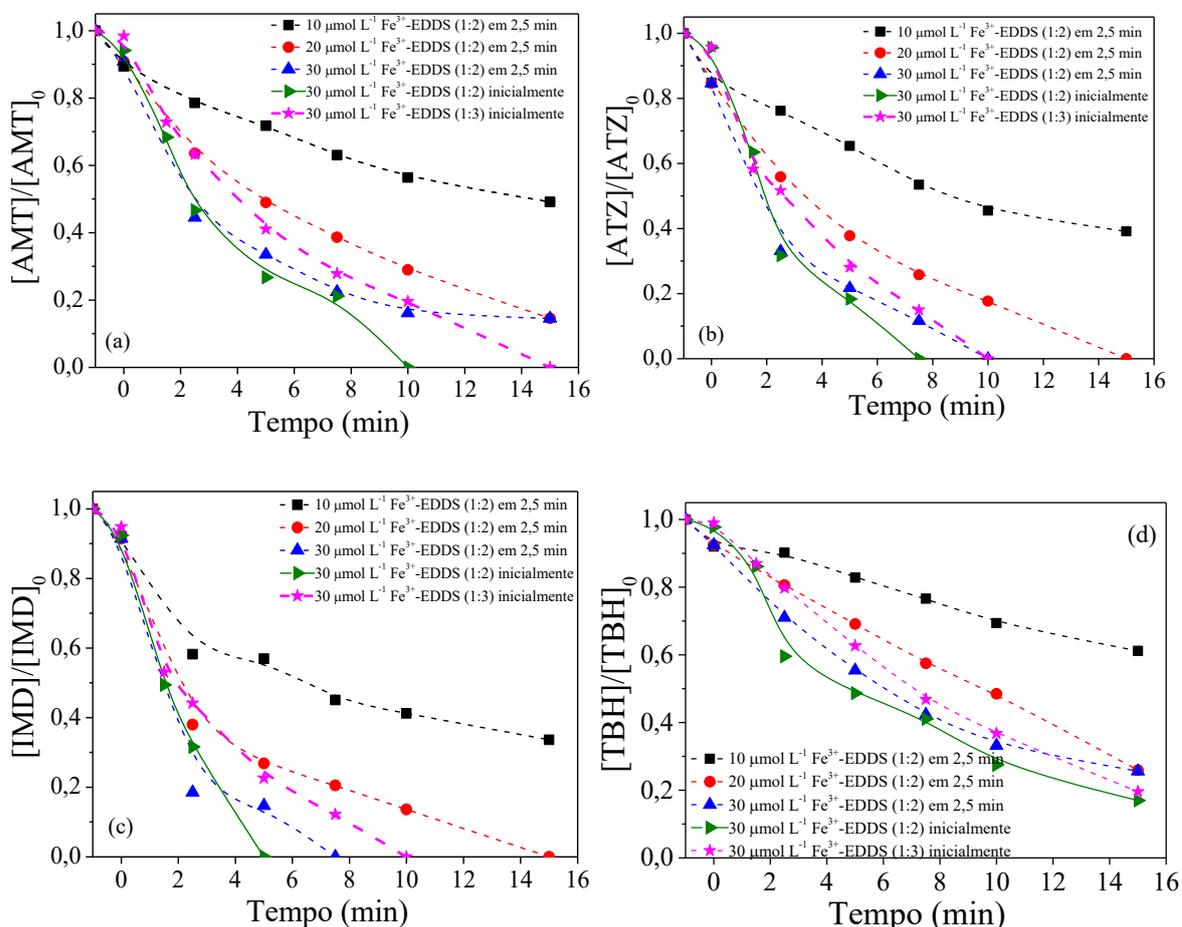
Figura 23 – Influência da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS na proporção molar de 1:1 no ferro livre durante a degradação simultânea dos pesticidas em estudo em água destilada pelo processo foto-Fenton sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6,0$ .



Fonte: A Autora.

A relação molar ferro:ligante é um dos fatores mais importantes a serem considerados no processo (AHILE et al., 2020). Para evitar a precipitação de ferro, experimentos foram realizados com uma adição extra de EDDS após 2,5 minutos para todas as concentrações de ferro avaliadas. A adição extra de EDDS, na mesma concentração adicionada inicialmente, aumentou significativamente a eficiência de degradação para todas as concentrações de ferro avaliadas (Figura 24) quando comparada aos resultados obtidos sem excesso de EDDS (Figura 22). Esses resultados encontram-se de acordo com trabalhos anteriores da literatura, nos quais os autores relataram que o excesso de EDDS em relação ao ferro na proporção molar de 1:2 melhora a taxa de degradação de micropoluentes (ARZATE et al., 2020; MIRALLES-CUEVAS et al., 2014, 2019).

Figura 24 – Influência da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar e padrão de adição de EDDS (inicialmente ou EDDS extra adicionado após 2,5 min de irradiação) durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6,0$ .



Fonte: A Autora.

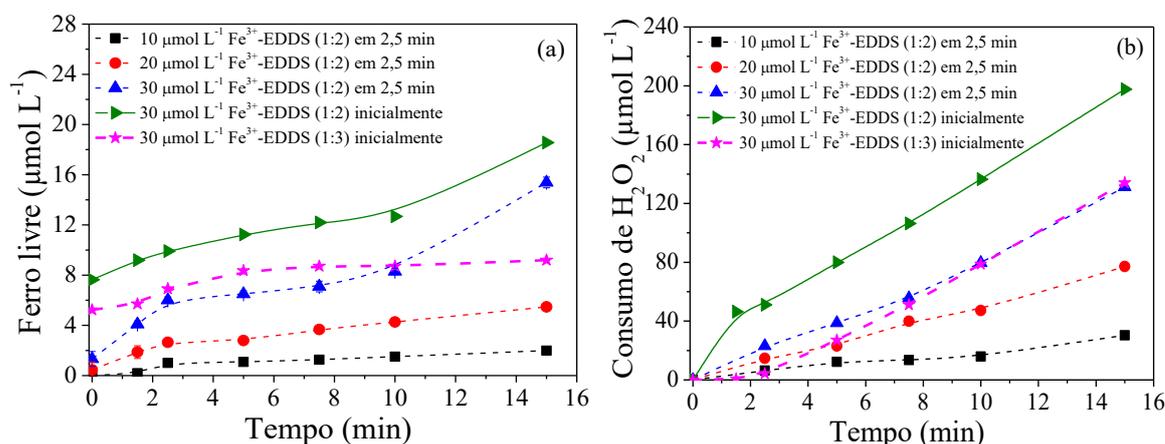
Melhores resultados foram obtidos com a reposição do ligante na concentração de 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (Figura 24), devido à maior concentração de ferro livre em solução (Figura 25a), o que contribui para um aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 25b), levando a uma maior geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, maior eficiência de degradação. Nesta concentração também foi avaliado o uso de excesso do ligante adicionado inicialmente nas razões molares de  $\text{Fe}:\text{EDDS}$  1:2 e 1:3 (Figura 24).

Para a adição do EDDS no início do processo, foi observada uma melhora na eficiência de degradação para AMT, ATZ e IMD, visto que suas concentrações atingiram o LQ após 10 min de tratamento (Figura 24a,b,c). Isso ocorre devido à maior concentração de ferro livre em relação à adição em 2,5 min (Figura 25a) e maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 25b). Por outro

lado, o aumento da razão molar de Fe:EDDS de 1:2 para 1:3 reduziu a eficiência de degradação (Figura 24).

Tais resultados mostram que nessa condição, o ligante passa a competir com os compostos-alvo pelos radicais hidroxila. Esses resultados são semelhantes ao trabalho feito por CUERVO LUMBAQUE e colaboradores (2019a), no qual os autores avaliaram a degradação simultânea de oito fármacos em diferentes matrizes aquosas através do processo foto-Fenton, obtendo melhores resultados na presença de uma razão molar de Fe:EDDS 1:2.

Figura 25 – Influência da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar e adição padrão de EDDS (inicialmente ou após 2,5 minutos de irradiação) na (a) concentração total de ferro livre e (b) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo em água destilada pelo processo foto-Fenton sob irradiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6,0$ .



Fonte: A Autora.

Portanto, a condição ideal obtida para a degradação de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  dos quatro pesticidas avaliados em AD foi de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, com o ligante adicionado inicialmente na proporção molar de 1:2, com  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH inicial 6,0.

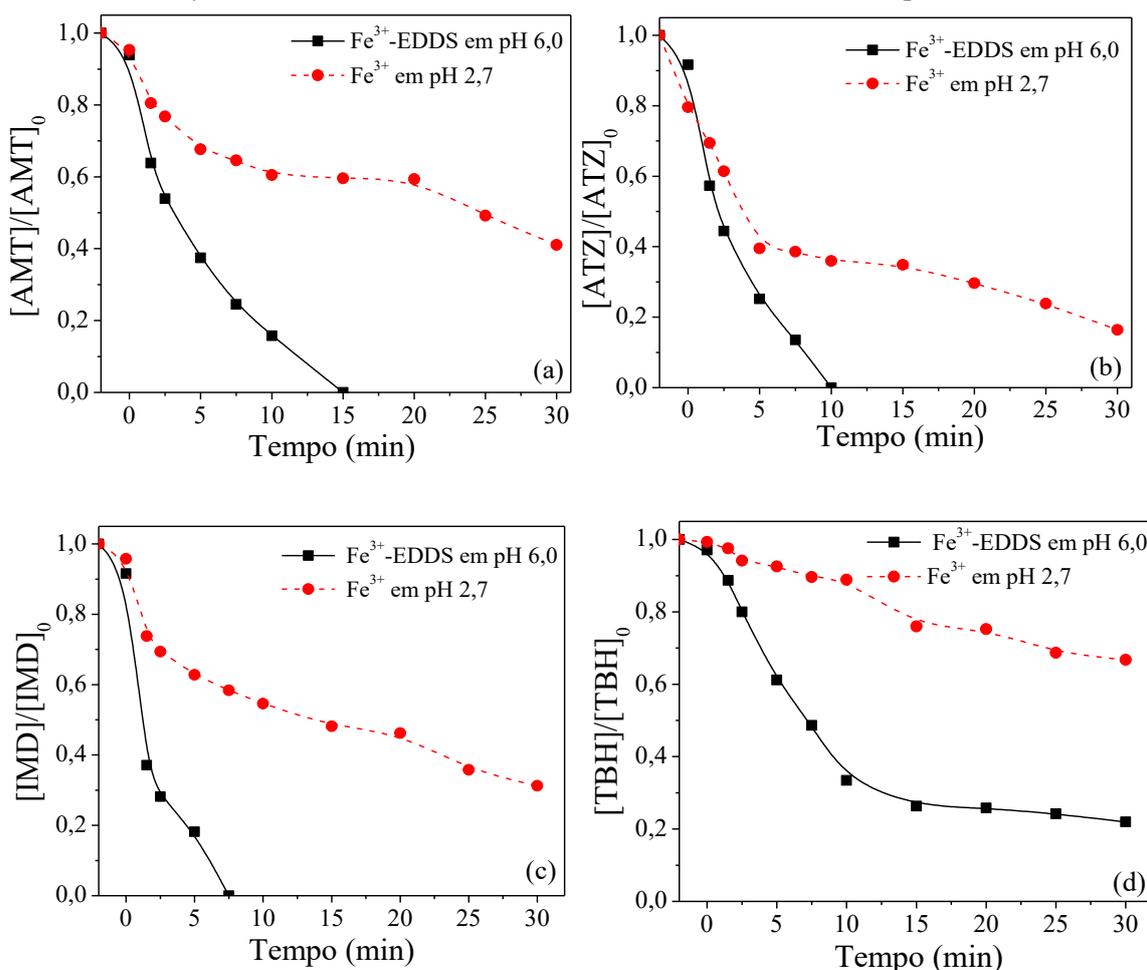
#### 5.1.4. Foto-Fenton convencional x modificado com EDDS em água destilada

O processo referencial para o desenvolvimento desse trabalho é o processo foto-Fenton convencional, uma vez que ele vem sendo amplamente estudado para a degradação de diversos contaminantes nas últimas décadas (ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015; KLAMERTH et al., 2010). Portanto, foi realizado um estudo comparativo utilizando as melhores condições determinadas anteriormente ( $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar 1:2, EDDS adicionado

inicialmente) considerando, entretanto, o pH inicial de 2,7 e  $[\text{Fe}^{3+}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 26). O tempo foi estendido para que o comportamento do perfil de degradação pudesse ser mais bem avaliado.

A modificação do processo foto-Fenton permite aplicabilidade em maiores valores de pH, uma vez que o processo foto-Fenton modificado a pH 6,0 superou (remoção de 80-98%) o processo clássico a pH 2,7 (remoção de 30-80%) (Figura 26). Fato semelhante foi observado por MIRALLES-CUEVAS e colaboradores (2019), que relacionaram a melhora do processo modificado devido à maior absorção de luz na região visível pelo complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS do que por complexos aquosos formados durante o processo foto-Fenton convencional.

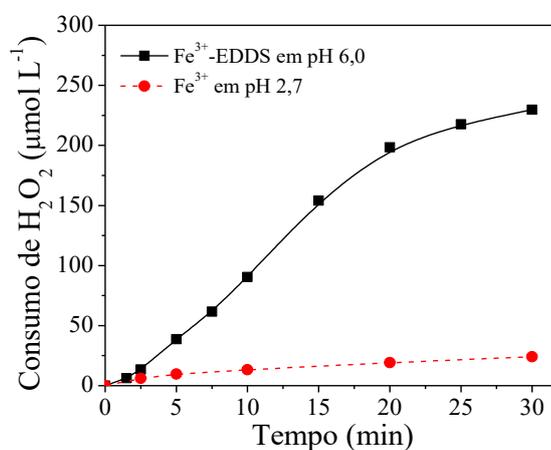
Figura 26 – Comparação entre o processo foto-Fenton modificado ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS a pH 6,0) e clássico ( $\text{Fe}^{3+}$  a pH 2,7) para a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS; pH = 6,0.



Fonte: A Autora.

Essa degradação mais eficiente ocorre devido ao maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo modificado ( $225 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) quando comparado ao processo clássico ( $<10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) (Figura 27), sendo gerada, portanto, uma maior quantidade de radicais hidroxila durante o processo foto-Fenton modificado com  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS. Esses resultados ressaltam as vantagens da aplicação do processo modificado com o ligante EDDS.

Figura 27 – Consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante os processos foto-Fenton modificado ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS a pH 6,0) e clássico ( $\text{Fe}^{3+}$  a pH 2,7) durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo em água destilada sob irradiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS.

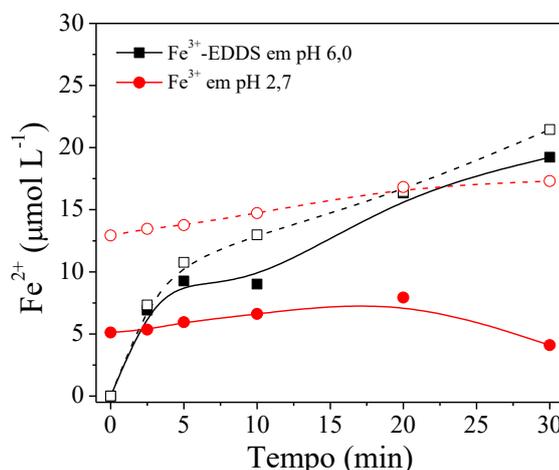


Fonte: A Autora.

A eficiência de degradação do processo modificado também está relacionada com o rendimento quântico superior de  $\text{Fe}^{2+}$  nos complexos quando comparado aos sais de ferro isolados em pH 6,0 (CLARIZIA et al., 2017). Para confirmar esse fato, foram realizados experimentos irradiando soluções na ausência (símbolos abertos) e presença (símbolos fechados) dos pesticidas alvo com  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, ambos em ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 28).

Após 30 minutos de irradiação da solução isolada de  $\text{Fe}^{3+}$ , a concentração de íons ferrosos aumentou lentamente de 13 para  $17,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  na ausência dos pesticidas. No entanto, ao irradiar a solução contendo somente  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  aumentou de 0 para  $21,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  após 30 minutos, comprovando a alta geração de  $\text{Fe}^{2+}$  provenientes do complexo citado por Clarizia e colaboradores (2017).

Figura 28 – Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  durante a irradiação de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (pH 6,0) e  $\text{Fe}^{3+}$  (pH 2,7) na ausência (símbolos abertos) e presença (símbolos fechados) dos pesticidas alvo em água destilada sob irradiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS;



Fonte: A Autora.

Como relatado em literatura, o anel tiadiazol do TBH pode atuar como um ligante com o ferro, limitando a disponibilidade de  $\text{Fe}^{2+}$  para as reações de Fenton, dificultando a geração de  $\text{HO}^\bullet$  e afetando negativamente a degradação dos compostos alvo (SILVA et al., 2010). Fato semelhante foi observado durante a irradiação de uma solução isolada de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de pesticidas alvo, levando a uma significativa redução da concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  durante o experimento (Figura 28, símbolos de círculos sólidos). Este mesmo comportamento também foi observado com o  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, porém em menor magnitude e somente após 5 minutos de irradiação (Figura 28, símbolos quadrados sólidos).

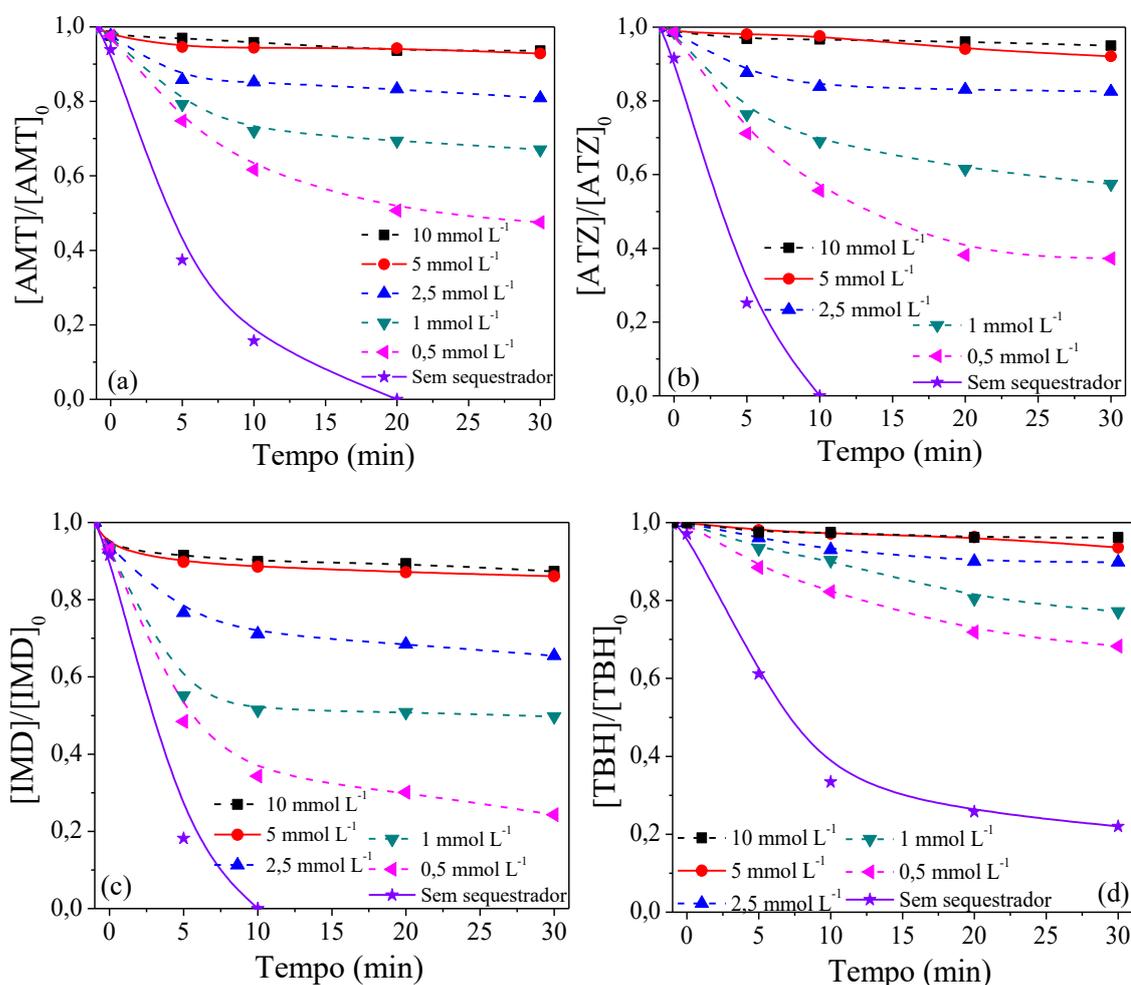
### 5.1.5. Determinação da principal espécie ativa no processo foto-Fenton modificado

Com a finalidade de identificar as espécies reativas geradas no processo foto-Fenton modificado com  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, o 2-propanol foi utilizado como sequestrador de radicais hidroxila devido à sua alta reatividade em relação aos agentes oxidantes ( $k = 1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e baixa reatividade em relação às espécies redutoras ( $k = 1,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Já o clorofórmio foi usado como sequestrador de espécies redutoras ( $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ ) ( $k = 3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), uma vez que apresenta menor reatividade em relação aos radicais hidroxila ( $k = 7,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (HUANG et al., 2017; LI; SUN; SUN, 2016; SIEDLECKA et al., 2008).

Na melhor condição estabelecida ( $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar 1:2, EDDS adicionado inicialmente), adicionaram-se diferentes concentrações de 2-propanol (0,5; 1; 2,5; 5 e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (Figura 29) e de clorofórmio (2, 5, 10 e  $30 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (Figura 30).

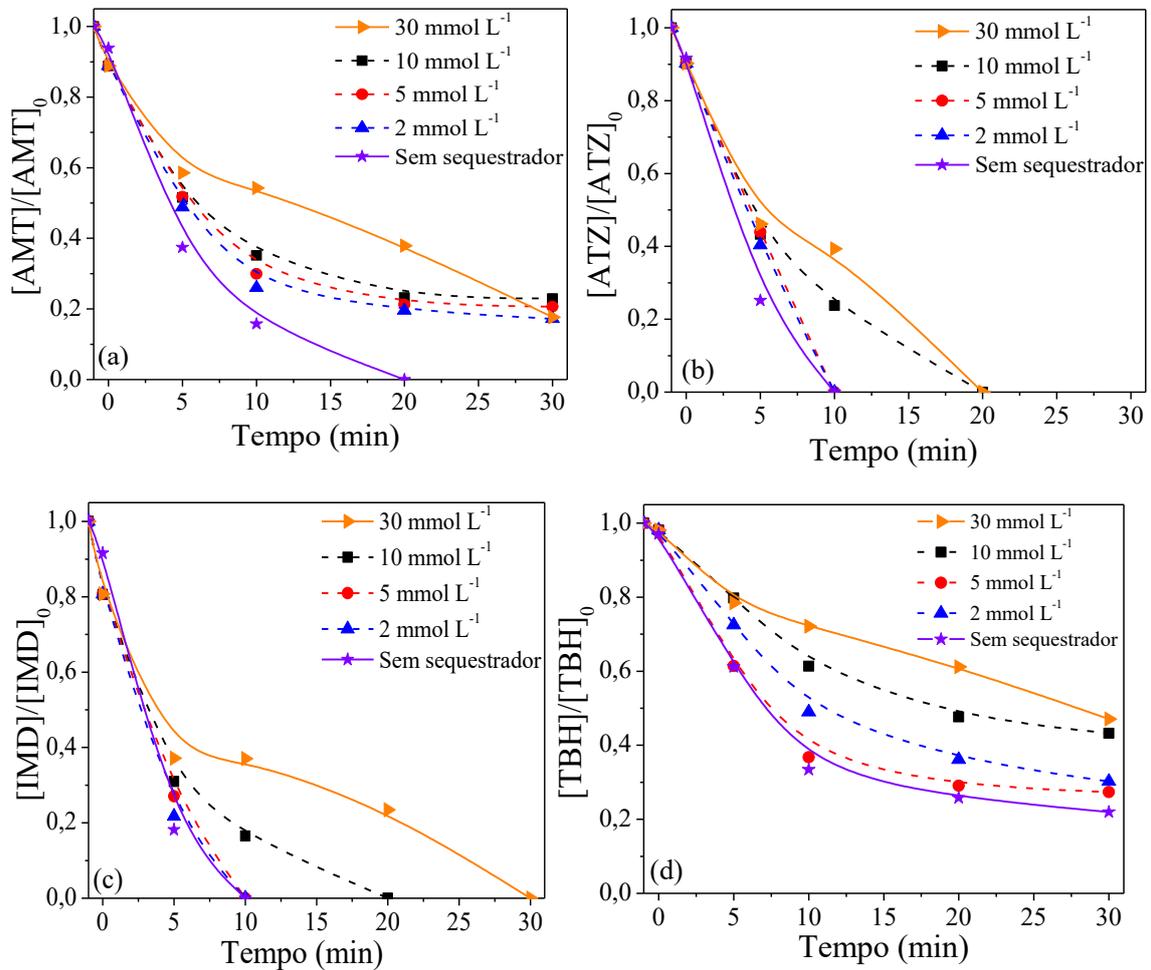
Pode-se observar que a eficiência da degradação dos pesticidas foi significativamente reduzida na presença de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de 2-propanol, e, ao aumentar essa concentração em dez vezes ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ), a degradação foi inibida, com uma degradação máxima de apenas 10% do composto alvo (Figura 29a-d). Em contraste, na presença da concentração máxima de clorofórmio avaliada ( $30 \text{ mmol L}^{-1}$ ), foi observada uma baixa interferência no processo de degradação (Figura 30a-d). Esses resultados mostram que a degradação da AMT, ATZ, IMD e TBH pode ser atribuída à geração de  $\text{HO}^{\bullet}$ .

Figura 29 – Efeito do sequestrador 2-propanol em diferentes concentrações na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton modificado sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS;  $\text{pH} = 6,0$ .



Fonte: A Autora.

Figura 30 – Efeito do sequestrador clorofórmio em diferentes concentrações na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton modificado sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[Fe^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $Fe^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0.



Fonte: A Autora.

### 5.1.6. Aplicação do processo foto-Fenton modificado em uma matriz de efluente de ETE

O processo foto-Fenton foi aplicado em uma matriz real, proveniente de uma estação de tratamento de esgoto, utilizando as melhores condições experimentais estabelecidas em AD ( $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, razão molar 1:2, EDDS adicionado inicialmente) (Figura 31). Em AD as taxas de remoções foram de 80% para TBH e os demais pesticidas atingiram o LQ (Figura 24). Por outro lado, em efluente de ETE, as taxas ficaram entre 25 e 60% de remoção (Figura 31a-d).

Essa baixa eficiência pode ser explicada pela presença de matéria orgânica e espécies iônicas provenientes da matriz (Tabela 3) (CUERVO LUMBAQUE et al., 2019a). Além disso, os íons presentes na matriz podem formar complexos com íons ferrosos e férricos (Eq. 27-31), afetando a distribuição e reatividade das espécies de ferro, esse fato pode ser comprovado pela baixa concentração de ferro livre em solução (Figura 31e) (DEVI et al., 2013).



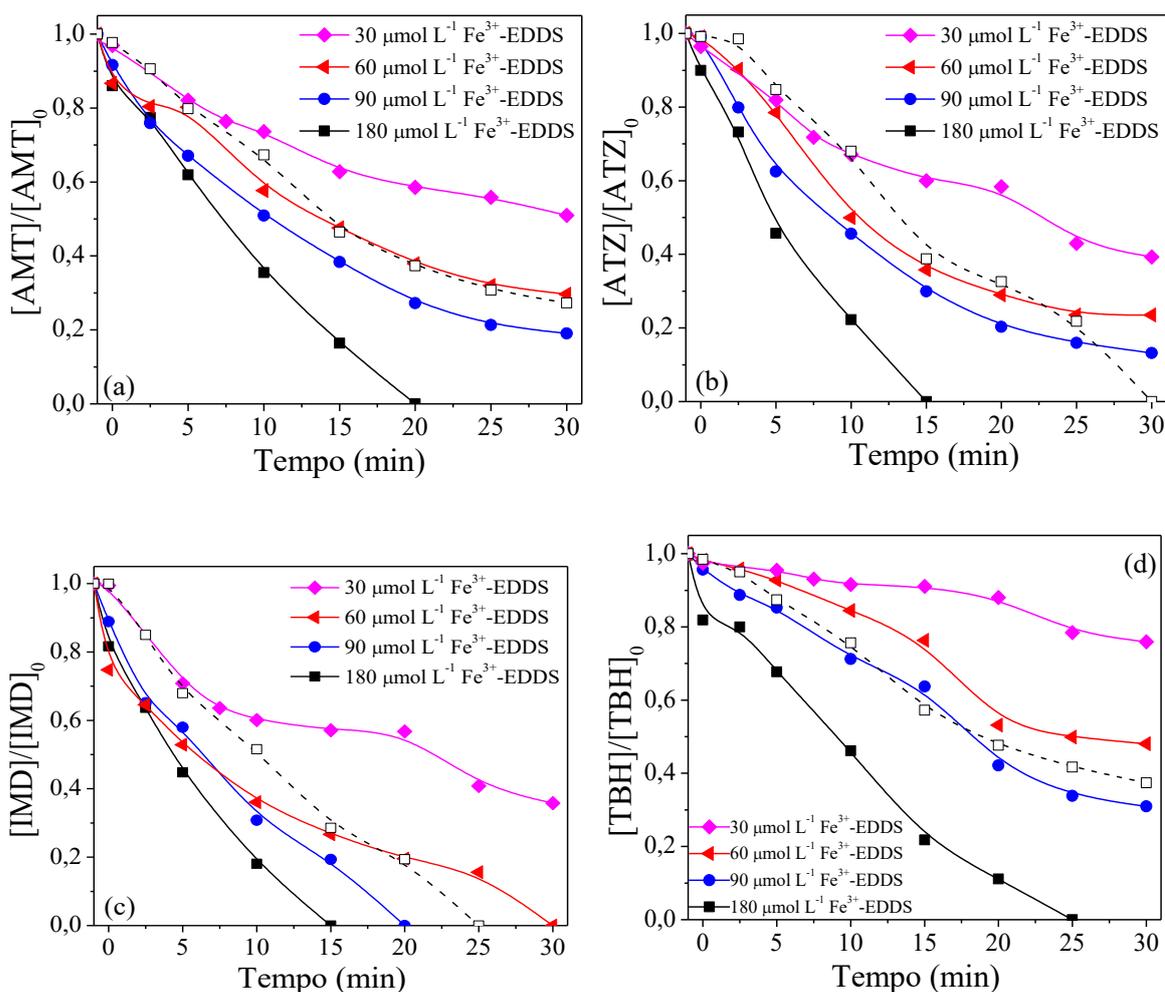
Conforme citado por Amildon Ricardo e colaboradores (2018) o aumento na concentração dos reagentes de Fenton eleva significativamente a degradação dos compostos alvo ao passar de AD para um efluente. Portanto, novos experimentos foram realizados usando concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS entre 60 e  $180 \mu\text{mol L}^{-1}$  com uma razão molar de 1:2 adicionado inicialmente em presença de  $1800 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH inicial 6,0 (Figura 31a-d).

