



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

EDUARDO OLIVEIRA MARSON

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COMPLEXOS DE FERRO E OXIDANTES
PARA A DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE FIPRONIL, OXIBENZONA E
PROPILPARABENO EM EFLUENTE SANITÁRIO TERCIÁRIO SOB RADIAÇÃO
SOLAR**

Uberlândia
2023

EDUARDO OLIVEIRA MARSON

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COMPLEXOS DE FERRO E OXIDANTES
PARA A DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE FIPRONIL, OXIBENZONA E
PROPILPARABENO EM EFLUENTE SANITÁRIO TERCIÁRIO SOB RADIAÇÃO
SOLAR**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Uberlândia

2023

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

M373
2023

Marson, Eduardo Oliveira, 1993-
Avaliação de diferentes complexos de ferro e oxidantes para a degradação da mistura de fipronil, oxibenzona e propilparabeno em efluente sanitário terciário sob radiação solar [recurso eletrônico] / Eduardo Oliveira Marson. - 2023.

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.2023.59>

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



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química		
Defesa de:	Defesa de Doutorado Acadêmico, 135, PPGQUI		
Data:	Trinta de janeiro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	8:00
		Hora de encerramento:	12:20
Matrícula do Discente:	11823QMI002		
Nome do Discente:	Eduardo Oliveira Marson		
Título do Trabalho:	Avaliação de diferentes complexos de ferro e oxidantes para a degradação da mistura de fipronil, oxibenzona e propilparabeno em efluente sanitário terciário sob radiação solar		
Área de concentração:	Química		
Linha de pesquisa:	Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química		
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Degradação de contaminantes de interesse emergente em efluentes e águas superficiais pelo processo foto-Fenton mediado por complexos orgânicos de ferro: avaliação química e toxicológica		

Reuniu-se, por meio de Webconferência, pelo link https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3ameeting_MmFmM2UzM2EtOTNiZi00ZDNmLWJjNjAtNTRIZTVjNTRjMTAy%40thread.v2/0?context=%7b%22id%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22oid%22%3a%22c5903b77-cc66-4639-87f6-a1eac5f0c52b%22%7d, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz; Patrícia Angélica Vieira, da Universidade Federal de Uberlândia; Daniella Carla Napoleão, da Universidade Federal de Pernambuco; Leonardo Santos Andrade, da Universidade Federal de Catalão; e Alam Gustavo Trovó, orientador do candidato.

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

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

Aprovado.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/01/2023, às 12:23, 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 30/01/2023, às 12:23, 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 **Patrícia Angelica Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/01/2023, às 12:23, 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 **Daniella Carla Napoleão, Usuário Externo**, em 30/01/2023, às 12:24, 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 **Leonardo Santos Andrade, Usuário Externo**, em 31/01/2023, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4148551** e o código CRC **CBD424F1**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela bênção da vida e por ser minha base nos momentos de fraqueza.

Aos meus pais, Mauro Antônio Marson e Euzeni Oliveira Silva Marson, e ao meu irmão José Vitor Oliveira Marson, por todo o amor, ensinamentos de vida e incentivos, assim como por toda a compreensão e apoio nos momentos difíceis. Agradeço também a todos meus familiares, e principalmente às minhas primas Ana Paula Rodrigues da Silva, Juliana Borges Marson e Luciane Borges Vivarelli Marson por todo o apoio e incentivo para seguir no meio acadêmico.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó por todos os ensinamentos, pela paciência, apoio moral e material, incentivo, assim como por todos os conselhos e confiança. Agradeço também pela oportunidade de realizar o Estágio em Docência.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Ueira-Vieira, e principalmente a doutoranda Serena Mares Malta pela amizade, incentivos, explicações, perseverança e colaboração nos bioensaios realizados no Laboratório de Genética da UFU. Agradeço também a Profa. Miriam Maria de Resende por disponibilizar o cromatógrafo líquido de alta eficiência do laboratório da Faculdade de Engenharia Química e a doutoranda Amanda Carmelo da Rocha pelo suporte, amizade, troca de experiências e incentivo.

Aos membros da banca examinadora de qualificação e defesa por prontamente aceitarem contribuir com o presente trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de realizar o Doutorado, assim como pelo suporte oferecido, em específico, à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU pelas análises de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos.

A todos os docentes do Instituto de Química da UFU que contribuíram para a minha formação.

Agradeço ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia-MG, por fornecer amostras de efluente de esgoto, com as respectivas análises de caracterização, para a realização dos experimentos nesta matriz aquosa.

Aos meus colegas que integram ou já integraram o grupo LaQAmb: Bárbara Rezende Gonçalves, Vinícius Alexandre Borges de Paiva, Nayara de Melo Costa Serge, Oswaldo Gomes Júnior, Valdislaine Maria da Silva, Bruna Andrade Silva, Gabriel Fernandes Vieira, Gabrielly Machado dos Santos, pelos conselhos, apoio moral e ajuda na realização dos

experimentos. Um agradecimento especial a Gizele Damaceno da Silva, pela amizade, incentivo, conselhos e pela oportunidade de trabalhar em parceria, assim como para Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua e Ivo Amildon Ricardo, pelo apoio, e parceria na realização dos experimentos.

Aos meus amigos Willy Naresse Lúcio, Juliana Otoni, Geovanna Sousa Guimarães, Ana Paula Martins Palazzo, Jean Mendes, Mateus Henrique Batista, Leticia Pires de Oliveira, Lorena Fernandes, Karolaine Fonseca, Patrícia Maia Freitas, Jhonatan Cândido Félix e outros pelas conversas de apoio e incentivo e por sempre estarem ao meu lado, compartilhando vivências.

Ao meu professor e amigos do curso de japonês Thiago Francelino, Lara Pirett e Silvia Pirett pela amizade, apoio e por sempre me incentivarem a seguir o caminho acadêmico.

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

Ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

RESUMO

As estações de tratamentos de água e esgoto, as quais empregam processos clássicos, não foram projetadas para remoção de contaminantes de preocupação emergente. Dessa forma, o processo foto-Fenton solar foi avaliado como uma alternativa de tratamento complementar aos aplicados em uma estação de tratamento de esgoto, para a degradação simultânea dos compostos orgânicos fipronil, oxibenzona e propilparabeno, adicionados ao efluente visando alcançar a concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada. Os ligantes ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico (EDDS) foram avaliados para aplicação no processo em pH 7,4 (natural da matriz). Inicialmente, para cada ligante, foi determinada a melhor condição experimental dos parâmetros operacionais (concentração de ferro, proporção molar ferro/ligante (Fe:L) e concentração de H_2O_2). Para FeEDTA, aplicando $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro na proporção molar Fe:L de 1:1 e empregando $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , obteve-se 97% de degradação da mistura após 65 min de tratamento. Embora a melhor concentração de ferro para ambos os ligantes tenha sido de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, o complexo de FeEDDS necessitou de uma maior proporção molar Fe:L (1:3) e menor concentração de H_2O_2 ($1,5 \text{ mmol L}^{-1}$), atingindo 88% de degradação média da mistura após 99 min de radiação. Nas melhores condições encontradas para concentração de ferro e proporção molar Fe:L para ambos os complexos de ferro, foi avaliada a aplicação de persulfato e peroximonosulfato no processo foto-Fenton solar modificado. Para as concentrações de persulfato avaliadas obtiveram-se degradações médias da mistura entre 20% e 40% após o final do processo. Isto, pois, o radical sulfato reage preferencialmente com compostos-alvo com alta densidade eletrônica, sofrendo também interferência dos ânions inorgânicos presentes no efluente. Para peroximonosulfato, apenas para $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ foi possível obter uma degradação média da mistura de 95% para FeEDDS após 67 min de irradiação e 96% para FeEDTA após 14 min de irradiação. Entretanto, nesta concentração de peroximonosulfato houve redução do pH do meio reacional. Para o melhor oxidante (H_2O_2) efetuou-se bioensaios e estimativas de custo do processo. Os bioensaios com a mosca *Drosophila melanogaster* mostraram que a toxicidade da solução não tratada é devido à presença do fipronil, a qual foi reduzida após aplicação do processo foto-Fenton solar modificado utilizando ambos complexos. Os custos em escala laboratorial, por sua vez, sugeriram o complexo FeEDTA como opção mais viável economicamente para uma aplicação real, devido ao elevado custo do ligante EDDS.

Palavras-chave: Processos de Oxidação Avançada. Foto-Fenton. Contaminantes de preocupação emergente. Toxicidade Aguda. *Drosophila melanogaster*.

ABSTRACT

Water and sewage treatment plants, which employ classical processes, were not designed to remove contaminants of emerging concern. Thus, the solar photo-Fenton process was evaluated as an alternative complementary treatment to those applied in a sewage treatment plant, for the simultaneous degradation of organic compounds fipronil, oxybenzone and propylparaben, added to the effluent in order to reach a concentration of $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of each. The ligands ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) were assessed for the process application at pH 7.4 (natural of the matrix). Initially, for each ligand, the best experimental condition of the operational parameters (iron concentration, iron/ligand molar ratio (Fe:L) and H_2O_2 concentration) was determined. For FeEDTA, applying $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ of iron in a Fe:L molar ratio of 1:1 and using 5.9 mmol L^{-1} of H_2O_2 , 97% of mixture degradation was obtained after 65 min of treatment. Although the best iron concentration for both ligands was $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, the FeEDDS complex required a higher Fe:L molar ratio (1:3) and a lower H_2O_2 concentration (1.5 mmol L^{-1}), reaching 88% average mixture degradation after 99 min of radiation. Under the best conditions found for iron concentration and Fe:L molar ratio for both iron complexes, the persulfate and peroxymonosulfate application in the modified solar photo-Fenton process were evaluated. For the evaluated persulfate concentrations, average degradations of the mixture between 20% and 40% were obtained after the end of the process. This is because the sulfate radical reacts preferentially with target compounds with high electronic density, also suffering interference from the inorganic anions present in the effluent. For peroxymonosulfate, only for 5.9 mmol L^{-1} , it was possible to obtain 95% of average degradation of the mixture for FeEDDS after 67 min of irradiation and 96% for FeEDTA after 14 min of radiation. However, at this peroxymonosulfate concentration, there was a reduction in the reaction medium pH. For the best oxidant (H_2O_2), bioassays and process cost estimates were performed. Bioassays with the fly *Drosophila melanogaster* showed that the toxicity of the untreated solution is due to the presence of fipronil, which was reduced after application of the modified solar photo-Fenton process using both complexes. Costs on a laboratory scale, in turn, suggested the FeEDTA complex as the most economically viable option for a real application, due to the high cost of the EDDS ligand.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Photo-Fenton. Emerging concern contaminants. Acute toxicity. *Drosophila melanogaster*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ – MM = 437,2 g mol ⁻¹).....	30
Figura 2- Fórmula estrutural da oxibenzona ($C_{14}H_{12}O_3$ – MM = 228,2 g mol ⁻¹).....	33
Figura 3- Fórmula estrutural do propilparabeno ($C_{10}H_{12}O_3$ – MM = 180,2 g mol ⁻¹).....	37
Figura 4- Exemplo de reação de radical hidroxila por adição eletrofílica em composto aromático.....	41
Figura 5- Estruturas moleculares de PS ($S_2O_8^{2-}$) e PMS (HSO_5^-).....	44
Figura 6- Estrutura molecular ligante EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$ – MM = 292,24 g mol ⁻¹).....	58
Figura 7- Diagrama de especiação do complexo FeEDTA em função do pH utilizando 1,0 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de íons férricos e EDTA à 25 °C.....	58
Figura 8- Estrutura molecular ligante EDDS ($C_{10}H_{16}N_2O_8$ – MM = 292,24 g mol ⁻¹).....	60
Figura 9- Diagrama de especiação do complexo FeEDDS em função do pH (2 – 11).....	61
Figura 10- Sistema operacional utilizado nos experimentos de fotodegradação com radiômetro MU-100 com sensor ultravioleta (250 – 400 nm).....	72
Figura 11- Fluxograma dos experimentos de fotodegradação.....	73
Figura 12- Fluxograma dos experimentos de avaliação da influência dos parâmetros operacionais para o agente oxidante H ₂ O ₂	75
Figura 13- Fluxograma para os experimentos de degradação na presença de persulfato.....	77
Figura 14- Fluxograma para os experimentos de influência dos ânions inorgânicos no processo foto-Fenton solar utilizando FeEDTA e persulfato.....	80
Figura 15- Fluxograma para os experimentos de degradação na presença de peroximonosulfato.....	81
Figura 16- Fluxograma representativo da geração de amostras para os ensaios de toxicidade.....	89
Figura 17- Fluxograma para os ensaios de toxicidade com <i>D. melanogaster</i>	90
Figura 18- Espectro de absorção para soluções isoladas de 1000 µg L ⁻¹ de FIP, OXB e PPB em água desionizada e pH próximo a neutralidade (7,0).....	94
Figura 19- Cromatograma para (a) uma solução contendo os compostos FIP, PPB e OXB (100 µg L ⁻¹ cada) em água deionizada e pH próximo a neutralidade (7,0), (b) efluente sanitário terciário e (c) solução contendo os compostos FIP, PPB e OXB (100 µg L ⁻¹ cada)	

em efluente sanitário terciário (pH= 7,4 - natural do efluente) utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) para o comprimento de onda (λ) de 279 nm.....	96
Figura 20 -Curva analítica de calibração em efluente de ETE para PPB ($\lambda = 256$ nm).....	98
Figura 21 -Curva analítica de calibração em efluente de ETE para FIP ($\lambda = 279$ nm).....	98
Figura 22 -Curva analítica de calibração em efluente de ETE para OXB ($\lambda = 289$ nm).....	99
Figura 23 -Influência da concentração de ferro durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, Fe:L= 1:1 e pH= 7,4 (natural da matriz).....	101
Figura 24 -Concentração de ferro para os experimentos de influência da concentração de ferro durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, Fe:L= 1:1 e pH= 7,4 (natural da matriz).....	103
Figura 25 -Influência da concentração de ferro durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, Fe:L= 1:1 e pH = 7,4 (natural da matriz).....	105
Figura 26 -Concentração de ferro para os experimentos de influência da concentração de ferro durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, Fe:L= 1:1 e pH= 7,4 (natural da matriz).....	106
Figura 27 -Avaliação do efeito de diferentes proporção molar ferro e ligante (Fe:L) durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH = 7,4 (natural da matriz).....	108
Figura 28 -(a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos da avaliação do efeito de diferentes proporções molares Fe:L durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH= 7,4 (natural da matriz).....	109
Figura 29 -Avaliação do efeito de diferentes proporção molar ferro e ligante (Fe:L) durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos	

compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH}= 7,4$ (natural da matriz).....	111
Figura 30- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos da avaliação do efeito de diferentes proporções molares Fe:L durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).....	112
Figura 31- Influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:3 e $\text{pH}= 7,4$ (natural da matriz).....	114
Figura 32- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos de avaliação da influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:3 e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).....	115
Figura 33- Influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).....	117
Figura 34- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos de avaliação da influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).....	118
Figura 35- Experimentos controle para a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando os ligantes EDTA e EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 (para FeEDTA) e 1:3 (para FeEDDS), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 2,9 \text{ mmol L}^{-1}$, e $\text{pH}= 7,4$ (natural da matriz).....	120
Figura 36- Espectro de emissão da radiação solar na superfície terrestre.....	121

Figura 37- Influência de diferentes concentrações de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: $[CPE]= 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto), $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$, $Fe:L = 1:3$ e $pH = 7,4$ (natural da matriz).....	125
Figura 38- Influência de diferentes concentrações de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: $[CPE]= 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto), $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$, $Fe:L = 1:1$ e $pH = 7,4$ (natural da matriz).....	126
Figura 39- Degradação de naproxeno pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. Condições iniciais: $[NAP]= 100 \mu g L^{-1}$, $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$, $Fe:L = 1:1$ e $pH = 7,4$ (natural da matriz).....	129
Figura 40- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação naproxeno pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. Condições iniciais: $[NAP]= 100 \mu g L^{-1}$, $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$, $Fe:L = 1:1$ e $pH = 7,4$ (natural da matriz).....	130
Figura 41- Fórmula estrutural do naproxeno ($C_{14}H_{14}O_3 - MM = 230,2 g mol^{-1}$).....	130
Figura 42. Influência da remoção isolada e combinada de bicarbonato, cloreto e sulfato durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. Condições iniciais: $[CPE]= 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto), $Fe:L= 1:1$, $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 5,9 mmol L^{-1}$ pH (natural da matriz) = $7,4$	134
Figura 43- Valores de pH durante os experimentos de influência da remoção isolada e combinada de bicarbonato, cloreto e sulfato durante a degradação de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. Condições iniciais: $[CPE]= 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto), $Fe:L= 1:1$, $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 5,9 mmol L^{-1}$ pH (natural da matriz) = $7,4$	137
Figura 44- Influência do pH durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: $[CPE]= 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto), $Fe:L= 1:3$, $[Fe^{3+}]= 100 \mu mol L^{-1}$ e $[S_2O_8^{2-}] = 2,94 mmol L^{-1}$	139
Figura 45- Influência do pH durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o	

ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe:L= 1:1, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e [S ₂ O ₈ ²⁻]= 2,94 mmol L ⁻¹	140
Figura 46- Concentração de ferro para os experimentos de influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante (a) EDDS e (b) EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe:L= 1:3 para FeEDDS e 1:1 para FeEDTA, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e [S ₂ O ₈ ²⁻]= 2,94 mmol L ⁻¹	141
Figura 47- Influência da concentração de peroximonosulfato durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe:L= 1:3, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.....	144
Figura 48- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de HSO ₅ ⁻ durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS em diferentes concentrações de HSO ₅ ⁻ . Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe: L= 1: 3, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.....	145
Figura 49- pH durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS em diferentes concentrações de peroximonosulfato. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe: L= 1: 3, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.....	147
Figura 50- Influência da concentração de peroximonosulfato durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe:L= 1:1, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.....	149
Figura 51- pH durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA em diferentes concentrações de peroximonosulfato. Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe: L= 1: 1, [Fe ³⁺]= 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.....	150
Figura 52- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de HSO ₅ ⁻ durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA em diferentes concentrações de HSO ₅ ⁻ . Condições iniciais: [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada	

composto), Fe: L= 1: 1, $[Fe^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.....151

Figura 53-Bioensaio de sobrevivência para *Drosophila melanogaster* para amostra de efluente de ETE fortificadas com PPB, FIP e OXB e amostras coletadas após tratamento pelo processo foto-Fenton utilizando radiação solar e diferentes ligantes: (a) EDTA e (b) EDDS.

Condições iniciais: $[CPE] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[Fe^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 (para FeEDTA) e 1:3 (para FeEDDS), $[H_2O_2] = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDDS) e $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDTA), pH= 7,4 (natural da matriz).....152

Figura 54-Bioensaio de sobrevivência de *Drosophila melanogaster* para (a) experimentos controle, (b) amostras de efluente de ETE contendo PPB, FIP e OXB isoladamente e (c,d) amostra de efluente de ETE na ausência de CPE antes e após tratamento pelo processo foto-Fenton utilizando radiação solar e diferentes ligantes.

Condições iniciais: $[CPE] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[Fe^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 (para FeEDTA) e 1:3 (para FeEDDS), $[H_2O_2] = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDDS) e $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDTA), pH= 7,4 (natural da matriz).....153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e biológicos para caracterização de efluente de ETE.....	93
Tabela 2-Tempo de retenção para os compostos FIP, OXB e PPB para diferentes proporções da fase móvel composta por metanol (MeOH) e solução aquosa de ácido acético (HAc) 0,01% (v/v).....	95
Tabela 3-Equações de reta das curvas analíticas, faixas lineares, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos-alvo.....	100
Tabela 4- Caracterização da matriz após remoção isolada e simultânea dos ânions bicarbonato, cloreto e sulfato.....	133
Tabela 5-Dados de Carbono Total (CT), Inorgânico (CI) e Orgânico (COD) para os experimentos de degradação da mistura de Propilparabeno, Fipronil e Oxibenzona na presença de persulfato e diferentes valores de pH.....	143
Tabela 6-Preços de reagentes para o processo foto-Fenton modificado.....	156
Tabela 7-Preços para o tratamento de efluente de ETE contendo PPB, FIP e OXB utilizando o processo foto-Fenton solar com os complexos FeEDDS e FeEDTA.....	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BF-3 – Benzofenona-3

CE₅₀ – Concentração eficaz que proporciona efeito inibitório em 50% dos indivíduos.

CI – Carbono Inorgânico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

CPE – Contaminantes de Preocupação Emergente

CT – Carbono Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto

EDDS – Ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FIP – Fipronil

GABA – Ácido γ -aminobutírico (do inglês *Gamma-AminoButyric Acid*)

HAc – Ácido acético

HLPC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês *High Liquid Performance Chromatography*)

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

L – Ligante

LaQAmb – UFU – Laboratório de Química Ambiental da Universidade Federal de Uberlândia

LABGEN – UFU – Laboratório de Genética da Universidade Federal de Uberlândia

LD₅₀ – Dose Letal (do inglês *Lethal Dose*), que proporciona morte de 50% dos indivíduos.

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

LMCT – Transferência de carga do ligante para o metal (do inglês *Ligand to metal Charge Transfer*)

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NAP – Naproxeno

NMP – Número mais provável

NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez

OMS – Organização Mundial de Saúde

OXB – Oxibenzona

PABA – ácidos para-aminobenzóicos (do inglês *Para Amino Benzoic Acids*)

PMS – Peroximonosulfato

POA – Processos de Oxidação Avançada

POA-S – Processos de Oxidação Avançada com radicais sulfato

PPB – Propilparabeno

PS – Persulfato

PTFE – Politetrafluoroetileno

RAFA – Reator anaeróbio de fluxo ascendente

UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Graus Celsius

Cl⁻ – Cloreto

Cl₂ – Gás Cloro

Cl[•] – Radical Cloro

CO₂ – Dióxido de carbono

CO₃⁻ – Carbonato

Co – Cobalto

Cu – Cobre

E⁰ – Potencial Padrão de Redução

e⁻ – Elétron

EDDS^{3•-} – Radical EDDS

Fe - Ferro

Fe³⁺ – Íons férricos

Fe²⁺ – Íons ferrosos

FeEDDS – Complexo orgânico entre íons férricos e ligante EDDS

FeEDTA – Complexo orgânico entre íons férricos e ligante EDTA

Fe:L – Proporção molar ferro e ligante

Fe(OH)₃ – Hidróxido de ferro(III)

h – horas

HCO₃⁻ – Bicarbonato

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

HO[•] – Radical Hidroxila

HO₂[•] – Radical Hidroperoxila

HSO₅⁻ – Peroximonosulfato

H₂SO₅ – Ácido Persulfúrico

k – Constante cinética

K_{ow} – Coeficiente de Partição octanol – água

Logβ – Logaritmo da constante de estabilidade

m – metros

min – minutos

mmHg – milímetros de mercúrio

MnO_4^- – Permanganato

$\mu\text{g L}^{-1}$ – Microgramas por litro

μs – Microsegundos

$\mu\text{S cm}^{-1}$ – Microsiemens por centímetro

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – Persulfato de sódio

ng L^{-1} – Nanogramas por litro

nm – nanômetros

ns – nanosegundos

O_3 – Ozônio

$\text{O}_2^{\bullet-}$ – Radical Superóxido

Phen – 1,10 – ortofenantrolina

pK_a – Constante ácida de dissociação

R^2 – Coeficiente de correlação linear

R^\bullet – Radicais Orgânicos

RO_2^\bullet – Radicais Peróxidos

s – segundos

SO_4^{2-} – Sulfato

$\text{SO}_4^{\bullet-}$ – Radical Sulfato

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ – Persulfato

$t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

$t_{30\text{W}}$ – Tempo normalizado considerando uma irradiância de 30 W m^{-2}

TiO_2 – Dióxido de titânio

W – Watts

Zn – Zinco

ZnO – Óxido de Zinco

ϕ – Rendimento Quântico

λ – Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	23
2.	OBJETIVOS.....	26
2.1.	Geral.....	26
2.2.	Específicos.....	26
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1.	Contaminantes de preocupação emergente.....	27
3.2.	Agrotóxicos.....	28
3.2.1.	<i>Fipronil (FIP)</i>	30
3.3.	Fotoprotetores.....	32
3.3.1.	<i>Oxibenzona (OXB)</i>	33
3.4.	Parabenos.....	35
3.4.1.	<i>Propilparabeno (PPB)</i>	37
3.5.	Tratamentos clássicos de água e esgoto.....	38
3.6.	Processos de Oxidação Avançada (POA).....	39
3.7.	Processos de Oxidação Avançada com radicais sulfato (POA-S).....	42
3.8.	Processos Fenton e foto-Fenton.....	46
3.9.	Efeito dos parâmetros operacionais para os processos Fenton e foto-Fenton.....	49
3.9.1.	<i>Concentração do composto-alvo</i>	49
3.9.2.	<i>Temperatura</i>	49
3.9.3.	<i>Concentração dos reagentes de Fenton</i>	51
3.9.4.	<i>Presença de íons inorgânicos e matéria orgânica</i>	52
3.9.5.	<i>Fonte de radiação</i>	53
3.9.6.	<i>Efeito do pH do meio reacional</i>	55
3.10.	Aplicação de complexos orgânicos de ferro no processo foto-Fenton.....	56
3.10.1.	<i>Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)</i>	57
3.10.2.	<i>Ácido etilenodiamino-<i>N,N'</i>-dissuccínico (EDDS)</i>	60
3.11.	Ecotoxicidade aguda para <i>Drosophila melanogaster</i>	62
3.12.	Trabalhos na literatura de degradação de FIP, OXB e PPB por processo foto-Fenton e diferentes oxidantes.....	63

4.	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1.	Reagentes Químicos	66
4.2.	Equipamentos	69
4.3.	Matriz aquosa	70
4.4.	Preparo da solução estoque contendo os CPE	70
4.5.	Determinação do método cromatográfico (HPLC) para análise simultânea dos compostos-alvo	71
4.6.	Preparo dos complexos orgânicos de ferro	71
4.7.	Estrutura operacional	72
4.8.	Experimentos de fotodegradação	72
4.9.	Avaliação da influência dos parâmetros operacionais para H₂O₂	75
4.9.1.	<i>Avaliação da influência de diferentes concentrações de ferro</i>	76
4.9.2.	<i>Influência de diferentes proporções molares Fe:L</i>	76
4.9.3.	<i>Influência de diferentes concentrações de H₂O₂</i>	76
4.9.4.	<i>Experimentos controle</i>	76
4.10.	Experimentos de fotodegradação na presença de Persulfato (S₂O₈²⁻)	77
4.10.1.	<i>Influência de diferentes concentrações de persulfato</i>	77
4.10.2.	<i>Degradação de Naproxeno pelo processo foto-Fenton solar utilizando FeEDTA e persulfato</i>	78
4.10.3.	<i>Análise da influência dos ânions inorgânicos bicarbonato, cloreto e sulfato</i>	78
4.10.4.	<i>Análise da influência de pH</i>	80
4.11.	Experimentos de fotodegradação na presença de Peroximonosulfato (HSO₅⁻)	80
4.11.1.	<i>Influência de diferentes concentrações de peroximonosulfato</i>	81
4.12.	Análises Químicas e bioensaio	81
4.12.1.	<i>Identificação e quantificação de FIP, OXB e PPB</i>	81
4.12.2.	<i>Determinação da concentração de ferro por espectrofotometria</i>	82
4.12.3.	<i>Determinação da concentração residual de H₂O₂ por espectrofotometria</i>	83
4.12.4.	<i>Determinação da concentração residual de PS e PMS por espectrofotometria</i>	83
4.12.5.	<i>Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)</i>	84
4.12.6.	<i>Determinação de demanda química de oxigênio (DQO)</i>	84

4.12.7. <i>Determinação de demanda bioquímica de oxigênio (DBO)</i>	85
4.12.8. <i>Determinação da turbidez</i>	85
4.12.9. <i>Determinação da condutividade</i>	86
4.12.10. <i>Determinação de alcalinidade</i>	86
4.12.11. <i>Determinação de cloreto</i>	86
4.12.12. <i>Determinação de cor real</i>	86
4.12.13. <i>Determinação de sólidos dissolvidos totais</i>	87
4.12.14. <i>Determinação de sólidos suspensos totais secos a 103 – 105 °C</i>	87
4.12.15. <i>Determinação de sólidos totais</i>	88
4.12.16. <i>Bioensaio de toxicidade aguda para Drosophila melanogaster</i>	88
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1. Caracterização do efluente de ETE	91
5.2. Determinação do método cromatográfico (HPLC) para análise simultânea dos compostos-alvo FIP, OXB e PPB	93
5.3. Curvas analíticas para FIP, OXB e PPB	97
5.4. Avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton modificado utilizando complexos de ferro e radiação solar	100
5.4.1. <i>Influência da concentração de ferro</i>	100
5.4.2. <i>Influência da proporção molar Fe:L</i>	107
5.4.3. <i>Influência da concentração de H₂O₂</i>	113
5.4.4. <i>Experimentos controle</i>	119
5.5. Aplicação de Persulfato de sódio (PS) como oxidante no processo foto-Fenton modificado utilizando radiação solar e complexos FeEDTA e FeEDDS	123
5.5.1. <i>Avaliação da degradação de naproxeno (NAP) em efluente sanitário terciário utilizando FeEDTA e S₂O₈²⁻</i>	128
5.5.2. <i>Avaliação da influência de cloreto, sulfato e bicarbonato para a degradação de fipronil, propilparabeno e oxibenzona utilizando FeEDTA e S₂O₈²⁻</i>	132
5.5.3. <i>Influência do pH para a degradação de fipronil, propilparabeno e oxibenzona utilizando FeEDTA e S₂O₈²⁻</i>	138
5.6. Aplicação de Peroximonosulfato (PMS) como oxidante no processo foto-Fenton modificado utilizando radiação solar e complexos FeEDTA e FeEDDS	143
5.7. Ensaio de tempo de vida para Drosophila melanogaster: avaliação de toxicidade aguda	152

5.8. Estimativa de custos para o processo foto-Fenton modificado utilizando FeEDTA e FeEDDS na presença de H₂O₂.....	155
6. CONCLUSÕES.....	158
7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....	159
REFERÊNCIAS.....	161

1. INTRODUÇÃO

Com a industrialização, houve um aumento do número de contaminantes orgânicos introduzidos nos recursos hídricos. Entretanto, sabe-se que os tratamentos convencionais de água e esgoto não são eficientes para a completa remoção destes compostos. Desta forma, com o avanço das técnicas analíticas e a redução significativa dos limites de detecção e quantificação de compostos, têm sido possível detectar poluentes orgânicos em concentrações traço (entre $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) em diferentes matrizes aquosas. Tais compostos são denominados de contaminantes de preocupação emergente (CPE) (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; SARDIÑA et al., 2019; PESQUEIRA et al., 2020).

Portanto, distintas classes de compostos orgânicos estão presentes no efluente tratado. Dentre os CPE, tem-se destaque para o inseticida fipronil (FIP), e os produtos de higiene pessoal oxibenzona (OXB) e propilparabeno (PPB). Devido à extensa utilização de produtos comercializados contendo tais compostos, eles têm sido detectados em diferentes matrizes aquosas, em concentrações entre $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Mesmo em níveis traço, estes compostos possuem toxicidade relatada, sendo OXB e PPB capazes também de mimetizar hormônios, sendo considerados desreguladores endócrinos. Além disso, podem ser carcinogênicos, além de sofrerem efeitos de bioacumulação em organismos vivos (COSTA FILHO et al., 2016; FARDER-GOMES et al., 2021; GALINARO et al., 2015; KIM; CHOI, 2014; LEE et al., 2020; MEDEIROS, 2014; REICHERT et al., 2020).

Considerando a necessidade de remoção destes compostos de recursos hídricos devido aos seus potenciais riscos ao ecossistema, outras tecnologias têm sido relatadas. Os processos de oxidação avançada (POA) apresentam-se como alternativas viáveis para esta finalidade (CUERDA-CORREA et al., 2020; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Estes processos baseiam-se na geração de espécies radicalares altamente reativas capazes de degradar diversas classes de compostos orgânicos, sendo a principal espécie denominada radical hidroxila (HO^\bullet), a qual apresenta elevado valor de potencial padrão de redução ($E^0 = + 2,80 \text{ V}$) (CUERDA-CORREA et al., 2020; MA et al., 2021).

Dentre os POA, o processo foto-Fenton mostra-se como uma boa alternativa para a degradação de diversos CPE (GOMES JÚNIOR et al., 2020; TUFAIL et al., 2021). Este processo se baseia na geração de radicais hidroxila a partir da oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}) a íons férricos (Fe^{3+}) pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisado

em meio ácido. A aplicação de radiação ultravioleta (UV) torna este mecanismo cíclico e mais eficiente, uma vez que promove a regeneração de íons férricos a íons ferrosos, disponibilizando novamente este reagente para reação com H_2O_2 . Embora eficiente, este processo apresenta uma limitação de estreita faixa de pH para ser aplicado (entre 2,8 e 3,0). Isto também implica em uma desvantagem econômica, pois são gerados maiores custos, uma vez que se deve acidificar o meio reacional antes do tratamento e, posteriormente, para o descarte adequado da solução, esta deve ser neutralizada, aumentando a condutividade da solução (AHILE et al., 2020; BABUPPONUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; COHA et al., 2021; GOU et al., 2021; SORIANO-MOLINA et al., 2019).

Sabendo-se que a aplicação do processo em valores de pH maiores que 3,0 proporcionam a precipitação de ferro na forma de hidróxio férrico, estudos têm relatado a aplicação de complexos orgânicos de ferro. Estes complexos apresentam algumas vantagens, tais como: solubilização de íons férricos em valores de pH próximos da neutralidade; maior rendimento quântico de íons ferrosos quando comparados aos aquocomplexos de ferro, o que contribui para maior geração de radicais hidroxila; maior absorção do espectro eletromagnético solar (AHILE et al., 2020; DE LUCA et al., 2014; SILVA et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019).

Há também um interesse crescente na aplicação de outros oxidantes, tais como persulfato e peroximonosulfato, nos POA. Estes oxidantes, quando ativados, geram radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), os quais apresentam alto potencial padrão de redução ($E^0 = +2,60$ V), sendo capazes de oxidar diversos compostos orgânicos. Estes radicais têm um maior tempo de meia-vida (30 – 40 μs) do que os radicais hidroxila (20 ns), reagindo com os compostos orgânicos preferencialmente por transferência eletrônica, sendo, portanto, mais seletivos do que os radicais hidroxila, os quais reagem com contaminantes orgânicos através de vários mecanismos, sendo eles: abstração de hidrogênio, adição eletrofilica ou transferência eletrônica (BABU et al., 2019; YANG et al., 2019).