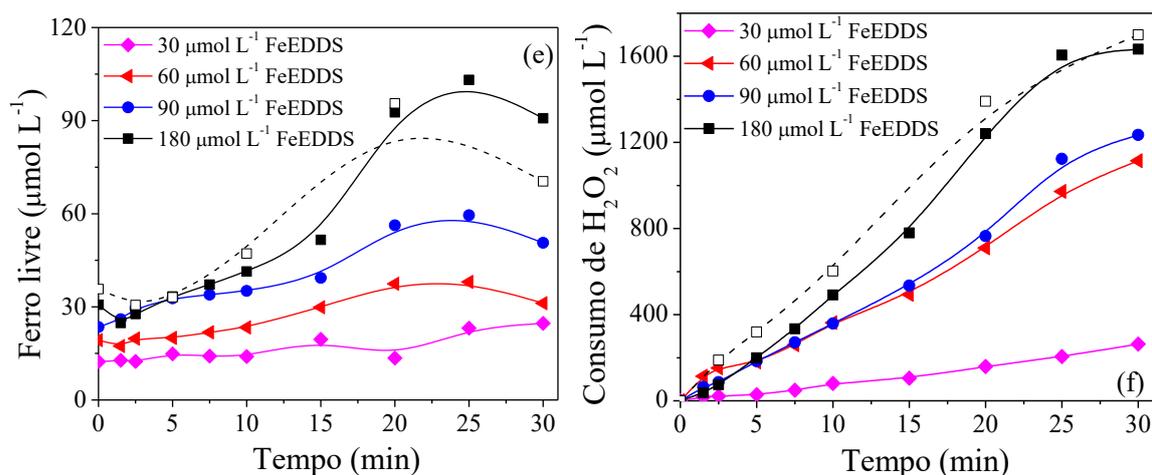
Ao aumentar a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS houve melhora significativa no processo, sendo que, em presença de  $180 \mu\text{mol L}^{-1}$  todos os pesticidas alvo alcançaram o LQ do método ( $0,34\text{-}0,43 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) entre 15 e 25 minutos de tratamento, sendo essa concentração, considerada a condição ideal para o processo em efluente de ETE (Figura 31a-d). Esse fato pode ser explicado devido à maior concentração de ferro livre em solução e ao elevado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 31e,f).

Sob a condição previamente determinada como ideal, foi realizado um experimento em pH natural da matriz (7,8) (Figura 31a-d, símbolos quadrados abertos), sendo obtidos resultados menos eficientes quando comparados ao pH inicial 6,0. A AMT e TBH alcançaram

degradação de 60 e 70%, respectivamente e IMD e ATZ atingiram o LQ após 25 e 30 minutos. Esse decaimento na eficiência de degradação com o aumento do pH ocorre devido à maior concentração de bicarbonato (30 mg C L<sup>-1</sup> de carbono inorgânico dissolvido, equivalente a 152 mg L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) quando comparado ao valor obtido em pH 6,0 (11 mg C L<sup>-1</sup> de carbono inorgânico dissolvido, equivalente a 56 mg L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ocorrendo, portanto, uma maior competição pelos radicais hidroxila em pH 7,8. Além disso, em pH 7,8 mais de 90% do ferro se encontra na forma de Fe(OH)<sub>3</sub>, diminuindo a eficiência de degradação (CLARIZIA et al., 2017).

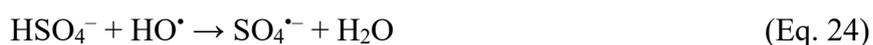
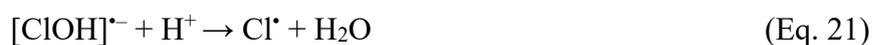
Figura 31– Influência da concentração de Fe<sup>3+</sup>-EDDS na proporção molar de 1:2 (excesso de ligante adicionado inicialmente) durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD, (d) TBH e influência na (e) concentração de ferro livre e (f) consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em efluente de ETE sob irradiação de luz negra em pH inicial 6,0 (símbolos sólidos) e pH natural da matriz, 7,8 (símbolos abertos). Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 μmol L<sup>-1</sup> na presença de 30 μmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>-EDDS; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1800 μmol L<sup>-1</sup> na presença de 60, 90 e 180 μmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>-EDDS.





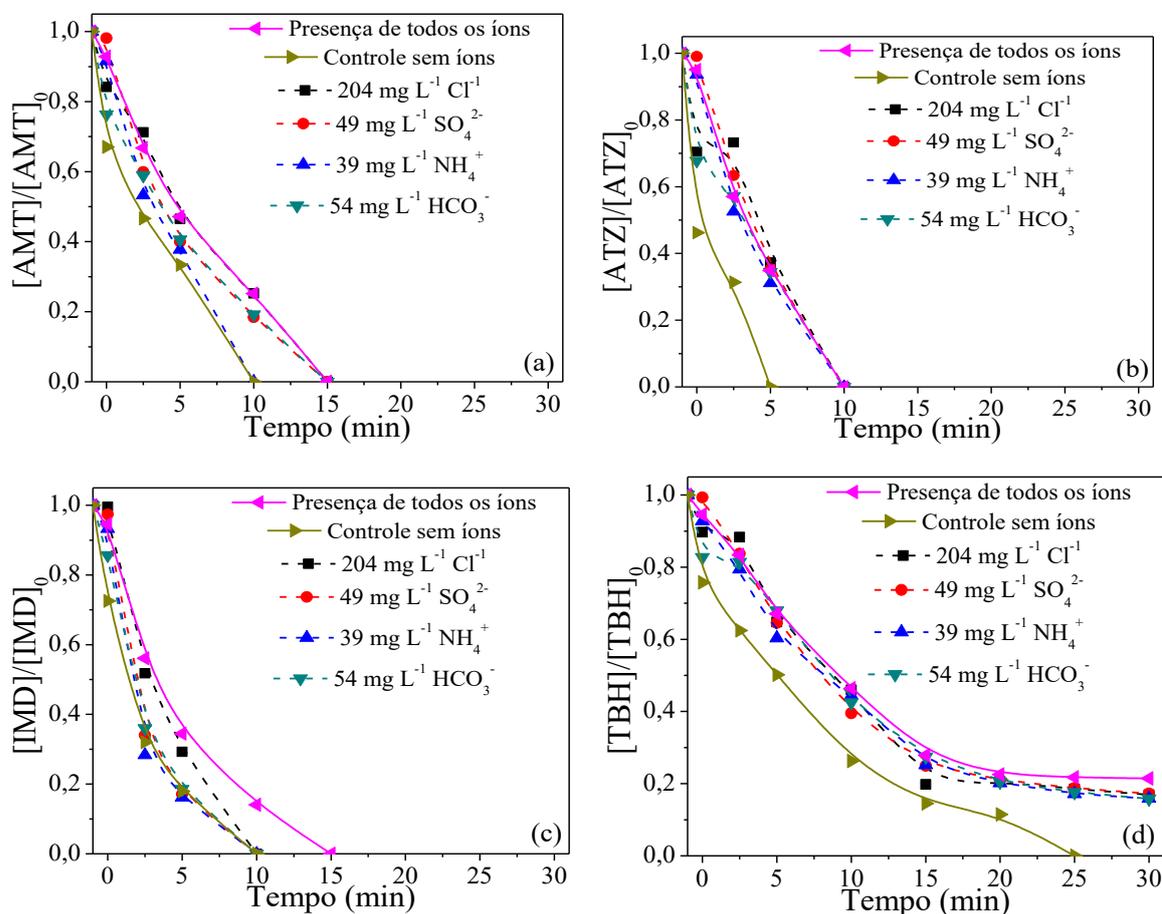
Fonte: A Autora.

Como citado anteriormente, os componentes naturais da matriz competem com os compostos alvo pelos radicais hidroxila ou podem formar outras espécies oxidantes ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) que possuem menor potencial de oxidação comparados ao  $\text{HO}^{\bullet}$ , influenciando negativamente a eficiência do processo (Eq. 19-21 e 24) (AMILDON RICARDO et al., 2018; CUERVO LUMBAQUE et al., 2019b; JIN et al., 2018; PANIAGUA et al., 2019).



Para verificar a influência dos principais íons presentes na matriz (cloreto, sulfato, bicarbonato e amônio), foram realizados experimentos simulando sua concentração real (Tabela 3) isolada e simultaneamente na condição otimizada em AD. Como pode ser observado na Figura 32, os íons afetaram igualmente a degradação dos pesticidas alvo, e aumentaram o tempo de tratamento em cerca de 1,5 vezes quando comparado ao resultado obtido na ausência de íons. Esse fato justifica a utilização de maiores concentrações de reagentes de Fenton para melhorar a eficiência de degradação (Figura 31a-d).

Figura 32 – Efeito dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  isoladamente e simultaneamente na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada pelo processo foto-Fenton sob irradiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$  com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ;  $\text{pH} = 6,0$



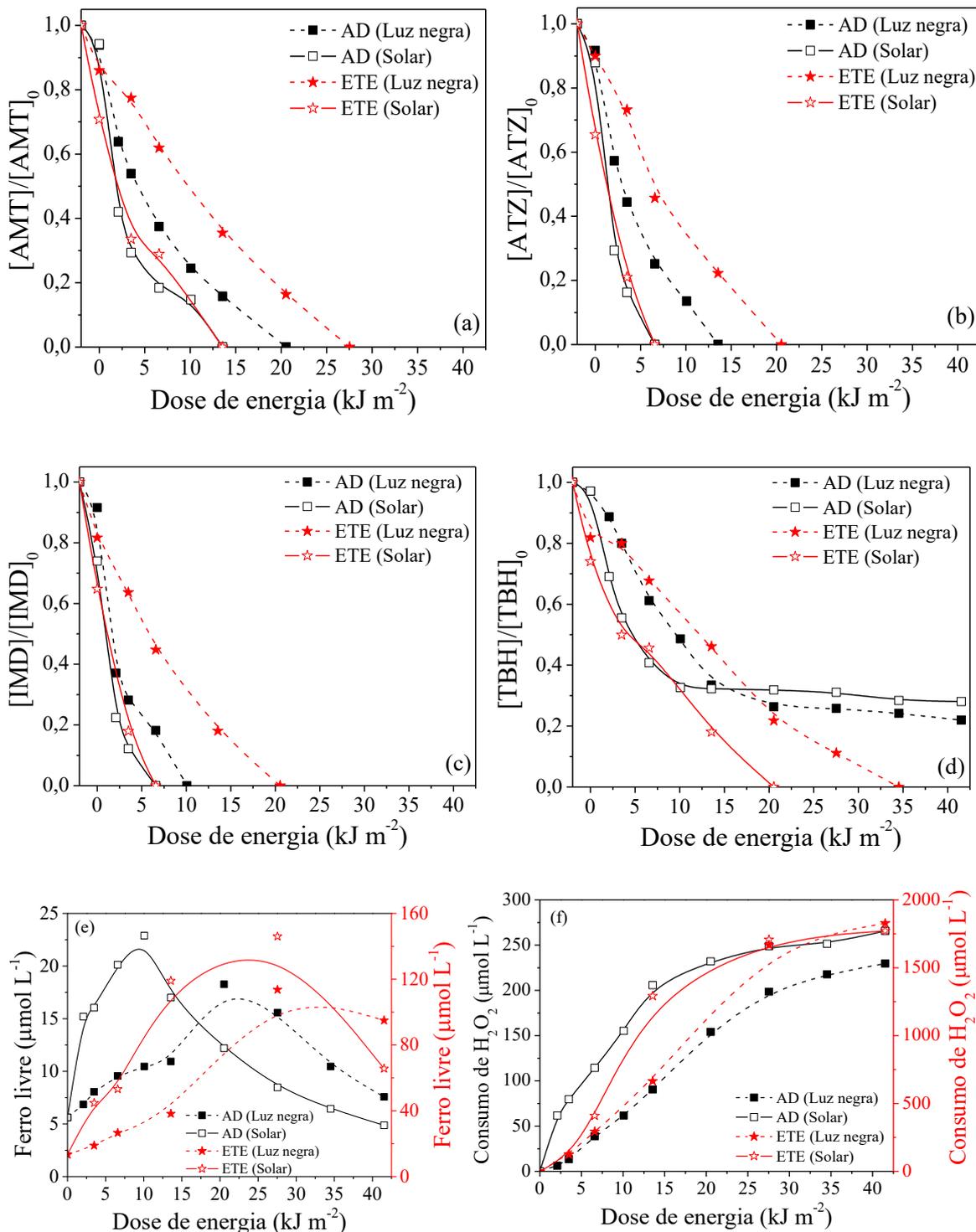
Fonte: A Autora.

### 5.1.7. Influência da fonte de radiação em AD e efluente de ETE

Utilizando as concentrações ótimas de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  determinadas em AD e efluente de ETE, foram realizados experimentos sob radiação solar, e comparados aos resultados obtidos em luz negra (Figura 33). Como descrito anteriormente, as amostras foram coletadas após atingirem a mesma dose de energia acumulada em UVA (320-400 nm), com a finalidade de comparar os resultados para as duas fontes de radiação.

Em ambas as matrizes, melhores resultados foram obtidos sob radiação solar para os quatro pesticidas alvo (Figura 33a-d). Isso pode ser justificado devido à maior concentração de ferro livre em solução e ao maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 33e-f).

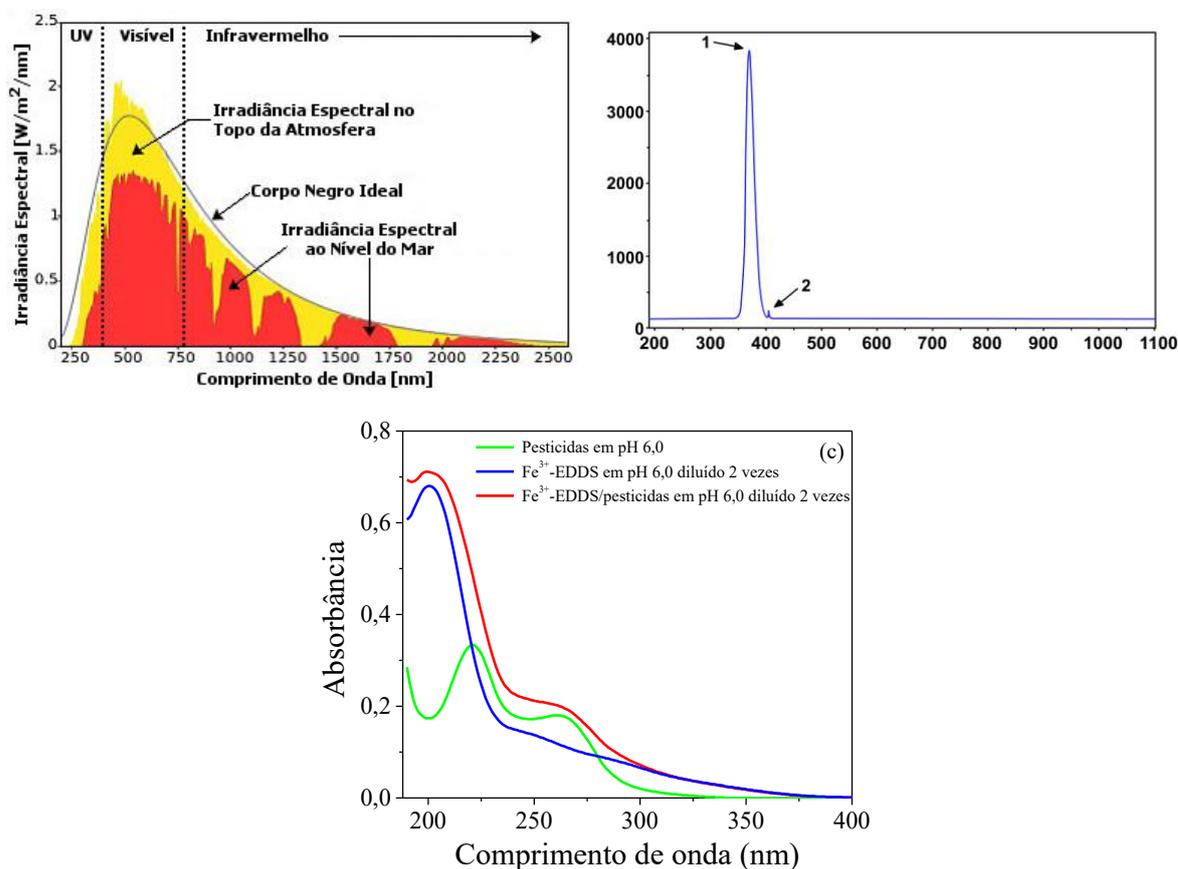
Figura 33 – Influência da fonte de radiação: luz negra (símbolos sólidos) e solar (símbolos abertos) na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD, (d) TBH e no (e) ferro livre e (f) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em AD (símbolo quadrado) e efluente de ETE (símbolos estrela) sob as condições ideais obtidas para cada matriz em pH inicial 6,0. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$  com razão molar de 1:2 em AD;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 180 \mu\text{mol L}^{-1}$  com razão molar de 1:2 em efluente de ETE.



Fonte: A Autora.

Além disso, a diferença de degradação nas duas fontes de radiação se dá devido ao espectro mais amplo fornecido pela radiação solar (Figura 34a). Isso faz com que ocorra uma sobreposição mais ampla entre os espectros de absorção das soluções contendo os pesticidas e  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS (Figura 34c) e o espectro de irradiância da radiação solar (Figura 34a) do que quando comparados à sobreposição obtida com o espectro de emissão de luz negra (Figura 34b) (AMILDON RICARDO et al., 2018). Embora a radiação UV-B (290-320 nm) emitida pelo sol possa ser absorvida pelo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, ela não foi considerada no cálculo da dose de energia acumulada, pois o radiômetro utilizado permite medir somente a radiação UV-A (320-400 nm).

Figura 34 – Espectros de irradiância de (a) radiação solar na superfície da Terra, (b) lâmpada de luz negra e (c) espectros de absorção de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS em uma razão molar de 1:2 em água destilada na ausência e presença de pesticidas.



Fonte: (a); (b) adaptado de (AMILDON RICARDO et al., 2018) e (c) A autora.

Para melhor comparar a eficiência obtida sob luz negra e radiação solar, foram determinados alguns parâmetros cinéticos, como a constante cinética ( $k$ ), tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) (Tabela 6). Os dois primeiros parâmetros foram calculados considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para todos os

pesticidas alvo. Somente para TBH em AD, sob luz negra e radiação solar, os parâmetros cinéticos foram calculados usando os resultados obtidos até  $15 \text{ kJ m}^{-2}$  de irradiação acumulada.

Um parâmetro utilizado para comparar tecnologias que possuem um custo energético referente à presença de irradiação, é a energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ), definida como a quantidade de kW h de energia elétrica para eliminar o poluente em  $1 \text{ m}^3$  de água contaminada por ordem de magnitude sob radiação de luz negra (Eq. 57) (BOLTON et al., 2001; DANESHVAR; ALEBOYEH; KHATAEE, 2005; MODIRSHAHLA et al., 2012).

$$E_{EO} = \frac{0,0384 \times P}{V \times k} \quad (\text{Eq. 57})$$

em que  $E_{EO}$  é a energia elétrica por ordem;  $P$  é a energia elétrica ( $10 \times 10^{-3} \text{ kW}$ ),  $V$  é o volume total da solução ( $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ) e  $k$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem obtida para cada pesticida durante o tratamento (Tabela 6).

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos ( $k$  e  $t_{1/2}$ ) e energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ) obtidos durante a degradação simultânea dos pesticidas alvo em condições otimizadas em água destilada (AD) e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) sob radiação de luz negra<sup>(1)</sup> e solar<sup>(2)</sup>.

| Composto | Matriz           | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe <sup>3+</sup> -EDDS | k                 | t <sub>1/2</sub> | R <sup>2</sup> | E <sub>EO</sub> |
|----------|------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------|------------------|----------------|-----------------|
|          |                  | μmol L <sup>-1</sup>          | μmol L <sup>-1</sup>   | min <sup>-1</sup> | min              |                |                 |
| AMT      | AD <sup>1</sup>  | 300                           | 30                     | 0,18              | 3,9              | 0,9800         | 4,3             |
|          | AD <sup>2</sup>  |                               |                        | 0,24              | 2,9              | 0,8889         | 0               |
|          | ETE <sup>1</sup> | 1800                          | 180                    | 0,087             | 7,9              | 0,9911         | 8,8             |
|          | ETE <sup>2</sup> |                               |                        | 0,19              | 3,6              | 0,8633         | 0               |
| ATZ      | AD <sup>1</sup>  | 300                           | 30                     | 0,26              | 2,7              | 0,9913         | 2,9             |
|          | AD <sup>2</sup>  |                               |                        | 0,73              | 0,9              | 0,9930         | 0               |
|          | ETE <sup>1</sup> | 1800                          | 180                    | 0,11              | 6,1              | 0,9938         | 6,8             |
|          | ETE <sup>2</sup> |                               |                        | 0,45              | 1,5              | 0,9998         | 0               |
| IMD      | AD <sup>1</sup>  | 300                           | 30                     | 0,32              | 2,2              | 0,8742         | 2,4             |
|          | AD <sup>2</sup>  |                               |                        | 0,85              | 0,8              | 0,9851         | 0               |
|          | ETE <sup>1</sup> | 1800                          | 180                    | 0,13              | 5,5              | 0,9995         | 6,1             |
|          | ETE <sup>2</sup> |                               |                        | 0,49              | 1,4              | 0,9998         | 0               |
| TBH      | AD <sup>1</sup>  | 300                           | 30                     | 0,098             | 7,1              | 0,9981         | 7,8             |
|          | AD <sup>2</sup>  |                               |                        | 0,14              | 4,8              | 0,9519         | 0               |
|          | ETE <sup>1</sup> | 1800                          | 180                    | 0,079             | 8,7              | 0,9813         | 9,7             |
|          | ETE <sup>2</sup> |                               |                        | 0,12              | 5,8              | 0,9651         | 0               |

Fonte: A Autora.

Observa-se na Tabela 6 que em AD os parâmetros cinéticos –  $k$  e  $t_{1/2}$  – foram aproximadamente duas vezes maiores quando comparados aos valores obtidos em efluente de ETE levando em consideração as duas fontes de radiação. Entretanto, comparando-se os valores obtidos em efluente de ETE na radiação solar com os dados obtidos em AD sob radiação de luz negra, pode-se observar maiores valores de  $k$  em efluente de ETE, enfatizando a aplicação desse processo em uma matriz real, sob radiação solar. Comportamento semelhante foi observado durante a degradação do cloranfenicol em AD e efluente de ETE pelo processo foto-Fenton modificado com o ligante oxalato (AMILDON RICARDO et al., 2018).

Quanto menor o valor de  $E_{EO}$ , mais eficiente em termos energéticos é o processo avaliado (DOMINGUEZ et al., 2016). Os resultados obtidos desse parâmetro para os quatro pesticidas alvo em AD e efluente de ETE (Tabela 6) foram superiores aos obtidos durante a degradação de cinco compostos pelo processo foto-Fenton ( $E_{EO} = 2,96 \text{ kW m}^{-3}$ ), em que as concentrações dos contaminantes variaram de 590-950  $\mu\text{g L}^{-1}$  em um efluente real (TU et al., 2019). Porém, esse trabalho foi realizado com concentrações maiores de reagentes (300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e 3000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e em pH 3,0, elevando o custo operacional total, apesar de sua eficiência elétrica mais alta. Por outro lado, Gomes Júnior e colaboradores (2017) obtiveram valores de  $E_{EO}$  de cerca de seis vezes superiores aos obtidos neste trabalho (Tabela 6) durante a degradação de 1,1  $\text{mg L}^{-1}$  do inseticida fipronil em AD por fotocatalise heterogênea.

Todos os fatos mencionados nesse tópico destacam a viabilidade da aplicação da luz solar durante o tratamento, uma vez que essa fonte de energia alternativa e sustentável, é abundante nos países tropicais, reduzindo assim, os custos energéticos do processo.

#### ***5.1.8. Experimentos controle em AD e em efluente de ETE***

Experimentos controle – UV,  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/ $\text{H}_2\text{O}_2$  – foram realizados em AD (Figura 35) e em efluente de ETE (Figura 36) sob as melhores condições estabelecidas para cada matriz com a finalidade de averiguar a contribuição de cada variável durante o processo foto-Fenton modificado.

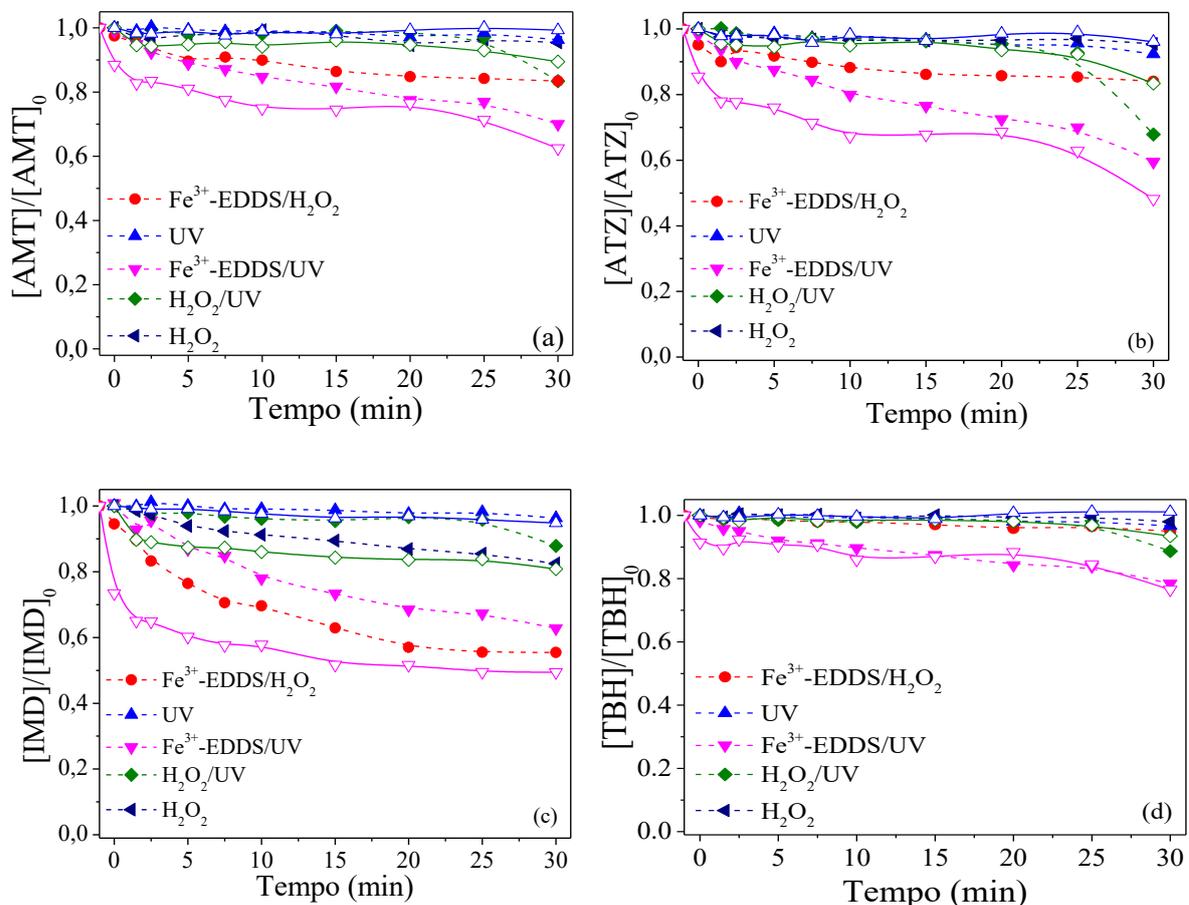
Em AD, o processo Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) alcançou uma remoção de 40% do IMD (Figura 35c) e menos que 10% para os demais pesticidas (Figura 35a,b,d), demonstrando que é essencial a combinação dos reagentes de Fenton com a radiação (processo foto-Fenton) para que a degradação seja mais efetiva.