Sendo assim, considerando que as estações de tratamento de esgoto (ETE) não foram planejadas para remoção de compostos orgânicos em concentrações de $\mu g L^{-1}$ a $ng L^{-1}$, o presente trabalho teve como objetivo avaliar uma alternativa de tratamento complementar aos clássicos para a degradação simultânea de três CPE (FIP, OXB e PPB) pelo processo foto-Fenton solar em efluente sanitário proveniente dos processos aplicados na ETE, que envolvem tratamento preliminar (gradeamento + desarenadores),

para remoção de sólidos em suspensão; tratamento secundário utilizando reator anaeróbio de fluxo ascendente e tratamento terciário, envolvendo os processos de coagulação-floculação e flotação.

Além disto, para a realização do processo em pH natural do efluente (próximo a neutralidade), foram utilizados os complexos orgânicos de ferro FeEDDS e FeEDTA e diferentes oxidantes, sendo eles: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e peroximonosulfato (HSO_5^-).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Comparar a viabilidade e uso dos ligantes orgânicos poliaminocarboxilados (EDTA e EDDS) e dos oxidantes (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_5^-) para a degradação simultânea de FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário pelo processo foto-Fenton solar como uma alternativa de tratamento complementar aos clássicos aplicados em uma ETE urbana.

2.2. Específicos

- I. Avaliar a influência dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton (concentração de ferro, razão molar ferro/ligante e concentração de oxidante) utilizando ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico (EDDS) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como ligantes e H_2O_2 com oxidante em pH natural da matriz de ETE;
- II. Analisar a influência de diferentes concentrações de persulfato na degradação da mistura dos compostos-alvo, empregando as melhores condições para concentração de ferro e proporção molar Fe:L previamente estabelecidas;
- III. Estudar a influência dos ânions bicarbonato, cloreto e sulfato durante a degradação dos compostos-alvo na presença de FeEDTA e persulfato;
- IV. Verificar a degradação de naproxeno utilizando FeEDTA e persulfato;
- V. Determinar o efeito do pH durante a degradação da mistura na presença de persulfato, aplicando FeEDTA e FeEDDS.
- VI. Avaliar a influência de diferentes concentrações de peroximonosulfato na degradação da mistura e na presença dos complexos FeEDDS e FeEDTA, empregando as melhores condições para concentração de ferro e proporção molar Fe:L previamente estabelecidas.
- VII. Estimar uma análise comparativa de custo entre os diferentes ligantes para o melhor oxidante, empregados nas melhores condições experimentais.
- VIII. Analisar a toxicidade aguda para *D. melanogaster* antes e após o tratamento nas melhores condições experimentais verificadas para o melhor oxidante.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contaminantes de preocupação emergente (CPE)

A partir da década de 90, com o avanço das tecnologias e redução dos limites de detecção, pesquisas têm demonstrado a presença de uma variedade de compostos químicos em diferentes tipos de compartimentos aquáticos (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016; STARLING et al., 2018). Estas espécies não possuem limites de concentração estabelecidos, e podem apresentar riscos devido aos seus potenciais toxicológicos agudos e crônicos não conhecidos. Tais compostos são detectados em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e são denominados de CPE (PESQUEIRA et al., 2020; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; SARDIÑA et al., 2019). Neste sentido há uma grande variedade de compostos considerados CPE, os quais podem ser classificados como: fármacos, produtos de cuidado pessoal, plastificantes e surfactantes, pesticidas, retardadores de chama, compostos fluorados, adoçantes artificiais e hormônios, sendo alguns destes compostos considerados desreguladores endócrinos (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; SEIBERT et al., 2020).

Os CPE são detectados em diferentes compartimentos ambientais, tais como solo, sedimentos, águas superficiais, águas subterrâneas e água potável. Além disto, o destino de cada CPE no meio ambiente depende de suas propriedades físico-químicas, assim como da interação destas espécies com a matriz ambiental em que estiverem presentes (AKHBARIZADEH et al., 2020; STARLING et al., 2018).

Tais espécies são constantemente despejadas em recursos hídricos por diferentes vias, sendo elas: efluentes de indústrias, efluentes hospitalares, lixiviação de aterros sanitários e solos destinados a agricultura, assim como por efluentes de ETE, visto que os tratamentos clássicos não são eficientes para a remoção de CPE (PESQUEIRA et al., 2020; SEIBERT et al., 2020; SILVA, 2021). Mesmo presentes em concentrações nível traço, os CPE podem ser persistentes no ambiente, causando efeitos negativos como serem carcinogênicos, passíveis à bioacumulação e biomagnificação, ou efeitos tóxicos a longo prazo (PESQUEIRA; PEREIRA; SILVA, 2021).

Dentre as classes de CPE, destacam-se os produtos de higiene pessoal e os pesticidas, devido ao seu elevado uso no Brasil (STARLING et al., 2018).

3.2. Agrotóxicos

Agrotóxicos são formulações com espécies ativas, com ação tóxica, capazes de prevenir ou combater doenças e/ou pragas que interferem na produção, processamento, armazenamento e transporte de agroprodutos, alimentos, entre outros. Para desempenhar tais funções, estas espécies podem agir de forma direta ou indireta e devem apresentar uma toxicidade ao organismo-alvo. Todavia, nem sempre apresentam especificidade em relação ao alvo e acabam provocando efeitos em outros organismos e no ecossistema (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018; MELO et al., 2010).

Estes compostos também podem ser denominados pesticidas, defensivos agrícolas, agroquímicos ou produtos fitossanitários (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018; MELO et al., 2010). Neste presente trabalho optou-se por utilizar o termo agrotóxico.

Quanto à classificação, os agrotóxicos podem ser divididos em grupos de acordo com o organismo-alvo, como por exemplo: acaricidas para controle de ácaros, inseticidas para controle de insetos, herbicidas para ervas daninhas, fungicidas para fungos, entre outros. Para as atividades agrícolas, os mais utilizados são os herbicidas, inseticidas e fungicidas (HASSAAN; EL NEMR, 2020; MELO et al., 2010). Podem também ser classificados de acordo com sua estrutura molecular em organofosforados, piretroides, organoclorados, carbamatos e outros (HASSAAN; EL NEMR, 2020; IKEHATA; EL-DIN, 2006).

Os modos de ação de agrotóxicos, por sua vez, podem ser por ingestão, contato, dentre outros. Tais métodos também são meios de se classificar estes compostos. Dentre as rotas de exposição, tem-se que os agrotóxicos sistêmicos são aqueles nos quais as espécies ativas movem também para partes não tratadas de plantas e animais, enquanto aqueles de contato são eficientes apenas quando ocorre o contato entre a espécie ativa e o organismo-alvo (HASSAAN; EL NEMR, 2020; SANCHES et al., 2003).

Para a toxicidade, há quatro classes de efeitos tóxicos para os agrotóxicos de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), representadas por cores de faixas, sendo elas: vermelha, amarela, azul e verde, correspondendo às classes I (extremamente tóxicos), II (altamente tóxicos), III (moderadamente tóxicos) e IV (levemente tóxicos), respectivamente (MELO et al., 2010). Esta classificação é baseada na toxicidade aguda oral e dérmica para ratos, em que a Dose Letal (LD_{50} , do inglês Lethal dose) é a concentração do pesticida, em $mg\ kg^{-1}$, que causa a morte de 50% dos organismos testados (MELO et al., 2010).

Quanto à persistência do agrotóxico, ou seja, a longevidade do produto no meio ambiente, a qual é determinada pelo tempo de meia vida ($t_{1/2}$) pelos processos de degradação biótica e abiótica, estes compostos também são classificados em quatro categorias, de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), sendo estas categorias: alta ($t_{1/2} > 180$ dias), média ($90 > t_{1/2} > 180$ dias), reduzida ($30 > t_{1/2} > 90$ dias) e não persistente ($t_{1/2} < 30$ dias) (GUARDA et al., 2020; MELO et al., 2010).

O transporte destes compostos em solos e águas também deve ser avaliado, e esta variável está ligada as propriedades físico-químicas destas espécies, sendo possível prever uma possível contaminação em solos, água e sedimentos (GUARDA et al., 2020; SANCHES et al., 2003). Outros parâmetros que colaboram para o estudo de contaminação são a quantidade de agrotóxico utilizado, assim como a frequência e método de aplicação, além das características bióticas e abióticas, e condições ambientais (MELO et al., 2010).

A perda de pesticida ocorre desde a aplicação, devido à ineficiência das técnicas de aplicação. Desta forma, parte do produto atinge o solo, e os compostos presentes nas formulações podem ser degradados, lixiviados, adsorvidos ou levados pelas águas superficiais (GUARDA et al., 2020; HASSAAN; EL NEMR, 2020; MELO et al., 2010). Sabe-se que a necessidade da avaliação de possível contaminação é pela expressiva quantidade de água exigida em atividades agrícolas e pecuárias, portanto, implicando na realização destas atividades em regiões próximas a rios e lagos (SANCHES et al., 2003).

Assim, o estudo da presença de agrotóxicos em compartimentos aquáticos é importante e deve considerar também variáveis ambientais como o clima, tipo de solo e declividade. O solo também é um fator importante a ser avaliado devido ao transporte de agrotóxicos que ocorre por lixiviação ou escoamento superficial (GUARDA et al., 2020; MELO et al., 2010).

Dentre as propriedades físico-químicas dos compostos, é importante conhecer a solubilidade em água, assim como a pressão de vapor e o coeficiente de partição octanol – água (K_{ow}) (GUARDA et al., 2020; MELO et al., 2010).

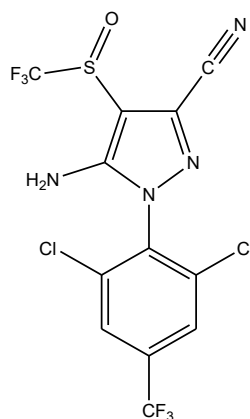
Nos compartimentos aquáticos, estas espécies podem ainda sofrer adsorção em sedimentos, além de serem degradadas por diferentes maneiras (química, biológica, fotólise). Estas ainda podem ser volatilizadas, o que permite que sejam levadas a regiões distantes daquela de aplicação (GUARDA et al., 2020; SANCHES et al., 2003).

Outras maneiras de contaminação dos recursos hídricos por estes compostos são a partir de resíduos de embalagens vazias, assim como lavagem destas e de equipamentos. Efluentes gerados em indústrias de agrotóxicos também são fontes de contaminação, visto que possuem grande quantidade de compostos recalcitrantes, tóxicos e sólidos dissolvidos e em suspensão (TROVÓ et al., 2005; COSTA FILHO et al., 2016).

3.2.1. Fipronil (FIP)

O agrotóxico FIP, cujo nome químico é 5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolil)-4-trifluorometilsulfinilpirazol-3 carbonitrila, é um inseticida do grupo químico fenil pirazol, largamente utilizado na agricultura. É utilizado amplamente no controle de uma vasta variedade de insetos e pragas agrícolas como baratas, mosquitos, gafanhotos, carrapatos, pulgas, grilos, cupins, brocas e outros, podendo agir no organismo alvo através do contato ou ingestão (FENOLL et al., 2014; GOMES JÚNIOR et al., 2020; LIANG et al., 2019; TINGLE et al., 2003). A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do fipronil.

Figura 1- Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ – MM = 437,2 g mol⁻¹).



Fonte: O Autor, 2023.

O FIP é um pó de coloração branca, cujo ponto de fusão está entre 195,5 °C e 203 °C. Quanto às propriedades do fipronil no solo e água, pode-se citar que este apresenta de baixa a moderada sorção e relativa mobilidade em solo, assim como baixa a moderada solubilidade em água (2,4 mg L⁻¹ em pH 5, e 2,2 mg L⁻¹ em pH 9), apresentando estável em temperatura ambiente por 1 ano. Porém não é estável na

presença de íons metálicos. Também se pode mencionar que esta espécie possui pressão de vapor $2,8 \times 10^{-9}$ mmHg em 25 °C e coeficiente de partição octanol-água - log K_{ow} igual a 4,01 (FENOLL et al., 2014; TINGLE et al., 2003).

Classificado como uma substância altamente tóxica (Classe II- Faixa amarela), este agrotóxico é extremamente ativo, assim como um potente desregulador do sistema nervoso central. O FIP atua no receptor do ácido γ -aminobutírico (GABA, do inglês *Gamma-AminoButyric Acid*), desempenhando um papel de bloqueador não competitivo dos canais de íons cloreto (Cl^-) dos neurônios. Isto causa uma atividade não controlada do sistema nervoso central, levando o organismo-alvo à morte por hiperexcitação neuronal e paralisia (COSTA FILHO et al., 2016; LIANG et al., 2019; GOMES JÚNIOR et al., 2020; MEDEIROS, 2014; TINGLE et al., 2003).

FIP tem efeitos negativos em vários organismos invertebrados não-alvos em diferentes habitats, sendo os impactos apresentados por este composto em insetos polinizadores, assim como para aqueles importantes para controle biológico de pragas preocupantes. Mesmo apresentando menor toxicidade para organismos vertebrados, tem sido relatada intoxicação por FIP e por seus produtos de degradação para animais como peixes, pássaros, crustáceos, mamíferos, entre outros. É importante ressaltar que existem relatos de intoxicação humana pelo FIP devido ao uso em doses inadequadas (BONMATIN et al., 2015; COSTA FILHO et al., 2016; FARDER-GOMES et al., 2020; MEDEIROS, 2014).

O FIP não é um composto classificado como prontamente biodegradável, porém este pode ser degradado por processos microbianos no solo, gerando espécies mais ativas, assim como menos ativas também. Em condições ambientais, a degradação de FIP gera principalmente FIP sulfona, FIP sulfeto, FIP dessulfínil e FIP amida, os quais são comumente detectados em matrizes aquosas e apresentam maior toxicidade do que o composto original, fipronil (FERREIRA et al., 2022; GOMES JÚNIOR et al., 2020; HANO et al., 2019; MICHEL et al., 2016).

Michel et al. (2016) avaliaram a presença de FIP, FIP sulfona e FIP dessulfínil em águas do rio Elbe, na Alemanha, encontrando concentrações destas espécies entre 0,5 e 1,6 ng L⁻¹. O FIP, por sua vez, foi a principal espécie detectada. Hano e colaboradores (2019) avaliaram a presença de vários agrotóxicos em águas estuárias do mar interior de Seto, no Japão, evidenciando em amostras de baixa salinidade, a concentração máxima de FIP encontrada foi de 0,322 $\mu\text{g L}^{-1}$ e nas amostras de alta salinidade, a concentração máxima foi de 0,091 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ferreira e colaboradores (2022)

avaliaram a presença de FIP e FIP sulfona em amostras de água da bacia do rio Guandu, no Rio de Janeiro, Brasil. FIP sulfona foi detectado em todas as amostras e a concentração de FIP variou de 0,132 – 2,44 $\mu\text{g L}^{-1}$.

No Brasil, o Ministério de Saúde, estabeleceu um valor máximo permitido de FIP de 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ como um dos padrões de potabilidade, de acordo com a Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021 (ANVISA, 2021).

3.3. Fotoprotetores

Os protetores solares são definidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como “qualquer preparação cosmética destinada a entrar em contato com pele e lábios, com a finalidade exclusiva ou principal de protegê-la contra radiação UV-B (280-320 nm) e UV-A (320-400 nm), absorvendo, dispersando ou refletindo a radiação” (ANVISA, 2012). Baseado nos compostos presentes nestes produtos, estes podem ser classificados em duas classes, sendo elas: protetores físicos e químicos (DESTEFANI, 2019; GUARNACHO SAUCEDO et al., 2020).

Aqueles classificados como protetores solares físicos ou minerais são caracterizados por possuírem como principal espécie ativa um composto inorgânico, o qual é capaz de refletir ou dispersar a radiação ultravioleta, como por exemplo: óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO_2) (BORA et al., 2018; GUARNACHO SAUCEDO et al., 2020).

Os protetores orgânicos, por sua vez, são aqueles que utilizam moléculas orgânicas capazes de absorver a radiação ultravioleta, dissipando-a em forma de energia. Os compostos orgânicos mais utilizados para esta aplicação são os ácidos para-aminobenzóicos (PABA do inglês *Para Amino Benzoic Acid*), salicilatos, cinamatos e benzofenonas (BORA et al., 2018; DESTEFANI, 2019).

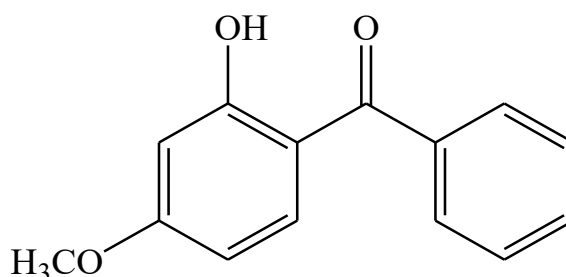
As benzofenonas, as quais são compostas por cetonas aromáticas, são compostos lipossolúveis e possuem uma boa estabilidade química e proteção contra os raios UV-A e UV-B (BORA et al., 2018; DESTEFANI, 2019). Esta espécie pode causar irritação da pele e dos olhos. Logo, com o intuito de reduzir tais efeitos adversos, novas substâncias que possuem a inserção de grupos cromóforos à molécula inicial formaram derivados da benzofenona, os quais são encontrados em diversos produtos. Como exemplo destes derivados, pode-se citar: a 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, a qual também é nomeada

benzofenona-3 (BF-3) ou oxibenzona (OXB), sendo a mais utilizada (BORA et al., 2018; DESTEFANI, 2019; LEE et al., 2020).

3.3.1. Oxibenzona (OXB)

A OXB pode ser encontrada naturalmente em flores, e possui diversas aplicações além de filtro de radiação UV, sendo utilizada em aditivos alimentares, fixador de perfumes e fotoindicador de reações poliméricas (DESTEFANI, 2019). Na Figura 2 é mostrada a representação da fórmula estrutural deste composto.

Figura 2- Fórmula estrutural da oxibenzona ($C_{14}H_{12}O_3$ – MM = 228,2 g mol⁻¹).



Fonte: O Autor, 2023.

Quanto às propriedades físico-químicas da OXB, tem-se que esta substância apresenta ponto de fusão entre 62 e 64 °C, ponto de ebulição 370,3 °C e valor de pK_a de 7,56. É caracterizada como um composto lipofílico, uma vez que possui um alto valor para o logaritmo da constante de partição água-octanol (logK_{ow} = 4,0). Além disto, é um composto persistente, atingindo baixos índices de biodegradação, sendo este processo mais favorecido em condições anaeróbias, com t_{1/2} de 4,2 dias (DESTEFANI, 2019; KIM; CHOI, 2014).

A oxibenzona é um dos protetores solares orgânicos mais utilizados, sendo constantemente inserida ao meio ambiente, atingindo compartimentos aquáticos de maneira direta e indireta. Como maneira direta, pode-se citar a remoção desta espécie da pele durante atividades de recreação, tais como natação e banhos em corpos aquáticos. Já a maneira indireta envolve a ineficiência de remoção desta substância em estações de tratamento de água e esgoto (KIM; CHOI, 2014; LEE et al., 2020). Na literatura há

diversos trabalhos que relatam a detecção deste CPE em diferentes compartimentos aquáticos em diversos países.

Da Silva e colaboradores (2015) realizaram um estudo para avaliar a ocorrência de diferentes filtros UV em águas naturais e potáveis no estado de São Paulo. O composto OXB foi detectado em água de rio em Araraquara em uma concentração média de 28,4 ng L⁻¹, durante o período de março de 2013 a fevereiro de 2014. Nesta região, também foi detectada esta espécie em água tratada e água clorada, em concentrações médias de 24,9 ng L⁻¹ e 23,6 ng L⁻¹, respectivamente. Destaca-se que neste estudo, foi detectada uma máxima concentração de OXB de 44 ng L⁻¹, em água de rio e 105 ng L⁻¹, em água potável.

Wang e Kannan (2017) avaliaram a presença de OXB e seus derivados em ETE, na região de Albânia, Nova Iorque, Estados Unidos da América. Foi verificado a presença de OXB em concentrações na faixa média de 45,5 a 94,9 ng L⁻¹; 33,2 a 104 ng L⁻¹ e de 2,2 a 5,2 ng L⁻¹ em afluentes, em efluentes primários e em efluentes finais, respectivamente. Kung e colaboradores (2018) investigaram a presença de produtos de cuidado e higiene pessoal em águas superficiais de recifes de coral no Parque Nacional de Kenting, Taiwan, sendo detectada a maior concentração de OXB (1233 ng L⁻¹) na praia de Wanlitong, a qual possui atividades de recreação para turistas, tais como *snorkeling* e mergulho. Pompei e colaboradores (2019), por sua vez, investigaram a presença de produtos de cuidado e higiene pessoal no reservatório do Lobo, detectando OXB em todas as amostras avaliadas, em concentrações na faixa de 0,3 a 2,1 µg L⁻¹. Chaves et al. (2020) investigaram a presença de diversos CPE nos sedimentos dos rios Anil e Bacanga, da região Nordeste do Brasil, sendo quantificado OXB no período de seca, presente nos sedimentos em uma faixa de concentração entre 3 e 17 ng g⁻¹.

Embora detectado em concentrações nível traço, a OXB é um composto lipofílico, e, portanto, pode ser adsorvido em sedimentos, assim como bioacumular em espécies aquáticas, ocasionando riscos à essas espécies (KIM; CHOI, 2014; LEE et al., 2020). Além da possibilidade de causar fotoalergias, a OXB também é conhecida como um desregulador endócrino. Portanto, é um composto capaz de afetar processos como reprodução, sinalização de hormônios sexuais, produção de ovos e eclosão destes, redução de testosterona, assim como desregulação de genes esteroideogênicos em peixes. Pode também ser prejudicial aos recifes de corais, gerando branqueamento dos mesmos (CORONADO et al., 2008; DANOVARO et al., 2008; DESTEFANI, 2019; KUNG et al., 2018; LEE et al., 2020; PORTRAIIS et al., 2019).

3.4. Parabenos

Os parabenos são alquilesteres produzidos naturalmente por certas bactérias e plantas, ou de maneira sintética, a partir da esterificação do ácido 4-parahidroxibenzóico com um álcool, na presença de um catalisador. Apresentam em sua estrutura um anel benzênico, um grupo hidroxila e um grupo éster na posição para do anel (HAMAN et al., 2015; MATWIEJCZUK et al., 2019; SPADOTO, 2017).

De acordo com a cadeia ligada ao grupo éster, podem ser classificados em: parabenos de cadeia curta, como por exemplo metilparabeno e etilparabeno e parabenos de cadeia longa, tais como propilparabeno, isobutilparabeno, benzilparabeno, entre outros (HAMAN et al., 2015; MATWIEJCZUK et al., 2019).

Estes compostos são usualmente pós ou cristais higroscópicos, sem coloração, de pequeno tamanho, sem odor ou gosto perceptível. Além disso, apresentam elevada estabilidade quanto a temperatura e pH e, possuem maior atividade em uma faixa de pH entre 4,5 e 7,5. São resistentes à hidrólise, apresentam baixo custo de produção e baixo índice de sensibilização ou irritação (MATWIEJCZUK et al., 2019; SPADOTO, 2017).

Estes compostos têm moderada solubilidade em água, sendo que o aumento da cadeia carbônica implica em um decréscimo de solubilidade em água e, conseqüentemente, em um aumento no coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (HAMAN et al., 2015). As constantes ácidas de dissociação (pK_a), por sua vez, variam entre 8,2 e 8,5. Portanto, a partir dos valores de pK_a destas espécies e considerando o pH próximo a neutralidade das matrizes aquosas naturais, tem-se que os parabenos são encontrados nos ambientes aquáticos em formas protonadas (HAMAN et al., 2015).

Parabenos pertencem a uma classe de compostos que possuem propriedades antimicrobianas e antifúngicas (HAMAN et al., 2015). Sendo assim, estes compostos são aplicados como conservantes em fármacos, alimentos, produtos de higiene pessoal e produtos industriais, entre outros (HAMAN et al., 2015; MATWIEJCZUK et al., 2019). Além disto, tem-se maior atividade antimicrobiana para os parabenos com maiores cadeias carbônicas (MATWIEJCZUK et al., 2019).

De acordo com a ANVISA em conjunto com IBAMA e o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, MAPA (2013), os parabenos são classificados como espécies pouco perigosas. Entretanto, de acordo com alguns estudos, tem-se que o uso diário de produtos contendo parabenos em sua composição pode causar efeitos tóxicos ao corpo humano (MATWIEJCZUK et al., 2019; SPADOTO, 2017).

Há várias formas de exposição aos parabenos em relação aos seres humanos, como ingestão, inalação e por via epidérmica. Sabendo-se, que os parabenos são rapidamente absorvidos através da pele e que eles podem ou não ser metabolizados, pode ocorrer bioacumulação destas espécies no organismo e provocar outros efeitos biológicos (MATWIEJCZUK et al., 2019; SPADOTO, 2017).

É relatado que os parabenos agem como desreguladores endócrinos, ou seja, são capazes de mimetizar hormônios naturais, como o 17 β -estradiol, ou hormônios artificiais (HAMAN et al., 2015). Além disso, alguns estudos demonstram, que os parabenos podem estar relacionados ao desenvolvimento de câncer de mama, obesidade, aumento do período gestacional, risco de desenvolvimento de diabete mellitus gestacional ou desenvolvimento de melanoma maligno, redução da capacidade reprodutiva masculina devido às propriedades anti-androgênicas destes compostos, visto que são capazes de afetar a produção de testosterona. Além disso, a exposição por aplicação dérmica também pode ocasionar reações alérgicas (HAMAN et al., 2015; MATWIEJCZUK et al., 2019; SPADOTO, 2017).

Embora os parabenos sejam metabolizados por esterases, estes compostos e seus metabólitos são eliminados através da urina, atingindo, portanto, as estações de tratamento de água e esgoto (SPADOTO et al., 2017). Os parabenos também podem atingir o meio ambiente através de despejos industriais de fábrica, e por possuírem moderada solubilidade, são encontrados principalmente em meio aquoso. Devido à alta aplicação dos parabenos em uma variedade de produtos domésticos, águas recreativas, águas residuais domésticas, assim como efluentes urbanos e lixiviados municipais também se apresentam como rotas de exposição ambiental a esta classe de compostos (HAMAN et al., 2015).

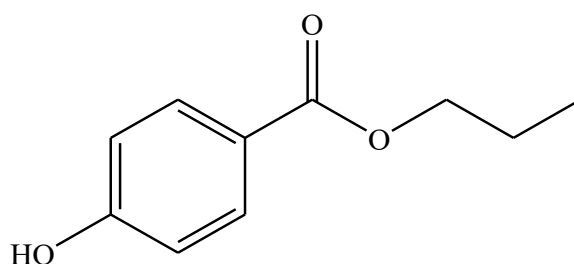
Embora os parabenos sejam espécies biodegradáveis em condições aeróbias apresentando aproximadamente 90% de remoção por tratamentos clássicos de esgoto, estes são frequentemente detectados em concentrações baixas (ng L^{-1}) em recursos hídricos, devido o alto consumo de produtos que os contem em sua composição, implicando em uma continua introdução destes no meio ambiente (HAMAN et al., 2015).

Visto que metilparabeno e propilparabeno são os compostos mais utilizados desta classe, sendo aplicados isoladamente ou em conjunto, apresentam-se como as espécies predominantes que são detectadas em efluentes (HAMAN et al., 2015; MATWIEJCZUK et al., 2019).

3.4.1. Propilparabeno (PPB)

Como mencionado, dentre os parabenos, o propilparabeno (PPB) é um dos compostos mais utilizados desta classe, sendo sua estrutura molecular apresentada na Figura 3.

Figura 3- Fórmula estrutural do propilparabeno ($C_{10}H_{12}O_3$ – MM = 180,2 g mol⁻¹).



Fonte: O Autor, 2023.

É um excelente fungicida, estando presente em diversas formulações farmacêuticas, tais como analgésicos, xaropes, supositórios, soluções injetáveis, entre outros (LARA-VALDERRÁBANO et al., 2016; SIVARAMAN et al., 2018).

Alguns estudos demonstram que o propilparabeno não é mutagênico e carcinogênico. Além disso, relatos na literatura indicam valores na faixa de mg L⁻¹ para CE₅₀ para alguns organismos. Tem-se que CE₅₀ representa a concentração eficaz que apresentará efeito inibitório em 50% dos indivíduos, podendo tal efeito ter alteração comportamental, alteração de crescimento, alteração na reprodução e morte (LARA-VALDERRÁBANO et al., 2016). Este composto pode apresentar atividade estrogênica, uma vez que apresenta similaridades estruturais aos alquilfenóis, podendo se ligar aos receptores de estrógeno (SIVARAMAN et al., 2018).

Propilparabeno (PPB) tem sido detectado em diferentes regiões e compartimentos aquáticos. PPB foi um dos compostos de maior concentração detectada em águas superficiais (3170 ng L⁻¹) e em água do mar (80 ng L⁻¹) na região costal de Pattaya, na Tailândia (JUKSU et al., 2019). Goukon e colaboradores (2020) investigaram a presença de parabenos no Rio Kitakami, no Japão, dentre os quais se pode citar o PPB, encontrado em uma concentração média de 24 ng L⁻¹. Arfaeina et al. (2022), por sua vez, avaliaram a presença de parabenos na cidade de Bushehr, sendo

detectado concentrações de PPB na faixa de 35,4-178,0 ng L⁻¹ e 26,7-75,4 ng L⁻¹ em afluentes e efluentes de ETE municipal, respectivamente.

No Brasil, há diversos relatos na literatura indicando a detecção de PPB em compartimentos aquáticos. Caldas e colaboradores (2013) avaliaram a presença de diversos CPE em águas superficiais do córrego Arroio do carvão e água tratada, coletada na Companhia Riograndense de Saneamento, localizada na cidade de Morro Redondo, Rio Grande do Sul. Neste mesmo trabalho, PPB foi detectado em uma concentração máxima de 136 ng L⁻¹ em água tratada e 128 ng L⁻¹ em água superficial. Galinaro et al. (2015) encontraram uma concentração de 13 µg L⁻¹ em águas superficiais da cidade de Mogi-Guaçu, em São Paulo. Santos e colaboradores (2016), por sua vez, avaliaram a presença de CPE em águas superficiais de Curitiba, na região Sul do país, sendo detectada uma faixa de concentração entre 1,7 e 486 ng L⁻¹ de PPB. Em Ponta Grossa, no estado do Paraná, PPB também foi detectado em concentrações similares ao estudo realizado por Santos et al. (2016), sendo identificado esse composto em águas superficiais em concentrações na faixa de 3,2 a 486,6 ng L⁻¹ (REICHERT et al., 2020). Derriso e colaboradores (2020), por sua vez, avaliaram a presença de parabenos em águas superficiais e em efluentes de ETE na região sudeste do Brasil, na cidade de São Carlos. PPB foi detectado em águas superficiais em concentrações na faixa de 0,7 a 7,9 µg L⁻¹.

Mesmo que apresentem baixo risco para biota nas concentrações que usualmente são detectados, não há conhecimento sobre efeitos de sinergismo devido ao amplo uso de parabenos combinados. Além disso, o acúmulo de PPB nos corpos de organismos aquáticos, podem propiciar a geração de efeitos adversos para estas espécies, assim como, aumentar a probabilidade de atingir os seres humanos a partir da cadeia alimentar (ARFAEINA et al., 2022; DERISSO et al., 2020).

3.5. Tratamentos clássicos de água e esgoto

O tratamento de água e esgoto no Brasil é realizado por tratamentos clássicos, os quais têm como objetivo atender as regulamentações ambientais, seguindo parâmetros de qualidade como: cor, turbidez, pH, presença de íons inorgânicos (ferro, cloretos, chumbo, sulfatos, fluoretos, entre outros), presença de bactérias (coliformes), além da remoção de matéria orgânica para preservação da qualidade dos corpos hídricos que recebem o efluente (RICHTER, 2009; STARLING et al., 2018). Desta forma, tem-se

que os processos de tratamento podem ser classificados em preliminar, primário, secundário e terciário.

As estações de tratamento de esgoto (ETE) geralmente possuem uma etapa de tratamento preliminar, por exemplo, processo de gradeamento e desarenadores, sendo responsável pela remoção de sólidos grosseiros e areia do esgoto. Após esta etapa, tecnologias como decantadores primários são utilizadas para remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis do esgoto. Tratamentos secundários, envolvendo microrganismos em condições aeróbias ou anaeróbias também são empregados. Dentre estes, destaca-se o tratamento por reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), que utiliza um manto de lodo com microrganismos para degradação da matéria orgânica. Após os tratamentos secundários, algumas estações de tratamento de esgoto aplicam tratamentos terciários. Estes tratamentos são aplicados para desinfecção do efluente, assim como para uma maior remoção de sólidos suspensos e demanda bioquímica de oxigênio residual dos processos prévios. Dentre os tratamentos terciários, pode-se citar os processos de cloração, radiação UV e ozonização (BURCH et al., 2019; CHAVES et al., 2020; DA SILVA et al., 2021; MESQUITA et al., 2021; STARLING et al., 2018).

No Brasil, apenas 54% do esgoto gerado é coletado, e desta parte, apenas 70% é tratado. Isto resulta em apenas 38% de esgoto tratado do montante gerado no país, ou seja, tem o constante despejo de contaminantes de preocupação emergente em compartimentos aquáticos. Sendo assim, é necessário que seja implementado no país um maior número de ETE. Além disso, uma vez que os tratamentos clássicos de esgoto não foram projetados para remoção dos CPE, é interessante a inserção de novas tecnologias, com o intuito da melhor remoção de CPE. Quanto à estas tecnologias emergentes, pode-se citar: biorreatores com membranas e os processos de oxidação avançada (POA). Os POA se destacam devido à sua alta capacidade de degradar uma grande variedade de espécies orgânicas de maneira eficiente, sendo ideal para tratamento de efluentes contendo CPE (BASTOS, 2012; STARLING et al., 2018; TUFAIL et al., 2021).

3.6. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA são processos que geram *in situ* espécies químicas radicalares altamente reativas, tais como radicais hidroxila (HO^\bullet) e radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), para a degradação de poluentes (IKE et al., 2019; MIKLOS et al., 2018).

Dentre as vantagens dos POA, além da possibilidade de aplicação em temperatura e pressão ambiente (25 °C e 1 atm, respectivamente), pode-se citar: (i) transformação de espécies recalcitrantes, ou seja, compostos de difícil degradação química e biológica, em compostos biodegradáveis; (ii) possibilidade de mineralização do composto-alvo sob melhores condições experimentais, e não apenas a transferência de fase, como ocorre em métodos físicos; (iii) alta cinética de degradação, devido à presença de espécie altamente oxidantes; (iv) possibilidade de degradar espécies adsorvidas em materiais sólidos, assim como substâncias presentes em matrizes aquosas e fases gasosas; (v) possibilidade de tratamento *in situ*; (vi) podem ser implementados à outros processos, como etapas de pré ou pós-tratamento e (vii) melhoram as qualidades organolépticas da água tratada (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; COHA et al., 2021; CUERDA-CORREA et al., 2020; MANNA; SEN, 2022; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O radical hidroxila é a principal espécie radicalar dos POA e se apresenta como uma espécie altamente reativa e não seletiva, geralmente reagindo com compostos orgânicos com constantes cinéticas na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e isso se deve ao seu elevado valor de potencial padrão de redução ($E^0 = + 2,80 \text{ V}$) (Equação 1). Esta espécie possui o segundo maior potencial padrão de redução conhecido, sendo menor apenas do que o flúor ($E^0 = + 3,05 \text{ V}$) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CUERDA-CORREA et al., 2020; MA et al., 2021).