Durante a irradiação do complexo ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/UV), tanto em AD (Figura 35) quanto em ETE (Figura 36), houve uma remoção de cerca de 10-50% dos pesticidas, em ambas as radiações. Isso ocorre devido à liberação de radicais reativos gerados durante a fotólise do complexo (Eq. 32), levando à uma considerável taxa de remoção.



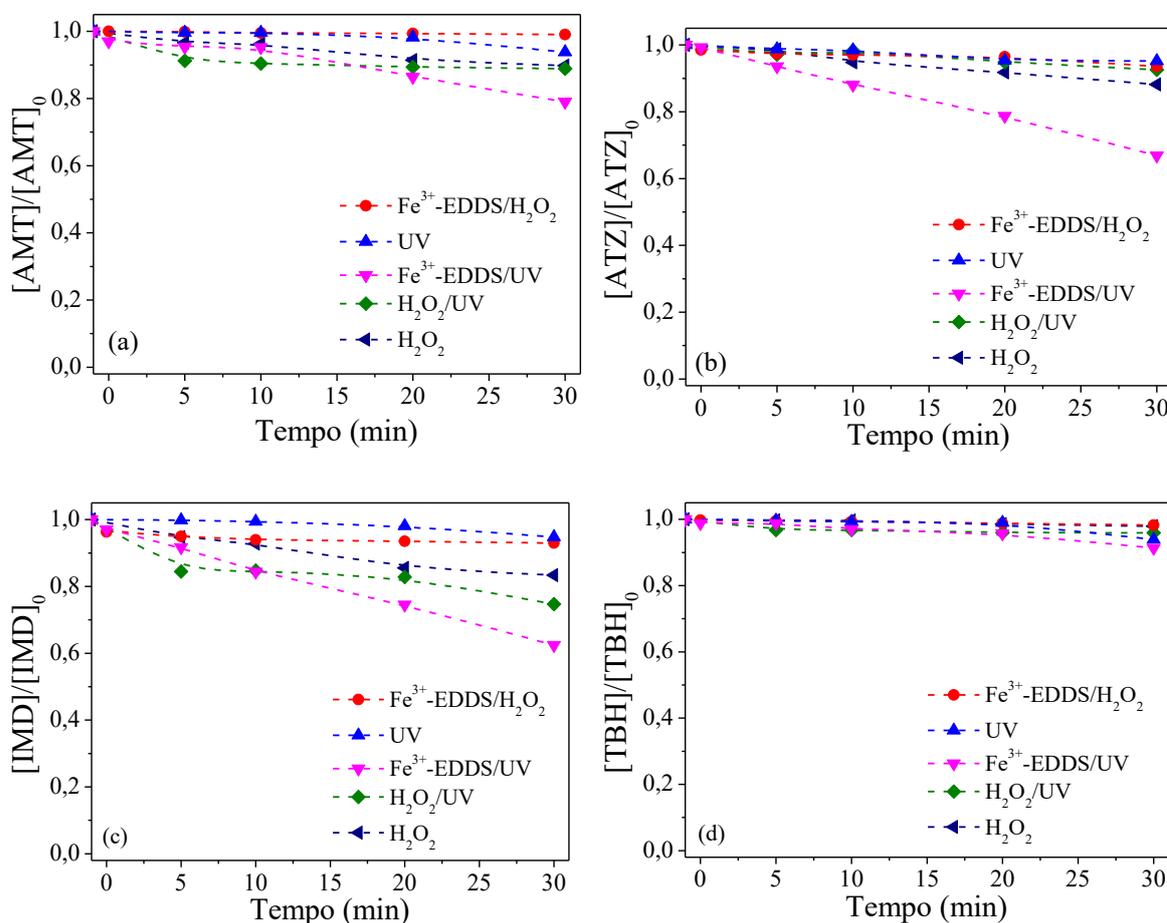
Os demais controles avaliados ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , UV) resultaram em uma remoção inferior a 10% para todos os pesticidas nas matrizes avaliadas (Figura 35 e 36). Isso mostra que o processo foto-Fenton é o responsável pela degradação dos pesticidas avaliados em AD e em efluente de ETE.

Figura 35 – Experimentos controle ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em água destilada sob radiação de luz negra (símbolos fechados) e solar (símbolos abertos). Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS;  $\text{pH} = 6,0$ .



Fonte: A Autora.

Figura 36 – Experimentos controle ( $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV,  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS/UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na degradação simultânea dos pesticidas alvo (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBH em ETE sob radiação de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}$ -EDDS] =  $180 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS; pH = 6,0.



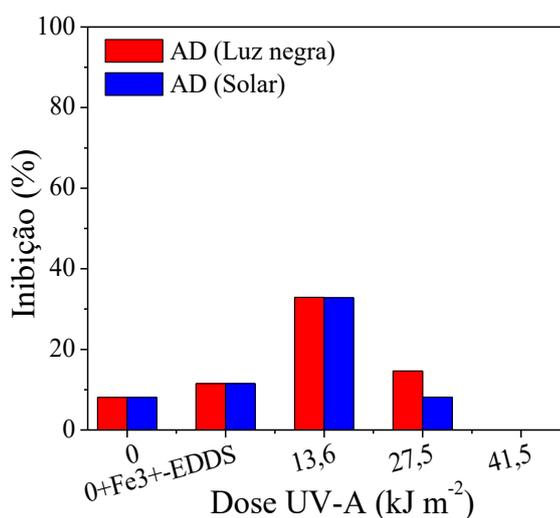
Fonte: A Autora.

### 5.1.9. Toxicidade aguda e atividade antibacteriana

A toxicidade aguda em AD foi avaliada segundo a inibição da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* durante o processo foto-Fenton na melhor condição experimental sob radiação solar e de luz negra ( $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, com o ligante adicionado inicialmente na proporção molar de 1:2, com  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 6,0) (Figura 37). A taxa inicial de inibição da solução contendo a mistura de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  dos pesticidas alvo foi de 8%. Após a adição do complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS houve um aumento de  $\pm 4\%$ , o qual está de acordo com o desvio padrão referente ao método.

A taxa de inibição para *V. fischeri* alcançou o valor máximo após  $13,6 \text{ kJ m}^{-2}$  de dose de energia acumulada, indicando que houve geração de subprodutos mais tóxicos do que os compostos iniciais devido à mineralização incompleta dos mesmos. Fato semelhante foi obtido durante a degradação de outros poluentes orgânicos por diversos processos oxidativos avançados (CHEN et al., 2017; DA COSTA et al., 2019; PANIAGUA et al., 2019). Entretanto, esses subprodutos provavelmente foram degradados durante o tratamento, uma vez que a taxa de inibição diminuiu após  $13,6 \text{ kJ m}^{-2}$  e foi eliminada ao final do tratamento (Figura 37).

Figura 37 – Avaliação da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* durante a degradação simultânea dos pesticidas utilizando o processo foto-Fenton modificado com  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS sob irradiação solar e de luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS;  $\text{pH} = 6,0$ .



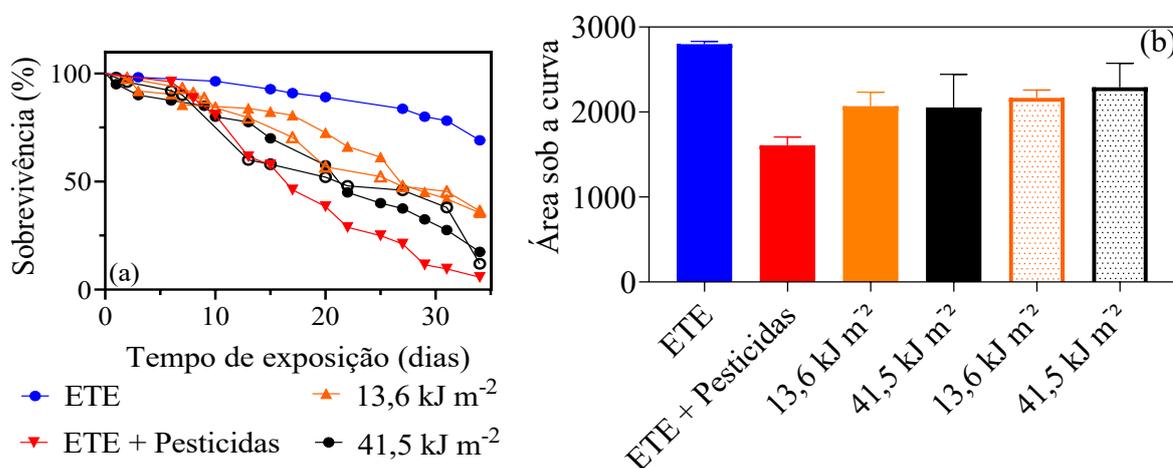
Fonte: A Autora.

A toxicidade para o processo foto-Fenton modificado aplicado em efluente de ETE foi avaliada através da taxa de sobrevivência da *Drosophila melanogaster*. Para isso foram retiradas amostras durante os experimentos sob irradiação solar e luz negra na melhor condição estabelecida ( $180 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, com o ligante adicionado inicialmente na proporção molar de 1:2, com  $1800 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{pH} 6,0$ ) (Figura 38). A área sob a curva é calculada estatisticamente e utilizada para comparar quantitativamente a taxa de sobrevivência das moscas em cada tempo de tratamento avaliado.

Pode-se observar que não houve inibição para as moscas nutridas com os alimentos preparados na matriz de ETE sem os pesticidas-alvo (Figura 38). Com a adição dos pesticidas

houve um aumento da toxicidade, observado pela mortalidade das moscas (Figura 38a) e pela redução da área sob a curva (Figura 38b). No entanto, ao final do processo foto-Fenton, houve redução na toxicidade em ambas as fontes de radiação, com aumento na porcentagem de sobrevivência (Figura 38a) e na área sob a curva (Figura 38b), assim como o observado para a toxicidade em AD para *V. fischeri* (Figura 37), sugerindo a transformação dos compostos iniciais em produtos de transformação não tóxicos para os organismos avaliados.

Figura 38 – Avaliação da (a) sobrevivência de *Drosophila melanogaster* e (b) área sob a curva após 35 dias, obtido através das amostras de ETE submetidas ao processo foto-Fenton sob irradiação solar (símbolos abertos) e luz negra (símbolos sólidos). Condições iniciais: [AMT] = [ATZ] = [IMD] = [TBH] = 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 180 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ; pH = 6,0.



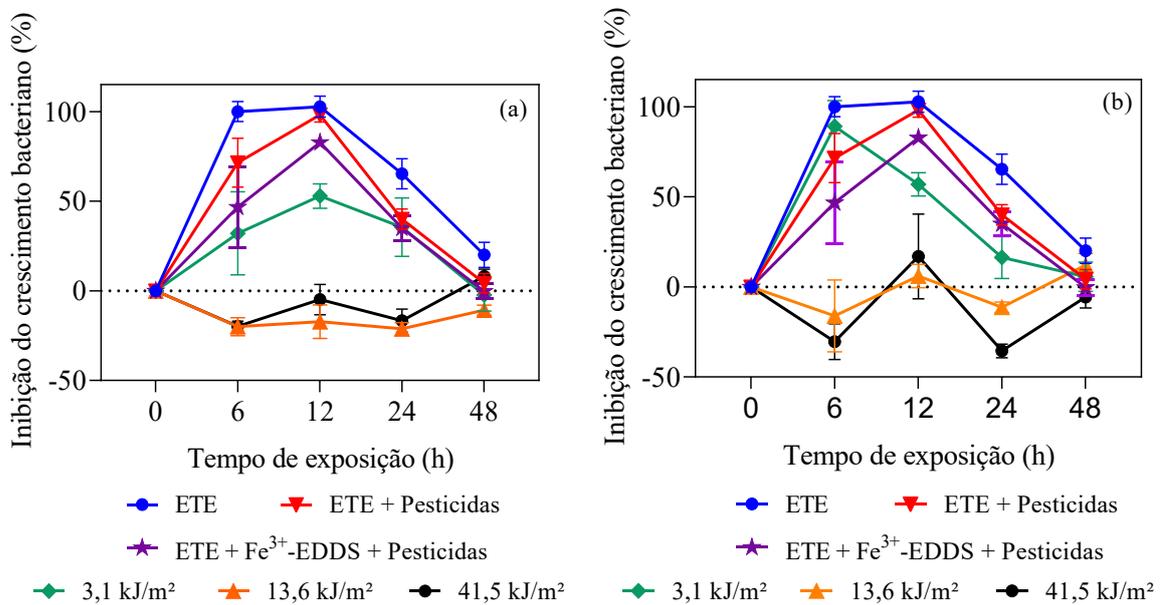
Fonte: A Autora.

Como as moscas são importantes polinizadores (COOK et al., 2020), esses resultados indicam a possibilidade de reutilização de águas residuais para irrigação das culturas. Entretanto, para que o reuso seja considerado, a atividade antibacteriana da amostra deve ser mínima, para que não altere a biodiversidade microbiana do solo, uma vez que está fortemente ligada ao crescimento e produtividade das culturas.

Os testes de atividade antibacteriana indicaram que a solução inicial (ETE, ETE + pesticidas e ETE + pesticidas +  $\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}$ ) inibiu o crescimento bacteriano acima de 75% I (Figura 39), o que é consistente com os resultados obtidos nos testes de toxicidade aguda para *V. fischeri* (Figura 37) e *D. melanogaster* (Figura 38), tornando-se necessário o tratamento dos efluentes contendo esses contaminantes.

A porcentagem de inibição diminuiu para quase 50% nas amostras retiradas após  $3,14\text{kJ m}^{-2}$  de dose de energia acumulada sob as duas fontes de radiação avaliadas (Figura 39). Nos dois pontos subsequentes (dose de energia acumulada de  $13,6$  e  $41,5\text{kJ m}^{-2}$ ) nenhuma inibição foi observada. Todas as medidas foram estatisticamente significantes, mostrando que após  $41,5\text{ kJ m}^{-2}$  de irradiação acumulada o crescimento bacteriano foi estimulado (aumento de DO) quando comparado ao controle positivo, sugerindo uma redução no efeito antibacteriano.

Figura 39 – Atividade antibacteriana para a bactéria *Escherichia coli* durante o processo foto-Fenton modificado com  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS em ETE sob irradiação (a) solar e (b) luz negra. Condições iniciais:  $[\text{AMT}] = [\text{ATZ}] = [\text{IMD}] = [\text{TBH}] = 5\ \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800\ \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}\text{-EDDS}] = 180\ \mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma razão molar de 1:2 de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS;  $\text{pH} = 6,0$ .



Fonte: A Autora.

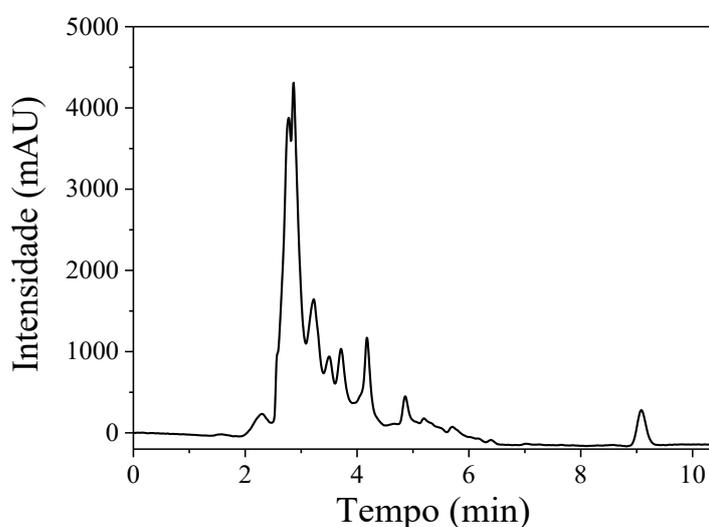
## 5.2. Degradação do TBH

### 5.2.1. Condições cromatográficas

Como o comprimento de onda de máxima absorção para o TBH havia sido previamente determinado (Figura 20), a etapa seguinte foi determinar a condição cromatográfica para a quantificação do composto alvo em CLAE.

Após a avaliação de diversas proporções de fases móveis (metanol:água): 40:60, 45:55, 50:50 e 55:45, a proporção 55:45 (%v/v) foi estabelecida como a ideal, com uma vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  no modo isocrático. Nesta condição, o tempo de retenção foi de 9,1 minutos e o pico do TBH apresentava-se distante dos demais picos presentes no efluente de ETE (Figura 40).

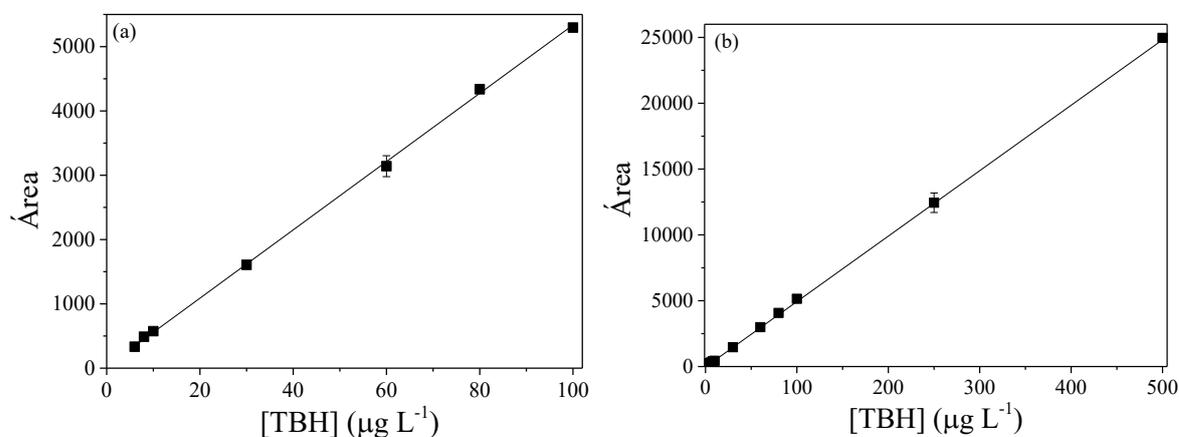
Figura 40 – Cromatograma de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de TBH em efluente de ETE em 254 nm. Condições cromatográficas: Metanol:água 55:45 (%v/v); vazão  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção  $50 \mu\text{L}$ .



Fonte: A Autora.

Após a definição da melhor condição cromatográfica, foram feitas as curvas analíticas em triplicata para quantificar o TBH. Para isso, foram preparadas soluções estoque com concentrações de 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e  $120 \mu\text{g L}^{-1}$ , com o composto alvo solubilizado em efluente de ETE (Figura 41a) e em AD com o acréscimo das concentrações de 250 e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 41b).

Figura 41 – Curva analítica do TBH obtida por cromatografia líquida. Condições cromatográficas: Metanol:água 55:45 (%v/v); vazão 1 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção 20 µL em (a) efluente tratado gerado na ETE e (b) AD.



Fonte: A Autora.

Os coeficientes das retas,  $R^2$ , LD e LQ obtidos estão descritos na Tabela 7. Determinando-se o LD e LQ pelos parâmetros da curva, os resultados ficaram subestimados (LD = 1,34 µg L<sup>-1</sup> para AD e 0,71 µg L<sup>-1</sup> para o efluente de ETE), sendo assim, os limites foram estabelecidos pelo método visual, pelo qual são realizadas sucessivas diluições até se encontrar a menor concentração que pode ser diferenciado do branco (INMETRO, 2020).

Tabela 7 – Coeficiente das equações de reta obtidas, para uma reta de equação  $y = a + bx$ , sendo que  $x$  é a concentração (µg L<sup>-1</sup>) e  $y$  o sinal obtido (mAU) e o coeficiente de correlação linear  $R^2$

| Matriz | a      | b     | $R^2$  | LD (µg L <sup>-1</sup> ) | LQ (µg L <sup>-1</sup> ) |
|--------|--------|-------|--------|--------------------------|--------------------------|
| AD     | -35,12 | 49,71 | 0,9986 | 4,00                     | 12,00                    |
| ETE    | 26,62  | 53,09 | 0,9996 | 4,00                     | 12,00                    |

Fonte: A Autora.

### 5.2.2. Avaliação da concentração de diferentes oxidantes em efluente de ETE

Recentemente, POAs baseados na geração de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  vêm atraindo a atenção de diversos autores (DU et al., 2020; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2019), uma vez que esses radicais possuem um potencial de redução ( $E^\circ = 2,60$  V) próximo ao dos  $\text{HO}^\bullet$  ( $E^\circ = 2,80$  V) (KHAN et al., 2021). Inicialmente, foi feita a fotólise do TBH sob radiação UV-C, e, com a finalidade de

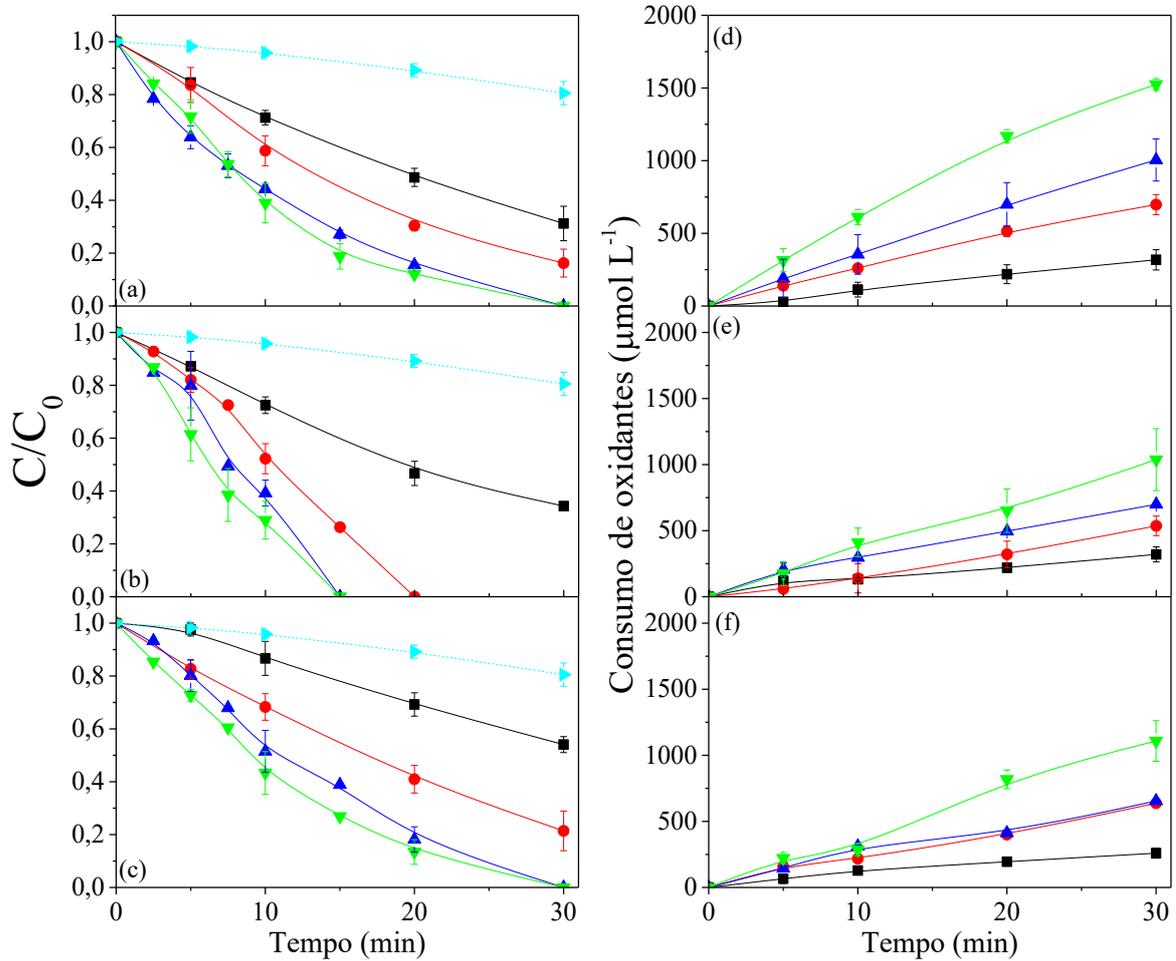
comparar as diferentes fontes de oxidantes, foi feita a degradação com concentrações equimolares de HP, PS e MPS (735, 1470, 2206 e 2941  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) (Figura 42).

Observa-se que a fotólise foi responsável por somente 20% de degradação do TBH (Figura 42). Entretanto, a concentração de TBH atingiu o LQ (12  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em apenas 15 minutos no processo UV-C/PS e 30 minutos nos processos HP e UV-C/MPS (Figura 42), comprovando a eficiência dos radicais gerados para a degradação do composto alvo (Eq. 5, 6 e 12) (KHAN et al., 2013), uma vez que não houve degradação do TBH na presença dos oxidantes no escuro (Figura 43).



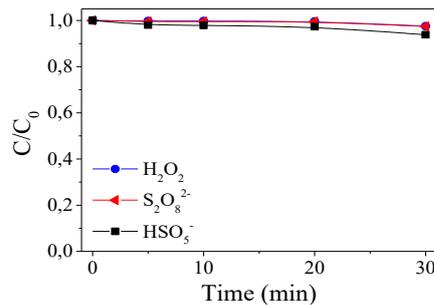
Resultados semelhantes foram obtidos por Zhou e colaboradores (2020), que avaliaram a degradação de uma mistura de seis fármacos (carbamazepina, crotamiton, N,N-dietil-metatoluamida, gemfibrozil, ibuprofeno e trimetoprim) em efluentes secundários municipais. Neste trabalho, a fotólise levou a uma baixa degradação dos compostos-alvo (<40%) e, na presença de 1  $\text{mmol L}^{-1}$  de oxidantes, as eficiências de degradação dos compostos alvos resultaram em uma remoção maior que 90% para os processos avaliados (UV-C/HP, UV-C/PS e UV-C/MPS).

Figura 42 – Influência da concentração inicial de (a) peróxido de hidrogênio, (b) persulfato e (c) monopersulfato e (d-f) consumo desses oxidantes na degradação do tebuthiuron sob radiação UV-C em efluente de ETE. Condições iniciais: [TBH] = 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , (—▶—) 0, (—■—) 735  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , (—●—) 1470  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , (—▲—) 2206  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e (—▼—) 2941  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , pH inicial = 6,8.



Fonte: A Autora.

Figura 43 – Degradação do tebuthiuron em efluente de ETE no escuro na presença dos oxidantes. Condições iniciais: [TBH] = 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; pH = 6,8; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = [HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>] = 2206  $\mu\text{mol L}^{-1}$



Fonte: A Autora.

Avaliando-se os três processos em conjunto, observa-se que as concentrações iniciais dos oxidantes influenciam fortemente na cinética de degradação do TBH (Figura 42). Para melhor comparar esses resultados, foram determinados os parâmetros cinéticos através dos dados obtidos na degradação (Tabela 8).

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos ( $k$  e  $t_{1/2}$ ) e coeficiente de correlação obtidos durante a degradação do tebuthiuron na presença de concentrações equimolares de diferentes oxidantes em efluente de ETE sob radiação UV-C.

| Oxidante | Concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | $k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $t_{1/2}$ (min) | $R^2$  |
|----------|---|---------------------------|-----------------|--------|
| UV-C     | -                                       | 0,0081                    | 85,6            | 0,9878 |
|          | 735                                     | 0,0387                    | 17,9            | 0,9968 |
| HP       | 1490                                    | 0,0625                    | 11,1            | 0,9957 |
|          | 2206                                    | 0,0929                    | 7,5             | 0,9950 |
|          | 2941                                    | 0,1087                    | 6,4             | 0,9899 |
|          | 735                                     | 0,0370                    | 18,7            | 0,9948 |
| PS       | 1490                                    | 0,0650                    | 10,7            | 0,9518 |
|          | 2206                                    | 0,0936                    | 7,4             | 0,9177 |
|          | 2941                                    | 0,1239                    | 5,6             | 0,9850 |
|          | 735                                     | 0,0214                    | 32,4            | 0,9829 |
| MPS      | 1490                                    | 0,0514                    | 13,5            | 0,9884 |
|          | 2206                                    | 0,0877                    | 7,9             | 0,9781 |
|          | 2941                                    | 0,1026                    | 6,8             | 0,9871 |
|          | 735                                     | 0,0214                    | 32,4            | 0,9829 |

Fonte: A Autora.

Na menor concentração de oxidantes avaliada ( $735 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), o tempo de tratamento foi reduzido de 85,6 min para 17,9 (HP), 18,7 (PS) e 32,4 min (MPS), o que representa uma diminuição no  $t_{1/2}$  de mais de 60% para todos os oxidantes. Aumentando-se a concentração dos oxidantes também houve redução do  $t_{1/2}$  (Tabela 8). Ao aumentar a concentração de 735 para  $1490 \mu\text{mol L}^{-1}$ , o  $t_{1/2}$  diminuiu 40% para HP e PS e aproximadamente 60% para MPS. E, aumentando-se de 1490 para  $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$ , houve de 30 a 40% de diminuição no  $t_{1/2}$  para os três oxidantes avaliados. Entretanto, aumentando a concentração de 2206 para  $2941 \mu\text{mol L}^{-1}$ , foi observada uma diferença mínima ( $< 20\%$ ) no  $t_{1/2}$ , o que pode ser explicado pelo excesso de peróxidos, favorecendo reações paralelas em altas concentrações de oxidantes (Eq. 16-17, 62-64) (KHAN et al., 2013; MA et al., 2021; XU et al., 2019). Portanto, a concentração de  $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$  foi considerada como a melhor concentração de oxidantes dentre as condições avaliadas.