Os radicais HO^{\bullet} podem reagir com espécies orgânicas por três diferentes mecanismos, os quais são: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica. Vale ressaltar que o mecanismo predominante no meio reacional é dependente da estrutura molecular do composto-alvo (CUERVA-CORREA et al., 2020; NOGUEIRA et al., 2007).

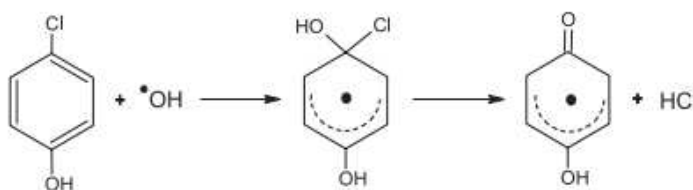
A desidrogenação, também denominada de abstração de hidrogênio é caracterizada pela formação de água e a formação de radicais orgânicos (R^{\bullet}) (Equação 2). Este mecanismo é predominante para hidrocarbonetos alifáticos. Os radicais orgânicos formados podem reagir com o oxigênio molecular, gerando radicais peróxidos (RO_2^{\bullet}), os quais iniciam reações de oxidação em cadeia, podendo ocasionar a

mineralização da espécie orgânica (Equação 3) (CUERVA-CORREA et al., 2020; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).



A adição eletrofílica se dá pela hidroxilação de compostos orgânicos através do ataque de HO^\bullet em regiões de alta densidade eletrônica (Figura 4). Logo, este mecanismo é predominante para compostos aromáticos e insaturados, uma vez que se é adicionado o grupo hidroxila em ligações π destes compostos (CUERVA-CORREA et al., 2020; NOGUEIRA et al., 2007).

Figura 4- Exemplo de reação de radical hidroxila por adição eletrofílica em composto aromático.



Fonte: NOGUEIRA et al., 2007.

O terceiro mecanismo é denominado de transferência eletrônica, no qual outro tipo de reação ocorre entre composto-alvo e radical hidroxila, gerando moléculas orgânicas ionizadas (Equação 4). Essa reação ocorre quando os outros dois mecanismos já mencionados forem desfavorecidos, por exemplo, em compostos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico (CUERVA-CORREA et al., 2020; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).



A oxidação das espécies orgânicas envolve várias etapas, sendo elas: iniciação, propagação e terminação. Nas reações de iniciação, radicais orgânicos (R^\bullet) são formados, como apresentado na Equação 2, enquanto a etapa de propagação propicia a reação em cadeia de espécies radicalares orgânicas (R^\bullet) com oxigênio dissolvido (Equação 3) ou outras moléculas orgânicas. Assim, são formados radicais distintos,

auxiliando na oxidação dos compostos-alvo. Já a etapa de terminação é caracterizada pela recombinação das espécies radicalares (Equações 5, 6 e 7) (CUERDA-CORREA et al., 2020; NOGUEIRA et al., 2007).



A geração de radicais hidroxila pode ocorrer por diferentes meios. Dentre estes meios, pode-se citar a combinação de fortes oxidantes, como o ozônio (O₃) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou de semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) ou óxido de zinco (ZnO), ou de íons metálicos com irradiação UV ou visível (CUERDA-CORREA et al., 2020; NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Sendo assim, os POA podem ser classificados de acordo com o método de geração das espécies radicalares como: químicos, fotoquímicos, eletroquímicos, sono-químicos. Além disso, estes processos podem ser classificados de acordo com o número de fases envolvidas durante o transporte e reações das espécies, em homogêneos, os quais envolvem apenas uma fase reacional e heterogêneos, nos quais há utilização de catalisadores sólidos, como os semicondutores TiO₂ e ZnO mencionados anteriormente. Dentro desta classificação ainda pode-se subdividir em processos com irradiação ou sem irradiação (CUERDA-CORREA et al., 2020; RIBEIRO et al., 2019; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Como mencionado, há outros POA que utilizam diferentes oxidantes, tais como persulfato (S₂O₈²⁻) e monopersulfato (HSO₅⁻) para gerar outras espécies radicalares capazes de degradar a matéria orgânica. Desta forma, os POA também podem ser classificados de acordo com o agente oxidante utilizado (MIKLOS et al., 2018).

3.7. Processos de Oxidação Avançada com radicais sulfato (POA-S)

Nos últimos anos, há um interesse crescente na aplicação de processos de oxidação avançada baseados na degradação de contaminantes orgânicos pelo radical sulfato (SO₄^{•-}), como uma alternativa para os processos de oxidação avançada convencionais. Os radicais sulfato apresentam um elevado potencial padrão de redução (E⁰ = +2,60 V) (Equação 8) assim como um maior tempo de meia-vida (30 – 40 μs) do

que os radicais hidroxila (20 ns), o que pode garantir boas taxas de degradação dos compostos orgânicos. Além disso, estes radicais podem ser produzidos em uma faixa mais ampla de pH e reagem de forma mais eficiente do que os radicais HO• (BABU et al., 2019; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; OH et al., 2016; YANG et al., 2019).



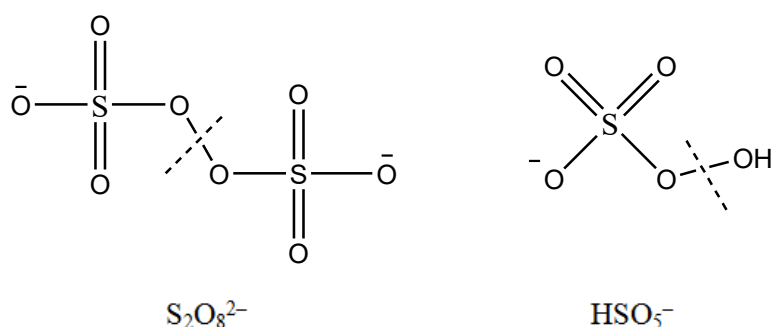
Para a geração deste radical, tem-se utilizado persulfato – PS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e peroximonsulfato – PMS (HSO_5^-). O persulfato é um agente oxidante mais forte do que o peroximonsulfato, sendo seus potenciais padrão de redução +2,01 V e +1,85 V, respectivamente (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DEVI et al., 2016; XIAO et al., 2020).

Os sais de persulfato são caracterizados por possuírem uma boa longevidade e por serem quase não higroscópicos. Dentre os três sais de persulfato (potássio, sódio e amônio), tem-se que a melhor escolha para aplicação de POA é o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), por possuir maior solubilidade em água (730 g L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (WACLAWEK et al., 2017; WANG; WANG, 2018).

O sal de monopersulfato é encontrado na forma de sal triplo, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, denominado de Oxone®, que se apresenta como um sal branco, de fácil manuseio e com alta solubilidade, gerando uma solução ácida (WACLAWEK et al., 2017; WANG; WANG, 2018). Além disto, o peroximonsulfato é estável em valores de pH menores do que 6 e em pH 12. Se utilizado em valor de pH igual a 9,0, tem-se a decomposição de metade dos íons HSO_5^- em SO_5^{2-} (WANG; WANG, 2018).

Similarmente ao H_2O_2 , o persulfato e o peroximonsulfato apresentam uma ligação simples entre dois átomos de oxigênio. Entretanto, estas espécies apresentam algumas diferenças em suas estruturas moleculares (Figura 5). O tracejado nas estruturas (Figura 5) indica a posição na qual há a clivagem da ligação O–O para geração dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (WANG; WANG, 2018).

Figura 5- Estruturas moleculares de PS ($S_2O_8^{2-}$) e PMS (HSO_5^-).



Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Figura 5, percebe-se que a estrutura de persulfato (PS) apresenta-se de maneira simétrica, enquanto peroximonsulfato (PMS) possui estrutura assimétrica. Isto faz com que seja necessária maior energia para geração de radicais através da quebra homolítica utilizando PS do que PMS. Como mencionado, os sais destas espécies se apresentam na forma sólida, possuindo alta solubilidade e estabilidade, o que facilita seu manuseio e transporte em larga escala, sendo assim, características superiores ao H_2O_2 , o qual se apresenta na forma líquida (XIAO et al., 2020; YANG et al., 2019).

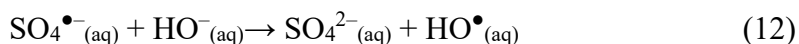
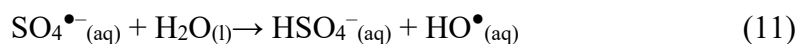
A ativação de PS e PMS gera radicais sulfato, os quais são responsáveis pela degradação com compostos orgânicos. Há diferentes métodos para a ativação destes reagentes, por exemplo: métodos homogêneos, como ativação por calor, por radiação, utilização de meio básico, assim como presença de íons metálicos, e por métodos heterogêneos, como utilização de catalisadores sólidos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; WANG; WANG, 2018; XIAO et al., 2020).

A radiação ultravioleta é a mais utilizada para ativação de PS e PMS, sendo aplicado para este fim, comprimento de onda de 254 nm (Equações 9 e 10) (WANG; WANG, 2018; YANG et al., 2019).



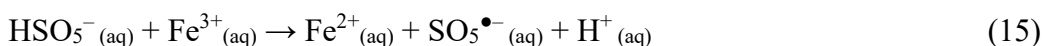
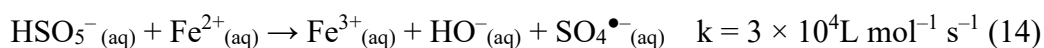
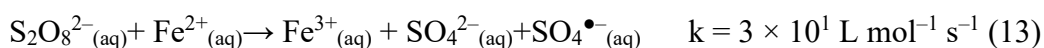
É importante mencionar que em meio ácido, tem-se predominante o radical $SO_4^{\bullet-}$, entretanto, em meio neutro e básico, existe também a presença de radicais hidroxila. Isto se deve pela conversão de radicais sulfato em radicais hidroxila

(Equações 11 e 12), sendo que este processo é favorecido em meio básico (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DEVI et al., 2016; WANG; WANG, 2018).



Assim como pH é um fator importante para a geração de espécies radicalares a partir de PS e PMS, o meio aquoso básico também pode realizar a ativação destes reagentes. Entretanto, esse método tem algumas desvantagens, sendo elas: o uso de meio básico para tratamento pode afetar a especiação de metais, assim como as formas predominantes dos compostos orgânicos presentes na matriz; necessidade de ajuste do valor de pH para meio neutro após o tratamento; assim como necessidade de combinar o meio básico com outros métodos de ativação para que se obtenha resultados satisfatórios de degradação do composto-alvo (WANG; WANG, 2018).

Outra forma de ativação de PS e PMS é a combinação deste reagente com íons metálicos de transição, tais como: ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), entre outros. Esta combinação pode ser feita em sistemas homogêneos assim como heterogêneos. Dentre estes metais de transição, o ferro é um dos elementos mais abundantes e não tóxico, o que faz com que se destaque em relação aos outros metais para ativação e geração de radicais sulfato (XIAO et al., 2020). A formação de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ catalisada pela adição de íons ferrosos (Fe^{2+}) a partir de PS é representada na Equação 13. PMS, por sua vez, apresenta dois mecanismos (Equações 14 e 15). (GHANBARI; MORADI, 2017; XIAO et al., 2020).



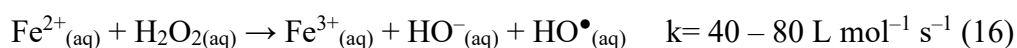
É importante ressaltar que a ativação de PS e PMS utilizando íons ferrosos (Fe^{2+}) apresenta alta eficiência para degradação de CPE, e se assemelha a um POA clássico, denominado de processo Fenton (DEVI et al., 2016).

3.8. Processos Fenton e Foto-Fenton

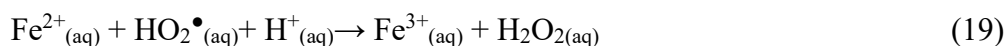
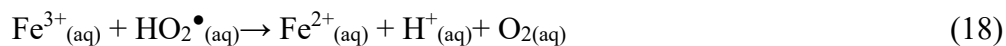
Dentre os POA, os processos Fenton e foto-Fenton em sistemas homogêneos têm sido relatados como boas alternativas para a degradação de diversos contaminantes de preocupação emergente (GOMES JÚNIOR et al., 2020; TUFAIL et al., 2021). Além de ser um processo que pode ser realizado em temperatura e pressão ambiente, como já mencionado anteriormente, o processo Fenton também tem outros atrativos, tais como: fácil disponibilidade comercial do agente oxidante; baixo investimento capital quando comparado com os outros processos disponíveis, como o processo de incineração; fácil separação dos íons ferro gerados no tratamento através da elevação do pH, consumo total do peróxido de hidrogênio adicionado, minimizando problemas ambientais; entre outras (AHILE et al., 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; COHA et al., 2021; GOMES JÚNIOR et al., 2021; ZHANG et al., 2019).

A principal limitação dos processos Fenton e foto-Fenton é a forte dependência entre a eficiência de degradação e o pH do meio reacional. Para obtenção de alta eficiência de degradação da matéria orgânica e/ou compostos-alvo, é necessário usar uma estreita faixa de pH, entre 2,8 a 3,0 para o processo foto-Fenton (MELO et al., 2009; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA et al., 2017; GOU et al., 2021).

O processo Fenton envolve peróxidos (usualmente peróxido de hidrogênio, H_2O_2) e íons ferrosos a fim de se produzir espécies oxidantes capazes de degradar compostos orgânicos. O mecanismo clássico é composto por duas etapas, sendo elas: uma etapa rápida e uma etapa lenta. A etapa rápida envolve a oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}) a íons férricos (Fe^{3+}) pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada em meio ácido, gerando íons hidróxido (HO^-) e radicais hidroxila (HO^\bullet) (Equação 16). Na etapa lenta ocorre a regeneração de íons ferrosos a partir da redução de íons Fe^{3+} pelo excesso de H_2O_2 (Equação 17), formando também radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet). Estes radicais são menos sensíveis do que o radical HO^\bullet , uma vez que apresentam potencial padrão de redução de 1,42 V, mas que podem atacar contaminantes orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHEN, Yi-di et al., 2021; NOGUEIRA et al., 2007).



Vale ressaltar que outras reações envolvendo as espécies presentes no meio (Equações 18 – 22) são sugeridas pelo mecanismo detalhado do processo e podem ocorrer simultaneamente (AHILE et al., 2020; COHA et al., 2021).



As reações envolvendo a redução de íons Fe^{3+} na presença de peróxidos, como apresentado na Equação 17, assim como aquelas reações de Fenton iniciadas por outros metais de baixo número de oxidação, como Cu^{2+} e Co^{2+} , são denominadas de “Fenton-like” (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; COHA et al, 2021; MIRZAEI et al., 2017).

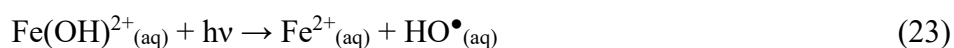
Uma vez que se tem uma baixa cinética para a regeneração de íons ferrosos (Equação 17) para que se continue a gerar mais radicais hidroxila (Equação 16), ocorre, portanto, uma redução considerável na eficiência do processo (CHEN, Yi-di et al., 2021; MIRZAEI et al., 2017).

É relatado na literatura que a oxidação de compostos orgânicos na presença de reagentes de Fenton sob irradiação UV em comprimentos de onda superiores a 300 nm é facilitada. Esta combinação de reagentes de Fenton e irradiação ultravioleta é denominada foto-Fenton, e sua maior eficiência é devido a produção de mais radicais hidroxila do que o processo Fenton convencional (AHILE et al., 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MA et al., 2021; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).

No processo Fenton, há geração de íons Fe^{3+} , os quais se acumulam quando todos os íons ferrosos são consumidos, diminuindo consideravelmente a cinética de degradação dos compostos-alvo. Todavia, ao se utilizar a irradiação UV, ocorre regeneração fotoquímica dos íons Fe^{2+} através dos íons férricos (Fe^{3+}) em solução, assim como formação de radicais HO^{\bullet} adicionais (Equação 23). Assim, tem-se um processo catalítico em ciclo, uma vez que estes íons ferrosos regenerados reagem com H_2O_2 (Equação 16), produzindo mais radicais hidroxila, e, portanto, utilizando de melhor forma H_2O_2 e aumentando a eficiência do processo.

Outra fonte de produção de radicais HO• é a fotólise de H₂O₂ (Equação 24), a qual ocorre simultaneamente ao processo foto-Fenton. Entretanto, devido a baixa absorvibilidade deste reagente (18,7 L mol⁻¹ cm⁻¹ em 254 nm) e a presença de complexos de ferro que absorvem de maneira mais eficiente a radiação fornecida, esta reação tem pouca importância para o processo.

Em solução aquosa, os íons de ferro existem na forma de aquo/hidroxo complexos, quando na ausência de outros ligantes, e a proporção destes no meio é dependente do pH, sendo que se tem espécies mais hidroxiladas em valores maiores de pH. Neste processo, meio ácido (pH 3,0) é utilizado, já que mantêm os íons férricos solúveis e o complexo Fe(OH)²⁺, o qual é o mais fotoativo e está em maior proporção (Equação 23) (AHILE et al., 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MA et al., 2021; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).



A regeneração fotoquímica de íons ferrosos apresentada na Equação 23 ocorre por um mecanismo de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT). Neste mecanismo, ao irradiar o complexo de íons Fe³⁺, um elétron do orbital centrado no ligante é promovido para um orbital centrado no metal, reduzindo assim íons férricos a íons ferrosos, e oxidando o ligante, formando radical hidroxila. (MA et al., 2021; MOSTEO et al., 2020; NOGUEIRA et al., 2007).

Sabe-se que os processos Fenton e foto-Fenton são influenciados por vários parâmetros operacionais, os quais devem ser levados em consideração, como por exemplo: a concentração de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio, o tempo de reação, a temperatura, concentração do contaminante, pH, presença de ânions, entre outros (AHILE et al., 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; TUFAIL et al., 2021; ZHANG et al., 2019).

3.9. Efeitos dos parâmetros operacionais para os processos Fenton e foto-Fenton

3.9.1. Concentração do composto-alvo

Um dos fatores que afeta a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton é a concentração inicial dos contaminantes a serem degradados. É mencionado na literatura que o aumento da concentração inicial dos compostos orgânicos reduz a eficiência destes processos. Isto ocorre, pois, o aumento da concentração dos compostos-alvos requer uma maior concentração de radicais HO• para que se obtenha taxas de degradação satisfatórias. Portanto, para o tratamento de compostos orgânicos em concentrações elevadas, na ordem de mg L⁻¹, é necessário que se utilize maiores dosagens dos reagentes de Fenton (íons ferrosos e H₂O₂) ou aplicação de um maior tempo de tratamento, de modo a se garantir a geração de radicais HO• suficientes para uma degradação eficiente das espécies orgânicas (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MIRZAEI et al., 2017; YANG et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Manaa e colaboradores (2022) avaliaram a influência de diferentes concentrações do corante patent blue V (azul patente) na eficiência do processo foto-Fenton modificado em pH próximo a neutralidade (6,4). Na presença de 0,98 mg L⁻¹ de Fe³⁺ e 78,2 mg L⁻¹ de H₂O₂, foi observada completa remoção do corante para as concentrações de 5 e 10 mg L⁻¹ do composto-alvo, após 60 min de reação. Entretanto, as taxas de degradação diminuíram para 74% e 64% ao final do processo quando aplicadas concentrações iniciais do corante de 20 e 30 mg L⁻¹, respectivamente. Estes resultados indicaram, portanto, que para maiores concentrações do corante, as espécies radicalares geradas no processo não foram suficientes para total remoção do contaminante.

3.9.2. Temperatura

Teoricamente, o aumento da temperatura do sistema favorece a cinética de reação entre os reagentes de Fenton, formando uma maior concentração de radicais hidroxila, logo, aumentando a eficiência de degradação do composto-alvo. Entretanto, há relatos que a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton em temperaturas

superiores a 40 °C implicam na diminuição da taxa de degradação dos compostos-alvo, devido decomposição de H₂O₂ (Equação 25), a qual se torna mais favorecida nestas temperaturas, diminuindo, portanto, a reação de Fenton (Equação 16, vide item 3.8) e formando menores concentrações de radicais HO•, responsáveis pela degradação dos CPE (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MIRZAEI et al., 2017).



Samet e colaboradores (2012) avaliaram a influência da temperatura para a degradação do inseticida clorpirifós pelo processo Fenton. Para isto, realizaram ensaios na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de íons ferrosos, dosagem de H₂O₂ de 120 mg min⁻¹ e pH 3,0 para uma solução do inseticida contendo valor de demanda química de oxigênio (DQO) de 1330 mg L⁻¹ em diferentes temperaturas (20, 25, 30, 35, 40 e 45 °C). O aumento da temperatura do sistema reacional até 35 °C propiciou maiores constantes cinéticas de reação (entre 5,0 × 10² L g⁻¹ min⁻¹ até 6,5 × 10² L g⁻¹ min⁻¹). Todavia, a partir de 40 °C houve um decréscimo da eficiência do processo, devido à decomposição do H₂O₂, como apresentado na Equação 25, portanto, reduzindo a reação de Fenton e a geração de radicais hidroxila.

Oancea e Meltzer (2013) estudaram a degradação de 1,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ do corante tartrazina pelo processo foto-Fenton, aplicando 8,28 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ de íons ferrosos, 6,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3,0 em diferentes temperaturas. Para temperaturas entre 25 e 50 °C, observaram o aumento da constante cinética de pseudo-primeira ordem de 8 × 10⁻³ s⁻¹ para 11 × 10⁻³ s⁻¹. Entretanto, quando testaram maiores temperaturas, houve uma diminuição da eficiência do processo, indicando a decomposição do agente oxidante.

Por outro lado, sabe-se que peroximonosulfato e persulfato podem ser ativados por calor (WANG; WANG, 2018). Desta forma, aplicação de processos com aquecimento pode aumentar a decomposição destes reagentes, formando radicais sulfato e, portanto, propiciando maiores taxas de degradação dos compostos orgânicos (VENÂNCIO et al., 2022).

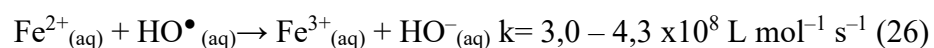
Kordestani et al. (2019) avaliaram diferentes temperaturas (20, 35 e 50 °C) para a degradação dos antibióticos meropeném e ceftriaxona (40 mg L⁻¹) pelo processo foto-Fenton, aplicando 4 mmol L⁻¹ de persulfato, 0,3 g L⁻¹ de íons ferrosos e pH 4,0. O aumento da temperatura de 20 para 50 °C, propiciou um aumento de degradação de 92

para 97% e de 88 para 93% após 60 min de radiação, para meropeném e ceftriaxona, respectivamente. Tais resultados indicam a decomposição do persulfato para geração de radicais sulfato.

3.9.3. Concentração dos reagentes de Fenton

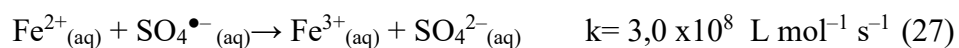
É esperado que a aplicação de concentrações baixas de ferro e H₂O₂ promove menores taxas de degradação, visto que não haverá geração suficiente de radicais hidroxila para reagir com os contaminantes orgânicos. Por outro lado, a presença de excesso destes reagentes implica em aumento de custo do processo, assim como em menores eficiências (MIRZAEI et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

A aplicação de concentrações de íons ferrosos acima da melhor concentração irá acarretar em decaimento da eficiência do processo devido à alguns fatores, tais como: (i) aumento da turbidez da solução; (ii) diminuição da penetração de luz UV na solução, reduzindo os processos de fotólise; (iii) favorecimento do sequestro de radicais HO•, gerando espécies radicalares menos reativas (Equação 26) (GOU et al., 2021; MIRZAEI et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

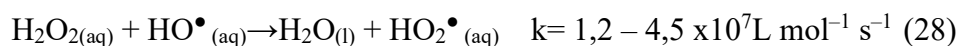


Além disto, uma vez que tal processo tem intuito de ser utilizado para tratamento de efluentes, é importante que a concentração de íons ferro atenda às especificações legais para descarte ou reuso. No Brasil, é estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), uma concentração máxima de ferro dissolvido de 15 mg L⁻¹ (CONAMA, 2011).

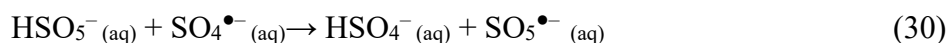
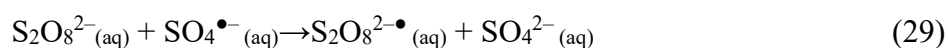
Assim como para os processos Fenton e foto-Fenton clássicos, o excesso da concentração de íons ferrosos também pode prejudicar o tratamento que utiliza diferentes oxidantes, como persulfato e peroximonosulfato. A reação que demonstra os íons Fe²⁺ atuando como sequestradores de radicais SO₄•⁻ é apresentada na Equação 27 (DEVI et al. 2016; YANG et al., 2019).



Quanto ao H_2O_2 , além da reação de Fenton (Equação 16), a decomposição deste reagente (Equação 25) e o sequestro de radicais hidroxila (Equação 28) são vias de reações paralelas que podem ocorrer, reduzindo a eficiência de degradação de CPE (GOU et al., 2021; MIRZAEI et al., 2017).



Assim como no processo clássico, o aumento da concentração de persulfato ou peroximonosulfato aumenta a eficiência de degradação do composto-alvo, até uma concentração limite e o excesso de oxidante também atua como sequestrante de radicais sulfato (Equações 29 e 30), reduzindo assim a taxa de remoção das substâncias orgânicas (MATZEK et al., 2016; YANG et al., 2019).



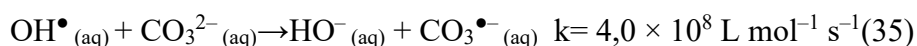
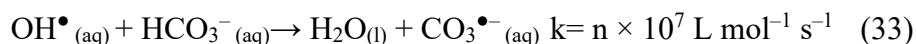
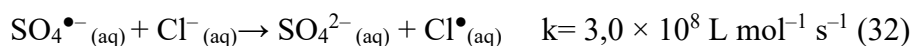
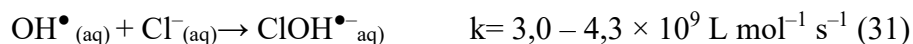
Diante do exposto, também se pode inferir que as determinações das concentrações de ferro e oxidante durante o experimento são importantes, uma vez que garantem o monitoramento das espécies em solução, as quais permitem a geração de espécies radicalares.

3.9.4. Presença de íons inorgânicos e matéria orgânica

Devido aos altos potenciais padrões de redução, os radicais hidroxila e sulfato reagem tanto com os compostos-alvo quanto com os constituintes da matriz aquosa real (íons inorgânicos e matéria orgânica), implicando em diferentes efeitos na eficiência de degradação dos compostos-alvo (VAN DOORSLAER et al., 2015; YANG et al., 2019).

Quanto aos íons inorgânicos, podem ser considerados os efeitos de: (i) complexação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com estes íons, diminuindo a reatividade das espécies de ferro com os oxidantes; (ii) diminuição do teor de ferro dissolvido, através da precipitação de fosfatos de ferro; (iii) favorecimento de sequestro de radicais hidroxila e radicais sulfato, de forma a gerar espécies radicalares menos reativas; assim como (iv) reações de oxidação envolvendo estas outras espécies radicalares geradas (MARSON et

al., 2017; WANG; WANG, 2018; YANG et al., 2019). As reações entre os radicais hidroxila ou sulfato na presença de íons inorgânicos são representadas nas Equações 31–36 (OH et al., 2016; WACKLAWEK et al., 2017; YANG et al., 2019).



Vale salientar, que embora apresentem efeitos adversos, cloretos, carbonatos e bicarbonatos são capazes de ativar peroximonosulfato, diferentemente dos outros dois oxidantes mencionados anteriormente. Isto é devido à estrutura assimétrica do peroximonosulfato, o que favorece ataques nucleofílicos. A ativação de peroximonosulfato por cloreto é apresentada na Equação 37 (WANG; WANG, 2018; YANG et al., 2019).



Quanto à matéria orgânica, tem-se que seu efeito inibitório pode ser em função de: sequestro de radicais hidroxila e sulfato, assim como competição pela radiação, uma vez que estas espécies possuem grupos cromóforos capazes de absorver luz UV. Além disto, a presença de matéria orgânica em grande quantidade inibe a penetração da radiação na solução a ser tratada, influenciando, portanto, na regeneração de íons férricos (WACKLAWEK et al., 2017; YANG et al., 2019).

3.9.5. Fonte de radiação

Em relação à fonte de radiação, é descrito na literatura que a taxa de oxidação cresce com maiores intensidades de luz, entretanto, o parâmetro que expressa a quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida, denominado

rendimento quântico (Equação 38), é maior para menores intensidades de luz (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; KORDESTANI et al., 2019).

$$\text{Rendimento quântico } (\phi) = \frac{\text{quantidade de composto orgânico oxidado}}{\text{quantidade de fótons absorvidos}} \quad (38)$$

Kordestani et al. (2019) demonstraram em seus estudos que a intensidade da radiação UV afeta a degradação dos antibióticos meropenem e ceftriaxona pelo processo foto-Fenton utilizando 4 mmol L⁻¹ de persulfato, 0,3 g L⁻¹ de íons ferrosos e pH 4,0. Para as intensidades de radiação de 4, 6 e 8 W, após 60 min, as eficiências obtidas para a degradação de 20 mg L⁻¹ de meropenem foram 88%, 92% e 99%, respectivamente. Já para a degradação de 20 mg L⁻¹ de ceftriaxona foram obtidas eficiências de 82%, 89% e 97%, respectivamente. Tais resultados indicam que a maior intensidade de radiação é capaz de fornecer maior quantidade de fótons para a fotólise direta dos contaminantes, assim como para regeneração de íons ferrosos, gerando assim, maior concentração de radicais sulfato, responsáveis pela oxidação dos compostos-alvo.

O Brasil é um país com abundante radiação solar durante o ano, logo, a aplicação de tratamentos para degradação e desinfecção de efluentes utilizando esta radiação representa uma diminuição nos custos do processo (MARCELINO et al., 2015).

Gonçalves e colaboradores (2020) compararam a eficiência da degradação de uma mistura de agrotóxicos (atrazina, ametrina, imidacloprida e tebuthiuron, 5 µmol L⁻¹ de cada) em água destilada e efluente de ETE pelo processo foto-Fenton na presença do complexo FeEDDS em pH 6,0 utilizando diferentes tipos de radiação (luz negra e radiação solar). Sob as melhores condições dos parâmetros operacionais para cada matriz aquosa, maiores taxas de degradação foram observadas ao se utilizar radiação solar para ambos os ensaios. Como citado pelos autores, tal observação pode ser consequência da maior sobreposição das bandas de absorção do complexo FeEDDS com o espectro de emissão da radiação solar quando comparado ao espectro de emissão da luz negra.

3.9.6. *Efeito do pH do meio reacional*

Como mencionado anteriormente, o pH representa a principal limitação do processo, sendo necessário aplicar uma estreita faixa de pH, entre 2,8 e 3,0 para o processo foto-Fenton (GOU et al., 2021).

Para valores de pHs maiores do que 3,0, a disponibilidade da espécie fotoativa FeOH^{2+} reduz consideravelmente, assim como o teor de ferro dissolvido, uma vez que há a precipitação desta espécie na forma de hidróxido de ferro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Além deste fator, tem-se também que o potencial de redução dos radicais hidroxila se tornam menores em pHs mais altos, e há decomposição de peróxido de hidrogênio em uma taxa mais acelerada (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA et al., 2017; GOU et al., 2021).

Por outro lado, em pHs inferiores a 3,0, há alta concentração de íons hidrogênio, os quais podem atuar como sequestradores de radicais hidroxila, competindo assim como o composto-alvo. Também há a solvatação do peróxido de hidrogênio gerando o íon estável $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, o que conseqüentemente reduz a reatividade do peróxido de hidrogênio com os íons Fe^{2+} , e, portanto, a quantidade de radicais hidroxilas. Além disto, a concentração de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ também é menor em pHs inferiores a 2,8, e como esta é a espécie mais foto-ativa, tem-se uma diminuição da eficiência de regeneração de íons ferrosos e produção de radicais hidroxilas no processo foto-Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA et al., 2017; GOU et al., 2021).

O valor de pH também influencia na eficiência do processo em que são aplicados diferentes oxidantes, como persulfato e peroximonosulfato. Embora a ativação destes oxidantes ocorra em uma ampla faixa de pH, tem-se que o peroximonosulfato apresenta-se muito mais estável em meio ácido, resultando em menores cinéticas de ativação deste reagente em valores de pH baixos. Além disto, assim como para os radicais hidroxila, a alta concentração de íons hidrogênio também compete com os compostos-alvo por radicais sulfato. Em meio básico, há possibilidade de ativação de ambos oxidantes (WANG; WANG, 2018; YANG et al., 2019).

Algumas estratégias têm sido estudadas para superar a limitação do pH nestes processos, como por exemplo, a imobilização de ferro em membranas e a utilização de

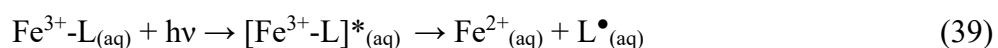
complexos de ferro visando sua estabilização até valores próximos a neutralidade (AHILE et al., 2020; AHILE et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019).

3.10. Aplicação de complexos orgânicos de ferro no processo foto-Fenton

A aplicação de complexos orgânicos de ferro apresenta-se como uma alternativa para efetuar o tratamento de efluentes em meio neutro, sem a necessidade de tornar o meio ácido para o tratamento e, posteriormente, ajustar o pH para descarte do efluente tratado. Para a formação destes complexos são aplicados ligantes (L), que são compostos que possuem grupos funcionais, tais como HO^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , RCOO^- , ROH , RNH_2 , entre outros; os quais doam um par de elétrons para o íon metálico, atuando, portanto, como bases de Lewis (DE LUCA et al., 2014; SILVA et al., 2021).

De acordo com o número de grupos de coordenação, estes compostos são divididos em: moléculas bidentadas, tridentadas, tetradentadas, pentadentadas, hexadentadas e octadentadas. Os complexos orgânicos de ferro caracterizam-se por: (i) possuírem maior rendimento quântico do que do que os aquocomplexos de ferro; (ii) conseguirem absorver radiação em uma maior fração do espectro solar até 580 nm; assim como (iii) apresentar maior solubilidade em uma maior faixa de pH, próximo à neutralidade, garantindo, portanto, a disponibilidade de espécies de ferro para reação com oxidante e formação de radicais (AHILE et al., 2020; DE LUCA et al., 2014; MANENTI et al., 2015; ZHANG; ZHOU, 2019).

Os complexos orgânicos de ferro ($\text{Fe}^{3+}\text{-L}$) ao absorverem radiação UV-Vis, são foto-ativados, gerando a espécie ($[\text{Fe}^{3+}\text{-L}]^*$), a qual forma íons ferrosos (Fe^{2+}) e um radical orgânico do ligante (Equações 39). Os íons ferrosos formados podem então ser oxidados na presença de oxidantes como H_2O_2 , persulfato e peroximonosulfato (Equações de 13 a 16, apresentadas no item 3.7), gerando radicais hidroxila e sulfato, capazes de degradar os compostos orgânicos (CLARIZIA et al., 2017; SORIANO-MOLINA et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019).



A faixa de pH em que o complexo irá se manter solúvel dependerá do ligante a ser utilizado. Além disto, neste processo modificado, outros parâmetros também devem ser levados em consideração, como por exemplo: biodegradabilidade do L,

ecotoxicidade, absorção UV-Vis, fotólise, rendimento quântico, razão molar entre ferro e ligante (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA et al., 2014; SILVA et al., 2021).

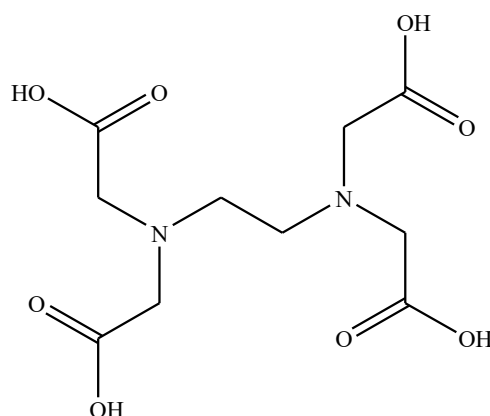
Dentre estes parâmetros, a avaliação da proporção molar ferro e ligante (Fe:L) deve ser considerada para os processos em efluentes complexos. Este parâmetro pode ser aplicado estequiometricamente, sendo seu menor valor de 1:1, entretanto, uma vez que matrizes aquosas possuem espécies que também podem complexar com os ligantes, pode ser necessária a aplicação de maiores quantidades de ligante, a fim de se garantir a complexação completa de íons férricos (DE LUCA et al., 2014; SILVA et al., 2021). Além disto, uma vez que os complexos orgânicos de ferro, ao serem fotolisados, liberam ferro, o qual precipita na forma de hidróxido em pH próximo a neutralidade, tem-se que o excesso de ligante garante novamente a formação de complexos orgânicos de ferro, mantendo, portanto, ferro solúvel disponível no meio para a reação com H_2O_2 (GONÇALVES et al., 2020).

Ácidos aminopolicarboxílicos são substâncias caracterizadas por formar ligações fortes e estáveis com íons metálicos. Dentre estes compostos, pode-se citar o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido etilenodiamino-N,N-dissuccinico (EDDS) como ligantes que são comumente estudados para aplicação do processo foto-Fenton em meio neutro para tratamento de efluentes (CLARIZIA et al., 2017; DE LUCA et al., 2014; SILVA et al., 2021; SORIANO-MOLINA et al., 2021).

3.10.1. Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

O EDTA é caracterizado por possuir em sua estrutura dois átomos de nitrogênio (N) e quatro átomos de oxigênio (O) capazes de doar pares de elétrons (Figura 6), sendo classificado como hexadentado. Isto confere à esta espécie uma forte ligação de complexação (DE LUCA et al., 2014; PRETE et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019).

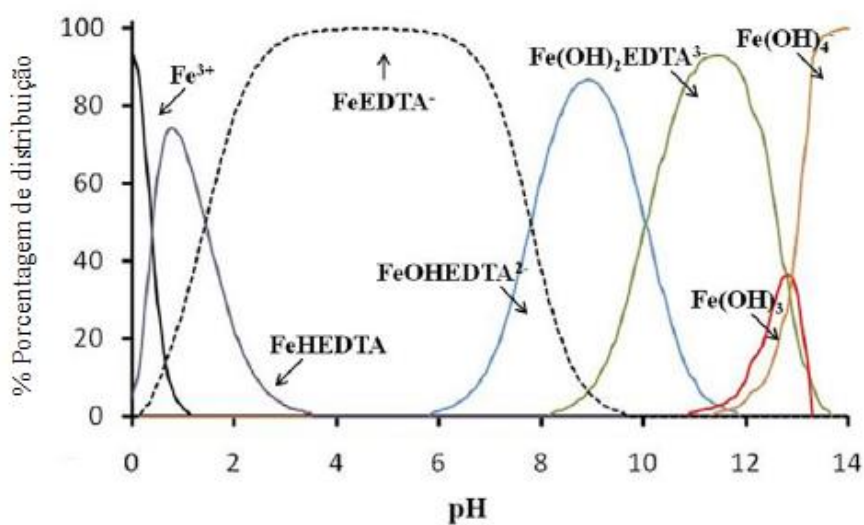
Figura 6- Estrutura molecular ligante EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$ – MM = 292,24 g mol⁻¹).



Fonte: O Autor, 2023.

Em uma ampla faixa de pH, EDTA consegue formar complexos com forte ligação na proporção 1:1. Além disto, como apresentado na Figura 7, tem-se que a formação de complexos de íons férricos e EDTA permitem a aplicação do processo foto-Fenton em valores de pH característicos de meio básico, sem a precipitação de ferro. Isto se deve a elevada constante de estabilidade deste complexo de Fe^{3+} ($\log\beta = 25,7$). Também importante mencionar que a utilização deste complexo também implica na absorção da luz visível (AHILE et al., 2021; CLARIZIA et al., 2017).

Figura 7- Diagrama de especiação do complexo FeEDTA em função do pH utilizando $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de íons férricos e EDTA à 25 °C.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

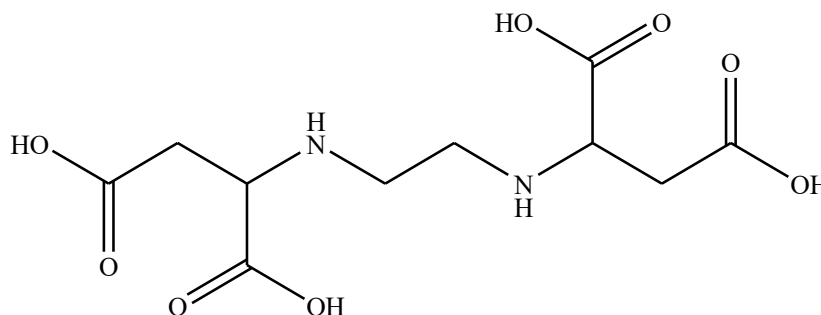
O EDTA possui quatro hidrogênios ionizáveis, sendo seus valores de constante ácida (pK_a) 2,10; 2,80; 6,20 e 10,30. Logo, pode ser gerado um ânion tetranegativo (ZHANG; ZHOU, 2019). Ao analisar a Figura 7, nota-se que em meio neutro, tem-se no meio reacional a presença de diferentes espécies deste complexo, sendo elas: $FeEDTA^-$ e $Fe(OH)EDTA^{2-}$. Ahile e colaboradores (2021) realizaram alguns estudos avaliando capacidade de desinfecção, crescimento de microrganismos, entre outros parâmetros com diferentes complexos orgânicos de ferro, de modo a investigar se estas espécies são adequadas para a aplicação de tratamento de efluentes de ETE pelo processo foto-Fenton em meio neutro. Neste mesmo trabalho foi verificado que o complexo de $FeEDTA$ apresentou a maior cinética de desinfecção para *E. Coli* e coliformes totais, assim como foi eficiente para que houvesse a menor taxa de crescimento de microrganismos para as amostras tratadas. Outro parâmetro avaliado foi a decomposição de peróxido de hidrogênio em efluente de ETE, sendo obtido novamente a maior constante cinética de decomposição do oxidante em relação aos outros ligantes avaliados. Estas observações se devem à maior constante de estabilidade deste complexo em relação aos outros avaliados, como ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico (EDDS).

Entretanto, EDTA apresenta baixa biodegradabilidade e alta persistência no meio ambiente. Isto gera uma preocupação ambiental, visto que a presença de EDTA pode aumentar a solubilidade de metais tóxicos em lodos de esgoto e sedimentos. Além disto, também pode ser responsável pelo processo de eutrofização (DE LUCA et al., 2014; PRETE et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019). Clarizia e colaboradores (2017) relataram em seus estudos que os subprodutos de degradação do complexo $FeEDTA$ são biodegradáveis. Logo, quando aplicado para tratamento de efluentes, é recomendado o uso de tempos prolongados de reação, de forma a garantir a degradação deste ligante. Devido a estas características, pesquisadores têm relatado a aplicação de ligantes mais “ambientalmente amigáveis”, como o EDDS (PRETE et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019).

3.10.2. Ácido etilenodiamino-*N,N'*-dissuccínico (EDDS)

O EDDS é um isômero estrutural do EDTA, apresentando propriedades de complexação de metais similares (AHILE et al., 2020; ZHANG; ZHOU, 2019). A estrutura molecular do ligante EDDS está representada na Figura 8.

Figura 8- Estrutura molecular ligante EDDS ($C_{10}H_{16}N_2O_8$ – MM = 292,24 g mol⁻¹).



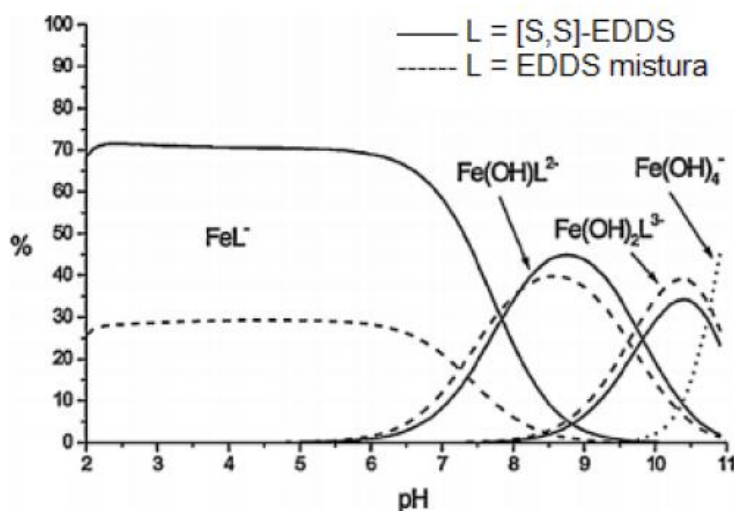
Fonte: O Autor, 2023.

Por meio da Figura 8, verifica-se que o EDDS possui dois carbonos quirais, o que implica na existência de estereoisômeros, sendo eles: (R,R') – EDDS, (S,S') – EDDS e o mesoisômero (R,S) – EDDS. A formulação industrial geralmente é uma mistura de isômeros (25% de (R,R') – EDDS, 25% de (S,S') – EDDS e 50% do mesoisômero (R,S) – EDDS). É importante mencionar que a constante de estabilidade para o complexo FeEDDS é $\log\beta = 22,0$.

Embora a capacidade de complexação e a constante de estabilidade dos complexos gerados por estes estereoisômeros seja a mesma, eles apresentam diferentes biodegradabilidades. (S,S') – EDDS é biodegradável, (R,R') – EDDS é não biodegradável e o mesoisômero (R,S) – EDDS é parcialmente biodegradável (AHILE et al., 2020; AHILE et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019).

Assim como o EDTA, EDDS possui quatro hidrogênios ionizáveis. Seus valores de constante ácida de dissociação (pK_a) são: $pK_{a1} = 2,40$; $pK_{a2} = 3,90$; $pK_{a3} = 6,80$ e $pK_{a4} = 9,80$ (AHILE et al., 2020; AHILE et al., 2021; ZHANG; ZHOU, 2019). Na Figura 9 é representado o diagrama de especiação do complexo FeEDDS.

Figura 9-Diagrama de especiação do complexo FeEDDS em função do pH (2 – 11).

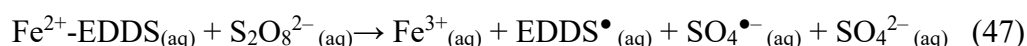
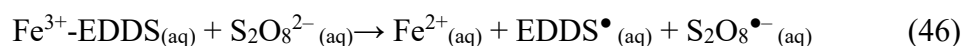
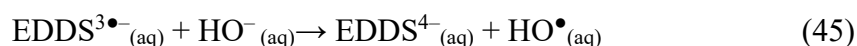
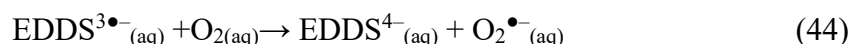
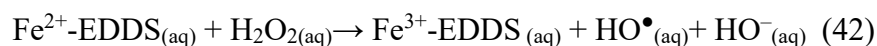
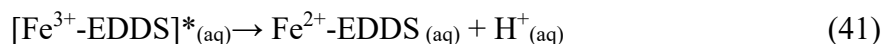


Fonte: Adaptado de ZHANG e ZHOU., 2019.

Assim como para o complexo FeEDTA, o complexo orgânico FeEDDS permite a aplicação do processo foto-Fenton em faixas de pH próximas a neutralidade, sendo que a faixa de valores de pH entre 3,0 e 9,0 é ideal para a formação deste complexo. A partir da Figura 9, observa-se também que a partir da adição de íons férricos à uma solução de EDDS, na proporção molar de 1:1, o complexo gerado pode apresentar quatro formas principais, a depender do pH da solução. FeEDDS^- é a forma predominante para soluções com valores de pH até aproximadamente 7,8; enquanto as formas Fe(OH)EDDS^{2-} , $\text{Fe(OH)}_2\text{EDDS}^{3-}$ e Fe(OH)_4^- são formadas gradualmente ao se aumentar o pH de 5 a 11 (ZHANG; ZHOU, 2019).

Ao ser aplicado no processo foto-Fenton, tem-se que o mecanismo de reação deste complexo pode ser definido por algumas etapas. Primeiramente, FeEDDS é ativado rapidamente, na presença de irradiação UV (Equação 40). Esta espécie foto-ativada é então convertida à Fe^{2+} -EDDS, a qual reage com H_2O_2 formando HO^\bullet e Fe^{3+} -EDDS (Equações 41 e 42). Assim, como pode ocorrer a geração da espécie Fe^{2+} -EDDS, também é relatado na literatura a formação de íons ferrosos e radical $\text{EDDS}^{3\bullet-}$ (Equação 43). O radical $\text{EDDS}^{3\bullet-}$ gerado, por sua vez, pode reagir com o oxigênio dissolvido ou com os íons hidroxila, formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e hidroxila, respectivamente (Equação 44 e 45) (LÓPEZ-VINENT et al., 2022; MEJRI et al., 2019; MIRALLES-CUEVAS et al., 2019; SORIANO-MOLINA et al., 2019). Miralles-Cuevas e colaboradores (2019) também mostraram o mecanismo de reação do

complexo FeEDDS na presença de persulfato e radiação solar, sendo ele similar ao que ocorre com o uso de H₂O₂ e representado pelas Equações 46 e 47.



Devido às características físico-químicas e ambientais do complexo FeEDDS, a utilização deste no processo foto-Fenton tem sido abordada em muitos estudos (CLARIZIA et al., 2017; JABER et al., 2020; ZHANG, ZHOU, 2019). Entretanto, o ligante EDDS é rapidamente decomposto na presença de H₂O₂, uma vez que possui uma alta constante cinética de reação em pH 8,0 com os radicais HO[•] ($2,48 \pm 0,43 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Wu e colaboradores (2015) investigaram a reatividade de EDDS com os radicais sulfato, encontrando também uma alta constante cinética de reação ($6,21 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), indicando também a rápida decomposição de EDDS nos processos que aplicam os oxidantes persulfato e peroximonosulfato. Outro fator a ser considerado é a temperatura do sistema reacional. A aplicação do processo foto-Fenton modificado com FeEDDS em temperatura acima de 25 °C também resulta na perda de eficiência do processo. Isto se deve a quebra do complexo de FeEDDS gerado e, conseqüentemente, na perda de íons férricos (AHILE et al., 2020).

3.11. Ecotoxicidade aguda para *Drosophila melanogaster*

Um dos parâmetros considerados para se avaliar a eficiência de um tratamento de efluente é a toxicidade. Isto pois, alguns contaminantes quando expostos a tratamentos podem gerar subprodutos mais tóxicos do que o composto original, inviabilizando assim, o processo. Desta forma, é interessante que se realize ensaios de toxicidade com organismos-alvo.

D. melanogaster, também conhecida como mosca da fruta é um invertebrado com algumas características desejáveis para organismos a serem utilizados em testes de toxicidade aguda. Dentre essas características pode-se citar: tempo de vida curto, sequência genômica completamente conhecida e facilidade de manipulação genética. Além disto, a via metabólica de algumas toxinas encontradas no meio ambiente neste organismo é similar à apresentada por organismos vertebrados, incluindo humanos (LI et al., 2015; RAJAK et al., 2017; LIU et al., 2019). O efeito da exposição de contaminantes ao tempo de vida da *D. melanogaster* têm sido avaliado na literatura, sendo utilizado chorumes de resíduos sólidos (BHARGAV et al., 2008), efluentes de ETE contendo pesticidas (GOMES JÚNIOR et al., 2020; GONÇALVES et al., 2020), soluções aquosas contendo parabenos (LI et al., 2015; GAO et al., 2020) e soluções contendo antibióticos (LIU et al., 2019).

3.12. Trabalhos da literatura referentes à degradação de fipronil, oxibenzona e propilparabeno por processo foto-Fenton e empregando diferentes oxidantes

Costa Filho e colaboradores (2016) avaliaram a degradação de efluente industrial contendo fipronil pela combinação de processos de coagulação, floculação e decantação, aplicando posteriormente o processo foto-Fenton. Neste estudo, também foi analisado durante o processo a toxicidade dos intermediários formados, assim como a evolução da biodegradabilidade. Estes autores concluíram que a combinação dos processos é uma alternativa viável para o tratamento deste tipo de efluente, além de obter produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis, após 60 min de reação utilizando 6273 mg L^{-1} de H_2O_2 e 60 mg L^{-1} de Fe^{2+} , e diluição do efluente em 20% v/v.

Gomes Júnior et al. (2020) avaliou a degradação de $600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de fipronil em água destilada e efluente de ETE pelo processo foto-Fenton modificado com complexo de ferro e citrato (FeCit) em pH próximo a neutralidade. Neste estudo, em água destilada, ao se utilizar $32 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $96 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de citrato, obteve-se 98% de degradação do composto-alvo em 100 kJ m^{-2} sob radiação UV-A. Além disto, relatou-se uma maior eficiência ao se utilizar radiação solar, na qual se obteve a mesma taxa de degradação em uma menor dose de energia acumulada (75 kJ m^{-2}). Em efluente de ETE, foi necessária uma concentração seis vezes maior de íons férricos e citrato ($192 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $576 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cit), demonstrando que a presença de matéria orgânica e íons inorgânicos presentes no efluente interfere na eficiência do processo.

Nestas condições, foi atingido 83% de degradação de fipronil após 100 kJ m⁻² sob radiação UV-A. Foram identificados também oito produtos de transformação gerados, os quais apresentam menor toxicidade para a mosca *Drosophila Melanogaster*, quando comparados a toxicidade exibida pelo fipronil frente a este organismo-alvo.

Dominguez e colaboradores (2019) avaliaram a degradação de quatro parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno) por alguns POA, sendo eles: Fenton, foto-Fenton, UV/ H₂O₂, UV/TiO₂ e UV/TiO₂/H₂O₂, em diferentes matrizes aquosas. Neste mesmo estudo foram utilizadas soluções contendo 5 mg L⁻¹ de cada parabeno. Além disto, uma lâmpada Heraeus TNN 15/32, 15 W com máxima emissão em 254 nm foi usada como fonte de radiação para os processos que necessitavam de fornecimento de luz UV. Em água ultrapura, entre os POA analisados, o processo foto-Fenton mostrou-se o mais eficiente, atingindo o limite de quantificação dos compostos em 30 min, ao se aplicar $2,92 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de H₂O₂ e $1,85 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de íons Fe²⁺. A aplicação do processo em diferentes matrizes aquosas, por sua vez, evidenciou a influência dos constituintes destas matrizes no processo, visto que a degradação atingiu 80% após 30 min em efluente de ETE.

Palharim e colaboradores (2020) investigaram a degradação de $0,94 \pm 0,07$ mg L⁻¹ de propilparabeno na presença de irradiação UV-A/Persulfato (PS) e UV-A/ Fe⁰/PS. O processo na presença de ferro de valência zero mostrou-se mais eficiente, atingindo 98% de remoção do composto-alvo quando aplicada as condições otimizadas (40 mg L⁻¹ de Fe⁰ e 5 mmol L⁻¹ de PS) após 15 min de reação, em água pura. Neste trabalho, também foi observado a presença de radicais sulfato e hidroxila em ambos os processos, sendo que os radicais sulfato se mostraram predominantes. A degradação de propilparabeno também foi avaliada em efluente de bioreator de membrana, demonstrando forte interferência dos constituintes da matriz para ambos os processos. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para tratamento por UV-A/Fe⁰/PS aumentou de 0,8 para 65,4 min, quando aplicado em água pura e efluente, respectivamente.

Zúñiga-Benítez et al. (2016) avaliaram a degradação de 1 mg L⁻¹ de dois contaminantes: oxibenzona e metilparabeno pelo processo foto-Fenton, em água ultrapura. Para oxibenzona, os parâmetros operacionais otimizados encontrados foram 168 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 3449 mg L⁻¹ de H₂O₂, em pH próximo de 3,0, atingindo quase total remoção do composto após 60 min de tratamento. Além disso, foi avaliado a mineralização do contaminante, a qual atingiu valores acima de 60% após 300 min de tratamento.

Wang e colaboradores (2021) avaliaram a degradação de 5 mg L⁻¹ de oxibenzona e benzofenona-8 em água deionizada na presença de irradiação UV-C e diferentes oxidantes (H₂O₂, PS e Peroximonosulfato (PMS)). Na presença de 8 mmol L⁻¹ de H₂O₂, atingiu-se 90% e 61% de degradação para oxibenzona e benzofenona-8, respectivamente, após uma dose de energia de 12 mWh cm⁻². Para PMS e a mesma dose de energia, a concentração ótima de oxidante foi de 6,6 mmol L⁻¹, fornecendo 87% de remoção de oxibenzona. Por fim, a concentração ótima de PS (6,4 mmol L⁻¹) implicou em 90% de degradação de oxibenzona. Embora tenha fornecido menor taxa de remoção dos compostos-alvos, o processo UV-C/H₂O₂ se mostrou mais econômico.

A maioria dos trabalhos mencionados avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton clássico, aplicado em valores de pH próximos a 3,0. Além disso, os processos foram empregados para a degradação de altas concentrações dos CPE (ordem de mg L⁻¹), não representando, portanto, a realidade das concentrações encontradas para os contaminantes de preocupação emergente (entre ng L⁻¹ a µg L⁻¹).

Sabe-se que os tratamentos de água e esgoto não removem completamente os contaminantes orgânicos e, que no Brasil há um alto consumo de produtos de higiene e agrotóxicos. Sendo assim, no presente estudo tem-se o objetivo de apresentar o processo foto-Fenton solar como uma alternativa complementar aos tratamentos clássicos das ETEs. De forma a melhor representar a realidade, estudou-se a degradação de mistura de diferentes classes de contaminantes em concentração de 100 µg L⁻¹ de cada, sendo um inseticida (fipronil) e dois produtos de higiene pessoal (oxibenzona e propilparabeno) em efluente sanitário oriundo de tratamento terciário.

Como ainda não foram apresentados estudos que tenham usado a aplicação do processo foto-Fenton modificado, foi avaliada a degradação em pH natural do efluente, utilizando radiação solar, ligantes EDTA e EDDS e diferentes oxidantes. Além disso, uma vez que o Brasil apresenta boa irradiância solar em seu território e períodos do ano, como fonte de radiação do processo foi usado radiação solar. E finalmente, sendo o efluente de ETE uma das vias de entrada de CPE em águas naturais e sabendo que as matrizes aquosas reais apresentam vários interferentes ao processo, como íons e matéria orgânica, é de suma importância realizar a avaliação da degradação destes compostos nesta matriz aquosa real.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes Químicos

Os reagentes químicos empregados neste trabalho foram:

- 1- Acetato de sódio anidro P.A. (CH_3COONa – $\text{MM}= 82,0 \text{ g mol}^{-1}$) (Dinâmica; Indaiatuba, Brasil) – preparou-se 100,0 mL de uma solução estoque $100,0 \text{ g L}^{-1}$, solubilizando 10,0 g do composto em água destilada. Aplicou-se esta solução na determinação de ferro total.
- 2- Acetonitrila grau cromatográfico (J. T. Baker; Aparecida de Goiânia, Brasil) – utilizou-se este reagente para o preparo de uma solução estoque contendo os compostos-alvo (fipronil, oxibenzona e propilparabeno).
- 3- Ácido acético (CH_3COOH – $\text{MM}= 60,0 \text{ g mol}^{-1}$) (Panreac; Barcelona, Espanha) – preparou-se 1,0 L de solução 0,01% (v/v) em água desionizada. Utilizou-se esta solução como fase móvel nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – do inglês *High Performance Liquid Chromatography*).
- 4- Ácido nítrico P.A. (HNO_3 – $\text{MM}= 63,0 \text{ g mol}^{-1}$) 65% (Dinâmica; Indaiatuba, Brasil) – preparou-se também soluções de ácido nítrico em diferentes concentrações (0,01; 0,1; 1,0 e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em água desionizada para ajuste de pH.
- 5- Ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4 – $\text{MM}= 98,1 \text{ g mol}^{-1}$) 95% (Dinâmica; Indaiatuba, Brasil) – preparou-se 1,0 L de uma solução estoque 1/17 (v/v) ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) que foi usada para determinação de peróxido de hidrogênio residual. Além disso, preparou-se também soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,01; 0,1; 1,0 e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em água desionizada para ajuste de pH.
- 6- Bicarbonato de sódio PA-ACS (NaHCO_3 – $\text{MM}= 84,0 \text{ g mol}^{-1}$) (Dinâmica; Indaiatuba, Brasil) – preparou-se 250,0 mL de uma solução $5,0 \text{ g L}^{-1}$, solubilizando 1,25 g deste reagente em água desionizada juntamente com 25,0 g de iodeto de potássio. Utilizou-se esta solução para determinação de persulfato e peroximonosulfato residual.
- 7- Catalase bovina (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se uma solução estoque $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em água destilada. Utilizou-se esta solução nos experimentos de degradação nos quais se avaliou a toxicidade aguda. Logo, esta solução foi utilizada para consumo de oxidante residual, cessando a oxidação dos compostos-alvo. Vale destacar que se manteve esta solução foi mantida em estoque refrigerada a $4,0 \text{ }^\circ\text{C}$, a fim de se manter sua atividade enzimática.

- 8- Cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ – $\text{MM}= 69,5 \text{ g mol}^{-1}$) (Êxodo; Sumaré, Brasil) – preparou-se 50,0 mL de uma solução $100,0 \text{ g L}^{-1}$, solubilizando 5,0 g do composto em água destilada. Utilizou-se esta solução para determinação de ferro total.
- 9- Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – $\text{MM}= 294,2 \text{ g mol}^{-1}$) (Synth; Diadema, Brasil) – foi preparada uma solução $0,67 \text{ mol L}^{-1}$ para análise de demanda química de oxigênio.
- 10- Fipronil ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{OS}$ – $\text{MM}= 437,2 \text{ g mol}^{-1}$) 98,77% (m/m) (Sinochem Ningbo; Cidade Lianyungang, Província de Jiangu, China) – preparou-se solução estoque contendo fipronil e os outros compostos-alvo com concentração $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de cada, como descrito no item 4.4.
- 11- Hidróxido de sódio (NaOH – $\text{MM}= 40,0 \text{ g mol}^{-1}$) (Synth; Diadema, Brasil) – preparou-se soluções de diferentes concentrações (0,01; 0,1; 1,0 e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em água desionizada para ajuste de pH.
- 12- Iodeto de potássio PA-ACS (KI – $\text{MM}= 166,0 \text{ g mol}^{-1}$) (Neon Comercial; Suzano – São Paulo, Brasil) – preparou-se 250,0 mL de uma solução $100,0 \text{ g L}^{-1}$, solubilizando 25,0 g deste reagente em água desionizada. Nesta solução foi adicionado 1,25 g de bicarbonato de sódio para evitar a oxidação do iodeto pelo oxigênio. Utilizou-se esta solução para determinação de persulfato e peroximonosulfato residual.
- 13- Metanol grau HPLC (CH_3OH – $\text{MM}= 32,0 \text{ g mol}^{-1}$) (J.T. Baker; Aparecida de Goiânia, Brasil) – utilizou-se este reagente como constituinte da fase móvel nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).
- 14- Monohidrato de ortofenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – $\text{MM}= 198,2 \text{ g mol}^{-1}$) (Synth; Diadema, Brasil) – preparou-se uma solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$, solubilizando 0,10 g de monohidrato de 1,10-fenantrolina em 100,0 mL de água destilada, sendo este reagente utilizado para a análise de determinação de ferro total.
- 15- Nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{MM}= 261,3 \text{ g mol}^{-1}$) 99% (m/m) (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – utilizado para precipitação de íons sulfato.
- 16- Nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – $\text{MM}= 404,0 \text{ g mol}^{-1}$) 98% (m/m) (Synth; Diadema, Brasil) – preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, solubilizando 0,202 g deste composto em água desionizada.
- 17- Nitrato de prata (AgNO_3 – $\text{MM}= 169,9 \text{ g mol}^{-1}$) 99,8% (m/m) (Synth; Diadema, Brasil) – utilizado para precipitação de íons cloreto.

- 18- Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$ – MM= 352,1 g mol⁻¹) ≥ 90% (m/m) (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se 500,0 mL de uma solução estoque 50,0 g L⁻¹, solubilizando 25,0 g deste composto em água desionizada. Usou-se este reagente para determinação de peróxido de hidrogênio residual.
- 19- Oxibenzona ($C_{14}H_{12}O_3$ – MM= 228,2 g mol⁻¹) 98% (m/m) (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se solução estoque contendo oxibenzona e os outros compostos-alvo com concentração 0,5 g L⁻¹ de cada, como descrito no item 4.4.
- 20- Peróxido de hidrogênio P.A. (H_2O_2) 30% (m/v) (Synth; Diadema, Brasil) – a partir da solução comercial, preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque de 3 mol L⁻¹ para ser utilizada nos experimentos de degradação como oxidante. Vale ressaltar que antes do preparo desta solução, padronizou-se a solução comercial com permanganato de potássio, obtendo-se uma concentração de $10,23 \pm 0,05$ mol L⁻¹.
- 21- Peroximonosulfato de potássio – Oxone ($KHSO_5 \cdot 0,5KHSO_4 \cdot 0,5K_2SO_4$ – MM= 307,4 g mol⁻¹) (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se 25,0 mL de uma solução estoque de 0,5 mol L⁻¹ (solubilizando 3,843 g deste composto em água desionizada) para ser utilizada nos experimentos de degradação como oxidante.
- 22- Persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$ – MM= 238,1 g mol⁻¹) 99% (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque de 1 mol L⁻¹ (solubilizando 2,405 g deste composto em água desionizada) para ser utilizada nos experimentos de degradação como oxidante.
- 23- Propilparabeno ($C_{10}H_{12}O_3$ – MM= 180,2 g mol⁻¹) 99% (m/m) (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se solução estoque contendo propilparabeno e os outros compostos-alvo com concentração 0,5 g L⁻¹ de cada, como descrito no item 4.4.
- 24- Sal dissódico de ácido etilenodiaminotetracético dihidratado (EDTA, $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ – MM= 372,2 g mol⁻¹) (Synth; Diadema, Brasil) – preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque 0,05 mol L⁻¹, solubilizando 0,1861 g deste composto em água desionizada. Utilizou-se esta solução para o preparo do complexo orgânico de ferro.
- 25- Solução de sal trissódico de ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico (EDDS, $C_{10}H_{13}N_2Na_3O_8$ – MM= 358,2 g mol⁻¹) (Sigma-Aldrich; São Paulo, Brasil) – preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque 0,1 mol L⁻¹. Utilizou-se esta solução para o preparo do complexo orgânico de ferro.

- 26- Sulfato de mercúrio (II) (HgSO_4 – MM= 296,7 g mol⁻¹) (Synth; Diadema, Brasil) – foi utilizado para análise de demanda química de oxigênio;
- 27- Sulfato de prata (Ag_2SO_4 – MM= 311,8 g mol⁻¹) (Synth; Diadema, Brasil) – foi preparado solução estoque em ácido sulfúrico (5,5 g de Ag_2SO_4 / kg de H_2SO_4) para uso em determinação de demanda química de oxigênio. Após adição do sal, a solução foi deixada em repouso por dois dias antes do uso, para se garantir a dissolução do sulfato de prata;
- 28- Sulfito de sódio (Na_2SO_3 – MM= 126,0 g mol⁻¹) (Synth; Diadema, Brasil) – preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque 1,0 mol L⁻¹, solubilizando 1,2604 g deste composto em água desionizada. Usou-se esta solução para o consumo de peróxido e peroximonossulfato residuais, a fim de cessar a geração de radical hidroxila e sulfato, nos experimentos de degradação nos quais não se foi avaliada toxicidade aguda.
- 29- Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – MM= 248,2 g mol⁻¹) (CarloErba, Brasil) – preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque 1,0 mol L⁻¹, solubilizando 2,482 g deste composto em água desionizada. Aplicou-se esta solução para consumo do persulfato de sódio residual, a fim de cessar a geração de radicais nos experimentos de degradação nos quais não se avaliou a toxicidade aguda.

4.2. Equipamentos

- 1- Agitador magnético (Fisatom);
- 2- Balança analítica AUY 220 ± 0,0001 g (SHIMADZU);
- 3- Bloco digestor para DQO (HACH);
- 4- Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- 5- Condutímetro TEC4-MP (TECNAL);
- 6- Cromatógrafo líquido (SHIMADZU, LC – 6AD), equipado com injetor automático (SIL – 10AF), coluna C-18 fase reversa (Phenomenex; 5 µm, 250 x 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos – DAD (SPD – M20A).
- 7- Desionizador (MilliQ Plus);
- 8- Dessecador;
- 9- Espectrofotômetro SHIMADZU UV – PHOTOMETER UV-1800;
- 10- Estufa TE-396/1 (TECNAL);
- 11- Incubadora TE-391 (TECNAL);

- 12- Membranas de filtração 0,45 µm de Politetrafluoretileno (PTFE) hidrofílica para seringa (Filtrilo);
- 13- pHmetro (Tecnal R-TEC-7/2-MP);
- 14- Radiômetro (MU-100) com sensor ultravioleta (250 – 400 nm);
- 15- Reatores tanque (largura 0,13 cm e profundidade 5,50 cm);
- 16- Seringa 3 mL;
- 17- Turbidímetro 2100Q (HACH).