A tendência observada na degradação do TBH com os três oxidantes pode estar relacionada com a estrutura do peróxido, estrutura do composto alvo e reações paralelas ineficientes com os componentes naturais inorgânicos e orgânicos presentes no efluente de ETE (Tabela 3). Em relação aos oxidantes, MPS tem um comprimento de ligação mais curto (1,46 Å) o que leva a uma maior energia de dissociação O–O (377 kJ mol<sup>-1</sup>) em comparação com PS (92 kJ mol<sup>-1</sup>) e HP (213 kJ mol<sup>-1</sup>). Portanto, em teoria, há uma clivagem mais eficiente para PS resultando em uma melhoria efetiva na degradação do composto alvo (Figura 42) (WACŁAWEK et al., 2017). Outro quesito da menor eficiência do MPS pode estar relacionado à espécie radicalar majoritária gerada (HO<sup>•</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) durante a fotólise (Eq. 6).



Além disso, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> são propensos a reações de transferências de elétrons, enquanto HO<sup>•</sup> reagem preferencialmente por abstração e adição de hidrogênio. Como o TBH possui dois grupos amino e um anel aromático contendo átomos de nitrogênio e enxofre (grupos doadores de elétrons), ele reage a uma constante de velocidade maior com os radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, proporcionando uma maior eficiência de degradação. Resultados semelhantes foram obtidos durante a degradação de diclofenaco, venlafaxine e metoprolol ao se comparar os processos UV-C/HP e UV-C/PS em águas residuais (LIAN et al., 2017; NIHEMAITI et al., 2018).

Com base na composição da matriz (Tabela 3) e constantes cinéticas dos radicais HO<sup>•</sup> e SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> com as espécies presentes no efluente de ETE (Tabela 9) as reações paralelas são de uma ordem de magnitude maior com os HO<sup>•</sup> quando comparados com o SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, justificando os melhores resultados na presença de SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (WACŁAWEK et al., 2017; ZHOU et al., 2020). Isso pode ser verificado pelo menor consumo de PS em relação ao HP (Figura 42d-f). Além disso, a taxa de recombinação de quase dez vezes mais lenta dos radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (k = 5,0 × 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) em comparação com os radicais HO<sup>•</sup> (k = 5,2 × 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) tende a favorecer a degradação do composto alvo (XU; LIN; ZHANG, 2016).

Tabela 9 – Constantes cinéticas de reação de segunda ordem de radicais hidroxila e sulfato com ânions e matéria orgânica presentes no efluente de ETE

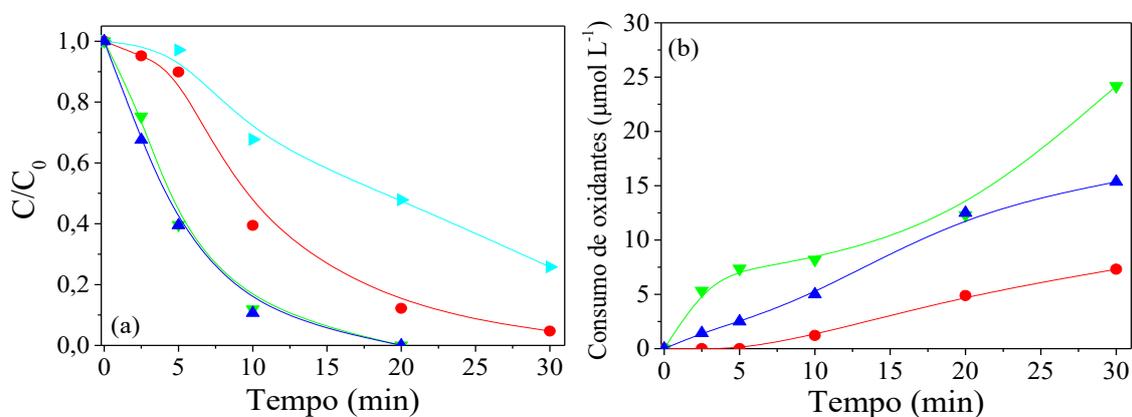
| Composto                      | Radical                       | Constantes cinéticas<br>(mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|-------------------------------|--|
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                               | n × 10 <sup>7</sup>  |
| Cl <sup>-</sup>               | HO <sup>•</sup>               | 3,0–4,3 × 10 <sup>9</sup>                                      |
| Matéria orgânica              |                               | 1,4 × 10 <sup>4</sup>  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                               | 2,6–9,1 × 10 <sup>6</sup>                                      |
| Cl <sup>-</sup>               | SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> | 1,3–6,6 × 10 <sup>8</sup>                                      |
| Matéria orgânica              |                               | 6,8 × 10 <sup>3</sup>  |

Fonte: Adaptado de WACŁAWEK et al., 2017.

### 5.2.3. Avaliação da degradação do TBH em água destilada

Para avaliar o perfil de degradação de cada oxidante, também foram realizados experimentos em AD (Figura 44) e comparados com os resultados obtidos no efluente de ETE (Figura 42). Foi obtido um perfil de degradação semelhante com PS e MPS, e melhores resultados foram obtidos com esses oxidantes quando comparado ao HP (Figura 44). Esses resultados são justificados pelo fato do SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> reagir com compostos que possuem regiões com alta densidade eletrônica pelo mecanismo de transferência de elétrons, como é o caso do TBH. Além disso, o excesso de matéria orgânica natural presente no efluente de ETE pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, desfavorecendo a degradação do composto alvo (NASSERI et al., 2017).

Figura 44 – Influência da fonte de oxidantes na (a) degradação do TBH e (b) consumo dos oxidantes sob radiação UV-C em água destilada. Condições iniciais: pH = 6,8; [TBH] = 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; [HP] = [PS] = [MPS] = 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; (—▶—) 0, (—●—) HP, (—▼—) PS e (—▲—) MPS.



Fonte: A Autora.

#### 5.2.4. Determinação da principal espécie radicalar na degradação do TBH

Utilizando a melhor concentração dos oxidantes em efluente de ETE (2206  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), avaliou-se as espécies reativas responsáveis pela degradação do TBH ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$  e  $\text{HO}^{\bullet}$ ) através de experimentos na presença de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de metoxibenzeno - um sequestrador para ambos os radicais e, 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de 2-propanol, responsável pela extinção apenas de  $\text{HO}^{\bullet}$  (ZHOU et al., 2020) (Figura 45).

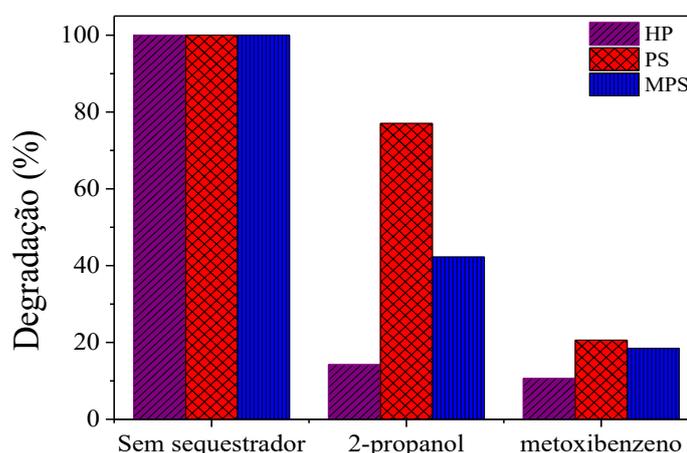
A degradação do TBH foi fortemente afetada (menos de 20% de degradação) para todos os peróxidos pela adição de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de metoxibenzeno quando comparado à sua ausência como consequência da eliminação de  $\text{HO}^{\bullet}$  e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , devido à elevada taxa de reação deste sequestrador:  $\text{HO}^{\bullet}$  ( $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 7,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Figura 45) (ZHOU et al., 2020). Comportamento semelhante ocorreu na presença de 2-propanol para HP, sendo observado apenas 14% de degradação de TBH (Figura 45). Como o 2-propanol tem uma maior taxa de reação com os  $\text{HO}^{\bullet}$  ( $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) em vez de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), esses resultados confirmam que o  $\text{HO}^{\bullet}$  é a principal espécie radicalar no processo com HP (Figura 45).

Por outro lado, para este mesmo sequestrador, ocorreu baixa inibição com PS, chegando a 80% de degradação de TBH (Figura 45), o que confirma que o  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  é a espécie reativa dominante para esse processo.

Em relação ao MPS, ocorreu degradação de 40% de TBH com 2-propanol contra 100% sem a sua adição (Figura 45). Com base nesses resultados e considerando que a taxa de reação entre 2-propanol e  $\text{HO}^\bullet$  é cerca de 100 vezes maior do que com  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , o  $\text{HO}^\bullet$  também é a espécie radicalar majoritária no processo com MPS. Os perfis de degradação de TBH semelhantes observados nas Figuras 42a e 42c estão de acordo com esses resultados (Figura 45).

Essas radicais também foram apontadas como as principais espécies reativas de oxigênio responsáveis pela degradação de uma mistura de produtos farmacêuticos pelos processos (UV-C/HP, UV-C/PS e UV-C/MPS) (ZHOU et al., 2020).

Figura 45 - Efeitos de metoxibenzeno e 2-propanol na degradação de TBH em efluente de ETE por UV-C/peróxidos após 30 minutos de irradiação. Condições iniciais:  $\text{pH} = 6,8$ ;  $[\text{TBH}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $[\text{metoxibenzeno}] = [\text{2-propanol}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $[\text{HP}] = [\text{PS}] = [\text{MPS}] = 2206 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: A Autora.

### 5.2.5. Identificação dos produtos de transformação (PTs) do TBH

A identificação dos principais intermediários gerados a partir da degradação do TBH em efluente de ETE foi feita para a fotólise e para os processos UV-C/HP, UV-C/PS e UV-C/MPS. Todas as estruturas moleculares foram propostas de acordo com as massas (experimentais e teóricas), fórmula molecular, erro de massa, mSigma e equivalência de dupla ligação – DBE (Tabela 10).

Os resultados obtidos neste trabalho foram confrontados com as estruturas já descritas na literatura até o presente momento, em que se identificaram os PTs de TBH (*i*) durante o processo foto-Fenton mediado pelos complexos ferro:citrato e ferro:nitrato (SILVA et al.,

2010); (ii) em um tratamento de 8 h pelo processo híbrido eletroquímico e fotoquímico (MONTES; SILVA; AQUINO, 2017); (iii) para eletrólise na ausência e presença de  $\text{Cl}^-$  utilizando diamante dopado com boro como material anódico (PEREIRA et al., 2017b); (iv) e durante a irradiação do composto na presença de  $\text{TiO}_2$ , sendo proposto mecanismos de formação destes PTs (MUNEER et al., 2005). Além disso, três PTs do TBH foram detectados em água do mar em Puget Sound (TIAN et al., 2020).

Foram identificados 14 PTs pelos processos UV-C e UV-C/peróxidos em AD e efluente de ETE (Tabela 10). Os PT<sub>2</sub>, PT<sub>6</sub>, PT<sub>7</sub>, PT<sub>12</sub>, PT<sub>13</sub> e PT<sub>14</sub> foram detectados em todos os processos avaliados e nas duas matrizes. Por outro lado, PT<sub>3</sub>, PT<sub>4</sub>, PT<sub>9</sub> e PT<sub>11</sub> foram detectados somente no efluente de ETE e PT<sub>1</sub> somente em AD.

Tabela 10 – Dados obtidos por análise de LC-QTOF/MS para o Tebuthiuron (TBH) e os produtos de transformação (PT)

| Composto        | t <sub>r</sub><br>(min) | Fórmula<br>[M-H] <sup>+</sup>   | Razão massa/carga (m/z) |          | Erro<br>(ppm) | mSigma | DBE | Processos avaliados |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|-----------------|-------------------------|---|-------------------------|----------|---------------|--------|-----|---------------------|----|-----|----|-----|----|-----------------|---|--|--|
|                 |                         |   | Experimental            |          |               |        |     | Calculado           |    | AD  |    |     |    | Efluente de ETE |   |  |  |
|                 |                         |   | FOT                     | HP       |               |        |     | MPS                 | PS | FOT | HP | MPS | PS |                 |   |  |  |
| TBH             | 7,30                    | C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> OS <sup>+</sup>                 | 229,1112                | 229,1118 | 2,5           | 11,5   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> NaOS <sup>+</sup>               | 251,0929                | 251,0937 | 3,1           | 5,1    | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                  | 172,0898                | 172,0903 | 3,1           | 10,7   | 2,5 | ✓                   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓               | ✓ |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                  | 157,0662                | 157,0668 | 3,7           | 0,5    | 2,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup>                   | 141,0489                | 141,0481 | -5,9          | 253,1  | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                   | 116,0273                | 116,0277 | 3,5           | 13     | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
| PT <sub>1</sub> | 3,74                    | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup>   | 233,0710                | 233,0703 | -3            | 44,1   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 255,0523                | 255,0522 | -0,5          | n,a,   | 3,5 |                     | ✓  |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>    | 186,0341                | 186,0332 | -5,2          | n,a,   | 4,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>+</sup>                  | 168,0228                | 168,0226 | -1,4          | n,a,   | 5,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
| PT <sub>2</sub> | 4,84                    | C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 231,0909                | 231,0910 | 0,7           | 28,9   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 253,0725                | 253,0730 | 1,9           | 12,2   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>+</sup>                 | 174,0693                | 174,0696 | 1,6           | 206,2  | 2,5 | ✓                   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓               |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                  | 156,0588                | 156,0590 | 1,1           | 7,8    | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                   | 102,0122                | 102,0120 | -2            | 38,3   | 2,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
| PT <sub>3</sub> | 5,19                    | C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 231,0910                | 231,0915 | -2,2          | 60,6   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 253,0730                | 253,0735 | -2            | 87,3   | 3,5 |                     |    |     |    | ✓   |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>+</sup>                 | 174,0696                | 174,0685 | 6,1           | 555,3  | 2,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
| PT <sub>4</sub> | 5,39                    | C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 245,1082                | 245,1067 | 4,9           | 70,9   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 267,0904                | 267,0886 | -6,7          | 280,9  | 3,5 |                     |    |     |    |     | ✓  | ✓               |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>+</sup>                 | 188,0860                | 188,0852 | -4,5          | 139,8  | 2,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
| PT <sub>5</sub> | 5,47                    | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 215,0590                | 215,0597 | 3,3           | 34,3   | 4,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 237,0419                | 237,0417 | -0,9          | 79,8   | 4,5 | ✓                   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓               |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>+</sup>                  | 158,0375                | 158,0383 | 4,5           | 55,3   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                   | 116,0276                | 116,0277 | 1             | 16,2   | 2,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
| PT <sub>6</sub> | 5,58                    | C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 245,1065                | 245,1067 | 0,6           | 36,6   | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 267,0886                | 267,0886 | 0,1           | 26,6   | 3,5 | ✓                   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓   | ✓  | ✓               |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>+</sup>                 | 188,0849                | 188,0852 | 1,8           | 18,4   | 2,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |
|                 |                         | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                  | 170,0744                | 170,0746 | 1,6           | 5,5    | 3,5 |                     |    |     |    |     |    |                 |   |  |  |



As estruturas dos PTs foram propostas de acordo com as fragmentações MS/MS obtidas (Figuras 48 a 61) e análise de massas dos PTs e seus fragmentos (Tabela 10)

Dois mecanismos de degradação foram propostos através dos PTs identificados: um baseado na abstração de hidrogênio por HO<sup>•</sup> (Figura 46), principal espécie radicalar responsável pela degradação do TBH durante os processos UV-C/HP e UV-C/MPS. E a segunda via é baseada na transferência de elétrons por radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, sendo considerados apenas os PTs detectados durante o processo UV-C/PS (Figura 47). Além disso, o PT<sub>7</sub> gerado em todos processos e matrizes (Tabela 10), é gerado pela hidrólise do grupo amida do TBH (Figura 46).

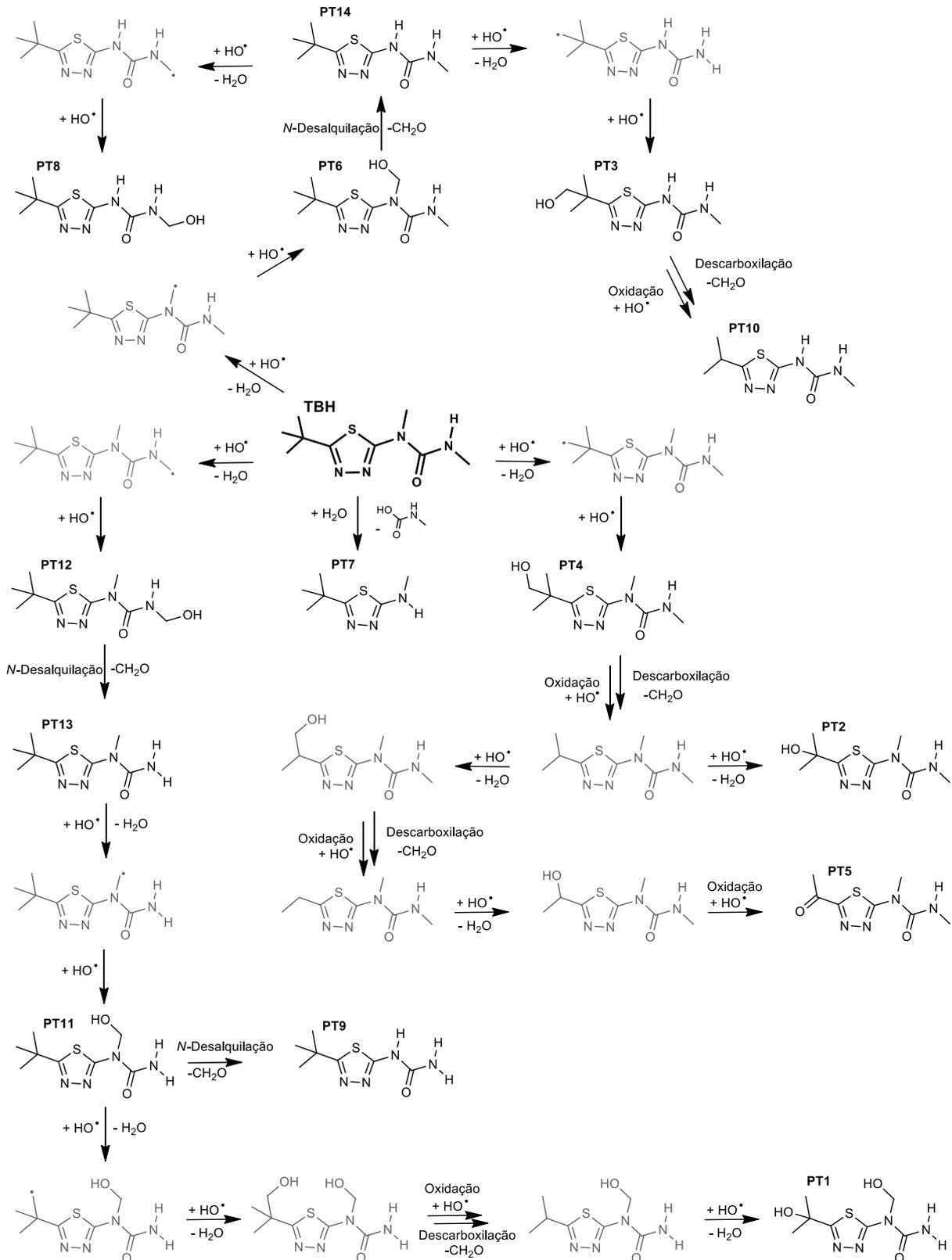
A Figura 46 apresenta as seguintes vias de degradação:

*i.* desidrogenação/hidroxilação: o HO<sup>•</sup> ataca o hidrogênio dos grupos metil seguido de C-hidroxilação, resultando em PT<sub>3</sub>, PT<sub>4</sub>, PT<sub>6</sub>, PT<sub>8</sub>, PT<sub>11</sub> e PT<sub>12</sub> (KHAN et al., 2014);

*ii.* N-desalquilação: N-hidroximetilamida de grupos ureia perde ácido fórmico resultando em PT<sub>9</sub>, PT<sub>13</sub> e PT<sub>14</sub> (ILEY; TOLANDO, 2000; KHAN et al., 2014);

*iii.* C-descarboxilação: C-hidroxilação pode ser oxidado por ataques de HO<sup>•</sup> e subsequentes perdas de grupos carbonila resultando em PT<sub>5</sub> e PT<sub>10</sub>, ou os compostos podem ser novamente hidroxilados resultando em PT<sub>1</sub> e PT<sub>2</sub> (PHANIKRISHNA SHARMA; DURGA KUMARI; SUBRAHMANYAM, 2008).

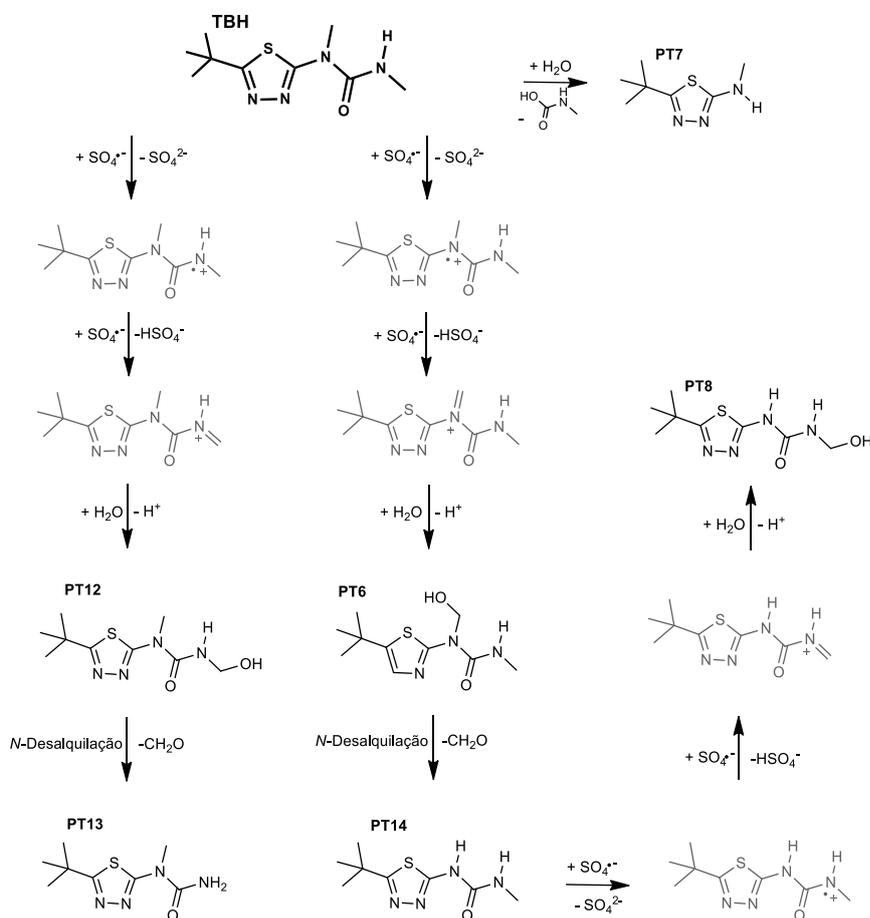
Figura 46 – Mecanismo proposto para a formação dos produtos de transformação (PT) durante a degradação do tebutiuron (TBH) via abstração de hidrogênio por HO<sup>•</sup>.



Fonte: A Autora.

O  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  captura um elétron do nitrogênio da amida, resultando em um radical catiônico que sofre uma nova abstração de hidrogênio pelo  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  resultando em um íon intermediário amidil imínio (Figura 47). A adição nucleofílica de água em uma dupla ligação resulta na formação de N-hidroximetilamida (PT<sub>6</sub> e PT<sub>12</sub>), e, na sequência, observa-se a desalquilação com a formação de formaldeído (PT<sub>13</sub> e PT<sub>14</sub>) (ILEY; TOLANDO, 2000). Não foi possível propor um mecanismo de degradação via transferência de elétrons para a formação de PT<sub>2</sub>, PT<sub>4</sub>, PT<sub>5</sub> e PT<sub>10</sub>.

Figura 47 – Mecanismo proposto para a formação dos produtos de transformação (PT) durante a degradação do tebutiuron (TBH) por transferência de elétrons via radicais  $\text{SO}_4^{\cdot-}$



Fonte: A Autora.

De acordo com a análise de massas dos PTs formados durante a degradação, o PT<sub>1</sub> com  $m/z$  233,0710 Da ( $C_7H_{13}N_4O_3S^+$ ) foi observado apenas no processo HP em AD. A formação de PT<sub>1</sub> pode ser explicada pela eliminação de uma metila do grupo terc-butil do PT<sub>11</sub> seguida pela hidroxilação do grupo propil (Figura 46). De acordo com os fragmentos obtidos (Figura 48), ocorre a perda de metila de PT<sub>1</sub>, justificado pelo fragmento de  $m/z$  186,0341 Da ( $C_6H_8N_3O_2S^+$ ), pois  $-CH_5NO$  é eliminado, formando duas insaturações para estabilizar a estrutura, justificando o aumento do valor de DBE neste fragmento (Tabela 10). A hidroxilação do grupo propil para formar PT<sub>1</sub> ocorre devido a ataques de  $HO^*$  preferencialmente no hidrogênio alílico do sistema aromático (tiadizol) (BLANKSBY; ELLISON, 2003).

PT<sub>2</sub>, PT<sub>3</sub>, PT<sub>8</sub> e PT<sub>11</sub> são isômeros constitucionais de  $m/z$  231,0915 Da ( $C_8H_{15}N_4O_2S^+$ ), dentre eles, PT<sub>8</sub> e PT<sub>11</sub> foram relatadas na literatura por MONTES; SILVA; AQUINO, 2017.

PT<sub>2</sub> foi observado em todos os processos de tratamento e em ambas as matrizes avaliadas (Tabela 10). Este PT é formado pela desidrogenação após a hidroxilação do TBH seguido pela oxidação, descarboxilação e nova hidroxilação do PT<sub>4</sub> (Figura 46). O perfil de fragmentação na análise de massa (Figura 49) indicou a presença do fragmento  $m/z$  156,0588 Da ( $C_6H_{10}N_3S^+$ ) que poderia ser gerado pela perda de  $H_2O$  associada a um aumento de DBE devido à formação de uma insaturação (Tabela 10).

O PT<sub>3</sub> foi observado apenas no processo HP no efluente de ETE. Este PT é formado pela desidrogenação após a hidroxilação do PT<sub>14</sub> (Figura 46). O perfil de fragmentação para este PT na análise de massa (Figura 50) indica a perda do grupo amida, devido ao fragmento  $m/z$  174,0696 Da ( $C_6H_{12}N_3OS^+$ ).

O PT<sub>8</sub> foi observado em todos os processos de degradação em AD e no processo HP em efluente de ETE. Este PT é formado pela desidrogenação após a hidroxilação do PT<sub>14</sub> assim como o PT<sub>3</sub> (Figura 46). O PT<sub>8</sub> também pode ser formado pelo mecanismo de transferência de elétrons do PT<sub>14</sub> pelo  $SO_4^{\cdot-}$  (Figura 47). O perfil de fragmentação para o PT<sub>8</sub> na análise de massa (Figura 55) indica a perda do grupo amida, devido ao fragmento  $m/z$  158,0746 Da ( $C_6H_{12}N_3S^+$ ) que não apresenta grupo hidroxila.

O PT<sub>11</sub> foi observado no efluente de ETE nos processos HP e MPS. O PT<sub>11</sub> é formado pela desidrogenação após a hidroxilação do grupo metil do PT<sub>13</sub>. Esta proposição é baseada no perfil de fragmentação obtido (Figura 58), no qual no primeiro fragmento  $m/z$  184,0539 Da ( $C_7H_{10}N_3OS^+$ ) ocorre a perda de  $CH_5NO$ , para formação de duas insaturações, que permanece presente no próximo fragmento  $m/z$  127,9913 ( $C_3H_2N_3OS^+$ ), no qual é eliminado  $C_4H_8$ .

PT<sub>4</sub>, PT<sub>6</sub> e PT<sub>12</sub> são isômeros constitucionais de  $m/z$  245,1060 ( $C_9H_{17}N_4O_2S^+$ ) e são formados pela desidrogenação após a hidroxilação do grupo metil do TBH (Figura 46)

(MONTES; SILVA; AQUINO, 2017; PEREIRA et al., 2017a; SILVA et al., 2010). PT<sub>4</sub> foi detectado nos processos MPS e PS no efluente de ETE, enquanto PT<sub>6</sub> e PT<sub>12</sub> foram encontrados em todos os processos das duas matrizes avaliadas.

A formação do PT<sub>6</sub> ocorre pela adição da hidroxila ao metil do nitrogênio terciário do TBH, enquanto para o PT<sub>12</sub> esse processo ocorreu no metil do nitrogênio secundário do TBH (Figura 46). Esses dois PTs podem ser formados pelo mecanismo de transferência eletrônica por SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Figura 47). O perfil de fragmentação para o PT<sub>6</sub> na análise de massa (Figura 53) apresenta o fragmento de  $m/z$  188,0852 Da (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>OS<sup>+</sup>) gerado pela eliminação do grupo amida (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO), o que justifica a presença de hidroxila no metil, associada a uma diminuição no DBE (Tabela 10). Além disso, o fragmento  $m/z$  170,0744 Da (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) está associado à perda de H<sub>2</sub>O e à formação de um grupo imina, justificando o aumento do DBE. A possibilidade de ter uma ligação dupla no tertbutil é descartada, pois não há lugar para a ligação dupla ocorrer sem que ocorra alguma eliminação de metil.