4.3. Matriz aquosa

O efluente de ETE foi fornecido pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE), sendo coletado na estação de tratamento de esgoto (ETE) Uberabinha, na cidade de Uberlândia, MG, no mês de fevereiro de 2020, durante o período de estiagem. Esta amostra era constituída do efluente gerado após o tratamento completo realizado por processos convencionais aplicados na estação, sendo estes compostos por: gradeamento + desarenadores, utilizados para remover sólidos em suspensão (tratamento preliminar), reator anaeróbico de fluxo ascendente (RAFA) (tratamento secundário), aplicação de cloreto férrico (FeCl_3) para realização do processo de coagulação-floculação e por fim, flotação (tratamento terciário). Esta matriz foi utilizada nos experimentos e mantida em frascos de plásticos (bombonas) de capacidade de 25 L cada, em refrigeração (4°C).

A caracterização físico-química desta matriz foi realizada no laboratório de química ambiental da Universidade Federal de Uberlândia (LaQAmb – UFU), assim como pelo laboratório Bioética Ambiental, também localizado em Uberlândia. Por ser um efluente proveniente de tratamento terciário, os parâmetros mantiveram sem alterações significativas durante o período de estocagem.

4.4. Preparo da solução estoque contendo os CPE

Preparou-se 10,0 mL de uma solução estoque em acetonitrila contendo todos os compostos-alvo avaliados, sendo eles FIP, OXB e PPB (0,5 g L⁻¹ de cada). Manteve-se esta solução em geladeira a 4 °C, sendo utilizada dentro de um período máximo de 30 dias. A fim de se certificar que a concentração dos contaminantes se mantinha estável, durante este período foram preparadas e injetadas no cromatógrafo soluções na

concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos compostos em efluente de ETE. Para a inserção dos compostos-alvo no efluente de ETE, fez-se a diluição da solução estoque para $100 \mu\text{g L}^{-1}$, a partir da adição de $100 \mu\text{L}$ desta solução estoque em acetonitrila em 500 mL da matriz.

4.5. Determinação do método cromatográfico (HPLC) para análise simultânea dos compostos-alvo

Inicialmente, buscou-se avaliar o espectro de absorção dos compostos-alvo. Para isto, preparou-se soluções em água desionizada na presença dos compostos-alvo isolados na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disto, ajustou-se o pH das soluções para próximo a neutralidade (7,4), visto que a matriz aquosa de efluente de ETE possui naturalmente este valor de pH. Com estas soluções, efetuou-se a varredura dos espectros de absorção em espectrofotômetro de ultravioleta/visível (de 190 nm a 400 nm), utilizando nesta análise cubetas de quartzo e água desionizada como branco.

Em seguida, para a determinação do melhor método cromatográfico para a determinação simultânea dos compostos-alvos, foram testadas diferentes proporções da fase móvel composta por metanol grau cromatográfico e uma solução aquosa de ácido acético $0,01\%$ (v/v) preparada em água deionizada. Para estes testes foram injetadas soluções isoladas de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada CPE preparadas em água deionizada. Os contaminantes foram monitorados nos seus respectivos comprimentos de onda de maior absorção, previamente determinados pelo espectro de absorção. Além disto, para todas as proporções da fase móvel avaliadas, utilizou-se eluições isocráticas, com uma vazão de 1 mL min^{-1} e tempo de corrida de 30 min .

4.6. Preparo dos complexos orgânicos de ferro

A partir das soluções estoques de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e dos ligantes EDDS e EDTA, preparou-se as soluções dos complexos orgânicos de ferro nas proporções molares entre ferro e ligante (Fe:L) desejadas *in situ*. Os complexos foram preparados em recipientes separados e estes foram mantidos no escuro por 15 min , a fim de se garantir a complexação dos íons férricos. Após este tempo, transferiu-se a solução do complexo desejado para o reator contendo o efluente de ETE com os compostos-alvo adicionados.

4.7. Estrutura operacional

Realizou-se os experimentos de fotodegradação em escala laboratorial e em batelada. Utilizou-se em todos os experimentos o sistema operacional representado na Figura 10. Este sistema foi composto por agitadores magnéticos, reator do tipo tanque. Além disso, para se medir os valores de irradiância, foi usado um radiômetro (MU-100) com sensor ultravioleta (250 – 400 nm) (Figura 10).

Figura 10-Sistema operacional utilizado nos experimentos de fotodegradação com radiômetro MU-100 com sensor ultravioleta (250 – 400 nm).



Fonte: O Autor, 2023.

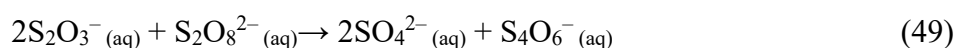
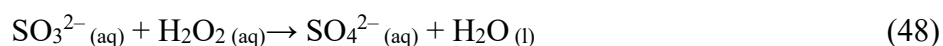
Os experimentos foram realizados em reator tipo tanque (frasco âmbar) com capacidade de 500 mL, profundidade de 4,9 cm, diâmetro de 15,5 cm e uma superfície irradiada de 188,6 cm². Os frascos âmbar foram usados, pois impedem a penetração da luz pelas laterais do recipiente, assim como também evitam o espalhamento da radiação solar. Eles foram obtidos a partir do corte de frascos vazios de 4 L de metanol, sendo previamente realizada a medida do volume desejado.

4.8. Experimentos de fotodegradação

Efetou-se os experimentos de fotodegradação com 500 mL de efluente de ETE modificado com os composto-alvo FIP, OXB e PPB (100 µg L⁻¹ cada) em um reator do tipo tanque, sob agitação magnética e utilizando radiação solar. Os experimentos foram

realizados na cidade de Uberlândia, entre 10:00 e 14:00 h, em temperatura ambiente (entre 25 °C e 28 °C), em dias ensolarados e preferencialmente na ausência de nuvens, como descrito por Soriano-Molina et al. (2019) e Gomes Júnior et al. (2020).

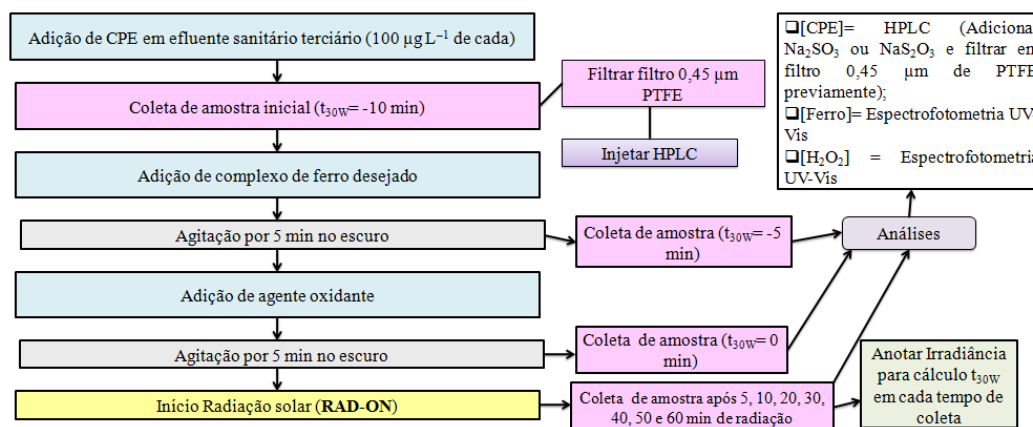
Monitorou-se a eficiência do processo de degradação a partir da concentração dos compostos-alvo, a qual foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC), assim como pela concentração residual de oxidante e análise de ferro. Retirou-se alíquotas de amostras em intervalos de tempo pré-estabelecidos para se efetuar tais análises. Para as alíquotas retiradas para determinação da concentração dos CPE foi adicionado excesso de sulfito de sódio (Na_2SO_3) para consumo da concentração residual de H_2O_2 ou peroximonosulfato, enquanto tiosulfito de sódio (NaS_2O_3) foi usado para consumo da concentração residual de persulfato. A representação dessas reações é apresentada pelas Equações 48 e 49.



Além disto, antes da injeção das amostras no cromatógrafo, as alíquotas foram filtradas em membranas de filtração de 0,45 μm de PTFE, com o intuito de se reter as partículas de sólidos suspensos da solução que podem danificar a coluna cromatográfica.

Os experimentos de fotodegradação foram representados em forma de fluxograma como mostra a Figura 11.

Figura 11- Fluxograma dos experimentos de fotodegradação.



Fonte: O Autor, 2023.

Como representado na Figura 11, para os experimentos de fotodegradação, inicialmente, retirou-se uma alíquota da solução inicial do efluente de ETE contendo os contaminantes de preocupação emergente (CPE) para análise em HPLC, sendo esta representada nos gráficos de degradação dos CPE no tempo -10 min. Em seguida, adicionou-se ao efluente contendo os compostos-alvo uma solução previamente preparada do complexo de ferro orgânico a ser estudado (FeEDDS ou FeEDTA) em concentração e proporção Fe:L desejada. Os reatores foram cobertos com um recipiente para impedir a passagem de luz. Deixou-se a mistura resultante em agitação por cinco minutos no escuro para garantir a homogeneização da solução. Após este tempo foram coletadas alíquotas para análise cromatográfica e de teor de ferro total dissolvido. Esta análise correspondeu ao tempo -5 min em todos os gráficos. Adicionou-se, então, o oxidante ao sistema reacional e, após cinco minutos de agitação no escuro, amostras para análise cromatográfica, assim como para análise da concentração de ferro dissolvido e da concentração residual de oxidante foram retiradas. Em todos os gráficos, estas análises estão representadas no tempo 0 min. Durante estes cinco minutos de agitação no escuro na presença de agente oxidante ocorreu o processo Fenton. A partir deste momento, expôs-se a matriz aquosa à radiação solar. Para os experimentos utilizando H_2O_2 como oxidante, foram coletadas alíquotas para as análises cromatográficas, assim como para análise de teor de ferro dissolvido e concentração residual de H_2O_2 em tempos pré-estabelecidos, sendo eles: 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Para os experimentos utilizando persulfato ou peroximonosulfato, alíquotas foram coletadas para todas as análises nos tempos 5, 10, 20, 40 e 60 min. É importante mencionar que o volume total retirado para as análises químicas corresponde a aproximadamente 10% do volume total do reator, de forma a se garantir uma pequena variação do volume a ser tratado, não comprometendo o comportamento reacional.

Como mencionado, monitorou-se a irradiação solar para cada tempo de coleta pré-estabelecido utilizando um radiômetro, com dados de irradiância, expressos em Watts por metros quadrados ($W m^{-2}$). Uma vez que a irradiância solar varia com o tempo, portanto, fornecendo diferentes doses de energia, utilizou-se um parâmetro de tempo normalizado (t_{30W}), o qual considera uma irradiância de $30 W m^{-2}$, a fim de se conseguir comparar resultados de experimentos realizados em dias diferentes. Este parâmetro de tempo foi calculado de acordo com a Equação 50 (MIRALLES-CUEVAS et al., 2019).

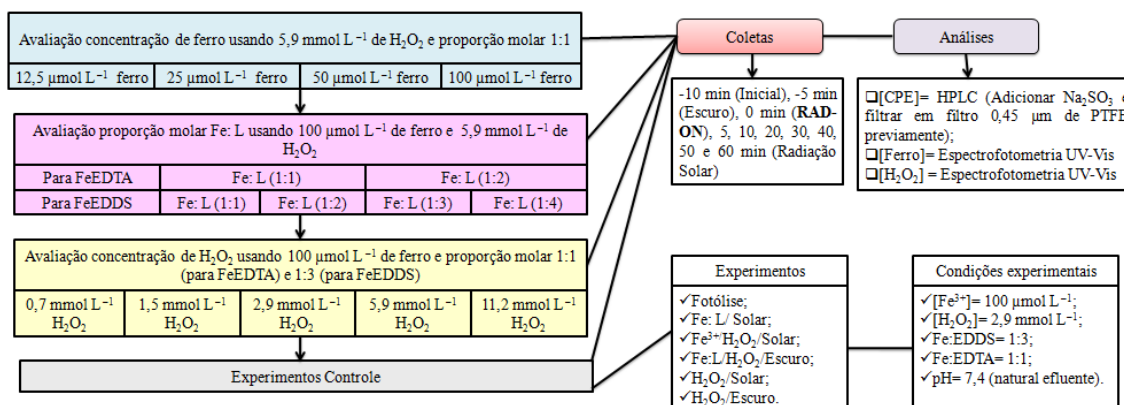
$$t_{30W(n)} = t_{30W(n-1)} + (t_{(n)} - t_{(n-1)}) \times \frac{I_n}{30} \quad (50)$$

Na Equação 50, tem-se $t_{30W(n)}$ e $t_{30W(n-1)}$ representando os tempos normalizados para uma irradiância de 30 W m^{-2} após n e $n-1$ minutos, respectivamente; t_n e t_{n-1} como os tempos de coleta de amostra em n e $n-1$ minutos, respectivamente e I_n , representado a irradiância solar medida pelo radiômetro para determinado tempo n .

4.9. Avaliação da influência dos parâmetros operacionais para H_2O_2

Nesta etapa foi avaliada a influência dos parâmetros operacionais importantes para a degradação dos compostos-alvo pelo processo foto-Fenton modificado utilizando os ligantes EDTA e EDDS, sendo inicialmente testado o oxidante H_2O_2 . Para tal, avaliou-se a influência da concentração de íons férricos, assim como a influência de diferentes proporções molares Fe: L e concentração de oxidante. Os experimentos foram feitos em pH natural do efluente de ETE (7,4). Além disso, todos os parâmetros operacionais foram avaliados de forma univariada, para ambos os ligantes, realizando todos os experimentos em duplicata. Na Figura 12 tem-se representado o fluxograma dos experimentos de avaliação da influência dos parâmetros operacionais utilizando diferentes complexos de ferro (FeEDDS e FeEDTA) e H_2O_2 como agente oxidante.

Figura 12- Fluxograma dos experimentos de avaliação da influência dos parâmetros operacionais para o agente oxidante H_2O_2 .



Fonte: O Autor, 2023.

4.9.1. Influência de diferentes concentrações de ferro

Como apresentado na Figura 12, primeiramente foi analisada a influência da concentração de íons férricos. Sendo assim, foram avaliadas diferentes concentrações de íons Fe^{3+} . Empregou-se 12,5, 25, 50 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, as quais correspondem à 0,7, 1,4, 2,8 e 5,6 mg L^{-1} de Fe^{3+} . Nestes experimentos, aplicou-se uma proporção Fe:L fixa (1:1) e 5,9 mmol L^{-1} de H_2O_2 (200 mg L^{-1}) para ambos os ligantes. A concentração do oxidante foi escolhida de acordo com o trabalho de Silva e colaboradores (2021).

4.9.2. Influência de diferentes proporções molares Fe:L

Sabe-se que a proporção molar Fe: L influencia a eficiência de degradação de CPE e, portanto, também precisa ser avaliada. Empregando-se a melhor concentração de ferro encontrada no item 4.9.1 para cada complexo de ferro e mantendo-se fixa a concentração de H_2O_2 (5,9 mmol L^{-1}), avaliou-se a influência de diferentes proporções molares Fe:L para a degradação dos compostos-alvo pelo processo foto-Fenton modificado. Para o complexo FeEDTA, foi avaliado as proporções molares Fe: L de 1:1 e 1:2. Estas proporções molares Fe:L também foram avaliadas para FeEDDS, entretanto, para este complexo também foram testadas proporções maiores (1:3 e 1:4).

4.9.3. Influência de diferentes concentrações de H_2O_2

Diferentes concentrações de H_2O_2 foram avaliadas, sendo: 0,74; 1,5; 2,9; 5,9 e 11,8 mmol L^{-1} de H_2O_2 , equivalentes a 25, 50, 100 e 400 mg L^{-1} , respectivamente. Nesta etapa, foram aplicadas as melhores condições encontradas para concentração de ferro e a proporção molar Fe:L para cada complexo de ferro, sendo elas: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} para ambos os ligantes e proporção molar Fe:L de 1:1 para FeEDTA e 1:3 para FeEDDS .

4.9.4. Experimentos Controle

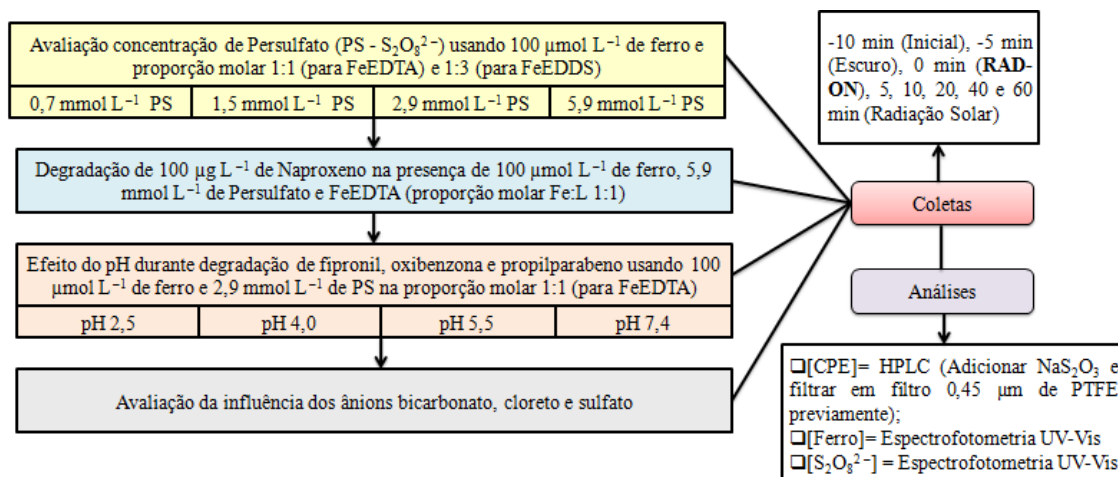
Foram também realizados experimentos de controle. Primeiramente, foi analisada a influência da fotólise dos compostos-alvo pela radiação solar durante o

mesmo tempo de reação de tratamento pelo processo foto-Fenton. Também foi realizado o processo de tratamento dos compostos-alvo apenas na presença de complexo orgânico de ferro ou apenas na presença de oxidante ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} para ambos os ligantes, proporção molar Fe:L de 1:1 para FeEDTA e 1:3 para FeEDDS, $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2) sob radiação solar, de forma a avaliar a influência da fotólise dos complexos ou do oxidante para a degradação dos contaminantes. Experimentos controle realizados no escuro também foram efetuados, sendo eles: (i) na presença apenas de oxidante, de modo a avaliar a degradação dos contaminantes de preocupação emergente pelo oxidante em questão e (ii) na presença dos complexos orgânicos de ferro e oxidante, de modo a se avaliar a degradação dos compostos-alvo pelo processo Fenton-like.

4.10. Experimentos de fotodegradação na presença de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

Os experimentos realizados visando a degradação de contaminantes de preocupação emergente pelo processo foto-Fenton solar empregando FeEDTA e FeEDDS na presença de persulfato de sódio estão representados em um fluxograma (Figura 13).

Figura 13- Fluxograma para os experimentos de degradação na presença de persulfato.



Fonte: O Autor, 2023.

4.10.1. Influência de diferentes concentrações de persulfato

Conforme descrito na Figura 13, para persulfato (PS), inicialmente, sob as mesmas condições ideais de íons férricos e proporção molar Fe:L encontradas para

H₂O₂, avaliou-se diferentes concentrações deste agente oxidante. Visando facilitar a comparação dos resultados, as concentrações de PS avaliadas foram as mesmas concentrações molares testadas para H₂O₂, ou seja, 0,74; 1,5; 2,9 e 5,9 mmol L⁻¹ de S₂O₈²⁻.

4.10.2. Degradação de naproxeno pelo processo foto-Fenton solar utilizando FeEDTA e persulfato

Como relatado por Silva e colaboradores (2021), persulfato apresentou boas taxas de degradação de naproxeno em matriz de efluente de ETE. Portanto, de forma a se avaliar a influência da estrutura química do composto-alvo frente à reação com radicais sulfato, realizou-se a degradação de 100 µg L⁻¹ de naproxeno utilizando o processo foto-Fenton solar na presença de FeEDTA e persulfato, para comparação dos resultados de degradação obtidos para fipronil, propilparabeno e oxibenzona. Nestes experimentos, aplicou-se 100 µmol L⁻¹ de ferro, proporção molar Fe:L de 1:1 e 5,9 mmol L⁻¹ de persulfato. A concentração de naproxeno durante os experimentos de fotodegradação foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência. Utilizou-se o método cromatográfico proposto por Silva e colaboradores (2021). A fase móvel foi constituída por 65% de metanol e 35% de solução aquosa de ácido acético 0,01% (v/v), empregada a uma vazão de 1 mL min⁻¹. Detectou-se o composto em um tempo de retenção de 10,01 ± 0,05 min, monitorando em comprimento de onda de 230 nm.

4.10.3. Análise da influência dos ânions inorgânicos bicarbonato, cloreto e sulfato

Como mencionado anteriormente, os íons inorgânicos podem competir com os compostos-alvo pelos radicais hidroxila e sulfato em solução (YANG et al., 2019). Sendo assim, para os experimentos na presença do agente oxidante persulfato, foram propostos experimentos após a remoção isolada ou combinada de alguns ânions que constituem a matriz aquosa, de forma a se avaliar seus efeitos na eficiência de degradação de fipronil, oxibenzona e propilparabeno.

A remoção de íons bicarbonato (HCO₃⁻) foi realizada pelo ajuste de pH do efluente. Como relatado por Amildon Ricardo e colaboradores (2018), a redução do pH garante a remoção dos íons bicarbonatos e carbonatos, a partir da geração de dióxido de

carbono (CO_2). Para melhor comparação dos resultados, o pH do efluente sanitário terciário foi ajustado inicialmente para 2,5 com ácido nítrico, porém após 40 min de agitação, adicionou-se hidróxido de sódio até pH próximo do natural do efluente (7,4). Este procedimento foi realizado para evitar a influência do pH no processo avaliado. Para certificar a remoção deste íon, amostras do efluente após este procedimento foram injetadas em um analisador de carbono, o qual forneceu as concentrações de carbono inorgânico da amostra, sendo esta concentração referente à bicarbonatos e carbonatos. Tal equipamento utilizado está presente na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

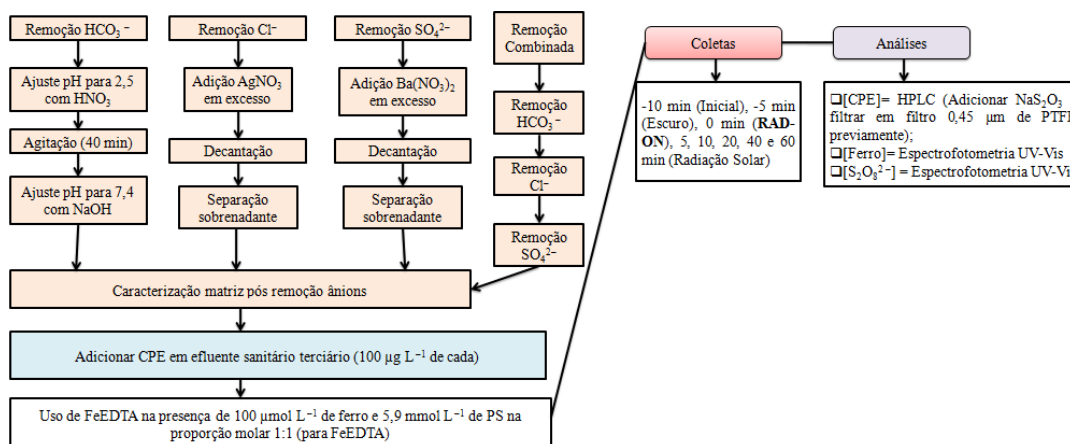
Nitrato de prata (AgNO_3) e nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) foram utilizados para a precipitação de íons cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}), respectivamente (SILVA et al., 2016). Uma vez que no efluente pode haver outras espécies que reagem com AgNO_3 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, para garantir maior remoção dos ânions de interesse, quantidades em excesso de nitrato de prata ou nitrato de bário foram pesadas em balança analítica e adicionadas ao efluente em temperatura ambiente (entre 25 °C e 28 °C). Após decantação do precipitado formado, o sobrenadante foi separado da fase sólida para os experimentos de degradação e caracterização da matriz.

Para a remoção combinada dos ânions, primeiramente, removeu-se os íons bicarbonatos. Ajustou-se o pH para próximo ao natural do efluente e então foi adicionado AgNO_3 , para precipitação de íons cloretos. Deixou-se a solução em repouso, garantindo completa precipitação e decantação no fundo do béquer. Por fim, nitrato de bário foi utilizado para remoção de íons sulfato. Após decantação do precipitado formado, separou-se o sobrenadante para a realização dos experimentos de fotodegradação e caracterização da matriz (SILVA et al., 2016).

Os experimentos de fotodegradação empregando o efluente sanitário terciário após remoção isolada ou combinada dos ânions foram feitos apenas para o complexo FeEDTA, nas melhores condições de ferro e proporção molar Fe:L previamente estabelecidas, ou seja, 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro e proporção Fe:L de 1:1 e, na presença de 5,9 mmol L^{-1} de persulfato.

Para melhor visualização do processo, a Figura 14 representa um fluxograma para os experimentos de fotodegradação para análise da influência dos ânions inorgânicos no processo foto-Fenton solar utilizando FeEDTA e persulfato.

Figura 14- Fluxograma para os experimentos de influência dos ânions inorgânicos no processo foto-Fenton solar utilizando FeEDTA e persulfato.



Fonte: O Autor, 2023.

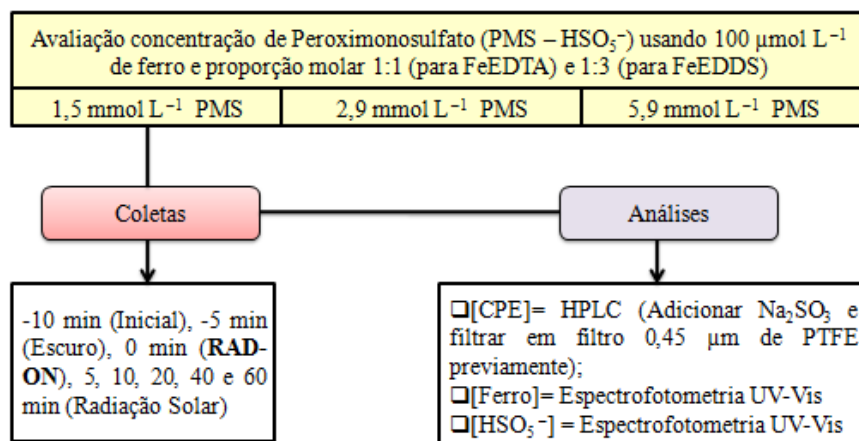
4.10.4. Análise da influência de pH

Sabe-se que o pH influencia na disponibilidade das espécies de espécies radicalares (GHANBARI; MORADI, 2017). Portanto, o efeito do pH foi avaliado para ambos os complexos de ferro (FeEDDS e FeEDTA) empregando $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro, proporção molar Fe:L de 1:3 para FeEDDS e 1:1 para FeEDTA, assim como $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de persulfato. Os valores de pH do meio reacional testados foram: 2,5; 4,0; 5,5 e 7,4 (pH natural do efluente).

4.11. Experimentos de fotodegradação na presença de peroximonosulfato (HSO_5^-)

A Figura 15 apresenta os experimentos realizados visando a degradação de contaminantes de preocupação emergente pelo processo foto-Fenton solar empregando FeEDTA e FeEDDS na presença de peroximonosulfato.

Figura 15- Fluxograma para os experimentos de degradação na presença de peroximonosulfato.



Fonte: O Autor, 2023.

4.11.1. Influência de diferentes concentrações de peroximonosulfato

Assim como realizado para persulfato, avaliou-se a influência de diferentes concentrações de peroximonosulfato sob as condições ideais de concentração de ferro e proporção molar Fe: L encontradas para H_2O_2 e ambos os complexos de ferro. As concentrações testadas de peroximonosulfato foram 1,5; 2,9 e 5,9 mmol L^{-1} , de forma a facilitar a comparação com os resultados na presença de H_2O_2 ou persulfato.

4.12. Análises químicas e bioensaio

4.12.1. Identificação e quantificação de FIP, OXB e PPB

O decaimento das concentrações dos compostos-alvo foi monitorado utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência LC – 6AD (SHIMADZU), equipado com injetor automático (SIL – 10AF) e com detector de arranjo de diodos UV – DAD, modelo SPD – M20A (SHIMADZU), disponível na Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU, Campus Santa Mônica, Uberlândia, MG.

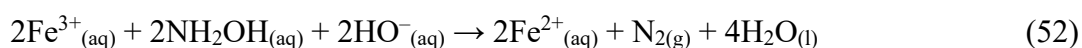
Para as análises, utilizou-se como fase estacionária uma coluna de fase reversa Phenomenex[®] C – 18 (Luna $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$). Como fase móvel, foi aplicada uma mistura de metanol (grau HPLC) e solução aquosa em água desionizada de ácido acético 0,01% (v/v), em uma proporção 75%:25% (v/v), determinada previamente. Em

cada injeção, 50 μL da amostra foram eluídos isocraticamente a uma vazão de 1 mL min^{-1} .

As curvas analíticas de concentração dos compostos-alvo foram feitas utilizando efluente de ETE previamente filtrado em membranas de filtração de 0,45 μm , de modo a garantir um efluente sem material particulado, evitando assim, possíveis processos de adsorção dos compostos em sedimentos, os quais podem interferir na determinação dos CPE no HPLC. A partir de uma solução estoque contendo 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto-alvo, foram preparadas 11 soluções de diferentes concentrações destes compostos (0,625 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto-alvo) em efluente de ETE em balões volumétricos de 10 mL.

4.12.2. Determinação da concentração de ferro por espectrofotometria

Empregou-se um método colorimétrico para determinação da concentração de ferro dissolvido, sendo utilizado para tal análise o agente cromogênico 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), a qual foi denominada por phen (ABNT, 1997). Neste método a phen reage com os íons ferrosos (Fe^{2+}) em solução, formando um complexo opticamente estável e de coloração vermelha, denominado de ferroína, como representado pela Equação 51. Devido a sua coloração, a ferroína possui um comprimento de onda de máxima absorção em 510 nm. Uma vez que este complexo é formado na presença de íons ferrosos, para a determinação da concentração de ferro dissolvido é necessário que os íons férricos (Fe^{3+}) presentes na solução sejam reduzidos a íons ferrosos. Para isto, utilizou-se o reagente hidroxilamina (Equação 52). Para esta análise, também foi adicionado acetato de sódio. Além disso, sabe-se também que a intensidade da coloração gerada pelo complexo ferroína é independente do pH dentro do intervalo entre os valores 2,0 e 9,0 (SKOOG et al., 2006).

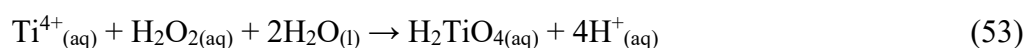


Para análise de ferro, em um tubo de ensaio, foi adicionado 1000 μL (1,00 mL) de solução de phen, 800 μL (0,80 mL) de solução de acetato de sódio, 150 μL (0,15

mL) de solução de cloridrato de hidroxilamina e 3050 μL (3,05 mL) de amostra de efluente.

4.12.3. Determinação da concentração residual de H_2O_2 por espectrofotometria

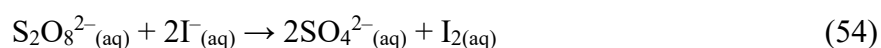
Empregou-se um método colorimétrico para determinação da concentração de H_2O_2 residual, sendo utilizado para tal análise o reagente oxalato de titânio, o qual é relatado ser eficiente para determinação deste oxidante em efluentes de esgoto. O oxalato de titânio e potássio dihidratado ($\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reage com o peróxido de hidrogênio, em meio ácido, formando o ácido pertitânico (H_2TiO_4), o qual apresenta coloração amarelada (Equação 53), podendo ser quantificado espectrofotometricamente em comprimento de onda de 400 nm (EISENBERG, G., 1943; USP TECHNOLOGIES, 2015).

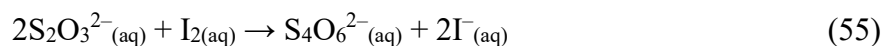


Para análise deste oxidante, em um tubo de ensaio, foram adicionados 400 μL de solução de oxalato de titânio e potássio, 500 μL (0,50 mL) de solução de ácido sulfúrico (1: 17) (v/v) e 4100 μL (4,10 mL) de amostra.

4.12.4. Determinação da concentração residual de persulfato e peroximonosulfato por espectrofotometria

As concentrações residuais de persulfato e peroximonosulfato também foram determinadas assim como para H_2O_2 , nos experimentos em que foram utilizados. Para tal, foi utilizado um método colorimétrico, o qual determina a quantidade de iodo gerado. O íon persulfato reage na presença de iodeto de potássio (KI), como apresentado pela Equação 54. Na presença de excesso de íons iodeto, esta reação pode ser acelerada, cessando em 15 min em temperatura ambiente (Equação 55), gerando uma solução de coloração amarelada, a qual pode ser determinada em 352 nm. Para evitar a oxidação de iodeto de potássio pelo oxigênio, foi adicionado 1,25 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) à 500 mL desta solução (LIANG et al., 2008).





Para análise deste oxidante, em um tubo de ensaio, foram adicionados 3000 μL (3,00 mL) de solução de iodeto de potássio (50,0 g L^{-1}) na presença de bicarbonato de sódio (2,5 g L^{-1}) e 2000 μL (2,00 mL) de amostra.

A determinação de peroximonosulfato foi realizada utilizando os reagentes da análise de persulfato. Na presença de peroximonosulfato, também há geração de iodo, sendo monitorado em 395 nm (WACLAWEK; GRÜBEL; CERNÍK, 2015).

4.12.5. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)

Neste teste, para cada amostra, um volume de 25,0 mL foi filtrado em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm e, posteriormente injetado em um analisador de carbono (SHIMADZU TOC- VCPH/ CPN equipado com um injetor automático ASI-V). Neste equipamento, a amostra foi levada a combustão catalisada por platina adsorvida em alumina a uma temperatura de 680 $^{\circ}\text{C}$. O dióxido de carbono liberado foi analisado por absorção em infravermelho, sendo o sinal gerado é proporcional à concentração de carbono total (CT).

No analisador de carbono também foi medido o carbono inorgânico (CI). Para isto, foi adicionado ácido fosfórico 25% (v/v) às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. A redução do pH e borbulhamento de ar, permitiu a conversão do carbono inorgânico presente na amostra (bicarbonatos e carbonatos) para gás CO_2 . Assim como para CT, a medida no detector de infravermelho forneceu sinal de área correspondente à concentração de CI da amostra.

Por fim, a determinação direta de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada pela subtração do valor de CI da medida de CT.

4.12.6. Determinação de demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada de acordo com o método colorimétrico padrão 5220 D (CLESCERI et al., 2005). Para a determinação de DQO, em um tubo Hach, foram adicionados: 0,04 g de sulfato de mercúrio, 2500 μL (2,5 mL) de solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata, 300 μL (0,3 mL) de água destilada, 500 μL (0,5 mL)

de solução de dicromato de potássio ($0,167 \text{ mol L}^{-1}$) e $2000 \mu\text{L}$ ($2,0 \text{ mL}$) de amostra. O tubo foi fechado e agitado vigorosamente para homogeneização e, colocado em bloco digestor a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Após este tempo, os tubos foram retirados do bloco, sendo novamente agitados e resfriados. Em espectrofotômetro, as absorvâncias das amostras foram medidas em comprimento de onda de 600 nm . Como branco, foi utilizado uma amostra de água destilada também digerida em bloco digestor na presença dos reagentes mencionados.

Para estabelecer uma relação entre o sinal obtido e a concentração, uma curva analítica foi preparada utilizando biftalato de potássio.

4.12.7. Determinação de demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A DBO foi realizada conforme o método respirométrico padrão 5210 D (CLESCERI et al., 2005). Esta análise foi feita em um frasco âmbar de 500 mL , fornecido pelo sistema Oxytop[®] inserido em estufa incubadora com controle de temperatura ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) e mesa agitadora de amostras. O pH das amostras foi inicialmente ajustado para $7,0 \pm 0,2$ e, em seguida, foi feita a transferência para os frascos âmbar na presença de microrganismos, nutrientes e inibidor de nitrificação. Neste método, os microrganismos degradam a matéria orgânica, consumindo o oxigênio dissolvido na fase líquida, o qual é repostado pelo oxigênio presente na fase gasosa, diminuindo a pressão parcial deste gás. O gás carbônico gerado no processo é absorvido por lentilhas de hidróxido de sódio (presente no reservatório de borracha dos frascos), evitando a alteração da pressão total na garrafa por este componente. A diferença de pressão dentro da garrafa foi detectada a partir do respirômetro manométrico e o valor obtido foi correlacionado ao consumo de oxigênio consumido após cinco dias de incubação, fornecendo os resultados de DBO.

4.12.8. Determinação da turbidez

A análise de turbidez foi realizada pelo método padrão 2130 B (método nefelométrico) (CLESCERI et al., 2005). O turbidímetro 2100Q (Hach) foi previamente calibrado com soluções de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidades Nefelométricas de

Turbidez, do inglês *Nephelometric Turbidity Unit*). Nesta determinação, a medida fornecida representa a intensidade da luz que foi espalhada pela amostra.

4.12.9. Determinação da condutividade

A determinação de condutividade da amostra foi realizada em um condutivímetro TEC4-MP (Tecnal) como descrito pelo método padrão 2510 B (CLESCERI et al., 2005). Antes de realizar a medida da condutividade da amostra, o aparelho foi calibrado com uma solução padrão de $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$, em temperatura ambiente (25°C).

4.12.10. Determinação de alcalinidade

A alcalinidade da amostra foi analisada de acordo com o método padrão 2320 B, por titulação (CLESCERI et al., 2005). Como titulante, foi utilizado ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), o qual foi adicionado na amostra até pH 4,5 (ponto final da titulação). O resultado foi expresso em miligramas de carbonato de cálcio (CaCO_3) por litro.

4.12.11. Determinação de cloreto

A concentração de cloreto foi determinada pelo método de Mohr (CLESCERI et al., 2005). Neste experimento, a amostra (em pH 7,0) foi titulada com solução padrão de nitrato de prata ($0,0141 \text{ mol L}^{-1}$), até formação do precipitado de cromato de prata (coloração vermelho-tijolo). Como indicador, foi usado solução de cromato de prata. Além disto, para esta análise também foi realizada a titulação de água destilada, como branco. O volume obtido no branco foi subtraído do valor da titulação da amostra.

4.12.12. Determinação de cor real

A cor real do efluente foi verificada por método espectrofotométrico como descrito pelo método padrão 2120 C (CLESCERI et al., 2005). As amostras foram filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$, e as medidas foram realizadas em espectrofotômetro em comprimento de onda 465 nm . A curva analítica foi preparada

com soluções padrão de cloroplatinato de potássio e cloreto de potássio, preparadas a partir da solução estoque de 500 mg Pt-Co L⁻¹.

4.12.13.Determinação de sólidos dissolvido totais

A análise de sólidos dissolvidos totais a 180 °C foi realizada conforme método padrão 2540 C (CLESCERI et al., 2005). Um volume de amostra que proporcione entre 2,5 e 250 mg de resíduo seco foi agitado e filtrado através de filtro de fibra de vidro em sistema à vácuo. Também foram filtrados em membrana de filtro de vidro dois volumes sucessivos de 10,0 mL de água destilada, de modo a se efetuar a lavagem. Após a drenagem completa pelo filtro, o sistema foi deixado ligado por mais 3 min.

O filtrado foi transferido para cápsula de porcelana previamente pesada e seca em estufa a 180 °C. Foi colocado o filtrado em banho-maria para evaporação da amostra. O conjunto de amostra e cápsula de porcelana foi inserido em estufa a 180 °C e após 1 h, foi colocado em dessacador para esfriar. Após 30 min, o conjunto foi pesado e a massa anotada. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi realizado até massa constante ou diferença de valores até 4%. A subtração da massa do conjunto (cápsula e amostra) da massa da cápsula isolada previamente seca forneceu o resultado da massa de sólidos dissolvidos totais no volume de amostra escolhido.

4.12.14.Determinação de sólidos suspensos totais secos a 103 - 105 °C

A análise de sólidos suspensos totais secos a 103 - 105 °C foi realizada conforme método padrão 2540 D (CLESCERI et al., 2005). Inicialmente, um filtro de fibra de vidro sobre vidro de relógio foi colocado em estufa a 103 - 105 °C por 1 h. Após este tempo, o conjunto foi transferido para dessecador para resfriar e posteriormente, pesado.

O sistema de filtração a vácuo foi montado com o filtro, sendo previamente umedecido com água destilada enquanto aplicado vácuo. Um volume de amostra que proporcionou entre 2,5 e 250 mg de resíduo seco foi agitado e filtrado através de filtro de fibra de vidro em sistema a vácuo. Também foram filtrados em membrana de filtro de vidro dois volumes sucessivos de 10,0 mL de água destilada, de modo a se efetuar a lavagem. Após a drenagem completa pelo filtro, o sistema foi deixado ligado por mais 3 min.

O filtro de fibra de vidro com os resíduos foi separado cuidadosamente do sistema de filtração e transferido para o vidro de relógio. O conjunto foi novamente inserido na estufa a 103 - 105 °C por ao menos 1 h. Após este tempo, o conjunto (filtro com resíduos e vidro de relógio) foi transferido para dessacador para esfriar. O conjunto resfriado foi pesado e a massa anotada. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi realizado até massa constante ou diferença de valores até 4%. A subtração da massa do conjunto (fibra de vidro com resíduos e vidro de relógio) da massa do filtro de fibra de vidro e relógio sem resíduos (previamente pesado) forneceu o resultado da massa de sólidos suspensos totais no volume de amostra escolhido.

4.12.15.Determinação de sólidos totais

A análise de sólidos totais secos a 103 - 105 °C foi realizada conforme método padrão 2540 B (CLESCERI et al., 2005). Um volume de amostra que proporcione entre 2,5 e 250 mg de resíduo seco foi agitado e filtrado através de filtro de fibra de vidro em sistema à vácuo.

O filtrado foi transferido para cápsula de porcelana previamente pesada e seca em estufa. Para evaporação da amostra, o filtrado foi colocado em banho-maria. O conjunto de amostra e cápsula de porcelana foi inserido em estufa a 103 °C e após 1 h, foi colocado em dessacador para esfriar. Após esfriar, o conjunto foi pesado e a massa anotada. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi realizado até massa constante ou diferença de valores até 4%. A subtração da massa do conjunto (cápsula e amostra) da massa da cápsula isolada previamente seca forneceu o resultado da massa de sólidos totais no volume de amostra escolhido.

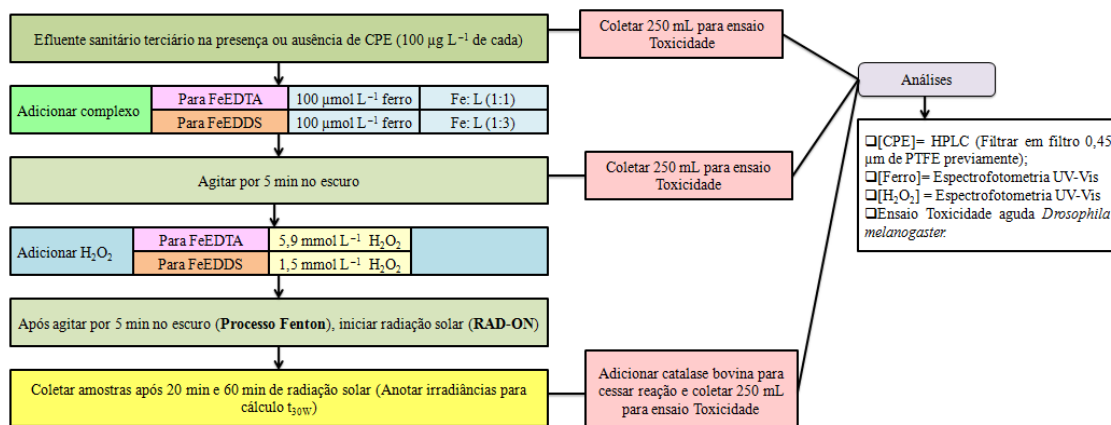
4.12.16.Bioensaio de toxicidade aguda para *Drosophila Melanogaster*

A toxicidade aguda para a mosca *Drosophila melanogaster* (*D. melanogaster*) foi avaliada para as soluções de efluente de ETE contendo os compostos-alvos não tratadas e tratadas pelo processo foto-Fenton modificado utilizando diferentes complexos orgânicos de ferro (FeEDDS e FeEDTA) e o oxidante H₂O₂. É importante mencionar que todos os bioensaios foram realizados em triplicata. Além disto, estes

testes foram realizados em parceria com o laboratório de Genética da Universidade Federal de Uberlândia (LABGEN – UFU).

Neste estudo foi utilizada a linhagem de moscas *Canton S.* para os testes de toxicidade aguda, sendo monitorada a mortalidade das moscas de tipo selvagem *D. melanogaster* com idade entre 0 e 4 dias. Avaliou-se a mortalidade das moscas para a solução inicial de efluente de ETE contendo os compostos-alvo fipronil (FIP), oxibenzona (OXB) e propilparabeno (PPB) ($100\mu\text{g L}^{-1}$ cada), assim como para soluções tratadas pelo processo foto-Fenton, após 20 min e 60 min de radiação solar. Nestes experimentos foram empregadas as melhores condições experimentais para FeEDDS e FeEDTA. Para as amostras geradas pelo processo foto-Fenton, cessou-se a reação através do consumo de oxidante residual pela adição de solução de enzima de catalase bovina. Na Figura 16 tem-se o fluxograma que representa o processo de geração de amostras para os ensaios de toxicidade.

Figura 16- Fluxograma representativo da geração de amostras para os ensaios de toxicidade.



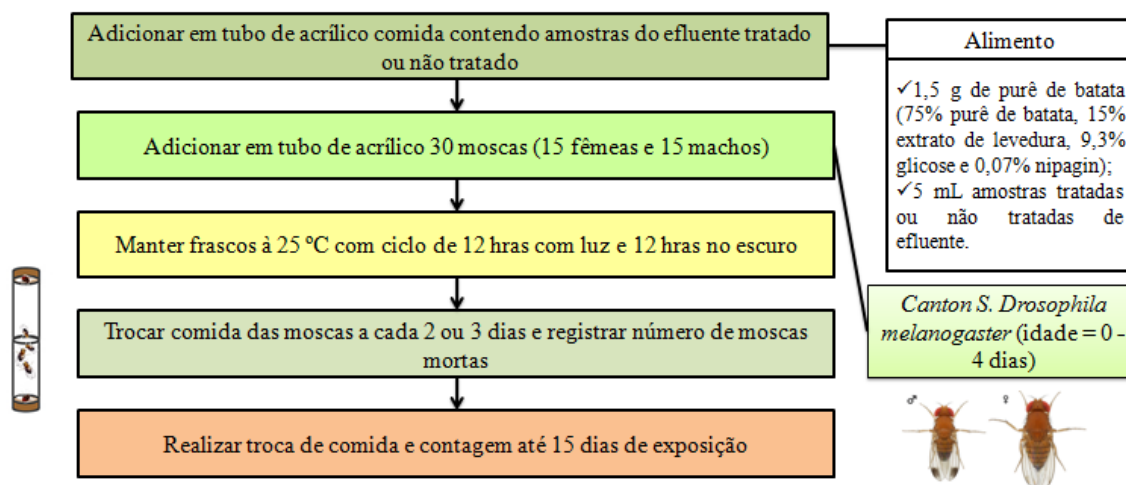
Fonte: O Autor, 2023.

Para cada bioensaio, 30 moscas ($n = 30$, sendo 15 fêmeas e 15 machos) foram inseridas em um mesmo tubo de acrílico transparente e expostas a amostras de efluente tratadas e não tratadas através da mistura dessas soluções na comida. A alimentação das moscas foi preparada em um meio enriquecido com 1,5 g de purê de batata, composto por 75% de purê de batata, 15% de extrato de levedura, 9,3% de glicose e 0,07% de nipagin, sendo umedecido com 5 mL das soluções de amostras tratadas e não tratadas de efluente. Além disto, a cada 2 ou 3 dias, trocou-se o alimento para as moscas e registrou o número de moscas mortas até se completar 15 dias de exposição.

Como experimentos controle, também foi avaliado o tempo de vida das moscas quando expostas à água destilada, acetonitrila (0,01% v/v), a qual foi utilizada para solubilizar os compostos-alvo na matriz e efluente de ETE na ausência de compostos-alvo. Também foram analisadas amostras de FeEDDS e FeEDTA em efluente de ETE (na ausência dos compostos-alvo), assim como amostras de degradação de apenas o efluente de ETE pelo processo foto-Fenton utilizando os complexos FeEDDS e FeEDTA nas condições otimizadas (sendo coletada amostras de degradação em 20 e 60 min). Soluções contendo apenas FIP, OXB ou PPB em efluente de ETE também foram avaliadas, de modo a avaliar a toxicidade isolada de cada composto.

Os frascos contendo as moscas foram mantidos a 25 °C em um ciclo de 12 h com luz e 12 h no escuro durante todo o ensaio. O tempo de vida média foi calculado usando o teste de Kaplan-Meier através do software *GraphPad Prism 8.02*. Para melhor visualização do experimento, a Figura 17 mostra o fluxograma experimental para os ensaios de toxicidade realizados com a mosca *Drosophila melanogaster*.

Figura 17- Fluxograma para os ensaios de toxicidade com *D. melanogaster*.



Fonte: O Autor, 2023.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do efluente de ETE

Uma vez que os experimentos foram realizados com efluente de ETE advindo de tratamento terciário e visando simular uma contaminação real pela presença dos compostos fipronil, oxibenzona e propilparabeno, e sabendo que esta possui em sua composição espécies como matéria orgânica e íons inorgânicos, os quais podem interferir na eficiência dos POA, foi importante a caracterização desse efluente, de forma a se quantificar e avaliar a presença destas espécies (MARSON et al., 2017; YANG et al., 2019). A Tabela 1 apresenta os parâmetros físico-químicos da caracterização efetuada para o efluente de ETE, sendo alguns destes dados fornecidos pelo DMAE e realizados pelo laboratório Bioética Ambiental (Uberlândia, MG), e outros efetuados no Laboratório de Química Ambiental – UFU.

Como apresentado na Tabela 1, o efluente de ETE possui pH próximo a neutralidade (7,4), assim como apresenta certa coloração ($440 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$) e turbidez ($47,5 \text{ NTU}$), devido aos seus constituintes.

A presença de sólidos dissolvidos e totais no efluente ocasiona processos de adsorção dos contaminantes que tenham maior hidrofobicidade. Dessa forma, este parâmetro pode afetar a distribuição dos compostos-alvo em solução.

A DQO é um parâmetro que estima a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica quando exposta a um agente oxidante forte, sem intervenção de microrganismos. Já a DBO representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica biodegradável. Sendo assim, ambos os parâmetros são estimativas da matéria orgânica no efluente. De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, percebe-se que o tratamento terciário aplicado na estação de tratamento de esgoto garantiu valores dentro da faixa estipulada pelo CONAMA para descarte de efluentes (CONAMA, 2011).

Diferentemente de DQO e DBO, os quais são determinações indiretas da matéria orgânica no efluente, foi analisado o carbono orgânico dissolvido, que é um parâmetro direto. O carbono orgânico no efluente foi de 30 mg L^{-1} , como apresentado na Tabela 1.

Como mencionado no item 3.9.4, a presença de matéria orgânica e íons inorgânicos podem afetar a eficiência de degradação dos CPE nos processos de oxidação avançada, visto que são espécies que competem com os compostos-alvo pelas

espécies radicalares geradas (MARSON et al., 2017). Dentre aos íons inorgânicos, em tal caracterização foram evidenciadas maiores concentrações para os íons cloreto (200 mg L^{-1}), assim como de sulfato ($73,5 \text{ mg L}^{-1}$) (Tabela 1). Sendo assim, devido maior complexidade da matriz aquosa, foi esperado que os experimentos de fotodegradação dos contaminantes demandassem maiores concentrações de reagentes.

A alcalinidade representa o somatório de ânions básicos (íons hidróxido, carbonatos e bicarbonatos) na matriz. Por outro lado, o valor de carbono inorgânico (92 mg L^{-1}) determinado no analisador de carbono está diretamente relacionado a concentração de íons bicarbonatos e carbonatos no efluente, os quais também atuam como sequestradores de radicais hidroxila.

Na Tabela 1 também é indicado a concentração de ferro ($0,18 \text{ mg L}^{-1}$). Por ser uma concentração baixa, durante o tratamento da matriz pelo processo foto-Fenton foi necessária a adição de uma fonte de ferro.

Portanto, esses resultados foram necessários para iniciar a realização dos experimentos de degradação.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e biológico para caracterização de efluente de ETE.

Parâmetro físico-químico	Resultados
pH ^a	7,40
Cor real (mg L ⁻¹ Pt/Co) ^a	440
Turbidez (NTU) ^a	47,5
Sólidos Totais (mg L ⁻¹) ^a	601
Sólidos Dissolvidos (mg L ⁻¹) ^a	523
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹) ^a	36
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) ^a	200
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹) ^a	80
Carbono Total (mg C L ⁻¹) ^a	122
Carbono Inorgânico (mg C L ⁻¹) ^a	92
Carbono Orgânico (mg C L ⁻¹) ^a	30
Condutividade (μS cm ⁻¹) ^a	1040
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹) ^a	312
Cloreto (mg L ⁻¹) ^a	200
Ferro total dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	0,18
Sulfato Total (mg L ⁻¹) ^b	73,5
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹) ^b	20,7
Fósforo Total (mg L ⁻¹) ^b	1,39
Fluoreto Total (mg L ⁻¹) ^b	0,23
Surfactantes (mg L ⁻¹) ^b	3,40
<i>Escherichia Coli</i> (NMP/ 100 mL) ^b	6,14 × 10 ⁵

*^a – Realizado no Laboratório de Química Ambiental – UFU

*^b – Realizado pelo Laboratório Bioética Ambiental

NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez μS cm⁻¹: microsiemens por centímetro

DQO: Demanda Química de Oxigênio NMP: número mais provável

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio

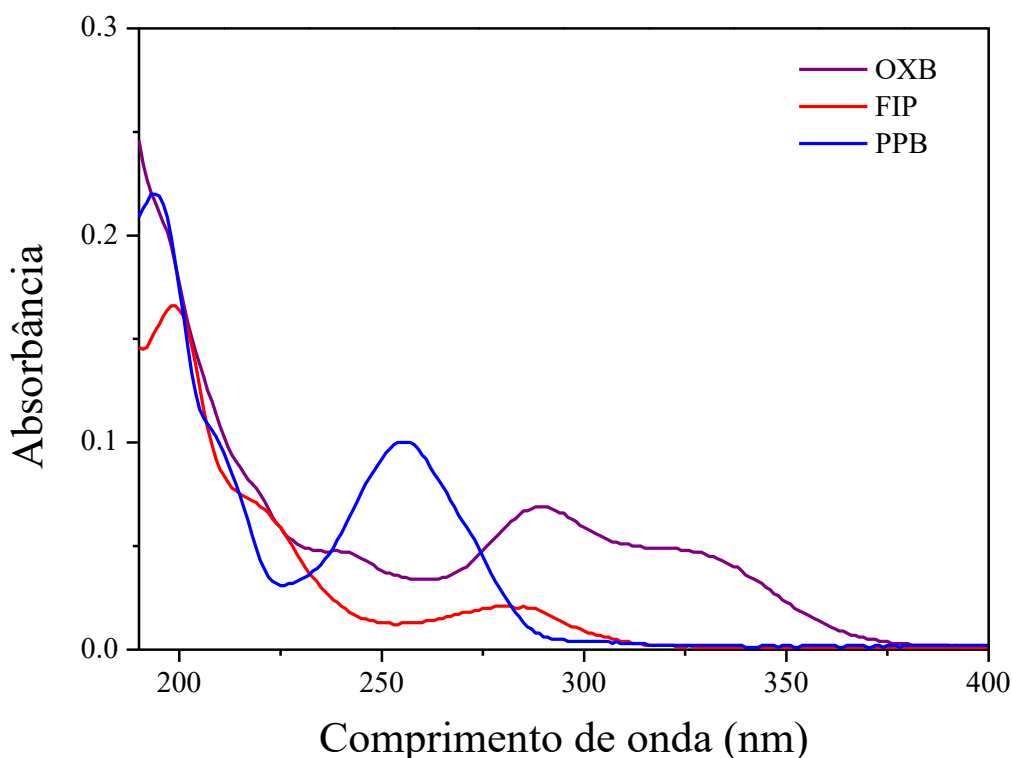
Fonte: O Autor, 2023.

5.2. Determinação do método cromatográfico (HPLC) para análise simultânea dos compostos-alvo FIP, OXB e PPB

Os espectros de absorção obtidos em espectrofotômetro de ultravioleta/visível das soluções em água desionizada na presença dos compostos-alvo isolados na

concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), em pH 7,4, são apresentados na Figura 18. A concentração escolhida para esta análise é dez vezes maior do que a concentração inicial aplicada nos experimentos de fotodegradação, entretanto, foi feita tal escolha para melhor avaliar o espectro de absorção.

Figura 18- Espectro de absorção para soluções isoladas de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de FIP, OXB e PPB em água desionizada e pH próximo a neutralidade (7,0).



Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Figura 18, observa-se que os compostos-alvo avaliados apresentam diferentes comprimentos de onda de máxima absorção, sendo eles: 256, 279 e 289 nm para PPB, FIP e OXB, respectivamente. Sendo assim, para o monitoramento desses contaminantes por cromatografia líquida de alta eficiência foram adotados estes comprimentos de onda.

Em seguida, foram testadas diferentes proporções da fase móvel composta por metanol grau HPLC e uma solução aquosa de ácido acético 0,01% (v/v) preparada em água desionizada para determinação dos compostos-alvo por HPLC. A Tabela 2 apresenta os tempos de retenção obtidos para cada composto quando aplicadas diferentes proporções da fase móvel, utilizando eluições isocráticas.

Tabela 2 -Tempo de retenção para os compostos FIP, OXB e PPB para diferentes proporções da fase móvel composta por metanol (MeOH) e solução aquosa de ácido acético (HAc) 0,01% (v/v).

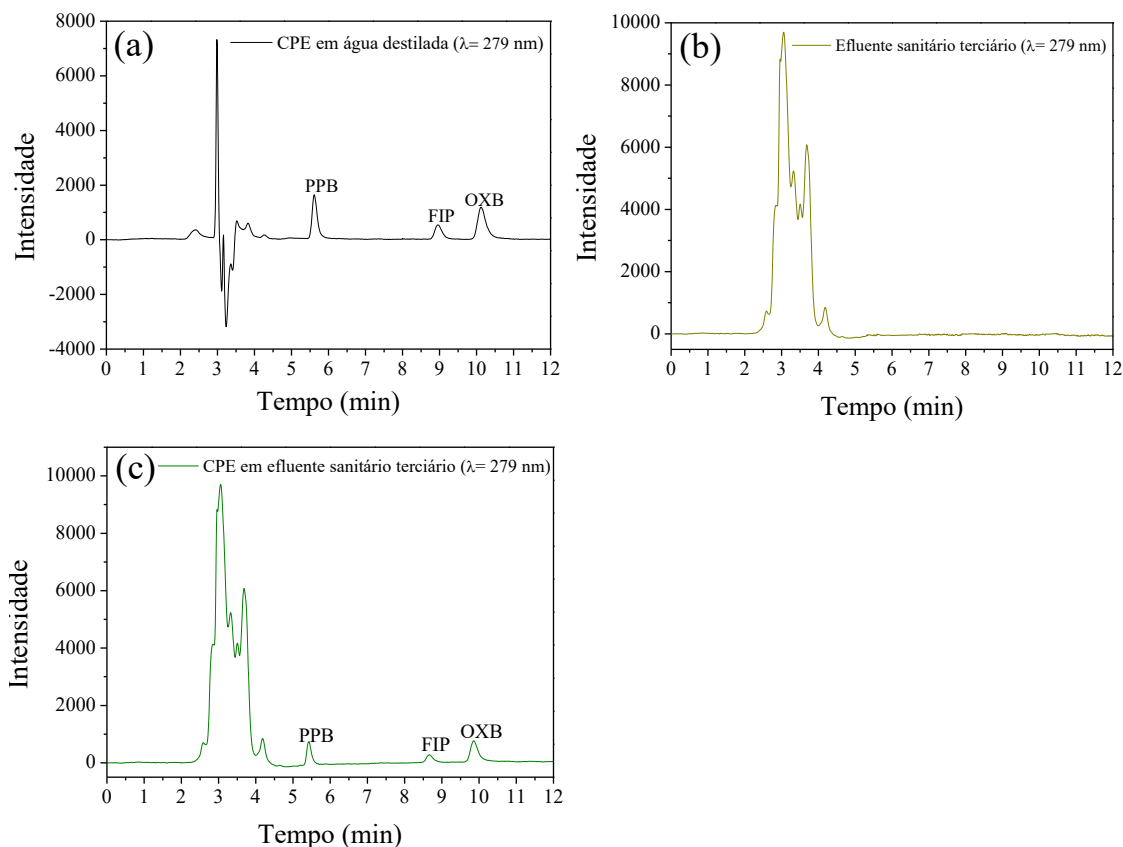
MeOH : HAc (% v/v)	Tempo de retenção (min)		
	PPB	FIP	OXB
70:30	6,71 ± 0,18	14,22 ± 0,16	14,34 ± 0,01
75:25	5,60 ± 0,05	8,97 ± 0,07	10,14 ± 0,05

Fonte: O Autor, 2023.

Analisando os dados apresentados na Tabela 2, tem-se que ao aplicar uma proporção da fase móvel de 70% de metanol e 30% de solução de ácido acético 0,01% (v/v), ocorre a coeluição dos compostos FIP e OXB, uma vez que apresentam praticamente tempos de retenção próximos. Desta forma, a determinação simultânea dos compostos em questão por esse método cromatográfico é inviável. Entretanto, ao aumentar a proporção de metanol presente na fase móvel para 75%, e consequentemente, na presença de 25% de solução de ácido acético 0,01% (v/v), há uma separação eficiente dos compostos-alvo. Sendo assim, adotou-se esta proporção da fase móvel para a separação e quantificação dos compostos-alvos por cromatografia. Além disso, uma vez que o tempo de corrida foi de 12 min, não foram testadas eluições com gradiente da fase móvel.

A Figura 19 apresenta o cromatograma obtido ao se aplicar a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) para análise cromatográfica de uma solução contendo FIP, PPB e OXB ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em água desionizada e em pH 7,0, assim como para o efluente sanitário terciário sem adição dos contaminantes e para a solução dos compostos-alvo ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) em efluente sanitário terciário (pH = 7,4).

Figura 19- Cromatograma para (a) uma solução contendo os compostos FIP, PPB e OXB ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água deionizada e pH próximo a neutralidade (7,0), (b) efluente sanitário terciário e (c) solução contendo os compostos FIP, PPB e OXB ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em efluente sanitário terciário (pH= 7,4 - natural do efluente) utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) para o comprimento de onda (λ) de 279 nm.



Fonte: O Autor, 2023.

Ao analisar a Figura 19a, observa-se que este método cromatográfico garantiu a separação eficiente dos compostos-alvo e também apresentou um intervalo de tempo entre o tempo morto da coluna (sendo este de aproximadamente 3,5 min e referente ao tempo que a fase móvel gasta para percorrer a coluna) e o primeiro composto de preocupação emergente a ser eluído nesta mistura (PPB, em aproximadamente 5,6 min). Além disto, como mostra a Figura 19a, nestas condições, definiu-se o tempo de corrida da análise de 12 min.

Esta mesma condição cromatográfica foi avaliada para a detecção simultânea dos compostos-alvo em efluente sanitário terciário, e não houve mudança significativa nos tempos de retenção observados anteriormente em água desionizada (Figura 19c). Entretanto, mesmo que presente em tempos de retenção semelhantes, a intensidade dos

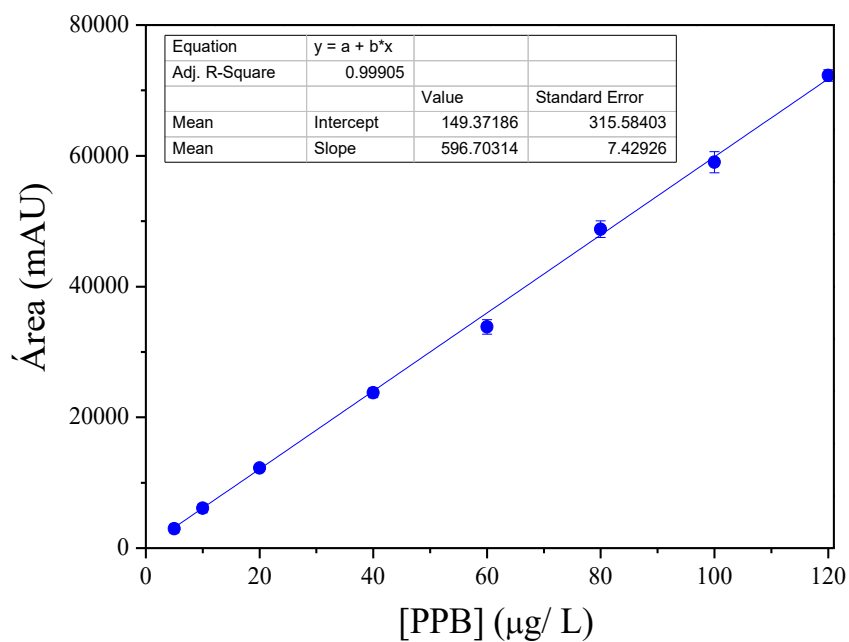
picos dos compostos-alvo foi alterada, indicando efeito de matriz e, portanto, a necessidade de se realizar o preparo de curvas analíticas com o efluente. Nesta condição, também se injetou uma amostra do efluente na ausência de FIP, OXB e PPB, a fim de avaliar se a matriz aquosa apresenta algum componente que possa eluir nos tempos de retenção de algum dos compostos avaliados neste trabalho (Figura 19b). Uma vez que não foi detectado picos de outras espécies nos tempos de retenção dos CPE avaliados anteriormente, mostrando-se que este método cromatográfico é adequado para a determinação simultânea de FIP, OXB e PPB em uma matriz de efluente de ETE. Portanto, a partir deste método cromatográfico definido, monitorou-se o decaimento da concentração dos compostos-alvo durante o processo foto-Fenton modificado em efluente de ETE. Entretanto, para isto, primeiro fez-se as curvas analíticas para a determinação de FIP, OXB e PPB em efluente de ETE.

5.3. Curvas analíticas para FIP, OXB e PPB

Para a construção das curvas analíticas dos compostos-alvo, prepararam-se oito soluções com concentrações entre 5 e 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluente de ETE, previamente filtrado em membrana de 0,45 μm . O efluente utilizado para a curva analítica foi previamente filtrado de modo a se retirar sólidos suspensos, os quais podem interferir na determinação dos CPE devido a processos como o de adsorção. As soluções foram preparadas e foi determinado o sinal analítico de cada concentração dos compostos-alvo em triplicata, sendo injetados 50 μL das soluções (previamente filtradas em membranas 0,45 μm de PTFE) em um cromatógrafo Shimadzu LC – 10 AD com detector UV-Vis SPD – 10 A equipado com uma coluna C – 18 de fase reversa Luna Phenomenex®.

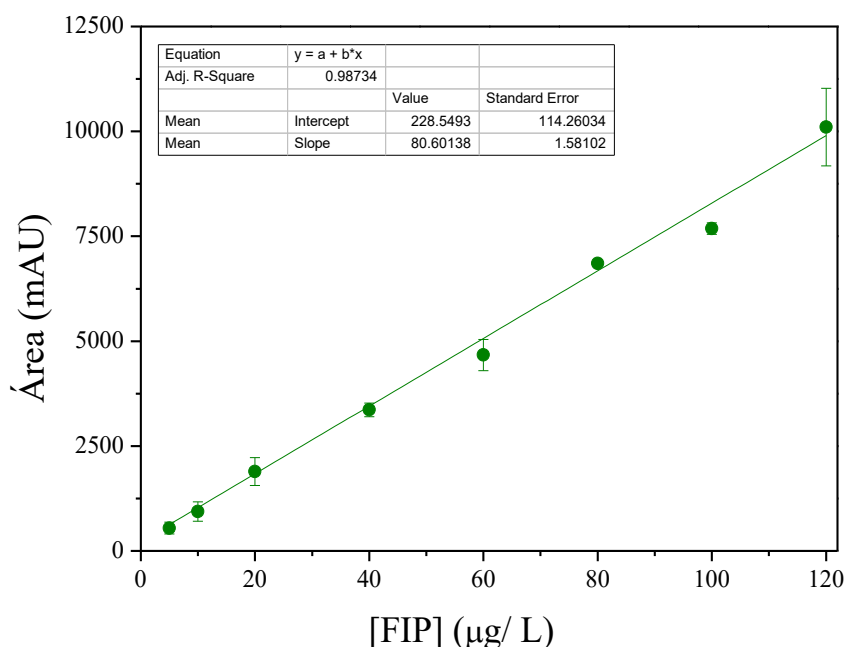
As curvas analíticas obtidas a partir da relação entre a área do pico cromatográfico e a concentração do composto-alvo são apresentadas nas Figuras 20 a 22 para os compostos PPB, FIP e OXB, respectivamente.