Para o PT<sub>4</sub> a hidroxilação ocorreu no metil do grupo terc-butil do TBH (Figura 46). O perfil de fragmentação para este PT na análise de massa (Figura 51) apresenta o fragmento de  $m/z$  188,0852 Da (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>OS<sup>+</sup>) semelhante ao PT<sub>6</sub> uma vez que foi possível definir a posição de hidroxilação em PT<sub>6</sub>, conclui-se que em PT<sub>4</sub> a hidroxilação está no grupo terc-butila.

Já para o PT<sub>12</sub>, o perfil de fragmentação (Figura 59) apresenta os fragmentos  $m/z$  215,0961 Da (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>OS<sup>+</sup>) e  $m/z$  172,0903 Da (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>). O primeiro fragmento é referente à uma perda de -CH<sub>2</sub>O que está associada ao metil do nitrogênio secundário. Já o segundo fragmento indica uma perda de -CHNO, que poderia ser referente a um grupo amida, justificando a estrutura proposta com a hidroxila ligada ao metil do nitrogênio secundário do grupo ureia.

PT<sub>5</sub> é um novo PT de  $m/z$  215,0597 Da (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>) está presente em todos os processos realizados em AD e nos tratamentos empregando o efluente de ETE, com exceção do processo com PS. PT<sub>5</sub> é formado pela descarboxilação do PT<sub>4</sub> por ataques sucessivos de HO<sup>•</sup>, resultando em um aumento da instauração (Figura 46). O perfil de fragmentação para este PT na análise de massa (Figura 52) apresenta o fragmento de aumento de DBE (Tabela 10) devido ao grupo carbonilcetona. A insaturação está presente na fragmentação de C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>OS<sup>+</sup> ( $m/z$  158,0383) formada pelo grupo amida perdido.

PT<sub>7</sub> de  $m/z$  172,0903 Da (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) foi encontrado em todos os processos de degradação de TBH em ambas as matrizes avaliadas. Este PT é formado pela hidrólise da amida, resultando na eliminação da N-metilformamida (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO) do TBH (Figura 46) indicada pelo perfil de fragmentação (Figura 54). A estrutura de elucidación química do PT<sub>7</sub> foi proposta

anteriormente (MONTES; SILVA; AQUINO, 2017; PEREIRA et al., 2017a; TIAN et al., 2020).

PT<sub>9</sub> e PT<sub>10</sub> são isômeros constitucionais de  $m/z$  201,0812 Da (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>OS<sup>+</sup>). Ambos foram observados no tratamento por HP na matriz de ETE e PT<sub>10</sub> foi observado também nos tratamentos MPS e PS realizados em AD. Comparados ao TBH, esses PTs foram formados pela perda de duas metilas em diferentes posições do TBH. Provavelmente, o PT<sub>9</sub> é formado por N-desalquilação de PT<sub>11</sub> (Figura 46), pois seu perfil de fragmentação apresenta o fragmento  $m/z$  158,0746 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) que poderia estar associado a uma perda de CHNO, sugerindo que PT<sub>9</sub> não poderia ter metil ligado ao nitrogênio (Figura 56).

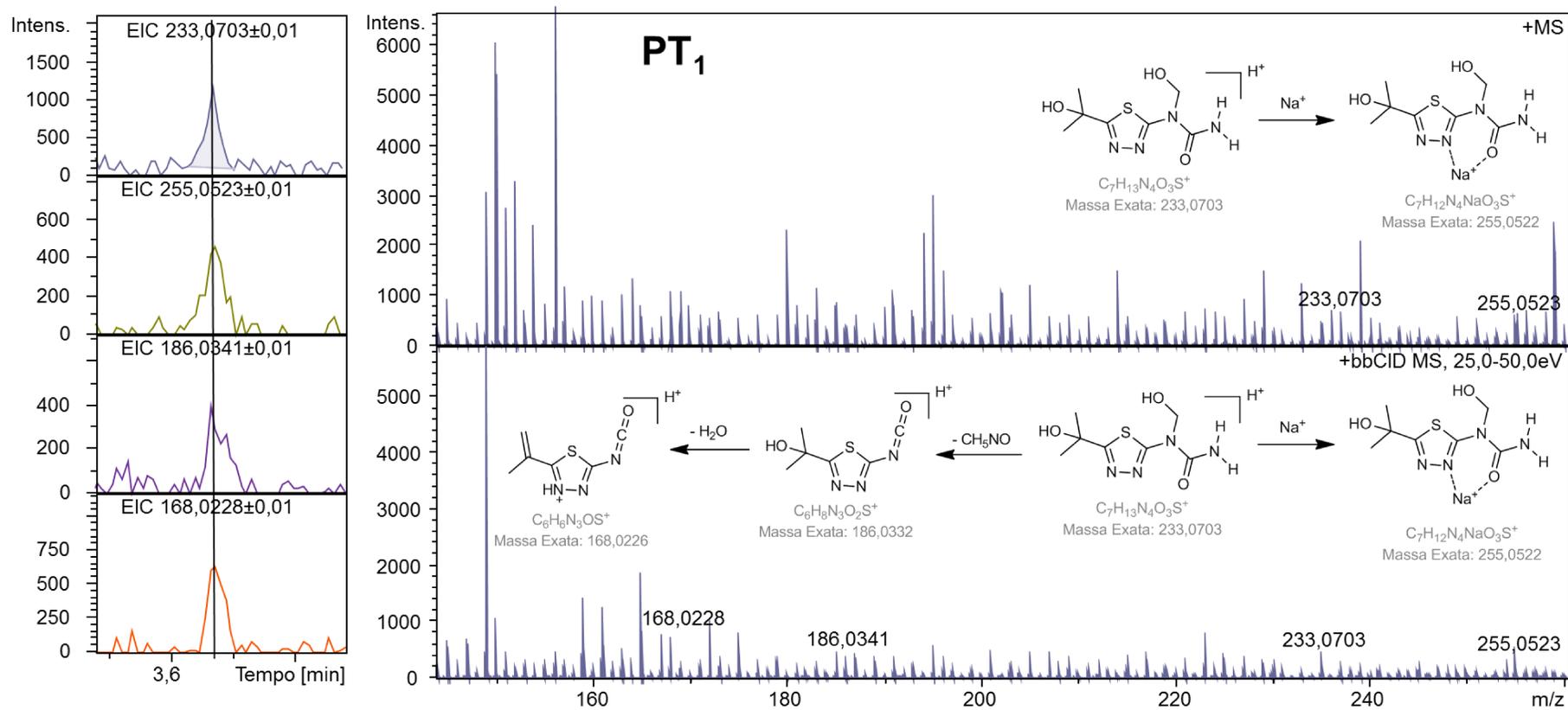
O PT<sub>10</sub> é formado por oxidação seguida de descarboxilação do PT<sub>3</sub> (Figura 46). Seu perfil de fragmentação (Figura 57) traz o fragmento  $m/z$  144,0590 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>), que apresenta uma perda parecida com a que ocorre para o PT<sub>9</sub> (Figura 56). Em relação aos resultados publicados na literatura atual para os isômeros  $m/z$  201,0812 Da (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>OS<sup>+</sup>), apenas PT<sub>9</sub> é semelhante a uma estrutura química de PT proposta por Montes e colaboradores (2017).

PT<sub>13</sub> e PT<sub>14</sub> de  $m/z$  215,0962 Da (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>OS<sup>+</sup>) são isômeros constitucionais. Ambos os PTs foram observados nas duas matrizes avaliadas e em todos os processos de tratamento. A formação de PT<sub>13</sub> e PT<sub>14</sub> é referente à N-desalquilação de PT<sub>12</sub> e PT<sub>6</sub>, respectivamente (Figura 46). Esses PTs também podem ser formados pelo mecanismo de transferência eletrônica (Figura 47). As propostas de elucidação estrutural para ambos os PTs são convergentes com as já relatadas por Montes et al. 2017 e Pereira et al. 2017.

Segundo o perfil de fragmentação obtido para o PT<sub>13</sub> (Figura 60), o fragmento de  $m/z$  158,0741 Da (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) pode ser associado a uma perda do grupo amida e o de  $m/z$  143,0505 Da (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>) a perda de um grupo ureia.

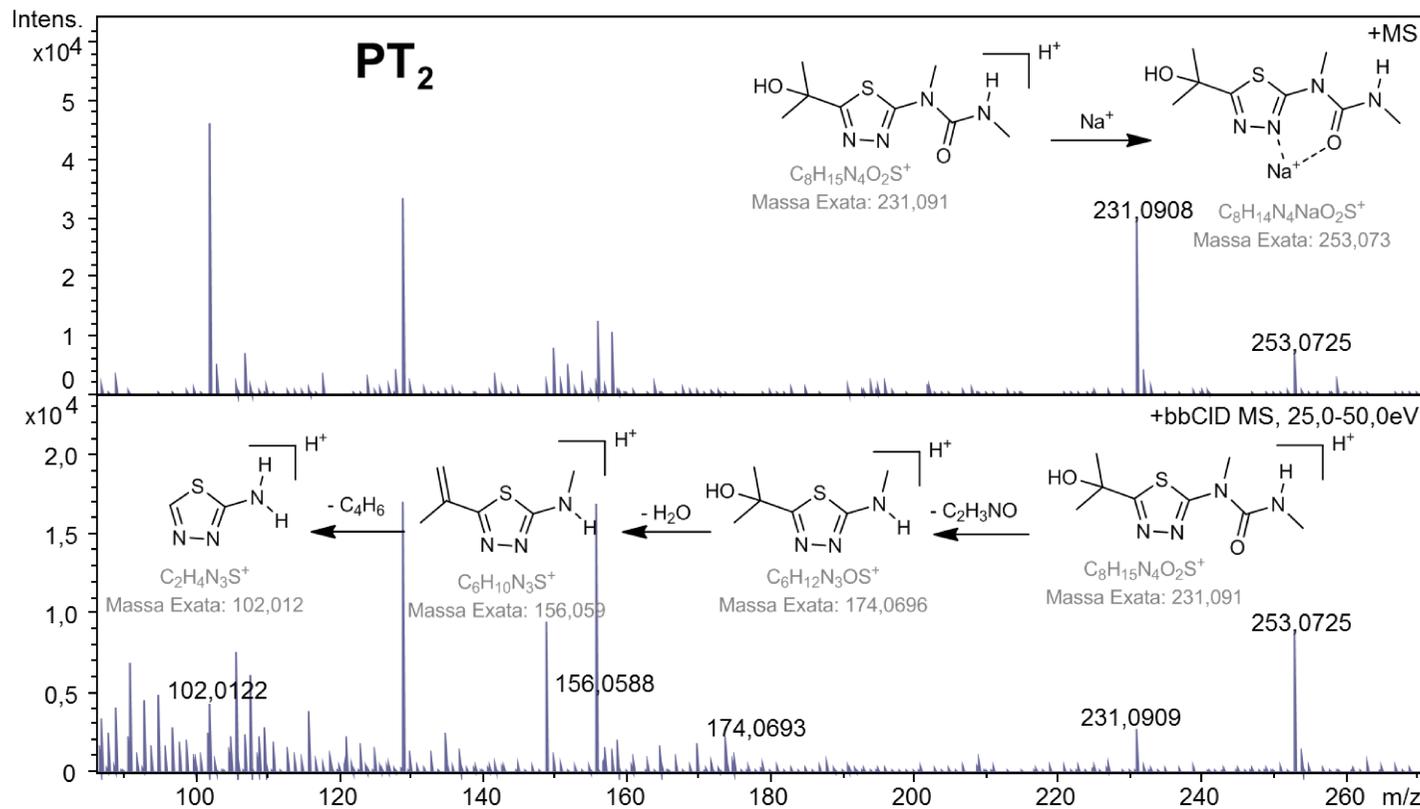
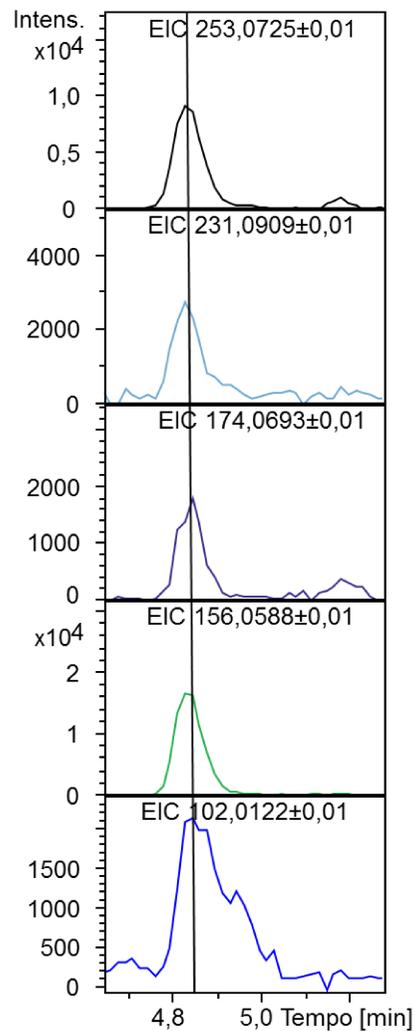
Já a presença do fragmento de  $m/z$  184,0539 Da (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>OS<sup>+</sup>) (Figura 61) para a análise de massas do PT<sub>14</sub> pode estar associado a perda de um grupo amina, visto que há um aumento no valor de DBE, indicando a presença de uma insaturação. Além disso, a única posição possível para essa insaturação seria no nitrogênio terciário, pois há um orbital eletrônico disponível para realizar a ligação dupla devido à perda de metila.

Figura 48 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>1</sub>



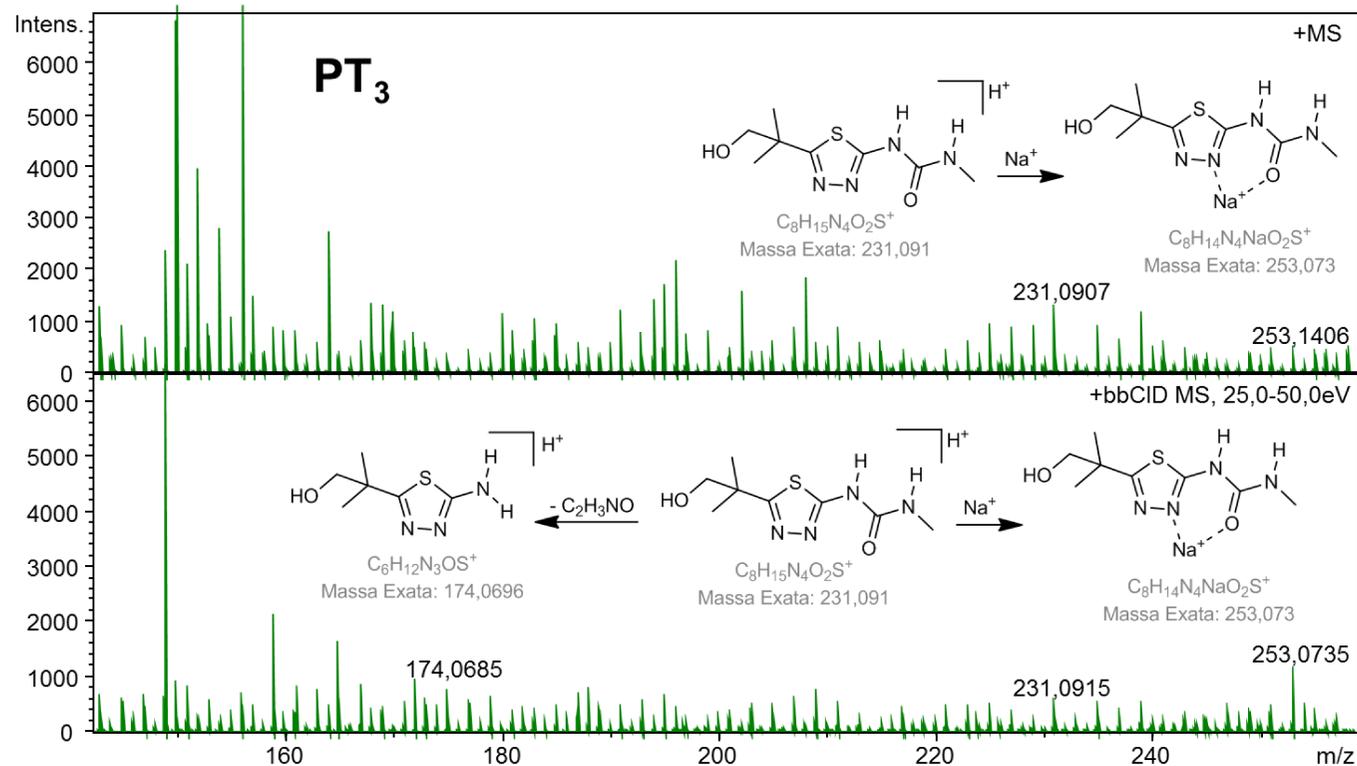
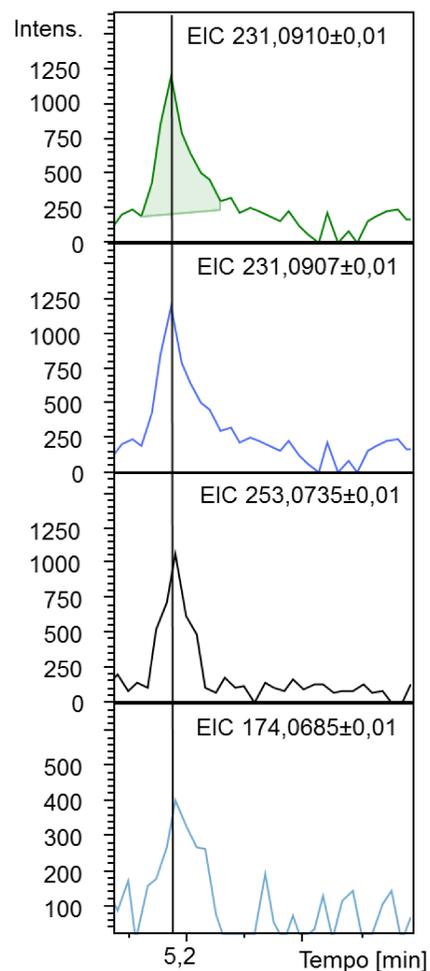
Fonte: A Autora

Figura 49 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>2</sub>



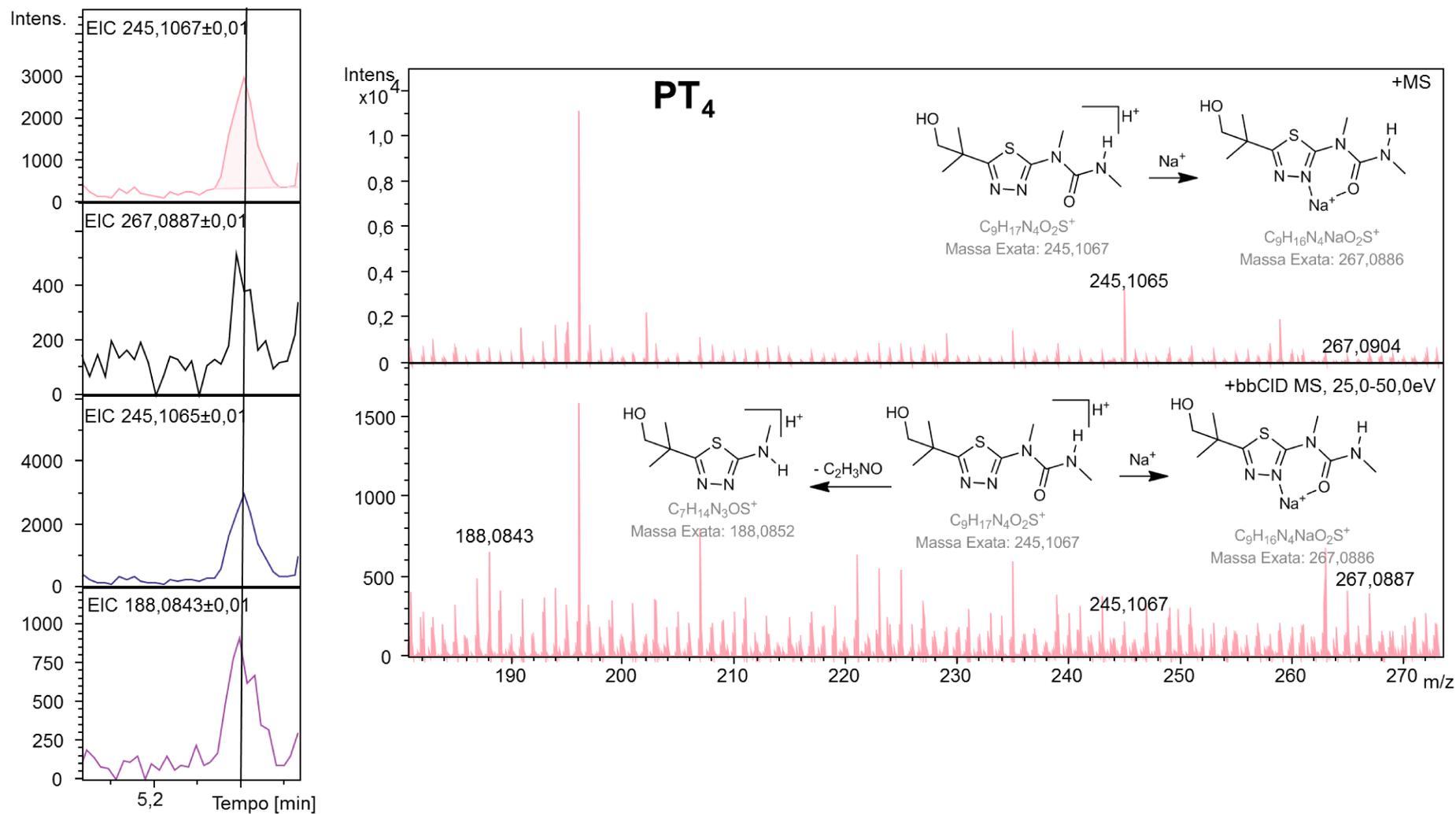
Fonte: A Autora.

Figura 50 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>3</sub>



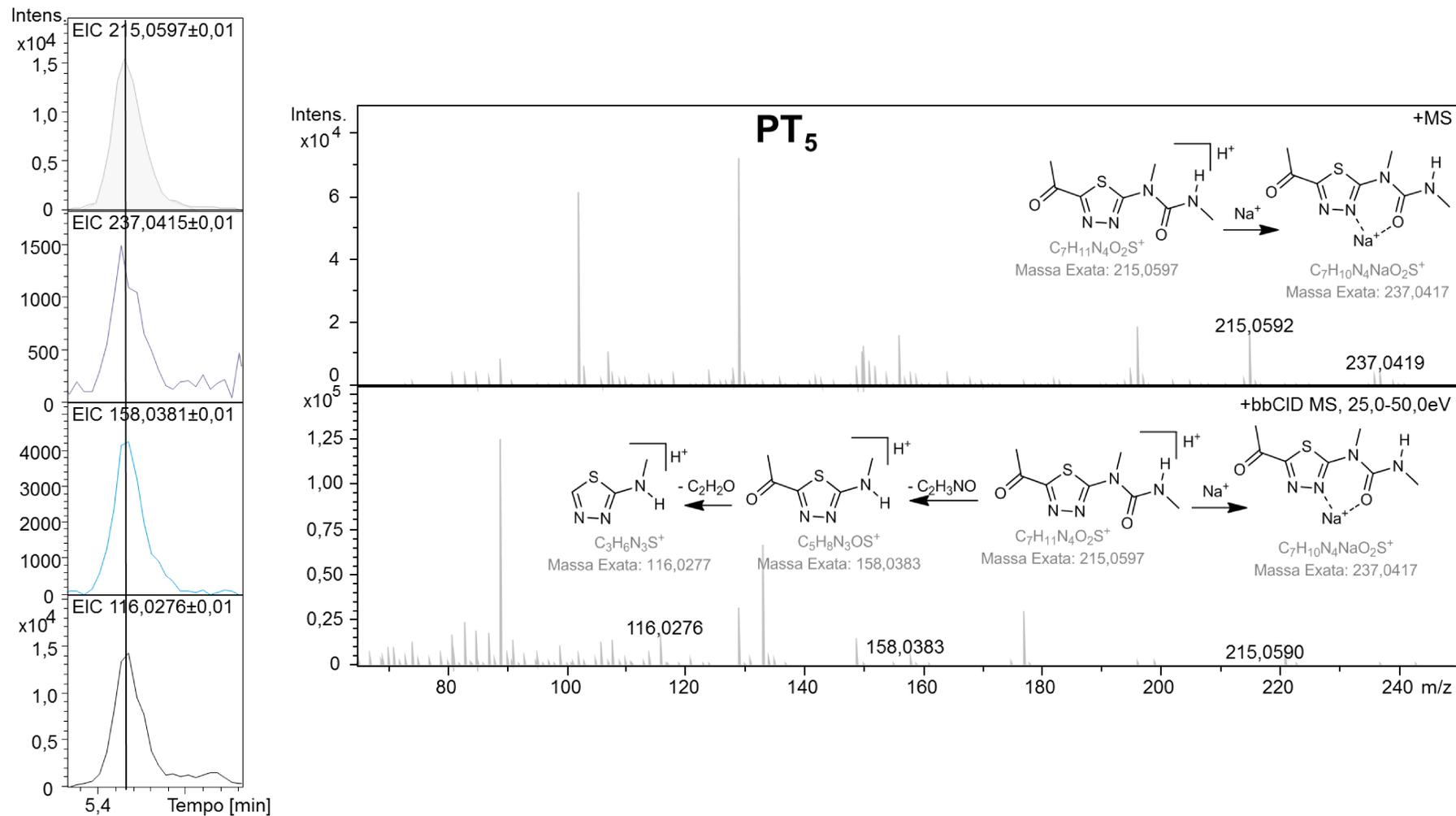
Fonte: A Autora.

Figura 51 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>4</sub>



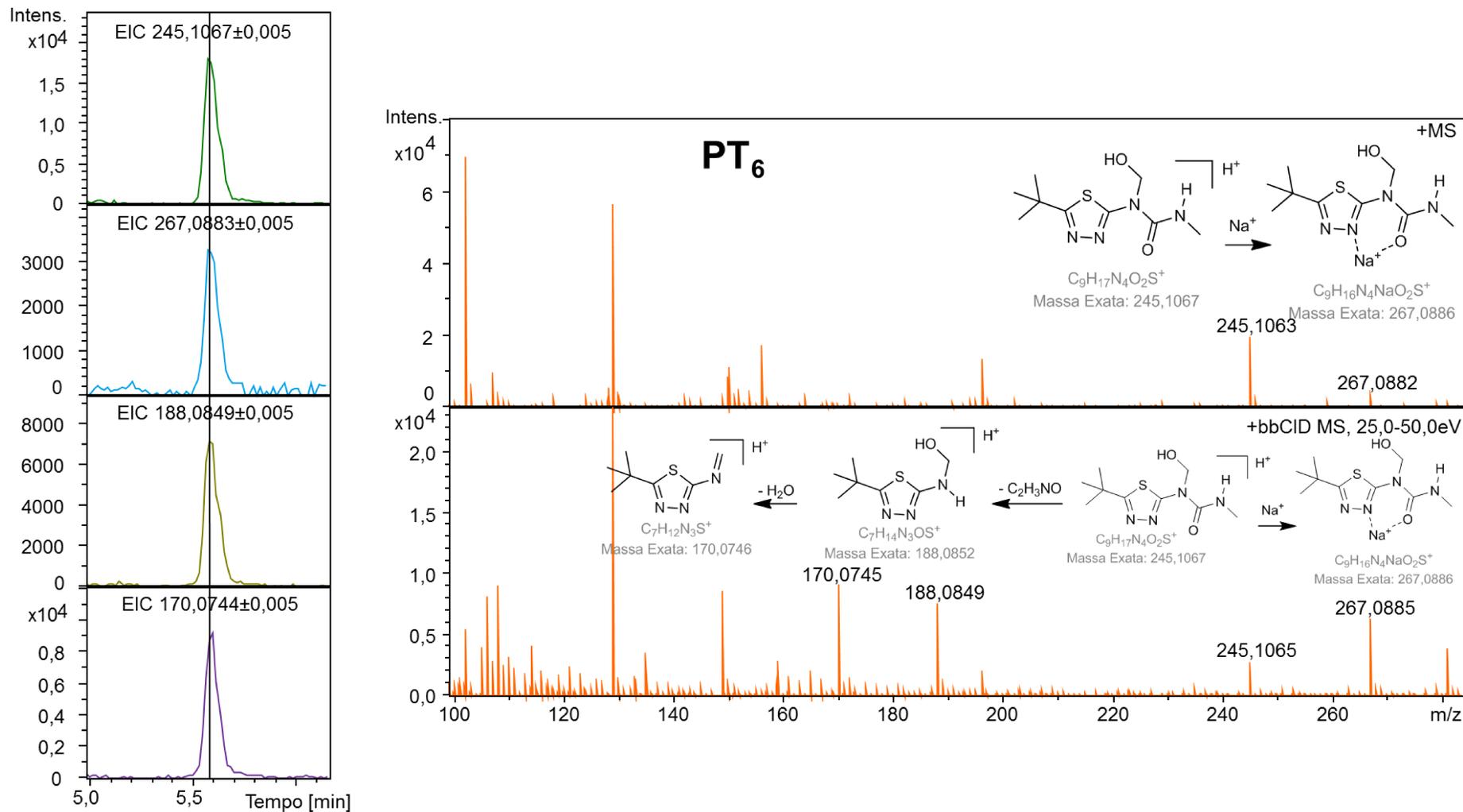
Fonte: A Autora.

Figura 52 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>5</sub>



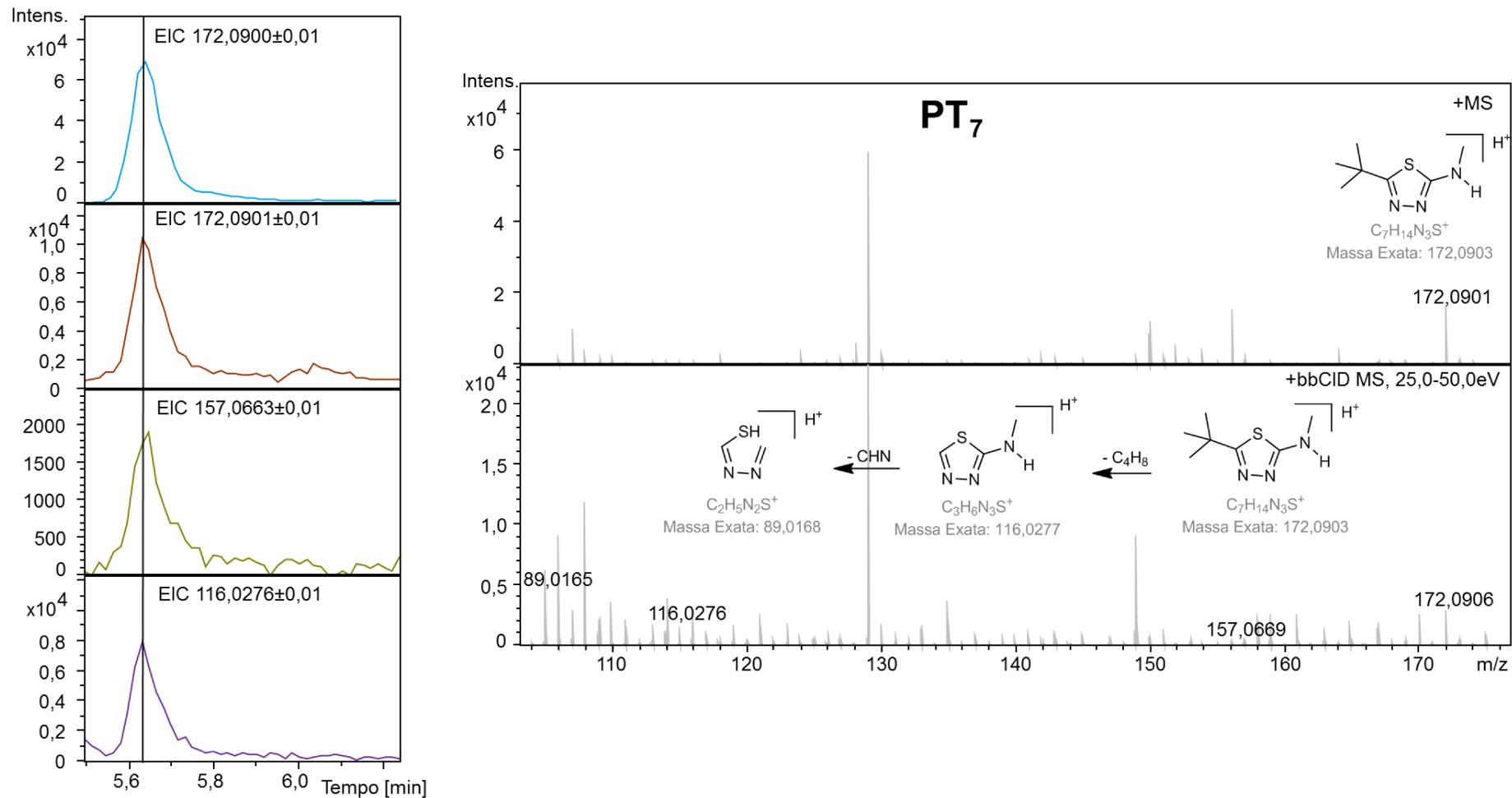
Fonte: A Autora.

Figura 53 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>6</sub>



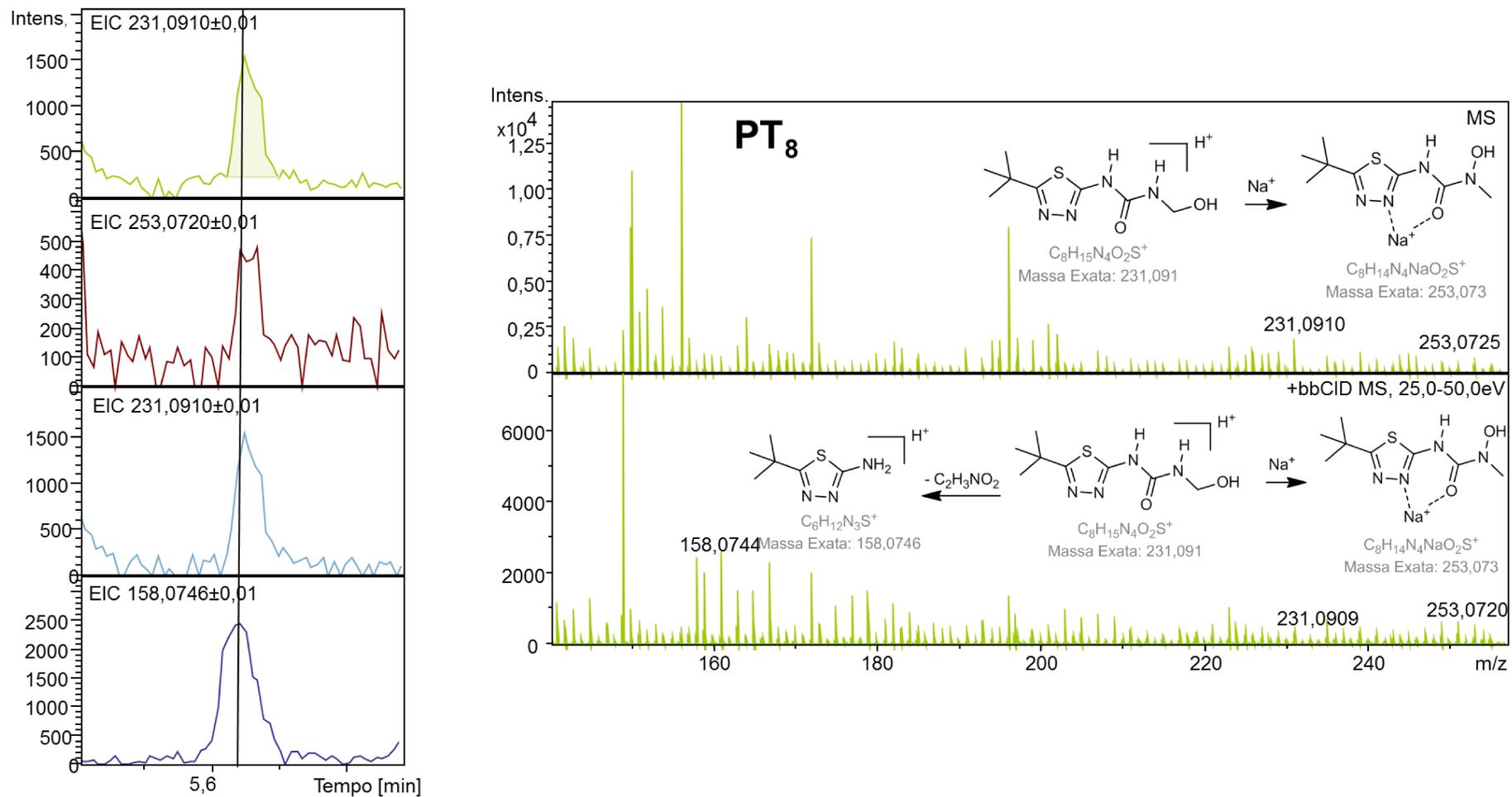
Fonte: A Autora.

Figura 54 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>7</sub>



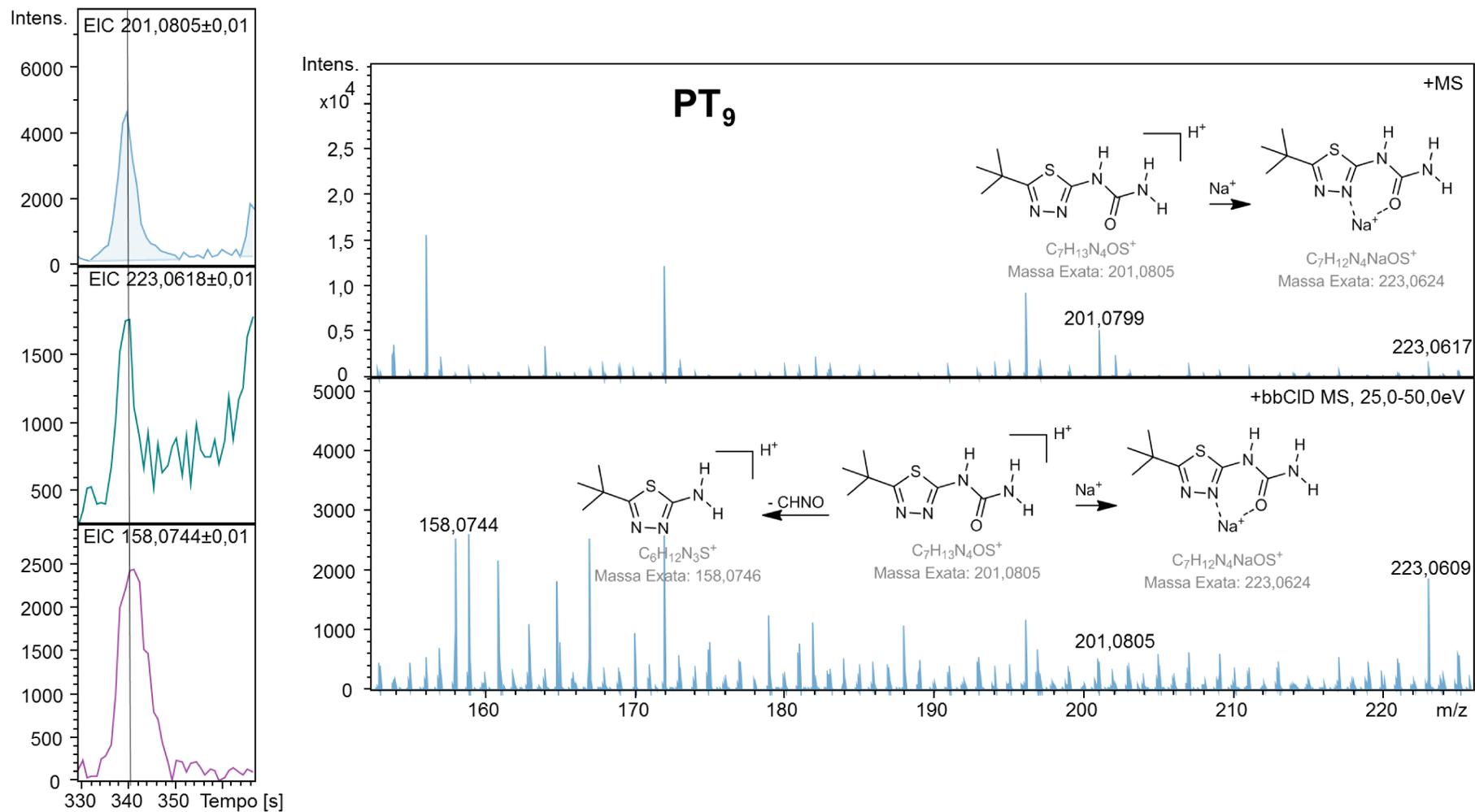
Fonte: A Autora.

Figura 55 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>8</sub>



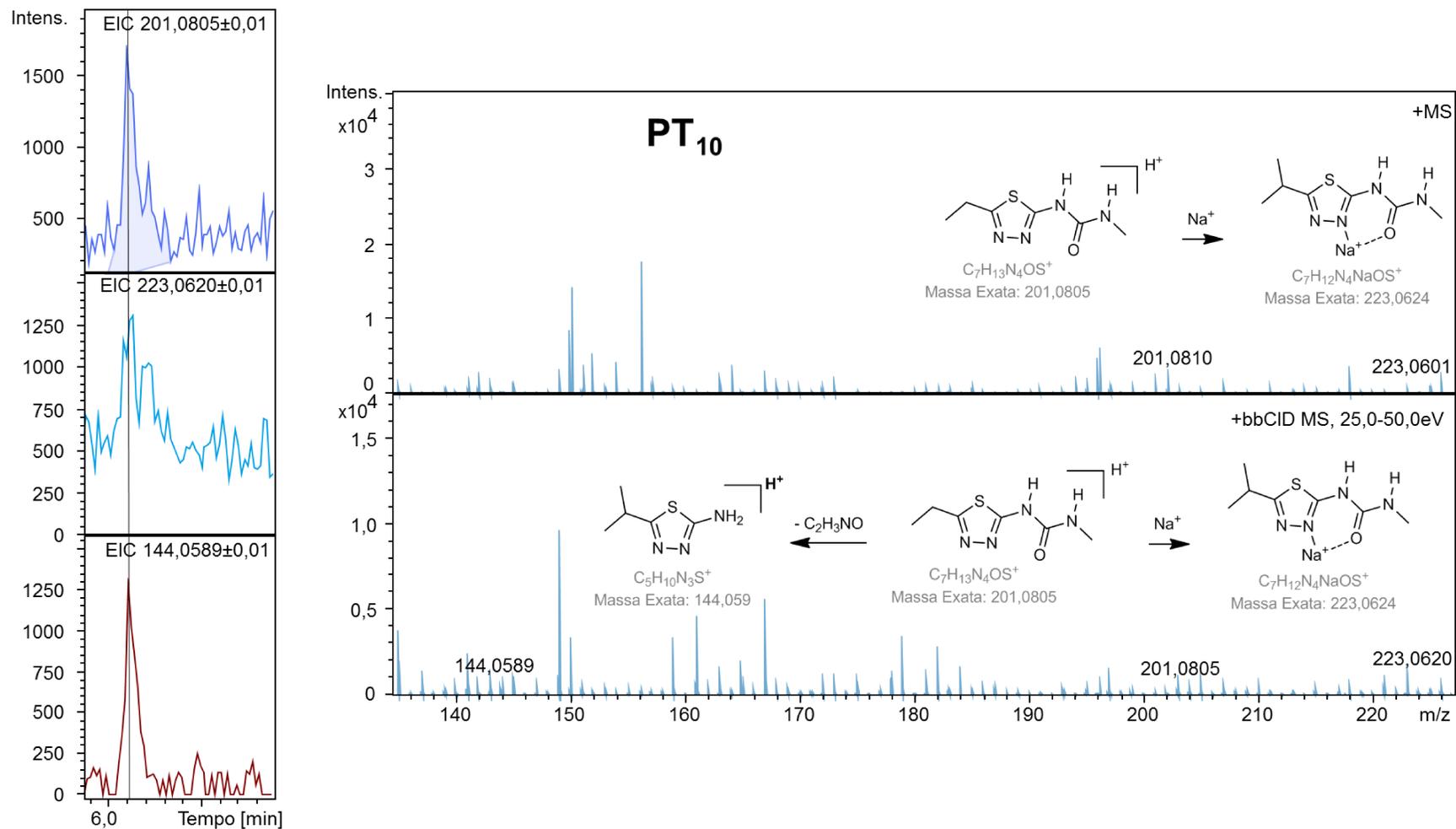
Fonte: A Autora.

Figura 56 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>9</sub>



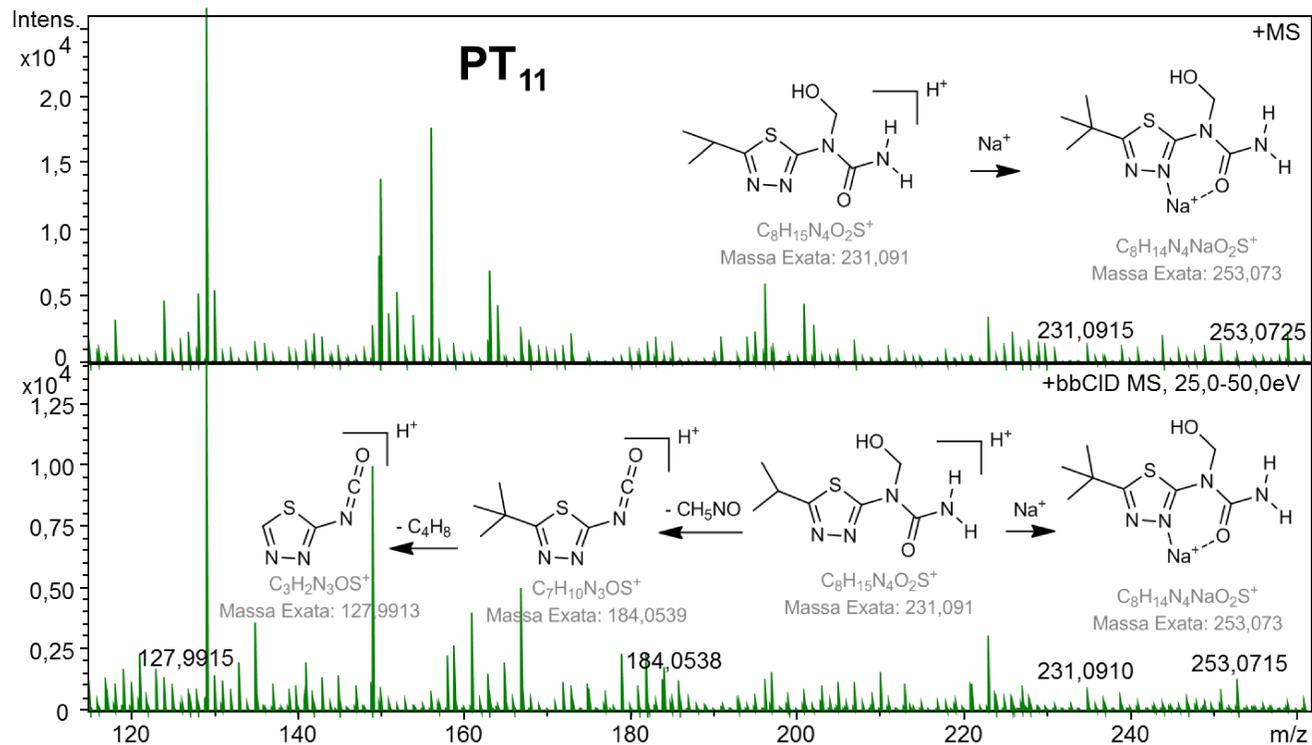
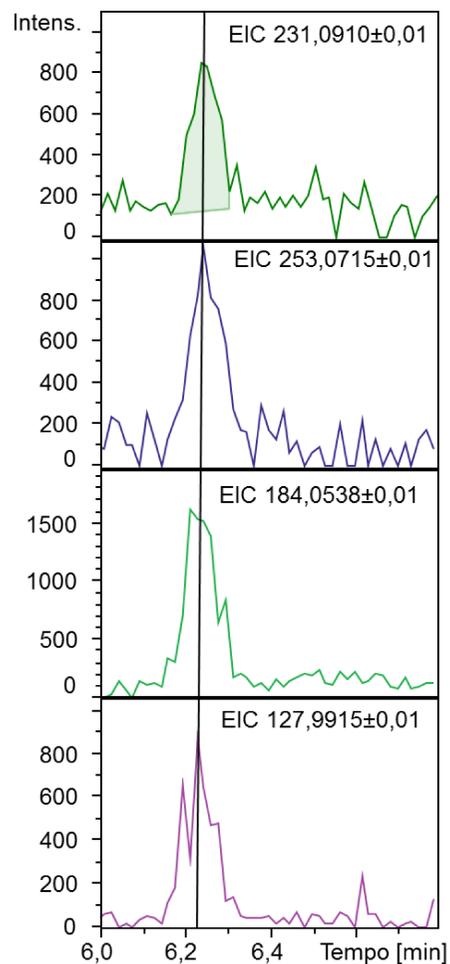
Fonte: A Autora.

Figura 57 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>10</sub>



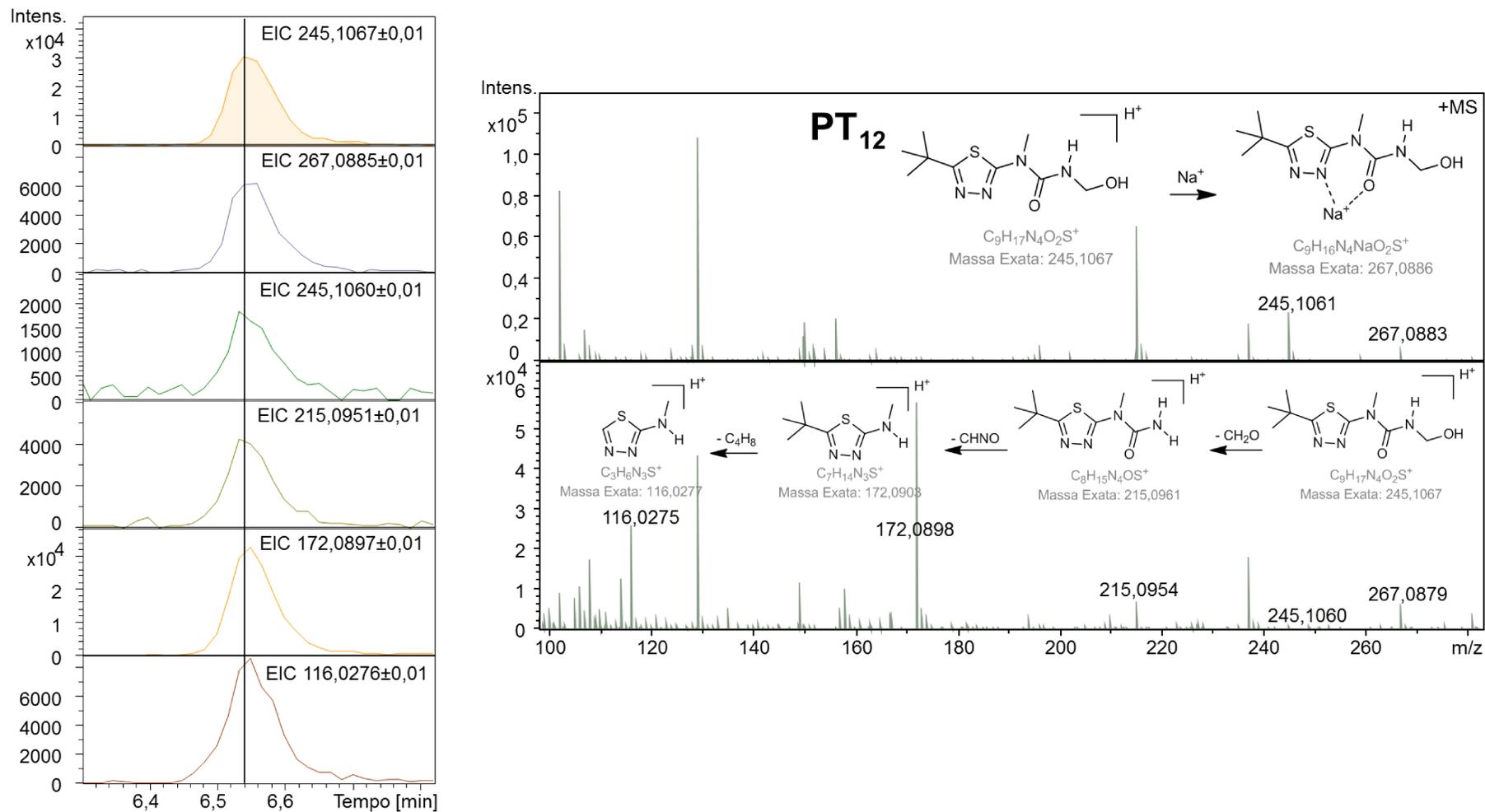
Fonte: A Autora.

Figura 58 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>11</sub>



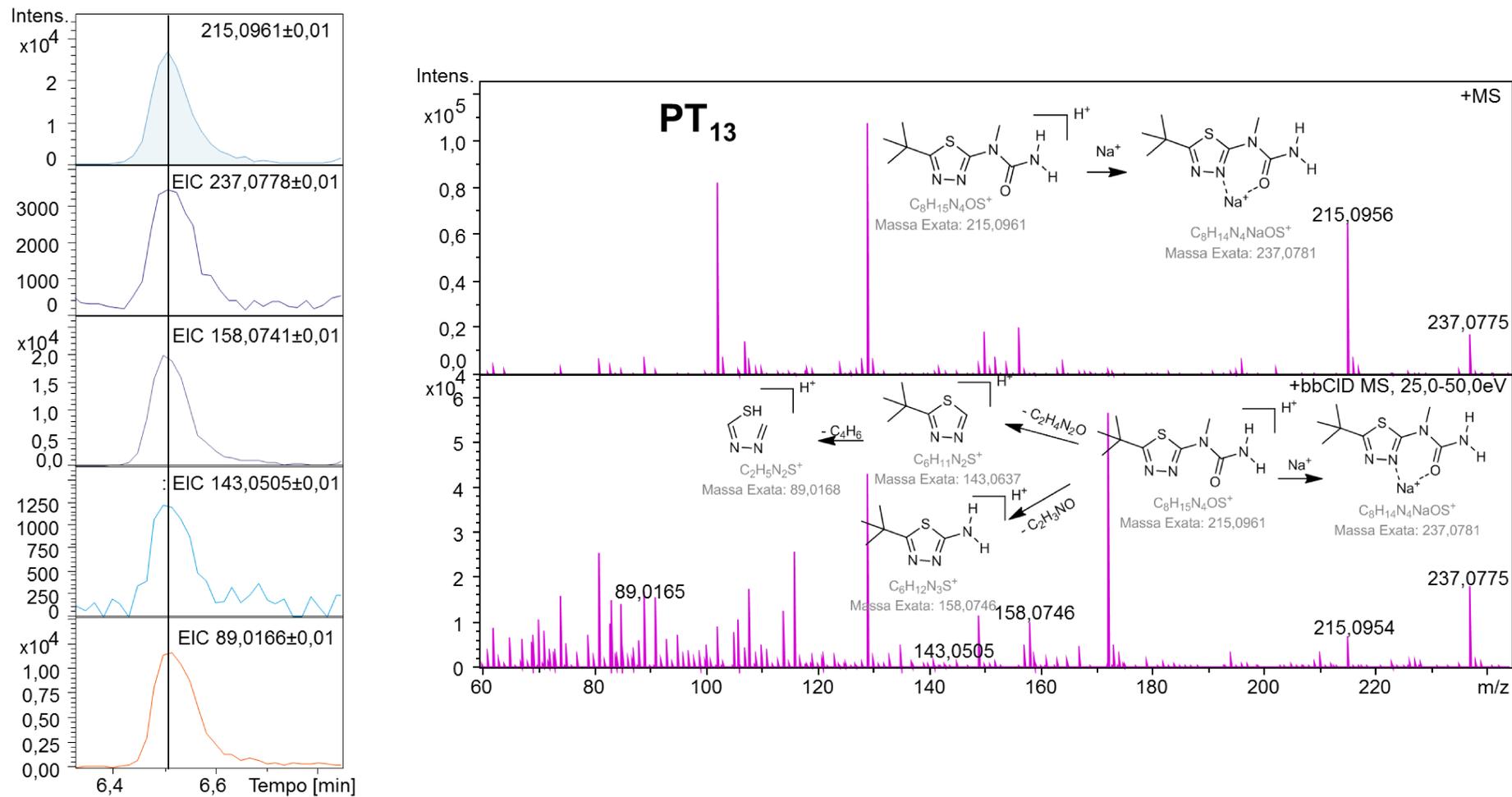
Fonte: A Autora.

Figura 59 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>12</sub>



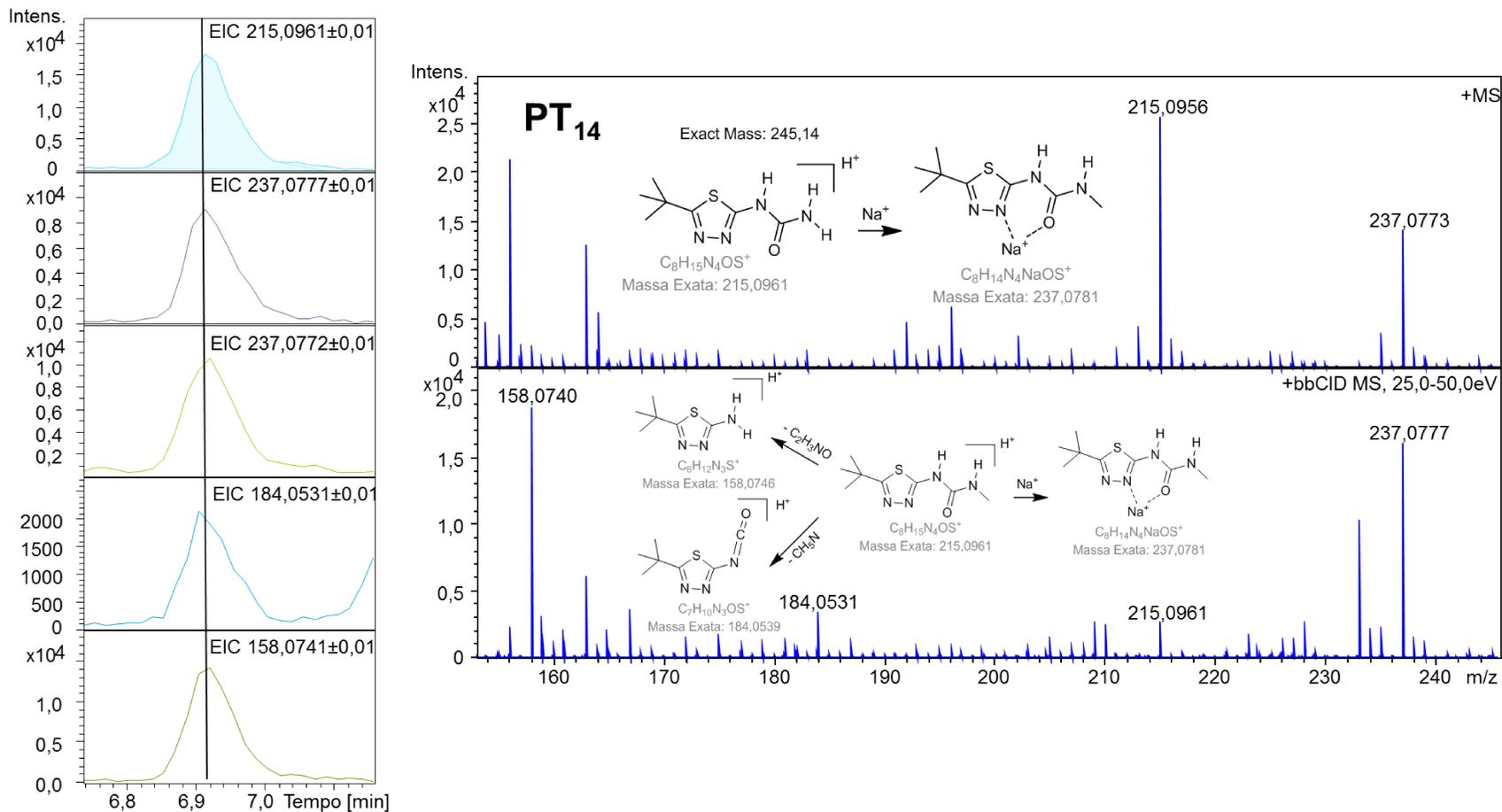
Fonte: A Autora.