Figura 20-Curva analítica em efluente de ETE para PPB ($\lambda = 256 \text{ nm}$) ($n = 3$).



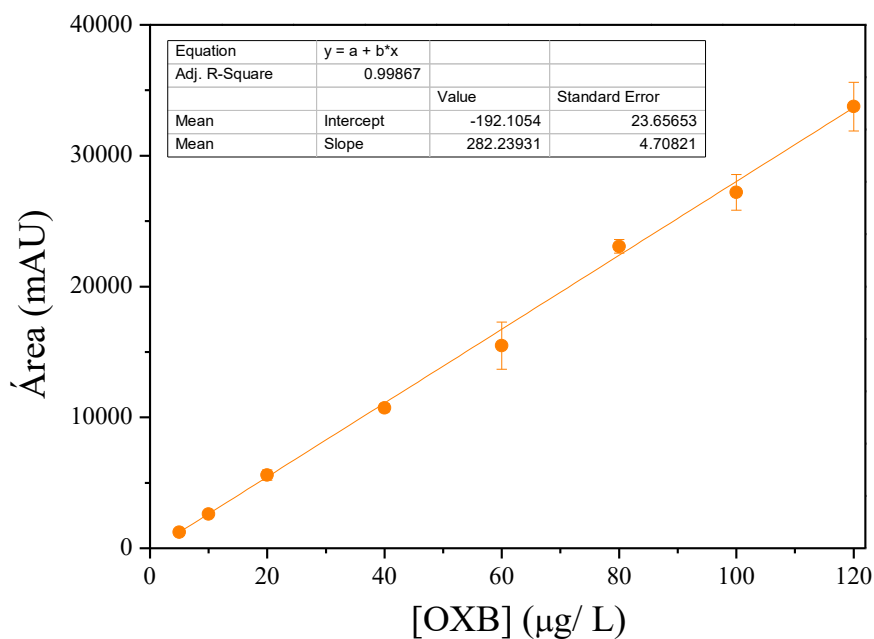
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 21-Curva analítica em efluente de ETE para FIP ($\lambda = 279 \text{ nm}$) ($n = 3$).



Fonte: O Autor, 2023.

Figura 22-Curva analítica em efluente de ETE para OXB ($\lambda = 289 \text{ nm}$) ($n = 3$).



Fonte: O Autor, 2023.

Além das curvas analíticas para os compostos, também foi importante determinar algumas figuras de mérito, como o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para cada um dos compostos-alvo. O LD é definido como a concentração do analito de menor valor que se pode detectar com certo nível de confiança, mas não necessariamente quantificar. O LQ, por sua vez, se refere à menor concentração do analito que se pode determinar e quantificar com precisão e exatidão aceitáveis (SKOOG et al., 2006; INMETRO, 2016).

Embora as figuras de mérito de LD e LQ possam ser calculadas a partir dos parâmetros das curvas analíticas apresentadas (Figuras 20, 21 e 22), sabe-se que para métodos instrumentais, como no caso da cromatografia líquida de alta eficiência, existem sinais de ruídos na linha base, logo, nestes casos, sugere-se que o limite de detecção (LD) seja determinado através da razão sinal/ruído. A determinação do LD pelo sinal/ruído se dá pela comparação entre o sinal gerado para amostras do analito com baixas concentrações e o sinal de ruído do branco. Para a determinação do analito com confiabilidade, o sinal gerado pela menor concentração detectada deve ser duas ou três vezes maior do que o sinal do ruído para se garantir que a estimativa do LD seja confiável (INMETRO, 2016). Sendo assim, foram preparadas e injetadas soluções de concentrações baixas de fipronil (FIP), oxibenzona (OXB) e propilparabeno (PPB)

(entre $0,625 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5 \mu\text{g L}^{-1}$) para se avaliar a menor concentração capaz de gerar sinal analítico. Para este teste, foram preparadas sete replicatas de soluções de cada concentração testada e as injetou de forma a se garantir a detecção do sinal obtido. O LQ também pode ser estimado a partir do valor de LD, como apresentado na Equação 56 (SKOOG et al., 2006; INMETRO, 2016).

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (56)$$

Sendo assim, considerando o método sinal/ruído, determinou-se os valores de LD para os compostos-alvo, e calculou-se os valores de LQ de acordo com a Equação 56, sendo os resultados apresentados na Tabela 3. Além disso, na Tabela 3 são apresentados para cada composto-alvo a equação de reta da curva analítica, o coeficiente de determinação (R^2) e a faixa linear de trabalho.

Tabela 3 - Equações de reta das curvas analíticas, faixas lineares, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos-alvo.

CPE	Equação da reta Curva analítica	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PPB	$y = 149 + 597x$	1,3 – 120	0,99905	0,4	1,3
FIP	$y = 228 + 81x$	4,2 – 120	0,98734	1,3	4,2
AXB	$y = -192 + 282x$	4,2 – 120	0,99867	1,3	4,2

Fonte: O Autor, 2023.

5.4. Avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton modificado utilizando complexos de ferro e radiação solar

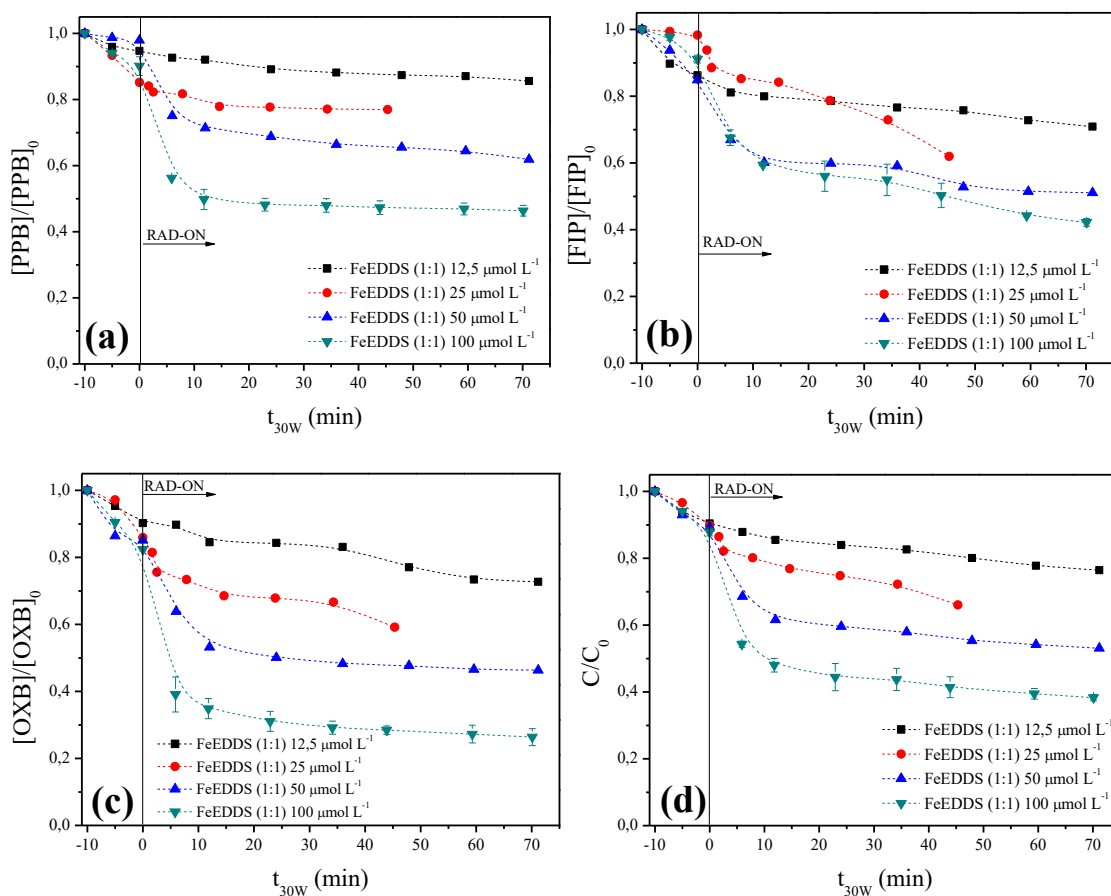
5.4.1. Avaliação da influência da concentração de ferro

Como já mencionado, é importante avaliar a influência de diferentes concentrações dos reagentes de Fenton, uma vez que é a partir da reação entre estes reagentes que se há uma maior geração de radicais HO^\bullet , responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos (GOU et al., 2021). Desta forma, buscou-se inicialmente a melhor concentração de ferro para os complexos orgânicos FeEDDS e FeEDTA durante

a degradação dos compostos-alvo. Para estes experimentos, fixou-se para ambos os complexos a proporção molar Fe:L em 1:1, e a concentração inicial de H_2O_2 em $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, enquanto que as concentrações de Fe^{3+} avaliadas foram de: $12,5$, 25 , 50 e $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Como mencionado no item 4.9.1, a concentração de oxidante foi escolhida de acordo com os estudos de Silva e colaboradores (2021).

A Figura 23 apresenta os perfis de degradação dos compostos PPB, FIP e OXB para os experimentos de otimização de íons férricos utilizando o complexo FeEDDS.

Figura 23- Influência da concentração de ferro durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDSS. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Ao analisar a Figura 23, observa-se que na Figura 23d é apresentado um gráfico de degradação da mistura. Esse gráfico é uma representação da degradação média de todos os compostos-alvo durante os tempos de reação, em relação à concentração inicial

total dos CPE ($300 \mu\text{g L}^{-1}$), sendo os valores apresentados calculados de acordo com a Equação 57.

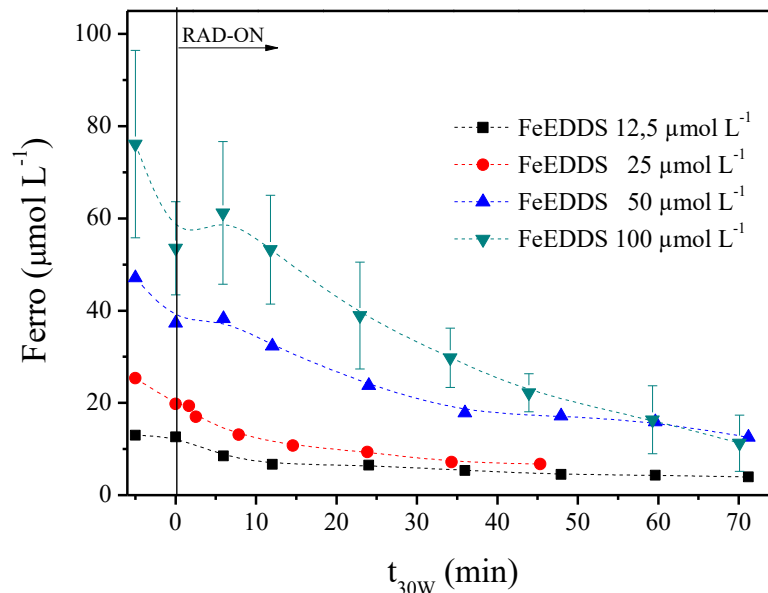
$$C/C_0 = \frac{\sum C_0 - \sum C_{t_{30}W_i}}{\sum C_0} \quad (57)$$

Sendo C/C_0 a degradação média da mistura, $\sum C_0$ representando o somatório das concentrações iniciais do composto-alvo e $\sum C_{t_{30}W_i}$ o somatório das concentrações dos contaminantes em determinado tempo $t_{30}W_i$.

De acordo com a Figura 23, percebe-se que para todas as concentrações avaliadas, mesmo na presença de H_2O_2 , não houve taxas de degradação dos compostos-alvo superiores a 20% (Figura 23a – c) durante o processo realizado no escuro (entre -10 e 0 min), sendo atingida uma média de degradação da mistura de 10% neste mesmo intervalo de tempo (entre -10 e 0 min) (Figura 23d). Como relatado na literatura, na ausência da radiação, o complexo FeEDDS não é ativado de forma a gerar a espécie Fe^{2+} -EDDS, a qual reage com o oxidante, gerando radicais hidroxila (Equações 40 – 43), o que explica as baixas taxas de remoção dos contaminantes na ausência de radiação (MEJRI et al., 2019; LÓPEZ-VINENT et al., 2022). Para a menor concentração de ferro avaliada ($12,5 \mu\text{mol L}^{-1}$), mesmo na presença de radiação solar, ao final do processo ($t_{30W} = 70,1 \text{ min}$), apenas 15% de degradação foi obtida para PPB (Figura 23a), e 30% e 27% de taxa de remoção foram obtidas para FIP e OXB, respectivamente (Figura 23b e 23c), totalizando em uma eficiência média de 24% de degradação da mistura (Figura 23d). Este resultado é devido a concentração baixa de ferro aplicado no sistema, o qual não é suficiente para consumir eficientemente o oxidante em solução (MIRZAEI et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

A Figura 24 apresenta a concentração de ferro total para os experimentos de avaliação das diferentes concentrações de ferro utilizando o ligante EDDES.

Figura 24- Concentração de ferro para os experimentos de influência da concentração de íons ferro durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, Fe:L= 1:1 e pH = 7,4 (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Os resultados de degradação apresentados na Figura 23 apresentam uma forte influência da concentração de ferro para a degradação dos CPE, sendo que com o aumento da concentração inicial de Fe^{3+} , maiores taxas de degradação são obtidas, passando de 24% de degradação média da mistura na presença de 12,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro para 62% na maior concentração de ferro avaliada (100 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Esses resultados estão de acordo com as concentrações de ferro obtidas nos experimentos apresentadas na Figura 24, uma vez que aplicar maiores concentrações de ferro implica em maior geração da espécie Fe^{2+} -EDDS, a qual reage com H_2O_2 , produzindo HO^\bullet , responsáveis pela degradação dos contaminantes de preocupação emergente (CPE) e diminuindo a concentração de ferro ao longo do processo.

Para a maior concentração de ferro avaliada (100 $\mu\text{mol L}^{-1}$), obteve-se 54%, 58% e 74% de remoção para os compostos-alvos PPB, FIP e OXB, respectivamente (Figura 23a – c), resultando em uma degradação média da mistura de 62% (Figura 23d).

Embora o aumento da concentração de ferro tenha apresentado maiores eficiências do processo, é importante ressaltar que, em todas as condições avaliadas, o

processo apresentou uma maior porcentagem de degradação nos primeiros 10 min de reação (Figura 23), sendo mantidas baixas taxas de remoção após este período.

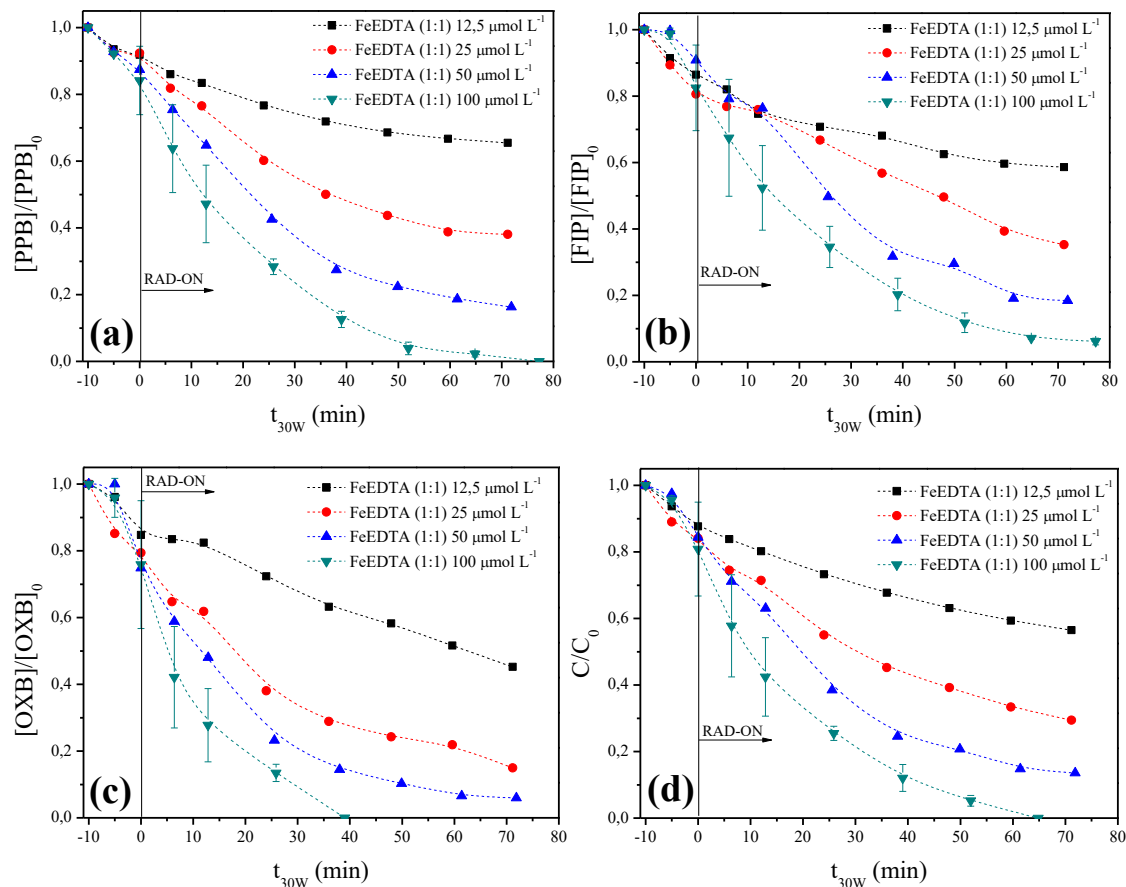
López-Vinent e colaboradores (2022) também observaram esse comportamento para a degradação de 1 mg L^{-1} do fármaco sulfametoxazol em água ultrapura na presença do complexo orgânico FeEDDS em pH 7,5, sendo aplicados 5 mg L^{-1} de ferro e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 . Estes pesquisadores relacionaram essa observação à elevada precipitação de ferro (71%) no processo.

De acordo com a Figura 24, na maior concentração de ferro avaliada ($100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), aproximadamente 50% da concentração de ferro precipitou após os 10 min iniciais de irradiação, enquanto que esta porcentagem atingiu 90% ao final do processo, colaborando para a diminuição da taxa de degradação dos CPE observada (Figura 23).

Como relatado na literatura, o ligante EDDS pode ser rapidamente decomposto na presença de radicais hidroxila, pois sua constante cinética de reação com estas espécies é alta ($2,48 \pm 0,43 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em pH 8,0), contribuindo portanto, para a precipitação de ferro e redução da cinética de degradação (CLARIZIA et al., 2017; AHILE et al., 2020). Vale destacar que sendo avaliado o processo utilizando radiação solar, tem-se o aumento da temperatura até aproximadamente $30 \text{ }^\circ\text{C}$, o que também influencia para a precipitação do ferro, visto que para temperaturas superiores a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é favorecida a decomposição do complexo FeEDDS (AHILE et al., 2020).

Como mencionado, a influência da concentração de ferro durante a degradação de FIP, PPB e OXB pelo processo foto-Fenton em pH 7,4 (natural da matriz) também foi avaliada para o complexo FeEDTA. A Figura 25 apresenta os perfis de degradação obtidos para PPB, FIP e OXB, assim como a degradação média da mistura dos compostos.

Figura 25- Influência da concentração de ferro durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[CPE] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



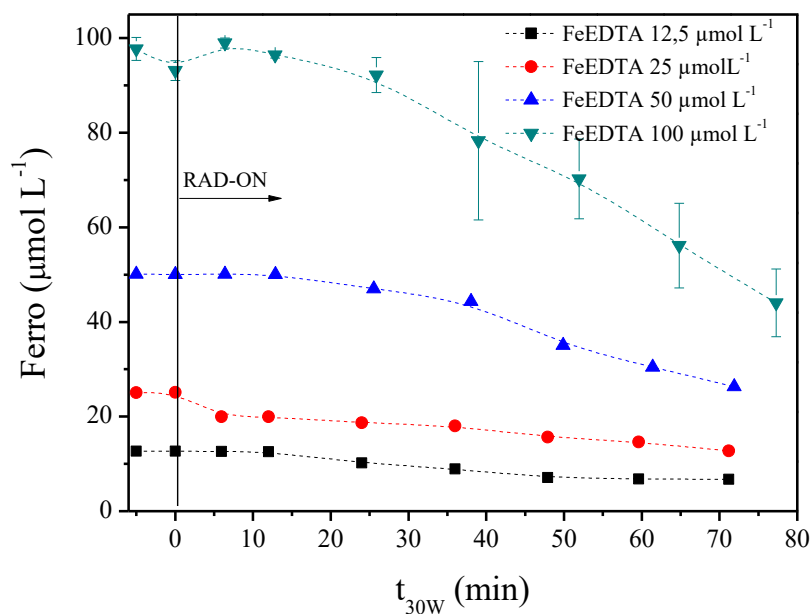
Fonte: O Autor, 2023.

Verifica-se pelos resultados apresentados na Figura 25 que ao se utilizar 12,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro na presença de ligante EDTA, obteve-se 34%, 41% e 55% de degradação para os compostos-alvo PPB, FIP e OXB, respectivamente, após um valor de t_{30W} de 71 min (Figura 25a – c). Assim como observado para FeEDDS, o aumento da concentração de ferro aumentou a eficiência do processo foto-Fenton modificado utilizando o complexo FeEDTA (Figura 25). A concentração de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro propiciou as melhores taxas de degradação, nas quais foram atingidos valores abaixo do LQ para PPB e OXB em 77 e 39 min, respectivamente (Figura 25a e c), sendo os valores de LQ para PPB e OXB de 1,3 e 4,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 3, apresentada no item 5.3). Entretanto, nestas mesmas condições, concentrações abaixo

do LQ para FIP ($< 4,2 \mu\text{g L}^{-1}$) não foram atingidas, sendo obtido para este composto 94% de remoção (Figura 25b).

Como mencionado anteriormente, o aumento da concentração de ferro, na presença do ligante EDTA, também proporcionou uma maior geração de íons ferrosos (Fe^{2+}) através da ativação do complexo orgânico de ferro pela radiação solar (Equação 39, vide item 3.10). Uma maior quantidade de íons ferrosos, por sua vez, garante a geração de maior quantidade de radicais hidroxila, pela reação de Fenton (Equação 16, vide item 3.8), propiciando maiores taxas de degradação dos compostos-alvo. Os gráficos para concentração de ferro total ao se utilizar o ligante EDTA durante a otimização de íons férricos são apresentados na Figura 26.

Figura 26- Concentração de ferro para os experimentos de influência da concentração de íons ferro durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Figura 26, nota-se que os dados de concentração de ferro estão de acordo com os perfis de degradação apresentados na Figura 25. Além disto, observa-se que diferentemente do complexo FeEDDS, o qual apresenta uma alta taxa de precipitação de ferro durante o processo (Figura 24), o complexo de FeEDTA consegue manter em solução uma maior concentração de ferro solúvel durante todo o processo de

tratamento (Figura 26), em todas as concentrações avaliadas. Verifica-se que para a maior concentração de ferro avaliada ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$), ocorreu 56% de precipitação de ferro ao final do tratamento, sendo mantida uma alta concentração de ferro nos primeiros 30 min de reação. Isto corrobora para maiores taxas de degradação dos compostos-alvo ao se utilizar o ligante EDTA (Figura 25) em relação ao ligante EDDS (Figura 23).

Mejri et al. (2019) também relataram a aplicação de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeEDDS, na proporção molar Fe:L de 1:1 para a degradação de três contaminantes (sulfametoxazol, pirimicarbe e imadacloprida, $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ cada), em efluente de ETE e pH neutro, na presença de 20 mg L^{-1} de H_2O_2 e radiação solar. Os autores obtiveram 80% de remoção dos CPE após 15 min de reação.

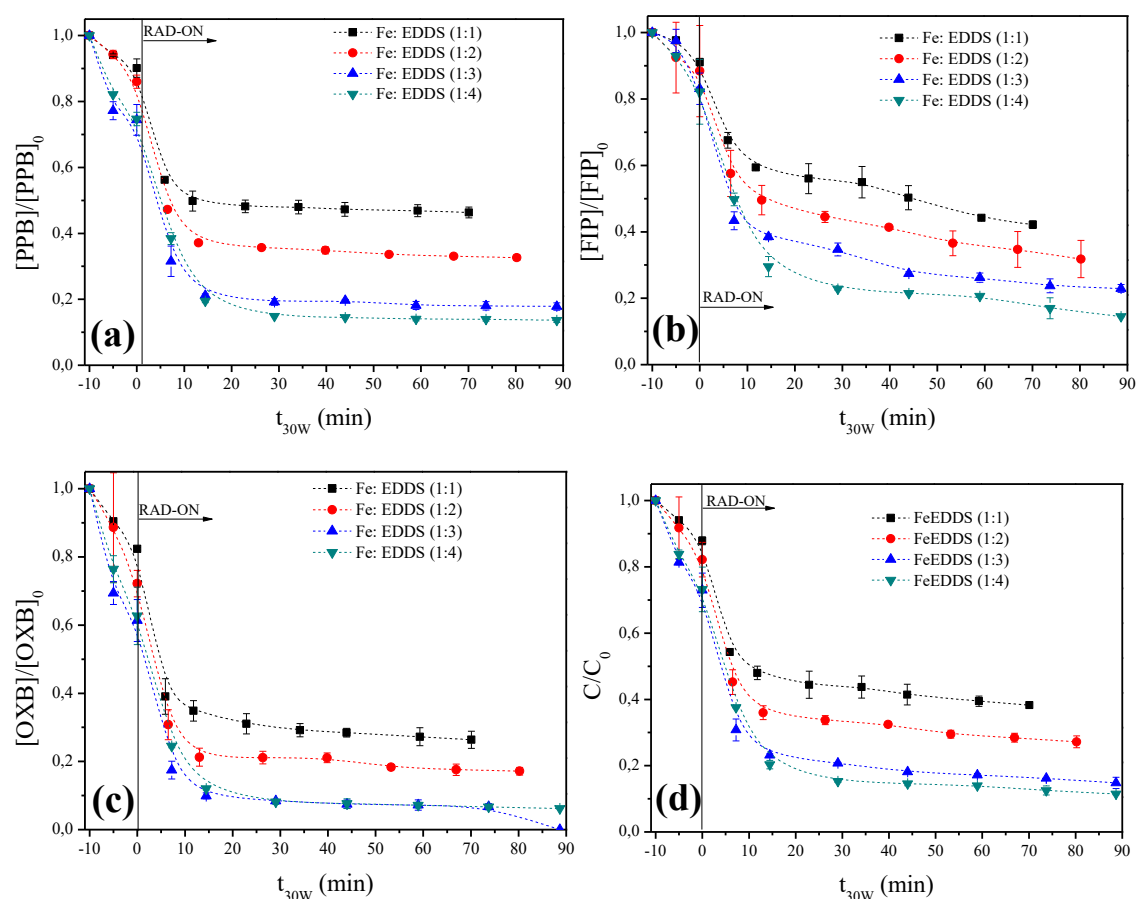
Logo, devido às melhores taxas de degradação apresentadas para ambos os complexos avaliados, tem-se que a concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro foi escolhida como a melhor concentração, sendo, portanto, utilizada nos experimentos subsequentes. Além disto, esta concentração de ferro é equivalente a $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} , atendendo às especificações legais para descarte ou reuso, uma vez que se encontra abaixo de 15 mg L^{-1} (CONAMA, 2011).

5.4.2. *Influência da proporção molar Fe:L*

Sabe-se que a proporção molar Fe:L é outro parâmetro que pode influenciar a eficiência do processo foto-Fenton modificado. Embora este parâmetro possa ser obtido pela estequiometria da reação de complexação desejada, em alguns casos é necessário que seja adicionado uma maior concentração de ligante ao sistema reacional. Isto devido outros fatores podem interferir na formação do complexo desejado, como por exemplo: competição de espécies presentes na matriz aquosa com os íons ferro pelo ligante (DE LUCA et al., 2014). Além disto, sabe-se que o excesso de ligante pode ser necessário para se evitar a precipitação de ferro, uma vez que uma maior concentração de ligante garante novamente a formação de complexos orgânicos de ferro, mantendo, portanto, ferro solúvel disponível no meio para a reação com H_2O_2 (GONÇALVES et al., 2020). Portanto, este parâmetro é de extrema importância e deve ser determinado experimentalmente.

Sendo assim, avaliou-se também a influência deste parâmetro para ambos os complexos de ferro propostos neste trabalho, utilizando a melhor concentração fixada de íons férricos previamente encontrada ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) e $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Para o complexo FeEDDS, avaliou-se quatro proporções molares Fe:L, sendo elas: 1:1; 1:2; 1:3 e 1:4. Os perfis de degradação dos compostos PPB, FIP e OXB obtidos durante os experimentos de otimização da proporção Fe:L para o complexo de FeEDDS são apresentados na Figura 27.

Figura 27- Avaliação do efeito de diferentes proporções molares ferro e ligante (Fe:L) durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).

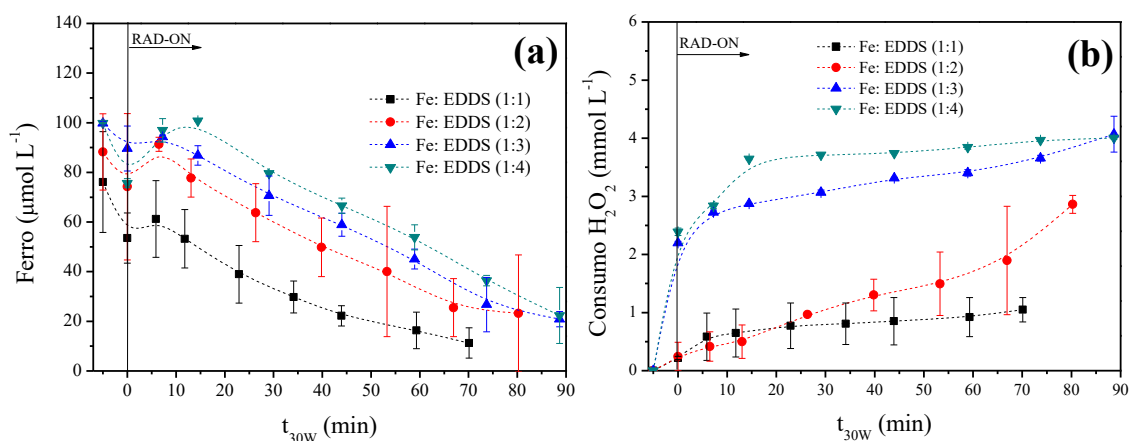


Fonte: O Autor, 2023.

De acordo com a Figura 27, observa-se que ao aumentar a proporção molar Fe:L para o complexo EDDS, eficiências do processo maiores foram atingidas para todos os

compostos ao final do tratamento. Na presença da proporção molar 1:1, ao final do tratamento ($t_{30W} = 70$ min), foram obtidos aproximadamente 53%, 58% e 73% de remoção para os compostos PPB, FIP e OXB, respectivamente (Figura 27a – c), resultando em uma degradação média de 62% (Figura 27d). Aumentando a razão molar Fe:L para 1:2, para PPB, FIP e OXB observou-se aproximadamente 68%, 68% e 83% (Figura 27a – c) após um valor de t_{30W} igual a 80 min. Destaca-se que tal observação está relacionada com a presença dos reagentes de Fenton em solução. A Figura 28 apresenta a concentração de ferro total e o consumo de H_2O_2 durante os experimentos de otimização da proporção molar Fe:L.

Figura 28- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos da avaliação do efeito de diferentes proporções molares Fe:L durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** [CPE]= $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), [H_2O_2]= $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, [Fe^{3+}]= $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH = 7,4 (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Analisando os comportamentos apresentados na Figura 28, pode-se inferir que as maiores taxas de degradação na proporção Fe:L 1:2 em relação à proporção Fe:L 1:1 se dá pela maior concentração de ferro durante os experimentos de degradação (Figura 28a), consumindo uma maior concentração de oxidante (Figura 28b). Ao se avaliar a proporção molar Fe:L de 1:2 para 1:3, novamente foi obtido um aumento significativo nas taxas de degradação dos compostos-alvo, atingindo nestas condições ao final do tratamento ($t_{30W} = 89$ min) valores de concentração de OXB abaixo do LQ ($< 4,2 \mu\text{mol L}^{-1}$), assim como 82% e 77% de remoção para PPB e FIP (Figura 27a – c). Este

comportamento era esperado, uma vez que para a razão molar Fe:L de 1:3, manteve em solução maiores concentrações de ferro total no meio reacional, em relação a proporção 1:2 (Figura 28a).

Esta maior concentração de ferro no meio reacional, também implicou em um maior consumo de H_2O_2 ao final do processo ($4,0 \text{ mmol L}^{-1}$), gerando, portanto, maior quantidade de radicais hidroxila, os quais degradam os contaminantes (Figura 28b). Isto sugere que a aplicação de uma maior concentração de EDDS no sistema reacional foi indispensável para o processo e compostos-alvo avaliados. Como mencionado anteriormente, o complexo FeEDDS pode se decompor em temperaturas acima de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e o ligante EDDS possui alta constante cinética de reação com os radicais hidroxila, desta forma, maiores concentrações de EDDS garantem a formação mais eficiente do complexo FeEDDS, o qual pode ser ativado gerando espécies capazes de consumir o H_2O_2 e os compostos-alvo (Equações 40 – 45) (MEJRI et al., 2019; AHILE et al., 2019; LÓPEZ-VINENT et al., 2022).

Gonçalves e colaboradores (2020) também observaram um aumento da eficiência ao aplicar maiores proporções Fe:L no início da reação durante a degradação de uma mistura de pesticidas (atrazina, ametrina, imidacloprid e tebuthiuron, $5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, cada) em água destilada em pH 6,0, utilizando o ligante EDDS. Na presença de $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e proporção molar 1:2, os limites de quantificação dos compostos ($< 0,34 - 0,43 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) foram atingidos após 10 min de reação.