Figura 60 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>13</sub>



Fonte: A Autora.

Figura 61 – Cromatograma de íons de extração de fragmentos identificados, espectro de massas e via de fragmentação proposta para PT<sub>14</sub>



Fonte: A Autora.

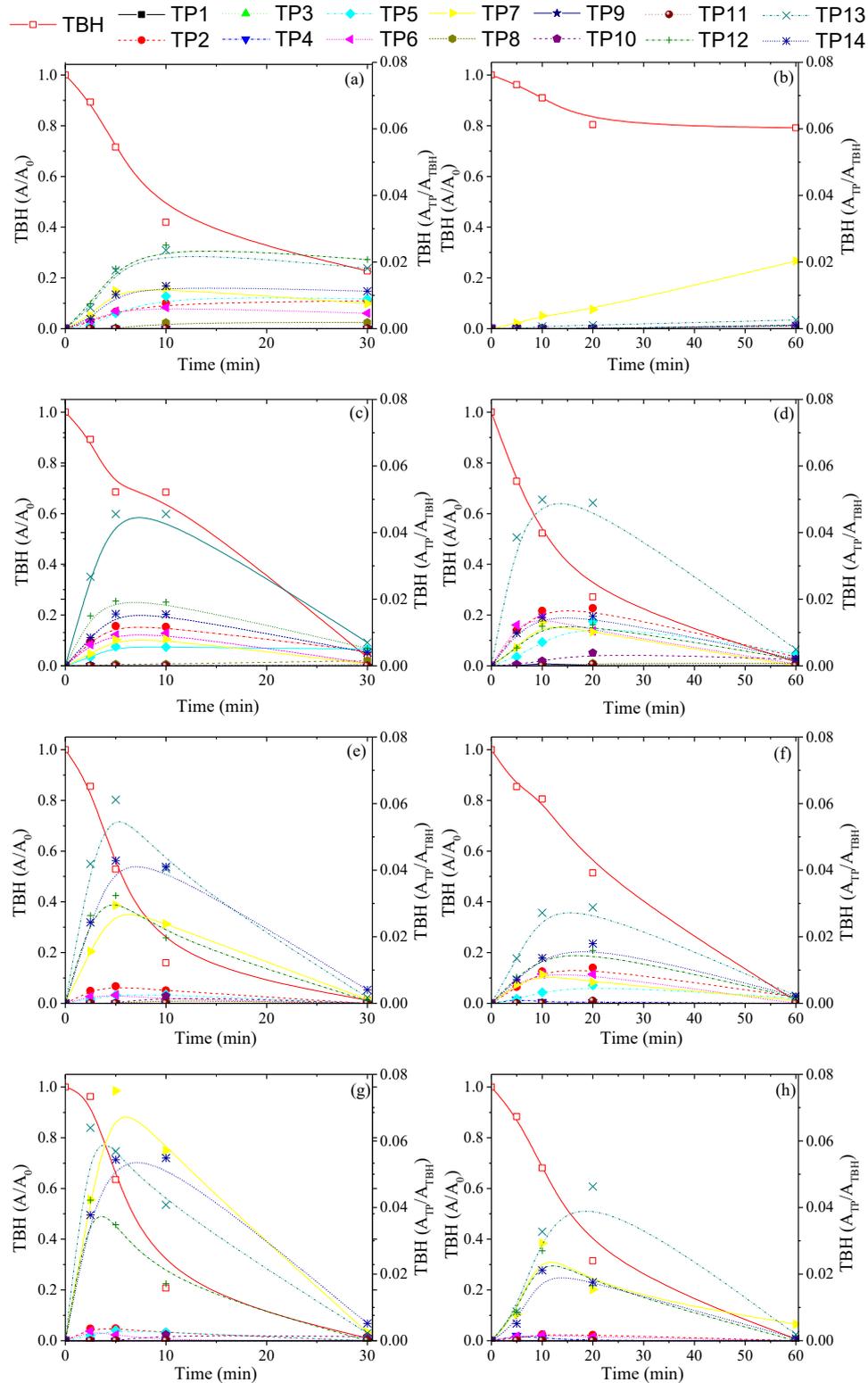
Apesar de terem sido detectados os mesmos PTs durante a fotólise em ambas as matrizes (Tabela 10) com exceção do PT<sub>8</sub> que foi detectado apenas em AD, pode-se observar uma maior proporção de PTs formados em AD quando comparado ao efluente de ETE (Figura 62a,b). Esse fato pode ter ocorrido devido à maior concentração inicial de TBH (500  $\mu\text{g L}^{-1}$  em AD e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  em efluente de ETE) e à maior porcentagem de remoção do TBH (80% em AD e 20% em efluente de ETE) após 30 minutos de irradiação (Figura 62a,b).

Além disso, a fotólise em AD (Figura 62a) apresenta uma geração máxima de PTs aos 10 min, permanecendo estáveis até 30 min, demonstrando a baixa eficiência da fotólise na degradação dos PTs formados. Em relação ao efluente de ETE, a fotólise apresenta pouca formação de PTs (Figura 62b) provavelmente devido à influência da matriz na degradação.

Comportamento semelhante foi observado para os processos UV-C/peróxidos em ambas as matrizes, com a diferença de que ao final do tratamento (30 min em AD e 60 min em efluente da ETE) os PTs gerados foram praticamente degradados, como consequência da ação dos radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , mostrando a eficiência das três fontes de peróxidos na degradação do TBH e de seus PTs (Figura 62c-h).

Pode-se observar também que a composição da matriz e a fonte de peróxido influenciam fortemente no PT gerado (Tabela 10) e em sua abundância durante o processo (Figura 62) visto que alguns PTs foram detectados apenas em AD (PT<sub>1</sub>, UV-C/HP) ou em efluente de ETE (PT<sub>3</sub>, UV-C/HP; PT<sub>4</sub> UV-C/MPS e UV-C/PS; PT<sub>9</sub>, UV-C/HP e PT<sub>11</sub>, UV-C/HP e UV-C/MPS), sendo importante verificar a toxicidade das soluções após o tratamento.

Figura 62 – Perfil temporal de formação/degradação dos produtos de transformação (PT) durante os processos avaliados: (a) e (b) fotólise, (c) e (d) peróxido de hidrogênio, (e) e (f) monopersulfato e (g) e (h) persulfato em água destilada (figuras à esquerda) e efluente de ETE (figuras à direita)



Fonte: A Autora.

### **5.2.6. Avaliação da toxicidade durante os processos de degradação do TBH**

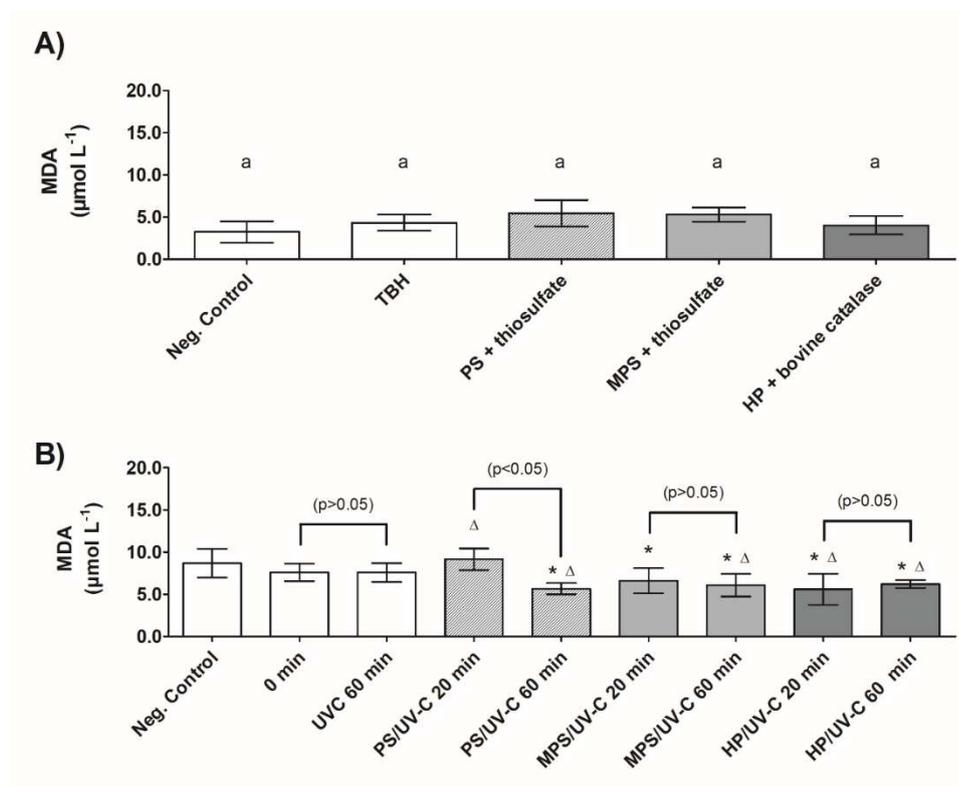
#### **5.2.6.1. Peroxidação lipídica (LPO)**

O malondialdeído (MDA) é um subproduto da peroxidação lipídica (LPO) frequentemente utilizado como indicador de dano oxidativo. O aumento da LPO, uma consequência da deterioração oxidativa dos lipídios da membrana, é associado a um índice de estresse oxidativo (ABDOLLAHI et al., 2004). Herbicidas contendo grupos fenilureias são compostos com potencial efeito nocivo para gerar LPO (FELÍCIO et al., 2018; SONG et al., 2007), e, embora os efeitos para essa classe de compostos sejam conhecidos, o estudo com o TBH e seus PTs ainda não estão descritos na literatura.

Inicialmente foi avaliado o efeito das soluções contendo  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PS +  $75 \mu\text{mol L}^{-1}$  tiosulfato,  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de MPS +  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de tiosulfato e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  (equivalente a  $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) de HP + 6 mg de catalase bovina para cada 1 mg de HP (Figura 63a). Nesta etapa, não foram observadas diferenças estatísticas entre as soluções contendo os peróxidos em AD e o controle negativo ou quando comparados à solução contendo  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  de TBH (Figura 63a), demonstrando que os produtos da eliminação destes peróxidos por tiosulfato ou catalase bovina não contribuem para o aumento de LPO.

Para avaliar o efeito dos oxidantes na toxicidade durante o tratamento em ETE, foram feitos experimentos de degradação na ausência do TBH, utilizando os oxidantes na concentração ideal obtida ( $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Neste caso, houve reduções significativas de LPO durante os processos com UV-C e UV-C/peróxidos (Figura 63b). Esses resultados sugerem que o PT gerado a partir da matéria orgânica natural do efluente de ETE não contribuiu para o aumento do LPO (Figura 63b).

Figura 63 – Determinação de malondialdeído (MDA) como subproduto da peroxidação lipídica em minhocas em (a) controle negativo, soluções em AD de TBH ( $500\mu\text{g L}^{-1}$ ),  $50\mu\text{mol L}^{-1}$  de PS +  $75\mu\text{mol L}^{-1}$  tiosulfato,  $50\mu\text{mol L}^{-1}$  de MPS +  $50\mu\text{mol L}^{-1}$  de tiosulfato e  $50\mu\text{mol L}^{-1}$  (equivalente a  $1,7\text{ mg L}^{-1}$ ) de HP +  $6\text{ mg}$  de catalase bovina para cada  $1\text{ mg}$  de HP e (b) efluente de ETE na ausência do TBH durante os processos UV-C e UV/peróxidos após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 h.



A barra de erro em cada coluna representa o desvio padrão das amostras. Letras diferentes acima das colunas representam uma diferença estatisticamente significativa (ANOVA  $\leq 0,05$ );

(\*) valores estatisticamente significativos quando comparados ao controle negativo;

( $\Delta$ ) diferença estatisticamente significativa quando comparados ao grupo de exposição 0 min (ANOVA  $p \leq 0,05$ ).

Fonte: A Autora.

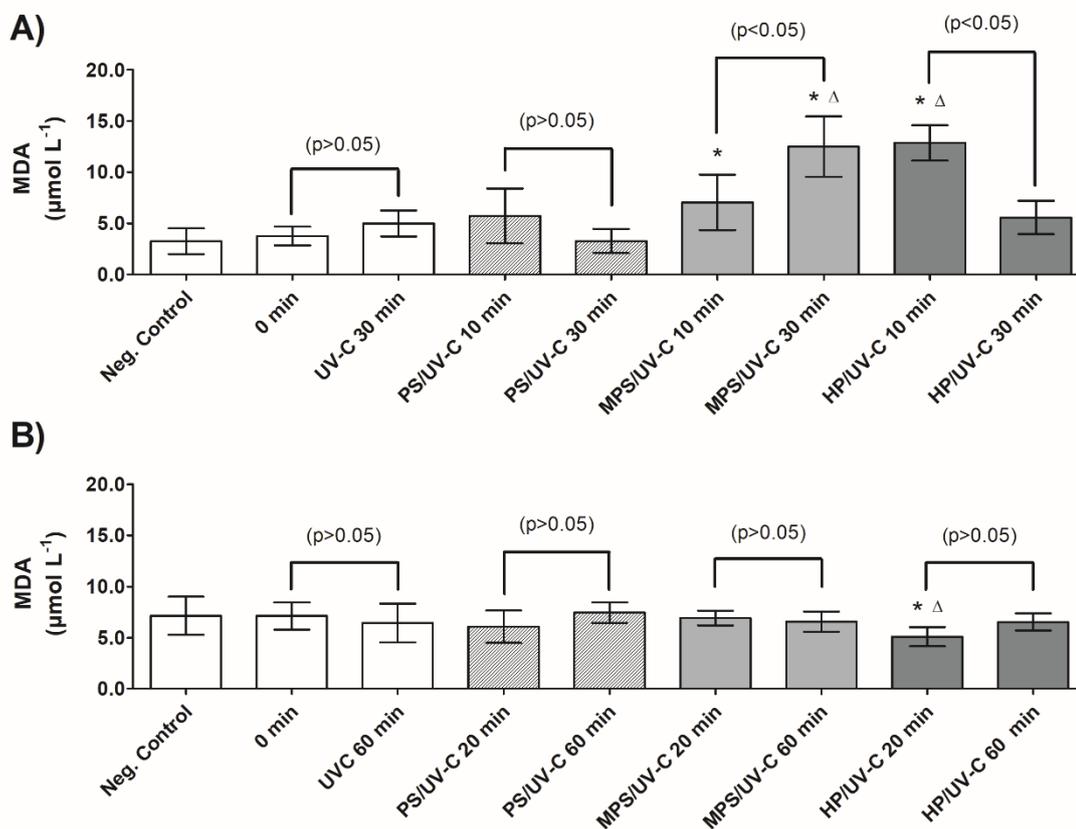
Comparando-se os processos de degradação em AD com a solução inicial contendo TBH foi observado um aumento de LPO durante os processos (Figura 64a), principalmente aos 30 min (UV-C), 10 min (UV-C/PS e UV -C/HP) e, 10 e 30 min (UV-C/MPS), indicando a geração de PTs de maior toxicidade, como por exemplo os PT<sub>7</sub>, PT<sub>12</sub>, PT<sub>13</sub> e PT<sub>14</sub>, devido à suas maiores proporções (Figura 62a,c,e,g). Um aumento no MDA em 67% também foi observado nas brânquias de *Oreochromis niloticus* expostas a  $40\text{ ng L}^{-1}$  de diuron e seus PTs após 7 dias de exposição (FELÍCIO et al., 2018). No entanto, aumentando o tempo de tratamento de 10 min para 30 min para UV-C/PS e UV-C/HP ocorreu uma diminuição do LPO (Figura 64a), como consequência da degradação dos PTs (Figuras 62c,g) e formação de outros PTs de menor toxicidade.

Embora a degradação de PTs gerados na presença de UV-C/MPS (Figura 62e) tenha apresentado um perfil de geração/degradação semelhante a UV-C/PS e UV-C/HP, ocorreu um aumento de LPO (Figura 64a), sugerindo que outros novos PTs de alta toxicidade foram gerados, visto que após 30 min do processo UV-C/MPS todos os PTs identificados foram em sua maioria degradados (Figura 62e). Esses possíveis novos PTs não foram identificados neste trabalho provavelmente devido à baixa concentração gerada ou à geração de ácidos carboxílicos com uma pequena cadeia carbônica, mais comumente monitorados por cromatografia iônica. Um aumento na toxicidade para *Vibrio fischeri* também foi observado durante a degradação do sulfametoxazol por foto-Fenton devido à geração de ácidos carboxílicos (TROVÓ et al., 2009).

No efluente de ETE, não foi observado diferença significativa entre o controle negativo, a amostra inicial ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e as amostras após os tratamentos com UV-C e UV-C/peróxidos (Figura 62b), o que pode ser devido à menor proporção de PTs gerados nesta matriz quando comparados à AD (Figura 62). Quando comparado aos resultados obtidos em AD, a menor proporção de PTs em efluente de ETE pode estar relacionada com a menor concentração inicial de TBH utilizada ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em efluente de ETE e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  em AD) e com a menor eficiência de remoção do TBH aos 30 min de degradação (Figura 64).

Assim, com base nos testes de toxicidade em AD, uma matriz livre de interferentes, o PS apresentou o melhor resultado de redução de toxicidade (Figura 64b), o que demonstra a importância deste trabalho, pois até onde sabemos, não há evidências do efeito da degradação do TBH no sistema antioxidante de organismos vivos.

Figura 64 – Determinação de malondialdeído (MDA) como subproduto da peroxidação lipídica em minhocas: (A) controle negativo, solução inicial de tebutiuron (TBH) ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em AD após 10 e 30 min e (B) controle negativo, solução inicial de TBH ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em efluente de ETE após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 horas.



A barra de erro em cada coluna representa o desvio padrão das amostras.

(\*) valores estatisticamente significativos quando comparados ao controle negativo;

( $\Delta$ ) diferença estatisticamente significativa quando comparados ao grupo de exposição 0 min (ANOVA  $p \leq 0,05$ ).

Fonte: A Autora.

#### 5.2.6.2. Carbonilação de proteínas (PTC)

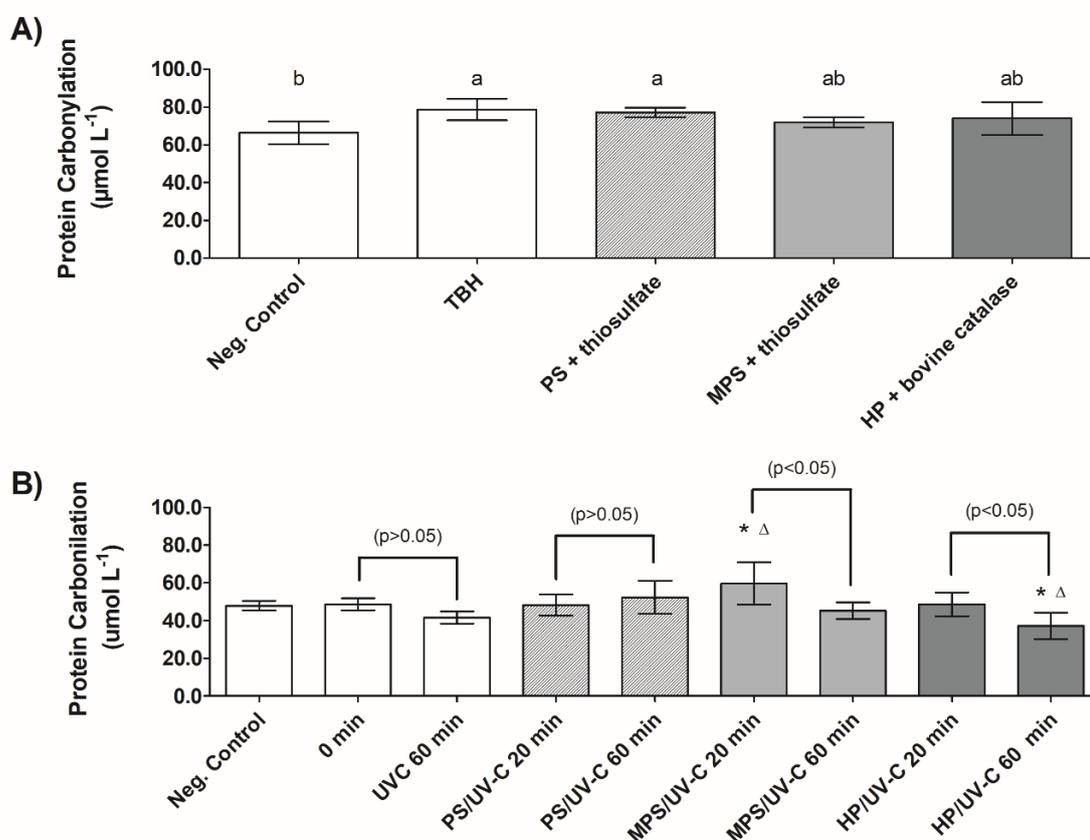
A carbonilação de proteínas (PTC) é o resultado da ação direta de espécies reativas de oxigênio (ROS) produzindo modificações oxidativas nas proteínas, alterando sua estrutura e/ou função (BERLETT; STADTMAN, 1997; DORTS et al., 2009). Durante essas modificações oxidativas, as cadeias laterais de aminoácidos podem ser irreversivelmente modificadas em grupos aldeído ou cetona (carbonilação), o que pode levar à agregação, inativação ou

degradação de proteínas (LEVINE et al., 2000). Deste modo, a reação de grupos carbonila com reagentes específicos tem se mostrado uma forma relevante para determinar o dano oxidativo em proteínas (AKAGAWA, 2021).

A solução inicial de TBH ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em AD aumentou a PTC em 33% em relação ao controle negativo (Figura 65a), devido à toxicidade do TBH. Conforme já observado para o MDA (Figura 63a), não foi observada toxicidade pelos produtos gerados pela eliminação dos peróxidos por tiosulfato ou catalase bovina (Figura 65a).

Para o efluente de ETE sem a presença de TBH (Figura 65b), observou-se que o efluente (0 min) não apresentou diferença significativa quando comparado ao controle negativo.

Figura 65 – Determinação da carbonilação de proteínas em minhocas em (a) controle negativo, soluções em AD de TBH ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PS +  $75 \mu\text{mol L}^{-1}$  tiosulfato,  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de MPS +  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de tiosulfato e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  (equivalente a  $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) de HP + 6 mg de catalase bovina para cada 1 mg de HP e (b) efluente de ETE na ausência do TBH durante os processos UV-C e UV/peróxidos após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 horas.



A barra de erro em cada coluna representa o desvio padrão das amostras. Letras diferentes acima das colunas representam uma diferença estatisticamente significativa (ANOVA  $\leq 0,05$ );

(\*) valores estatisticamente significativos quando comparados ao controle negativo;

( $\Delta$ ) diferença estatisticamente significativa quando comparados ao grupo de exposição 0 min (ANOVA  $p \leq 0,05$ ).

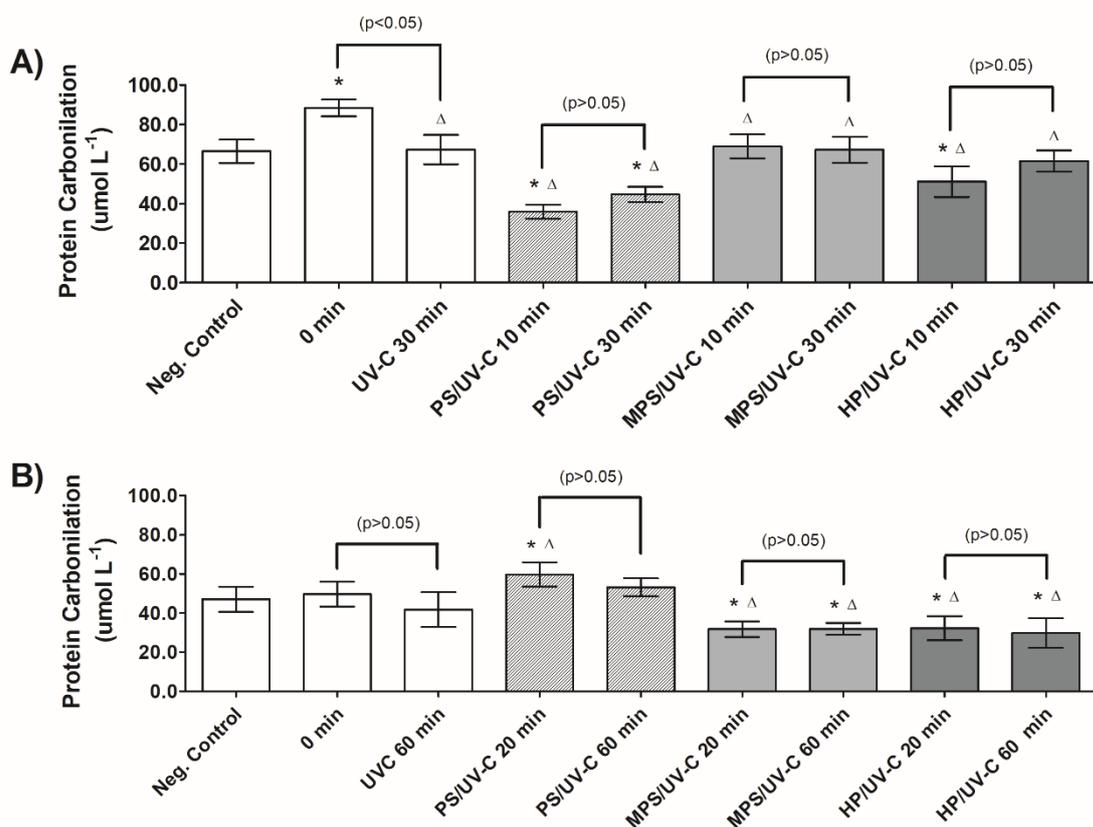
Fonte: A Autora.

Aplicando os processos UV-C e UV-C/peróxidos em AD, uma redução significativa na PTC ocorreu principalmente durante o processo UV-C/PS (50%) (Figura 66a) como já observado para determinação de MDA, confirmando os melhores resultados na presença desta fonte de peróxido em AD (Figura 64a). No entanto, foi observado um aumento significativo de PTC para UV-C/PS nos primeiros 20 min de tratamento no efluente de ETE, seguido de uma redução quando o tempo de tratamento foi aumentado de 20 para 60 min, obtendo-se um valor de PTC sem diferença significativa em relação ao controle negativo (Figura 66b).

Além disso, considerando os resultados em efluente de ETE, as melhores reduções de PTC foram obtidas aplicando-se os tratamentos UV-C/MPS e UV-C/HP em comparação com UV-C/PS. Comportamento semelhante ocorreu aplicando esses mesmos processos em efluente de ETE na ausência de TBH (Figura 65b).

Esses resultados demonstram a importância de avaliar a composição da matriz e as fontes de peróxidos na toxicidade das soluções tratadas. Por fim, é importante ressaltar a necessidade de desenvolver mais estudos que abordem os efeitos da carbonilação proteica do TBH e seus PTs, a fim de compreender o mecanismo de ação desses compostos em organismos vivos.

Figura 66 – Determinação da carbonilação de proteínas em minhocas. Condição ideal de tratamento em (A) controle negativo, solução inicial de tebutiuron (TBH) ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em AD após 10 e 30 min e (B) controle negativo, solução inicial de TBH ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e amostras durante o tratamento UV-C e UV-C peróxidos em efluente de ETE após 20 e 60 min em teste de contato agudo de 72 horas.



A barra de erro em cada coluna representa o desvio padrão das amostras.

(\*) valores estatisticamente significativos quando comparados ao controle negativo;

( $\Delta$ ) diferença estatisticamente significativa quando comparados ao grupo de exposição 0 min (ANOVA  $p \leq 0,05$ ).

Fonte: A Autora.

## 6. CONCLUSÕES

Devido à limitação dos tratamentos clássicos em estações de tratamento de esgoto para a remoção de contaminantes de preocupação emergente (CPE), é de extrema importância avaliar a aplicabilidade de processos oxidativos avançados como uma etapa complementar visando à degradação destes contaminantes.

Este estudo mostrou que o processo foto-Fenton modificado com o complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS foi eficiente para a degradação de uma mistura de pesticidas (ametrina - AMT, atrazina - ATZ, imidacloprid - IMD e tebuthiuron - TBH) em uma concentração inicial de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  em pH inicial 6,0. Nestas condições, esse processo foi mais eficiente quando comparado ao processo foto-Fenton clássico em pH 2,7, contornando a principal desvantagem da aplicabilidade do processo foto-Fenton em acidificar o efluente para pH entre 2,5 e 3,0. A avaliação dos parâmetros operacionais, como a concentração e proporção molar de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, é essencial para maximizar a eficiência da degradação. Em água destilada (AD) os pesticidas AMT, ATZ e IMD alcançaram o limite de quantificação (LQ) em até 10 minutos de tratamento, e mais de 80% de degradação para o TBH foi obtida utilizando-se  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$   $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS na proporção de 1:2, adicionado inicialmente. Além disso, a radiação solar pode ser utilizada como fonte de radiação, reduzindo o custo operacional do processo. Os ensaios de toxicidade realizados com *Vibrio fischeri* e *Drosophila melanogaster* indicaram eliminação da toxicidade após o tratamento e não houve inibição do crescimento bacteriano.

Neste trabalho, também foi possível avaliar a remoção de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de TBH sob radiação UV-C na presença de diferentes fontes de peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e  $\text{HSO}_5^-$ ), sendo possível atingir o LQ ( $12 \mu\text{g L}^{-1}$ ) durante o processo com  $2206 \mu\text{mol L}^{-1}$  de oxidante em efluente tratado gerado na ETE. Resultados semelhantes foram obtidos para degradação em AD, usando  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de cada oxidante e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  de TBH. Nestas condições foi possível identificar 14 produtos de transformação (PT), sendo um PT inédito na literatura. Através desses PTs foram propostas duas vias de degradação: uma baseada na abstração de hidrogênio por  $\text{HO}^\bullet$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HSO}_5^-$ ) e outra por transferência eletrônica por  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Melhores resultados em termos de velocidade de degradação de TBH ocorreram com  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , entretanto, melhores resultados em termos de toxicidade no efluente de ETE foram obtidos na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HSO}_5^-$ , demonstrando a importância de monitorar e associar a resposta não só em termos de aspecto químico, mas também biológico, visto que a melhor resposta química pode não gerar o melhor resultado biológico.

Por fim, os resultados apresentados neste trabalho foram promissores, mostrando que diferentes processos, sob radiação solar ou artificial, com complexos de ferro ou com diferentes oxidantes são alternativas eficientes para o tratamento de matrizes ambientais contendo poluentes orgânicos recalcitrantes. Como não há um conhecimento convicto a respeito dos malefícios a longo prazo da exposição a contaminantes emergentes para os seres humanos, é de extrema importância buscar remover tais compostos das matrizes ambientais, visto que diferentes métodos de remoção podem ser aplicados com eficiência, evitando problemas que futuramente podem comprometer a saúde da população. Sendo assim, este estudo contribuiu significativamente para o entendimento e importância da degradação de contaminantes de preocupação emergente em matrizes ambientais aquosas.

## 7. REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, M. et al. Pesticidas e estresse oxidativo: uma revisão. **Med Sci Monit**, 2004.

**Água no mundo — Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico**. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/agua-no-mundo>>. Acesso em: 24 set. 2020.

AGUAS, Y. et al. Reclamation of Real Urban Wastewater Using Solar Advanced Oxidation Processes: An Assessment of Microbial Pathogens and 74 Organic Microcontaminants Uptake in Lettuce and Radish. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 16, p. 9705–9714, 20 ago. 2019.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00748>

AGUIAR, T. R. et al. Nutrient removal effectiveness by riparian buffer zones in rural temperate watersheds: The impact of no-till crops practices. **Agricultural Water Management**, v. 149, p. 74–80, 1 fev. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.10.031>

AHILE, U. J. et al. 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>

AKAGAWA, M. **Protein carbonylation: molecular mechanisms, biological implications, and analytical approaches Free Radical Research** Taylor & Francis, 2021. Disponível em: <<https://www-tandfonline.ez34.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1080/10715762.2020.1851027>>. Acesso em: 15 abr. 2022

ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46–51, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.009>

ALMEIDA, M. B. et al. Pesticide Determination in Water Samples from a Rural Area by Multi-Target Method Applying Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the**

**Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1657–1666, 2019.

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190066>

AMILDON RICARDO, I. et al. 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, p. 763–770, 1 set. 2018.

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

ANVISA. Classificação toxicológicas dos agrotóxicos, 2019.

ARAÚJO, S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais Advanced oxidation processes : a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial was. 2016.

ARZATE, S. et al. Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 261, p. 110265, 1 maio 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110265>

ASTM. **ASTM E1676-12: Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm Eisenia Fetida and the Enchytraeid Potworm Enchytraeus albidus**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 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>

BAKARAKI TURAN, N. et al. Atrazine: From Detection to Remediation—A Minireview. **Analytical Letters**, v. 55, n. 3, p. 411–426, 2022.

<https://doi.org/10.1080/00032719.2021.1937196>

BELCHIOR, D. C. V. et al. Impactos de Agrotóxicos no Meio Ambiente. **Cadernos de Ciência**

& **Tecnologia, Brasília**, v. 34, n. 1, p. 135–151, 2017.

BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>

BERLETT, B. S.; STADTMAN, E. R. Protein Oxidation in Aging, Disease, and Oxidative Stress. **Journal of Biological Chemistry**, v. 272, n. 33, p. 20313–20316, 15 ago. 1997.

<https://doi.org/10.1074/jbc.272.33.20313>

BERTANI, G. Studies on lysogenesis. I. The mode of phage liberation by lysogenic *Escherichia coli*. **Journal of bacteriology**, v. 62, n. 3, p. 293–300, 1951.

<https://doi.org/10.1128/jb.62.3.293-300.1951>

BISOGNIN, R. P. et al. Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019.

BLANKSBY, S. J.; ELLISON, G. B. Bond dissociation energies of organic molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, n. 4, p. 255–263, 1 abr. 2003.

<https://doi.org/10.1021/ar020230d>

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., & TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.

<https://doi.org/10.1351/pac200173040627>

BORTOLUZZI, E. C. et al. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881–887, 2006.

<https://doi.org/10.1590/S1415-43662006000400015>

BORTOLUZZI, E. C. et al. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells

and surface water following application to tobacco. **Quimica Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872–1876, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800014>

BOTELHO, R. G. et al. Environmentally Relevant Concentrations of Atrazine and Ametrine Induce Micronuclei Formation and Nuclear Abnormalities in Erythrocytes of Fish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, n. 4, p. 577–585, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s00244-015-0171-6>

CALDAS, S. S. et al. Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: Data on 4-year monitoring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 71–80, 2019.

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>

CAVALCANTE, R. P. et al. Evaluation of the main active species involved in the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of ametryn herbicide and its by-products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105109>

CHAVES, F. P. et al. Comparative endocrine disrupting compound removal from real wastewater by UV/Cl and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effect of pH, estrogenic activity, transformation products and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 746, p. 141041, dez. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141041>

CHEN, P. et al. Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO<sub>2</sub>/carbon dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 250–259, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.040>

CLARIZIA, L. et al. **Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review Applied Catalysis B: Environmental** Elsevier B.V., 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>

CLEMENTINO, M.; NETO, P.; ALENCAR, J. Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Rev Bras Farm**, v. 89, n. 1, p. 74–80, 2008.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421–428, 2012.

<https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000400009>

COLLIN, F. Chemical basis of reactive oxygen species reactivity and involvement in neurodegenerative diseases. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 10, 2019.

<https://doi.org/10.3390/ijms20102407>

COOK, D. F., VOSS, S. C., FINCH, J. T., RADER, R. C., COOK, J. M., & SPURR, C. J. The role of flies as pollinators of horticultural crops: An Australian case study with worldwide relevance. *Insects*, v. 11, n. 6, p. 341, 2020.

CORREIA, N. M.; CARBONARI, C. A.; VELINI, E. D. Detection of herbicides in water bodies of the Samambaia River sub-basin in the Federal District and eastern Goiás. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 55, n. 6, p. 574–582, 2020.

<https://doi.org/10.3390/insects11060341>

CORTEZ, A. O. et al. Sorption and desorption of ametryn in different types of soils. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 6, p. 1718–1727, 2019.

<https://doi.org/10.14393/BJ-v35n6a2019-42433>

COSTA, C. R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Quimica Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>

CUERVO LUMBAQUE, E. et al. Degradation of pharmaceuticals in different water matrices by a solar homo/heterogeneous photo-Fenton process over modified alginate spheres. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 6532–6544, 8 mar. 2019a.

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-04092-z>

CUERVO LUMBAQUE, E. et al. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis Today**, v. 328, p. 259–266, 15 maio 2019b.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.006>

DA COSTA, E. P. et al. Degradation of carbendazim in water via photo-Fenton in Raceway Pond Reactor: assessment of acute toxicity and transformation products. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4324–4336, 2019.

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2130-z>

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

<https://doi.org/10.21727/teccen.v3i3.255>

DA S. G. FERREIRA, A. et al. Occurrence and spatial-temporal distribution of herbicide residues in the Ipojuca river sub-basin, Pernambuco, Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 12, p. 1124–1128, 2016.

<https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n12p1124-1128>

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

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.012>

DAVIDIDOU, K. et al. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227–235, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.021>

DE ARMAS, E. D. et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119–1127, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500013>

DE LAAT, J.; TRUONG LE, G.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715–723, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.021>

DE LUNA, L. A. V. et al. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment.

**Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332–338, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.047>

DE MELO SANTOS, M. M. et al. Degradation of Ketoprofen, Tenoxicam, and Meloxicam Drugs by Photo-Assisted Peroxidation and Photo-Fenton Processes: Identification of Intermediates and Toxicity Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, p. 1–15, 1 fev. 2020.

<https://doi.org/10.1007/s11270-020-4401-9>

DE OLIVEIRA, B. et al. Do trifluralin and tebuthiuron impair isolated rat liver mitochondria? **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 163, n. April 2019, p. 175–184, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2019.11.012>

DE SOUZA, L. F. C. B. et al. Determination of pesticides in the source and drinking waters in Londrina, Paraná, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 40, n. 3, p. 1153–1163, 2019.

<https://doi.org/10.5433/1679-0359.2019v40n3p1153>

DEVI, L. G. et al. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 374–375, p. 125–131, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>

DIDONÉ, E. J. et al. Mobilization and transport of pesticides with runoff and suspended sediment during flooding events in an agricultural catchment of Southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research** 2021 28:29, v. 28, n. 29, p. 39370–39386, 23 mar. 2021.

<https://doi.org/10.1007/s11356-021-13303-z>

DOMINGUEZ, S. et al. 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, 25 maio 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.031>

DORTS, J. et al. Oxidative stress, protein carbonylation and heat shock proteins in the black tiger shrimp, *Penaeus monodon*, following exposure to endosulfan and deltamethrin.

**Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 28, n. 2, p. 302–310, 1 set. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.05.006>

DU, L. et al. Removal of Sulfamethoxazole in Aqueous Solutions by Iron-Based Advanced Oxidation Processes: Performances and Mechanisms. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 4, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s11270-020-04534-w>

DURAND, P. et al. Effects of a mixture of low doses of atrazine and benzo[a]pyrene on the rat seminiferous epithelium either during or after the establishment of the blood-testis barrier in the rat seminiferous tubule culture model. **Toxicology in Vitro**, v. 62, n. August 2019, p. 104699, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2019.104699>

ESSENCIAIS, N. A HERINGER | Mercado Brasileiro de Fertilizantes Visão Geral do Agronegócio no Brasil Visão Geral da Indústria de Fertilizantes. p. 1–4, 2020.

ESTERBAUER, H.; CHEESEMAN, K. H. Determination of aldehydic lipid peroxidation products: malonaldehyde and 4-hydroxynonenal. **Methods in Enzymology**, v. 186, p. 407–421, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0076-6879\(90\)86134-H](https://doi.org/10.1016/0076-6879(90)86134-H)

FARIA, A. T. et al. Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 5, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s12665-018-7285-x>

FELÍCIO, A. A. et al. Isolated and mixed effects of diuron and its metabolites on biotransformation enzymes and oxidative stress response of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 248–256, 1 mar. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.009>

FERNANDES, A.; MAKOŚ, P.; BOCZKAJ, G. Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 374–384, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.207>

FERNANDES, C. L. F. et al. Distribution of pesticides in agricultural and urban soils of Brazil: A critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 22, n. 2, p. 256–270, 2020.

<https://doi.org/10.1039/C9EM00433E>

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

<https://doi.org/10.5902/2236117010662>

FLORIPES, T. C. et al. Occurrence of drugs and endocrine disrupters in raw and treatment sewage in the city of Belo Horizonte / MG, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1199–1211, 2018.

<https://doi.org/10.1590/s1413-41522018177703>

FOUNDATION, N.-N. S. **Multimedia Gallery - Bioluminescent Marine Bacterium**.

Disponível

em:

<[https://www.nsf.gov/news/mmg/mmg\\_disp.jsp?med\\_id=51885&from=search\\_list](https://www.nsf.gov/news/mmg/mmg_disp.jsp?med_id=51885&from=search_list)>. Acesso

em: 23 abr. 2020.

GAMA, AF, CAVALCANTE, RM, DUAVÍ, WC, SILVA, V., NASCIMENTO, RF. Ocorrência, distribuição e destino de agrotóxicos em uma região de agricultura intensiva no trópico semiárido brasileiro (Rio Jaguaribe, Ceará). **Jornal de solos e sedimentos**, v. 17, n. 4, p. 1160-1169, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1597-9>

GERNJAK, W. et al. Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 1–2, p. 121–130, 18 abr. 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.002>

GIANNAKIS, S. A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, n. December 2018, p. 309–319, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.025>

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)

GOMES JÚNIOR, O. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133–140, 1 mar. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.017>

GOMES JÚNIOR, O. et al. 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, p. 110756, 1 set. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110756>

GOOCH, J. W. Biochemical Oxygen Demand (B.O.D.). **Encyclopedic Dictionary of Polymers**, n. 5000, p. 80–80, 2011.

[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8\\_1310](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_1310)

GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; DE PINHO, S. Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) E dicromato. **Ecletica Química**, v. 23, n. 0, p. 31–41, 1998.

<https://doi.org/10.1590/S0100-46701998000100003>

GREBEL, J. E.; PIGNATELLO, J. J.; MITCH, W. A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 17, p. 6822–6828, 2010.

<https://doi.org/10.1021/es1010225>

GRISOLIA, C. K.; BILICH, M. R.; FORMIGLI, L. M. A comparative toxicologic and genotoxic study of the herbicide arsenal, its active ingredient imazapyr, and the surfactant nonylphenol ethoxylate. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 1, p. 123–126, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.01.014>

HAN, C. H. et al. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 172, p. 115514, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115514>

HERMOSILLA, D. et al. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 168–191, 2014.

<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3516-1>

HUANG, W. et al. Enhanced heterogeneous photo-Fenton process modified by magnetite and EDDS: BPA degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 11, p. 10421–10429, 1 abr. 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-8728-8>

IKE, I. A. et al. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, n. October 2017, p. 651–669, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>

ILEY, J.; TOLANDO, R. The oxidative dealkylation of tertiary amides: Mechanistic aspects. **Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2**, n. 11, p. 2328–2336, 2000.

<https://doi.org/10.1039/b001756f>

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **Inmetro**, p. 30, 2020.

JABLONOWSKI, N. D. et al. Persistence of <sup>14</sup>C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 7, p. 2126–2131, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.02.004>

JIANG, J. et al. Concentrations of imidacloprid and thiamethoxam in pollen, nectar and leaves from seed-dressed cotton crops and their potential risk to honeybees (*Apis mellifera* L.). **Chemosphere**, v. 201, p. 159–167, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.168>

JIN, Q. et al. Effects of NOM on the degradation of chloramphenicol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the characteristics of degradation products. **Separation and Purification Technology**, v. 191, n. March 2017, p. 108–115, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.014>

K'OREJE, K. O. et al. Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya. **Science of the Total Environment**, v. 637–638, p. 336–348, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.331>

KANAFIN, Yerkanat N. et al. Photo-Fenton-like treatment of municipal wastewater. **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1206, 2021.

<https://doi.org/10.3390/catal11101206>

KAPSI, M. et al. Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (N.W. Greece). **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 2188–2198, 10 fev. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.185>

KARCI, A. et al. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 230, n. 1, p. 65–73, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.01.003>

KATTEL, E.; DULOVA, N. Ferrous ion-activated persulphate process for landfill leachate treatment: removal of organic load, phenolic micropollutants and nitrogen. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 10, p. 1223–1231, 2017.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1221472>

KESRAOUI, A. et al. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 450–455, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.072>

KHAN, J. A. et al. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> and UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study. **Chemical Engineering**

**Journal**, v. 218, p. 376–383, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055>

KHAN, J. A. et al. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  and  $\text{HSO}_5^-$ . **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 393–403, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.104>

KHAN, S. et al. Degradation of highly chlorinated pesticide, lindane, in water using UV/persulfate: kinetics and mechanism, toxicity evaluation, and synergism by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. January 2020, p. 123558, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123558>

KLAMERTH, N. et al. Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 545–554, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.059>

LEVINE, R. L. et al. Determination of Carbonyl Groups in Oxidized Proteins. **Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)**, v. 99, p. 15–24, 2000.

<https://doi.org/10.1385/1-59259-054-3:15>

LI, H.; ZHOU, B. Degradation of atrazine by catalytic ozonation in the presence of iron scraps: performance, transformation pathway, and acute toxicity. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 5, p. 432–440, 4 maio 2019.

<https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1574175>

LI, J. et al. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex:  $\cdot\text{OH}$  radical production and  $17\beta$ -estradiol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 1, p. 1–7, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.001>

LI, W. et al. Transformation pathway and toxicity assessment of malathion in aqueous solution during UV photolysis and photocatalysis. **Chemosphere**, v. 234, p. 204–214, 1 nov. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.058>

LI, X. et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 492–506, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.052>

LI, Y.; SUN, J.; SUN, S. P.  $Mn^{2+}$ -mediated homogeneous Fenton-like reaction of Fe(III)-NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 193–200, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.003>

LIAN, L. et al. Kinetic Study of Hydroxyl and Sulfate Radical-Mediated Oxidation of Pharmaceuticals in Wastewater Effluents. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 2954–2962, 7 mar. 2017.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05536>

LIAO, C. H.; KANG, S. F.; WU, F. A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the  $H_2O_2/UV$  process. **Chemosphere**, v. 44, n. 5, p. 1193–1200, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00278-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00278-2)

LUTZE, H. V. et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 3, p. 1673–1680, 2015.

<https://doi.org/10.1021/es503496u>

MA, X. et al. Removal of saccharin by UV/persulfate process: Degradation kinetics, mechanism and DBPs formation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 420, p. 113482, 1 nov. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113482>

MACHADO, C. S. et al. Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230–237, 2016.

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

MALDONADO, C. E. **La Drosophila melanogaster**. Disponível em: <<https://www.desdeabajo.info/ciencia-y-tecnologia/item/27775-la-drosophila-melanogaster.html>>. Acesso em: 23 abr. 2020.

MANOLI, K. et al. Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI). **Water Research**, v. 148, p. 272–280, 1 jan. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.056>

MARSON, E. O. et al. 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, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>

MARSON, E. O. et al. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science of The Total Environment**, v. 836, p. 155605, 25 ago. 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>

MESQUITA, C. S. et al. Simplified 2,4-dinitrophenylhydrazine spectrophotometric assay for quantification of carbonyls in oxidized proteins. **Analytical Biochemistry**, v. 458, p. 69–71, ago. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.ab.2014.04.034>

MILANI, M.; OLIVEIRA, D. S. DE; MORALES, E. M. Resíduos de agrotóxicos em alimentos no Brasil. **Interciência & Sociedade**, v. 5, n. 1, p. 25–37, 2020.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23–31, 1 nov. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.032>

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. October 2017, p. 129–136, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.018>

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>

MODIRSHAHLA, N. et al. Effects of Operational Parameters on Decolorization of C. I. Acid Red 88 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process: Evaluation of Electrical Energy Consumption. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 3, p. 298–302, 2012.

<https://doi.org/10.1002/clen.201000574>

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, 2017.

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

MONTES, I. J. S.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 237–245, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.003>

MOREIRA, J. C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do mato Grosso. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557–1568, 2012.

<https://doi.org/10.1590/S1413-81232012000600019>

MUNEER, M. et al. Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, protham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 457–468, 1 out. 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.006>

MURATI, M. et al. Degradation and mineralization of sulcotrione and mesotrione in aqueous medium by the electro-Fenton process: A kinetic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 5, p. 1563–1573, 2012.

<https://doi.org/10.1007/s11356-011-0667-1>

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. D. ET AL. Processos Oxidativos Avançados. **Adox**, v. 01, n. 2, p. 2, 2017.

NASSERI, S. et al. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 704–714, 1 set. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.137>

NIHEMAITI, M. et al. Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS. **Water Research**, v. 145, p. 487–497, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.052>

NIVA, C. C. et al. Soil ecotoxicology in Brazil is taking its course. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 11, p. 11363–11378, 1 jun. 2016.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6597-1>

OECD. **Test nº 207: Earthworm, Acute Toxicity Tests**. Washington, DC.: OECD Publishing, 1984.

OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; DURSUN, D. Investigation of the toxicity of common oxidants used in advanced oxidation processes and their quenching agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 330–335, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.021>

ONU. Glossário de termos do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6: Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos. 2018.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2 dez. 2014.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

PAIVA, V. A. B. et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1086–1092, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.013>

PANIAGUA, C. E. S. et al. Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen and toxicity changes during UV-C and UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes in different aqueous matrixes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103164, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103164>

PAPOUTSAKIS, S. et al. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. **Catalysis Today**, v. 252, p. 61–69, 1 set. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.005>

PATIL, P. N.; BOTE, S. D.; GOGATE, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1770–1777, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.024>

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, n. December 2018, p. 120597, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>

PENG, F. et al. Kinetics and mechanisms of enhanced degradation of ibuprofen by piezo-catalytic activation of persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, n. December 2019, p. 123818, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123818>

PEREIRA, G. F. et al. Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 860–870, 2017a.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.054>

PEREIRA, G. F. et al. Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron

using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates.

**Electrochimica Acta**, v. 247, p. 860–870, 1 set. 2017b.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.054>

PEREIRA, P. C. G. et al. Sub-lethal effects of the pesticide imazalil on the earthworm *Eisenia andrei*: reproduction, cytotoxicity, and oxidative stress. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 27, p. 33474–33485, 1 set. 2020.

<https://doi.org/10.1007/s11356-019-05440-3>

PHANIKRISHNA SHARMA, M. V.; DURGA KUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M. Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 composite systems using solar light. **Chemosphere**, v. 72, n. 4, p. 644–651, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.042>

PIGNATI, W. A. et al. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: Uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017.

<https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>

PLIEGO, G. et al. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 24, p. 2611–2692, 2015.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025646>

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

QIAN, Y. et al. Dissipation, occurrence and risk assessment of a phenylurea herbicide tebuthiuron in sugarcane and aquatic ecosystems in South China. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 389–396, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.082>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>

**Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** Disponível em: <<http://ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 30 ago. 2020.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>

RODRIGUES, I. A. Sorção-dessorção e mineralização de pesticidas classificados como prioritários em solo do município de Rio Verde, Goiás. p. 71, 2016.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J. et al. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals. **Chemosphere**, v. 226, p. 509–519, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.152>

SALES JUNIOR, S. F. et al. Long-term landfill leachate exposure modulates antioxidant responses and causes cyto-genotoxic effects in *Eisenia andrei* earthworms. **Environmental Pollution**, v. 287, n. March, p. 117351, out. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117351>

SARDIÑA, P. et al. Emerging and legacy contaminants across land-use gradients and the risk to aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 695, p. 133842, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133842>

SCHEEL, G. L.; TARLEY, C. R. T. Feasibility of supramolecular solvent-based microextraction for simultaneous preconcentration of herbicides from natural waters with posterior determination by HPLC-DAD. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 650–657, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.007>

SCORZA JÚNIOR, R. P. Pesticidas, Agricultura e Recursos Hídricos. **Embrapa**, p. 9, 2006.

SECRETARIA DE SAÚDE DO ESTADO DO PARANÁ. Intoxicações agudas por Agrotóxicos. p. 20, 2018.

SIEDLECKA, E. M. et al. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 893–900, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.104>

SILVA, B. S. et al. Efeitos do imidacloprido sobre o comportamento das abelhas *Scaptotrigona postica* Latreille, 1807 (Hymenoptera, Apidae). **Revista ciência, tecnologia & ambiente**, v. 3, p. 21–28, 2016.

SILVA, M. R. A. et al. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745–3753, jun. 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.025>

SILVA, P. Determinação de compostos fenólicos por HPLC. p. 136, 2012.

SOARES DE MENDONÇA, V. **Aplicabilidade de testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*, no monitoramento da qualidade das águas de bacias hidrográficas: o caso do rio Ipojuca em Pernambuco**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

SOARES, P. A. et al. 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>

SONG, N. H. et al. Biological responses of wheat (*Triticum aestivum*) plants to the herbicide chlorotoluron in soils. **Chemosphere**, v. 68, n. 9, p. 1779–1787, 1 ago. 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.023>

SORIANO-MOLINA, P. et al. Effect of volumetric rate of photon absorption on the kinetics of micropollutant removal by solar photo-Fenton with Fe<sup>3+</sup>-EDDS at neutral pH. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 331, p. 84–92, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.096>

SORIANO-MOLINA, P. et al. 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>

SOUSA, A. S. et al. Estimated Levels of Environmental Contamination and Health Risk Assessment for Herbicides and Insecticides in Surface Water of Ceará, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 96, n. 1, p. 90–95, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s00128-015-1686-2>

SPOSITO, J. C. V. et al. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696–704, 2018.

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

STARLING, M. C. V. M. et al. Persulfate mediated solar photo-Fenton aiming at wastewater treatment plant effluent improvement at neutral PH: emerging contaminant removal, disinfection, and elimination of antibiotic-resistant bacteria. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

SZEWCZYK, R.; KUŚMIERSKA, A.; BERNAT, P. Ametryn removal by *Metarhizium brunneum*: Biodegradation pathway proposal and metabolic background revealed. **Chemosphere**, v. 190, p. 174–183, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.011>

TAN, G. et al. Ultrasensitive quantitation of imidacloprid in vegetables by colloidal gold and time-resolved fluorescent nanobead traced lateral flow immunoassays. **Food Chemistry**, v. 311, n. June 2019, p. 126055, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126055>

TECHNOLOGIES, U. **Oxalato de titânio (espectrofotométrico)**. Disponível em:

<<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>>. Acesso em: 19 abr. 2020.

TIAN, Z. et al. Suspect and Nontarget Screening for Contaminants of Emerging Concern in an Urban Estuary. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 889–901, 2020.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06126>

TOMÉ, V. D.; FORTI, M. C. Protocolo de análise de carbono dissolvido nos corpos de água superficiais e o princípio de funcionamento do TOC Shimadzu VCPH/CPN. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE**, p. 29, 2013.

TONIÊTO, T. A. P. et al. Fate of tebuthiuron and Hexazinone in Green-Cane Harvesting System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, p. 3960–3966, 2016.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04665>

TORRADES, F. et al. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211–1220, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00579-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00579-4)

TROVÓ, A. G. et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3922–3931, 1 set. 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.006>

TU, X. et al. Post-treatment of bio-treated acrylonitrile wastewater using UV/Fenton process: degradation kinetics of target compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 24, p. 24570–24580, 1 ago. 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-05663-4>

VAGI, M. C.; PETSAS, A. S. Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defied by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007-2018). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 102940, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102940>

VERMA, V.; CHAUDHARI, P. K. Optimization of multiple parameters for treatment of coking wastewater using Fenton oxidation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 5084–5095, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.008>

VIEIRA, M. G. et al. Evaluation of pesticide contamination in the water sources of southwest Parana cities. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 5, p. 1800–1812, 2017.

<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170105>

WACŁAWEK, S. et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 44–62, 15 dez. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. July 2017, p. 1502–1517, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>

WU, Y. et al. Fe(III)–EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 12154–12162, 2014.

<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2945-1>

XIN, Ling et al. carbon-based nanocomposites as fenton-like catalysts in wastewater treatment applications: A Review. **Materials**, v. 14, n. 10, p. 2643, 2021.

<https://doi.org/10.3390/ma14102643>

XU, X. et al. Heterogeneous catalytic degradation of 2,4-dinitrotoluene by the combined persulfate and hydrogen peroxide activated by the as-synthesized Fe-Mn binary oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, p. 776–786, 15 out. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.138>

XU, Y.; LIN, Z.; ZHANG, H. Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation

processes: UV/PDS versus UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 392–401, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.091>

YANG, W. et al. Chemical behaviors and toxic effects of ametryn during the UV/chlorine process. **Chemosphere**, v. 240, p. 124941, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124941>

ZHANG, M. HUI et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110–121, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

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, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>

ZHAO, J. et al. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent as green and efficient media combined with functionalized magnetic multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction to determine pesticide residues in food products. **Food Chemistry**, v. 310, n. July 2019, p. 125863, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125863>

ZHOU, K. et al. Degradation of emerging pharmaceutical micropollutants in municipal secondary effluents by low-pressure UVC-activated HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> AOPs. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, n. March, p. 124712, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124712>

ZHU, Y. et al. Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, n. January, p. 117739, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação Da Demanda Química De Oxigênio (Dqo) Em Águas E Efluentes Por Método Colorimétrico Alternativo. **Energ. Agric., Botucatu**, v. 20, n. 4, p. 69–82, 2005.