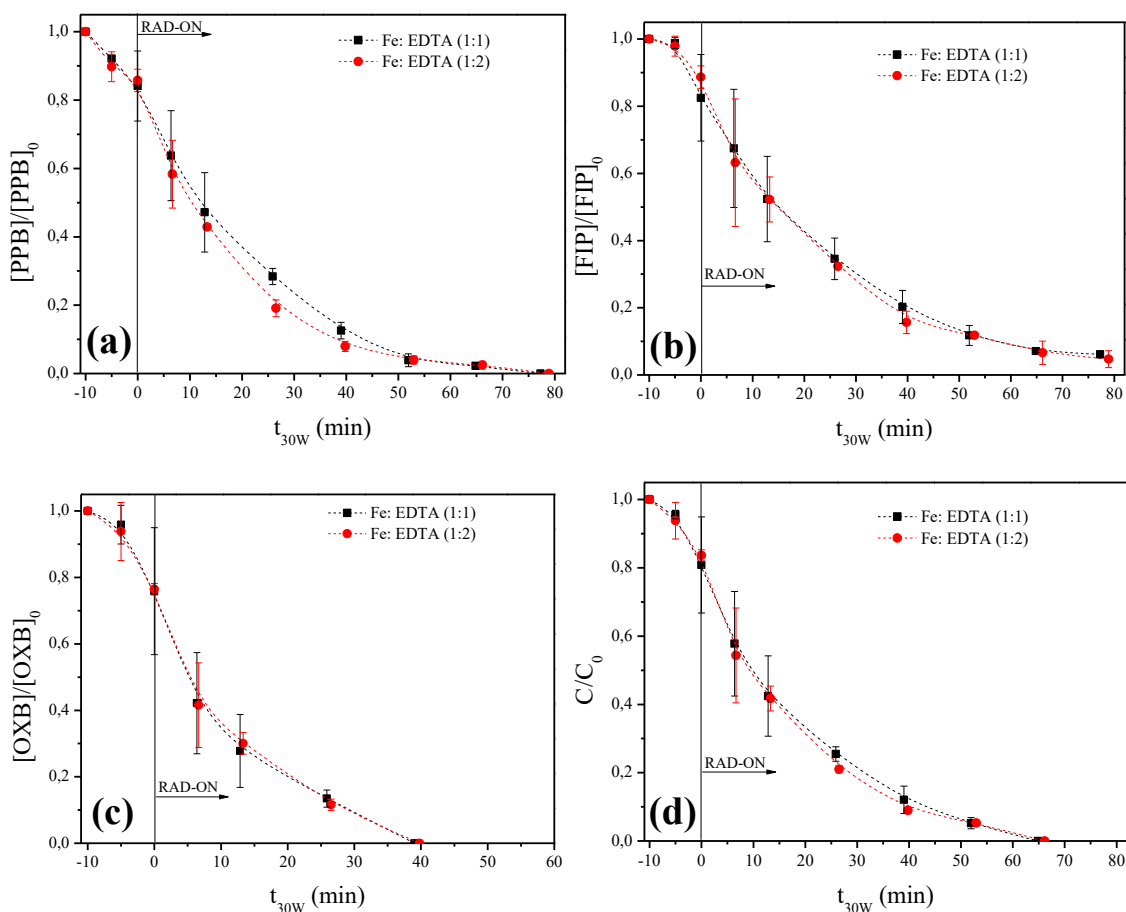
Para todos os compostos-alvo e proporções molares testadas, a cinética de degradação se apresentou mais elevada durante os 10 – 15 min de radiação (Figura 27), chegando a aproximadamente 80% de degradação média da mistura para a maior proporção molar Fe:L testada (1:4). Estas maiores taxas podem ser explicadas pelo elevado consumo de oxidante durante esse mesmo período de tempo de reação (Figura 28b). Pela Figura 28b, observa-se um consumo de oxidante similar para as maiores proporções molares Fe:L avaliadas, sendo de $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 consumido após 89 min em ambas condições. Isto pode explicar as eficiências semelhantes obtidas nestas duas proporções, sendo elas de aproximadamente 85% e 89% de degradação média da mistura (Figura 27d).

Logo, uma vez que o aumento da proporção Fe:L de 1:3 para 1:4 não propiciou diferenças significativas nas taxas de degradação da mistura de compostos-alvo, para o complexo FeEDDS, a proporção molar Fe:L de 1:3 foi escolhida como melhor

condição, uma vez que também implica em menor adição de carga orgânica ao meio reacional a partir do ligante EDDS. É importante mencionar que durante estes experimentos, a temperatura final e os valores de pH medidos ao final do processo foram de $36,7 \pm 0,3$ °C e $7,85 \pm 0,12$, respectivamente.

Para o complexo FeEDTA, avaliou-se apenas duas proporções molares Fe:L, sendo elas: 1:1 e 1:2. Os perfis de degradação dos compostos PPB, FIP e OXB obtidos durante os experimentos de otimização da proporção Fe:L para o complexo de FeEDTA são apresentados na Figura 29.

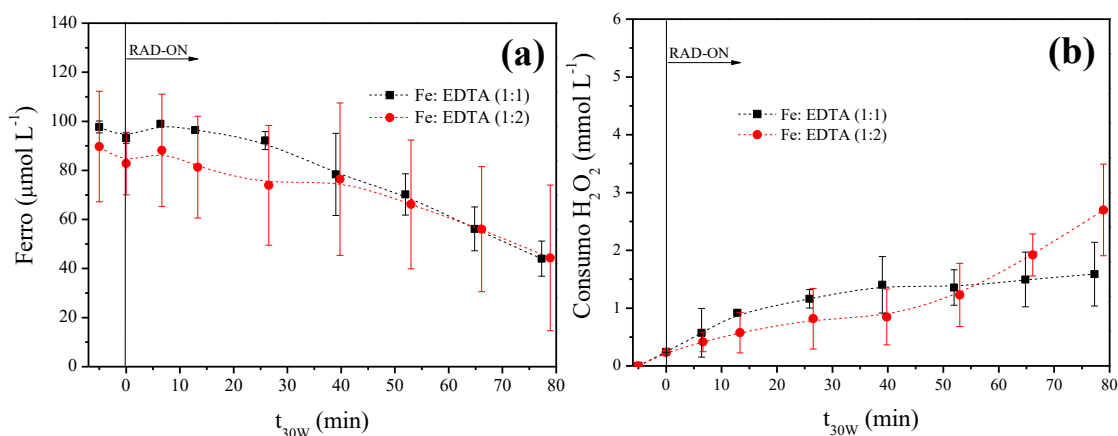
Figura 29- Avaliação do efeito de diferentes proporções molares ferro e ligante (Fe:L) durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[CPE] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Diferentemente do que foi observado para o complexo FeEDDS, o aumento da proporção molar Fe:L de 1:1 para 1:2 para o ligante EDTA não implicou em maiores taxas de degradação para os compostos-alvo (Figura 29), sendo obtido aproximadamente 94% de degradação para FIP após 77 min de reação na proporção molar Fe: L 1:1 e 95% de degradação para o mesmo composto-alvo ao final do processo ($t_{30W} = 79$ min) quando aplicada uma razão molar Fe:L de 1:2. Para ambas as proporções molares Fe:L avaliadas, valores abaixo do LQ para OXB ($<4,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e PPB ($< 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$) foram atingidos em t_{30W} de aproximadamente 39 min e 78 min, respectivamente, totalizando em aproximadamente 96% de degradação de OXB e 99% de remoção de PPB. Isto se deve às concentrações de ferro em solução, assim como os consumos de oxidante semelhantes para ambas as condições avaliadas, como representado na Figura 30.

Figura 30- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos da avaliação do efeito de diferentes proporções molares Fe:L durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Outro ponto importante de ser mencionado é referente à estrutura do ligante que é um parâmetro indicador de quais proporções molares Fe:L devem ser usadas. Como já mencionado, o ligante EDTA é hexadentado e o complexo orgânico FeEDTA possui uma alta constante de estabilidade ($\log\beta = 25,1$), sendo características que garantem a complexação eficiente de íons férricos, mantendo estes solúveis em solução (LÓPEZ-

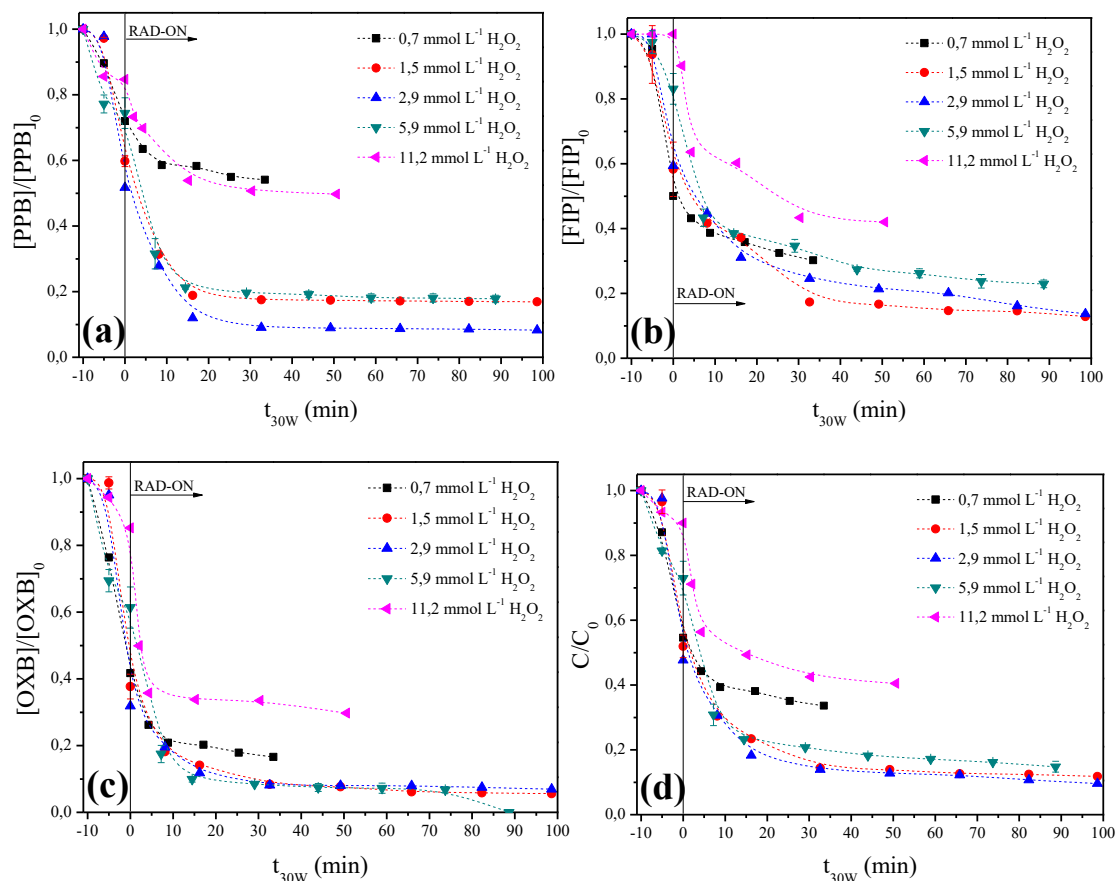
VINENT et al., 2022). Nos experimentos de De Luca e colaboradores (2014) foi observada a completa complexação de $89 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} utilizando o ligante EDTA em uma proporção molar Fe:L de 1:1.

É importante destacar que a aplicação de altas proporções molares Fe:L acarretam em aumentos de custos, assim como possíveis impactos ambientais, devido a maior carga orgânica e características do próprio ligante, tais como biodegradabilidade e toxicidade. Além disto, altas concentrações do ligante podem afetar a eficiência do processo foto-Fenton modificado, uma vez que o ligante também compete com os compostos-alvo pelos radicais hidroxila (DE LUCA et al., 2014; GONÇALVES et al., 2020; SILVA et al., 2021). Desta forma, levando em consideração as características de baixa biodegradabilidade do ligante EDTA, assim como os resultados apresentados para FeEDTA (Figura 29), para os próximos experimentos adotou-se para este ligante a proporção 1:1 como sendo a melhor. Para FeEDTA, durante estes experimentos, a temperatura final e os valores de pH medidos ao final do processo foram de $36,7 \pm 0,3$ °C e $7,65 \pm 0,06$, respectivamente.

5.4.3. Influência da concentração de H_2O_2

Assim como a concentração de ferro, a concentração de H_2O_2 também pode influenciar na eficiência do processo foto-Fenton (GOU et al., 2021). Portanto, utilizando as melhores condições previamente encontradas para cada complexo orgânico de ferro, diferentes concentrações de H_2O_2 foram avaliadas, sendo elas: 0,7, 1,5, 2,9, 5,9 e $11,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (equivalentes a 25, 50, 100, 200 e 400 mg L^{-1} de H_2O_2) (Figura 31).

Figura 31- Influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:3$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



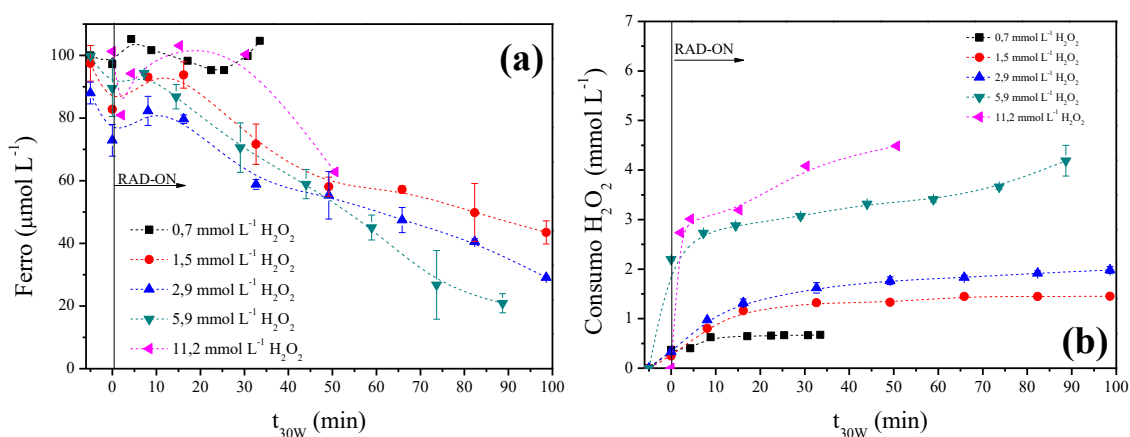
Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 31, pode-se observar que o aumento da concentração de H_2O_2 de $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ a $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ propiciou um aumento na taxa de degradação para todos os compostos-alvos. Considerando o mesmo tempo de reação ($t_{30W} = 33 \text{ min}$), na presença de $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , 46%, 70% e 83% de remoção foram obtidos para PPB, FIP e OXB, respectivamente. Estes valores de degradação aumentaram para 82% para PPB, 83% para FIP e 86% para OXB quando a concentração de oxidante avaliada foi de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 31a – c). Assim como mencionado para a concentração de ferro, o aumento da concentração de oxidante pode ocasionar melhores eficiências do processo, uma vez que na presença de maior quantidade de H_2O_2 , a reação de Fenton (Equação 16) pode ocorrer em maior extensão,

gerando mais radicais hidroxila, os quais são responsáveis pela degradação dos CPE (GOU et al. 2021; SILVA et al., 2021).

A Figura 32 apresenta os resultados para concentração de ferro e consumo de H_2O_2 para os experimentos de avaliação de diferentes concentrações de H_2O_2 na presença do ligante EDDS.

Figura 32- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos de avaliação da influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:3$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Pela Figura 32a, tem-se que para todas as concentrações de H_2O_2 avaliadas houve disponibilidade de ferro no sistema reacional durante todo o experimento, garantindo, portanto, que ocorreu reação com o agente oxidante adicionado, de forma a gerar radicais HO^\bullet para degradação dos contaminantes de preocupação emergente (CPE). Entretanto, ao aplicar diferentes concentrações de H_2O_2 , os valores de consumo do oxidante foram distintos (Figura 32b) pois, o aumento da concentração de H_2O_2 implica em maior formação de radicais HO^\bullet pela reação de Fenton (Equação 16), assim como em reações paralelas do oxidante com as espécies presentes no meio reacional, como, por exemplo, radicais HO^\bullet (Equação 28).

A partir dos dados de consumo de H_2O_2 , percebe-se que para a menor concentração de H_2O_2 avaliada ($0,7 \text{ mmol L}^{-1}$), em 10 min de reação quase 90% deste reagente já havia sido consumido. Sendo assim, mesmo que houvesse uma grande

quantidade de ferro durante o experimento (Figura 32a), a geração de radicais HO^\bullet pela reação de Fenton (Equação 16) foi cessada rapidamente devido ao alto consumo do oxidante. Isto, explica o perfil de degradação observado na Figura 31, na qual há apenas um elevado decaimento das concentrações dos CPE nos primeiros minutos de radiação. Portanto, isto indica que uma maior concentração de H_2O_2 é necessária. Embora $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 propiciou melhores taxas de remoção dos CPE (Figura 31), o decaimento da concentração dos contaminantes também se dá de forma mais rápida apenas nos primeiros 10 min a 15 min de irradiação. Novamente, esta observação se deve ao alto consumo do oxidante neste período de tempo, sendo este de 77% (Figura 32b).

Ao avaliar maiores concentrações de H_2O_2 , não foram observadas maiores eficiências para o processo (Figura 31), ainda que fossem apresentados elevados consumos de H_2O_2 (Figura 32b), o que pode ser indício de ocorrência de sequestro de radicais HO^\bullet pelo H_2O_2 (Equação 28). Os resultados sugerem que a partir da concentração de $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , tem-se este reagente em excesso no sistema reacional, e, portanto, passa a agir como sequestrador de radicais hidroxila (Equação 28), interferindo assim, na degradação de contaminantes orgânicos (GOU et al., 2021; SILVA et al., 2021). Este efeito foi apresentado de forma mais nítida para $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , reduzindo consideravelmente a remoção dos CPE (atingindo 60% de eficiência de degradação ao final do processo em um valor de t_{30W} de aproximadamente 60 min) (Figura 31d).

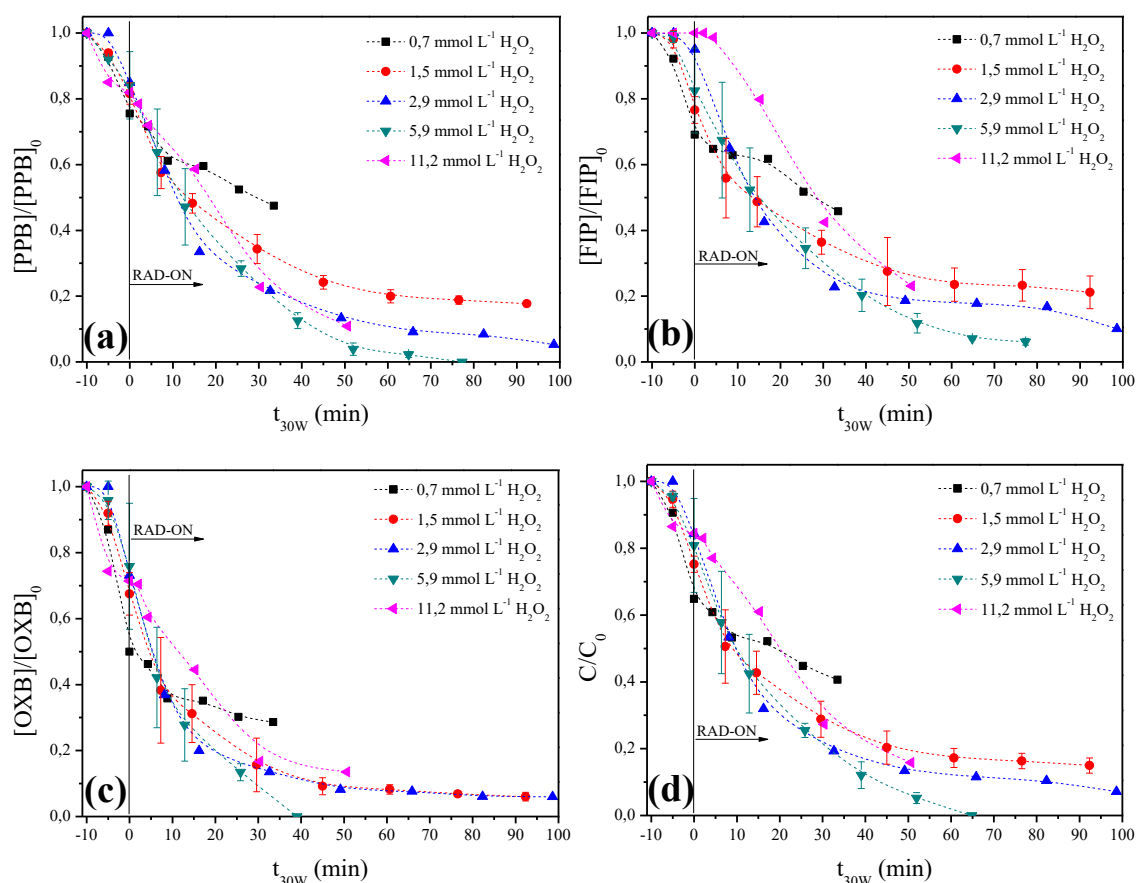
De acordo com os resultados obtidos (Figura 31) e as discussões apresentadas, escolheu-se como melhor concentração $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 para o processo foto-Fenton modificado utilizando o ligante EDDS. Neste estudo a temperatura e os valores de pH medidos ao final do processo foram de $36,2 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $7,88 \pm 0,06$, respectivamente. É importante salientar que a concentração adotada como melhor condição está de acordo com os resultados obtidos em outros trabalhos relatados na literatura, em que baixas doses de H_2O_2 foram eficientes para remoção de diferentes CPE em matrizes aquosas complexas, necessitando de pouco tempo de radiação ao se utilizar o complexo FeEDDS no processo foto-Fenton modificado (MEJIRI et al., 2019; LÓPEZ-VINENT et al., 2022).

López-Vinent et al. (2022) relatam em seus estudos que dentre os ligantes avaliados, o FeEDDS apresentou maior eficiência para a degradação do fármaco sulfametoxazol (1 mg L^{-1}) em pH 7,5 utilizando o processo foto-Fenton solar. Neste

estudo, os autores relataram 93% de remoção do composto-alvo após $1,5 \text{ kJ L}^{-1}$ de dose de energia, ao se aplicar $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de íons férricos e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de oxidante.

As mesmas concentrações de oxidante avaliadas no processo foto-Fenton utilizando FeEDDS, também foram avaliadas para o complexo FeEDTA, sendo os perfis de degradação dos compostos-alvo apresentados na Figura 33.

Figura 33- Influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



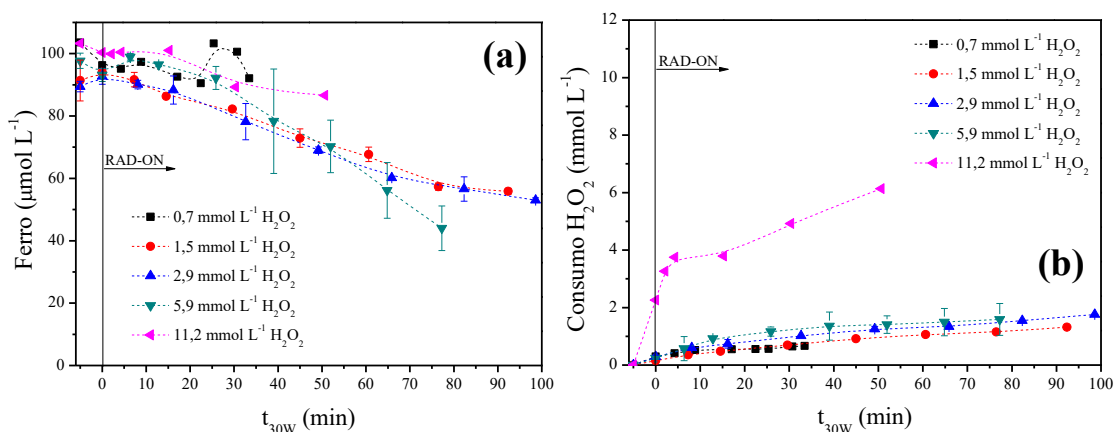
Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 33, verifica-se que o aumento da concentração de H_2O_2 de 0,7 a 5,9 mmol L^{-1} propiciou um aumento na taxa de degradação, indicando que na aplicação do ligante EDTA ao processo foto-Fenton, uma maior concentração de peróxido de hidrogênio é necessária, quando comparado ao ligante EDDS. Isto se deve

ao fato de que o complexo EDDS ao ser fotolisado, gera radicais EDDS (Equação 43), os quais podem gerar radicais hidroxila (Equação 45), contribuindo para a degradação dos CPE no meio reacional (MEJRI et al., 2019; LÓPEZ-VINENT et al., 2022).

De modo a melhor compreender o sistema, na Figura 34 são apresentados os resultados de ferro e consumo de H_2O_2 .

Figura 34- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de H_2O_2 para os experimentos de avaliação da influência de diferentes concentrações de H_2O_2 durante a degradação simultânea de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 34a, para os experimentos em diferentes concentrações de H_2O_2 , verificou-se a presença de ferro solúvel disponível para reagir com o agente oxidante de forma a gerar radicais hidroxila durante todos os experimentos. Sendo assim, o principal parâmetro a influenciar as eficiências de degradação nesta etapa foram as distintas concentrações de H_2O_2 .

Na presença de $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 as taxas de remoção para PPB, FIP e OXB foram aproximadamente 52%, 54% e 71%, respectivamente, ao final do tratamento ($t_{30W} = 33 \text{ min}$) (Figura 33a – c). Entretanto, o maior decaimento das concentrações dos CPE foi observado até aproximadamente 10 min (Figura 33a –c), totalizando em 47% de degradação média da mistura (Figura 33d). Isto se deve ao elevado consumo de H_2O_2 neste mesmo período de tempo (70%) (Figura 34b), o qual pode ser relacionado à maior formação de radicais HO^\bullet através da reação com íons ferrosos presentes no sistema (Equação 16), durante os 10 min iniciais de radiação.

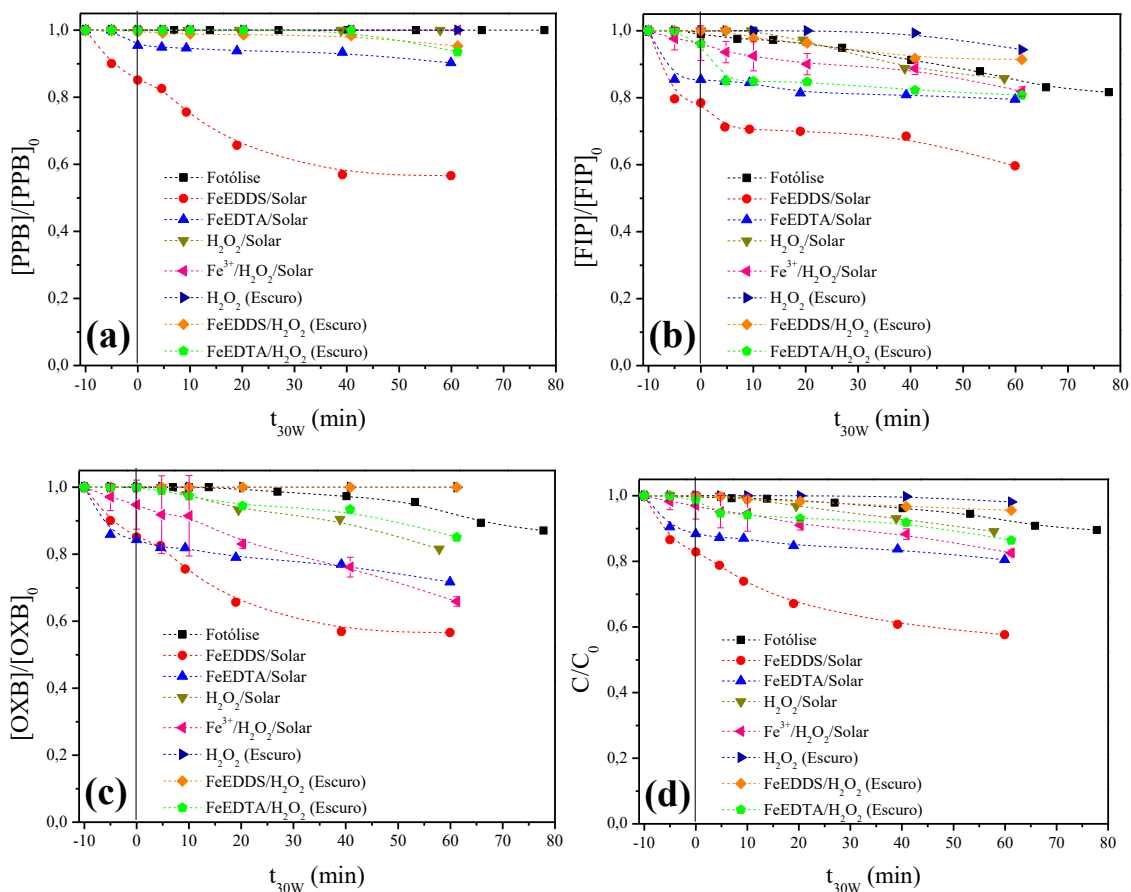
Além disto, ao final do tratamento, há um consumo de 90% do H_2O_2 (Figura 34b). O alto consumo do oxidante e as baixas taxas de degradação dos contaminantes (47% de degradação média da mistura) podem indicar a necessidade de aplicação de maiores concentrações de H_2O_2 ao sistema para se garantir maiores eficiências do processo.

A concentração de $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 apresentou os melhores resultados de eficiência do processo, atingindo valores abaixo do LQ para PPB ($< 1,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e para OXB ($< 4,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após 77 e 39 min de reação, respectivamente. Alta degradação também foi evidenciada para FIP (94% após 77 min de tratamento) (Figura 33a – c). Ao avaliar uma concentração de H_2O_2 maior ($11,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2), houve uma redução da eficiência do tratamento, embora evidenciado maior consumo do H_2O_2 (Figura 34b). Isto indica que para esta concentração, reações paralelas, tais como o sequestro de radicais hidroxila pelo H_2O_2 (Equação 28, vide item 3.9.3) ocorreram, gerando radicais hidroperoxila, os quais são menos reativos do que os radicais hidroxila (GOU et al., 2021). Logo, $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 foi definida como melhor concentração de H_2O_2 para o processo foto-Fenton modificado na presença do ligante EDTA. Para estes experimentos, a temperatura final e os valores de pH medidos ao final do processo foram de $36,9 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ e $7,78 \pm 0,10$, respectivamente.

5.4.4. Experimentos controle

Uma vez definida as melhores condições para os parâmetros operacionais do processo foto-Fenton modificado para os ligantes avaliados, foi necessário realizar experimentos controle de forma a ser avaliada isoladamente a influência da radiação, complexos e oxidante. A Figura 35 apresenta os resultados dos experimentos controle para o ligante FeEDDS e FeEDTA. Para os experimentos na presença de H_2O_2 , uma concentração de $2,94 \text{ mmol L}^{-1}$ foi utilizada, visto que é uma concentração intermediária das melhores concentrações encontradas nos experimentos aplicando os complexos FeEDTA e FeEDDS.

Figura 35- Experimentos controle para a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando os ligantes EDTA e EDDS. **Condições iniciais:** $[CPE]= 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ (para FeEDTA) e $1:3$ (para FeEDDS), $[\text{H}_2\text{O}_2]= 2,9 \text{ mmol L}^{-1}$, e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).

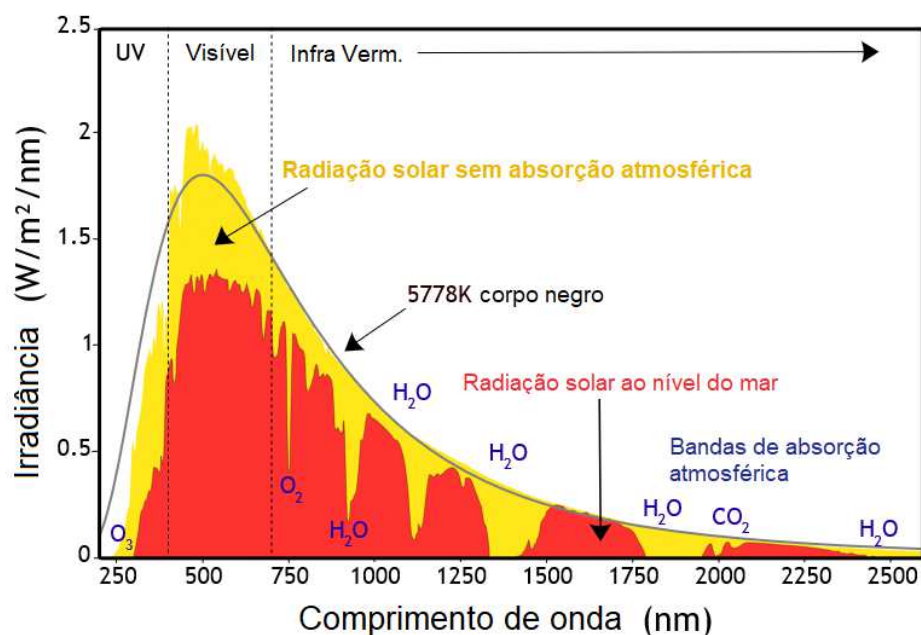


Fonte: O Autor, 2023.

Pela Figura 35, nota-se que para o experimento de fotólise, no qual foi avaliada a influência apenas da radiação solar para degradação dos compostos-alvo uma degradação média de aproximadamente 10% ao final do tratamento ($t_{30W} = 78 \text{ min}$) foi obtida (Figura 35d).

Para melhor elucidação deste resultado, o espectro de emissão da radiação solar é apresentado na Figura 36, de forma a avaliar a sobreposição deste com os espectros de absorção dos compostos FIP, PPB e OXB.

Figura 36–Espectro de emissão da radiação solar na superfície terrestre.



Fonte: Santos et al., 2015.

A irradiância que atinge a superfície terrestre se encontra majoritariamente na região entre 400 e 700 nm, correspondendo a 44% da radiação total avaliada (Figura 36). Sendo assim, tem-se que a maior porção da radiação incidente no topo da atmosfera é composta por raios na região do visível. Apenas 7% da radiação solar se encontra em comprimentos de onda menores que 400 nm (Figura 36) (MARCELINO et al., 2015). Visto que o comprimento de máxima absorção dos compostos-alvo se encontram na região de radiação UV-A, sendo elas 256 nm para PPB, 279 nm para FIP e 289 nm para OXB (Figura 18), tem-se, portanto, uma baixa sobreposição das bandas de absorção destes compostos com a radiação emitida pelo Sol, justificando assim a baixa porcentagem de fotólise obtida.

Quando avaliado a influência da presença apenas de H₂O₂ sem a presença de radiação, não foi verificado decaimento das concentrações de FIP, PPB e OXB (Figura 35a – c). Além disto, na presença de radiação solar e oxidante (H₂O₂/Solar), obteve-se aproximadamente 11% de degradação média para os compostos-alvo, após um valor de t_{30W} de 58 min, sendo este um valor semelhante ao obtido para a fotólise destes contaminantes após 78 min (Figura 35d). Estes resultados indicam que o mecanismo de degradação dos compostos-alvo se dá pela oxidação a partir dos radicais hidroxila gerados. Mesmo que tenha relatos do processo de fotólise do H₂O₂ na presença de radiação, o qual forma radicais hidroxila (Equação 24), sabe-se que este oxidante

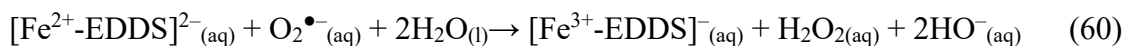
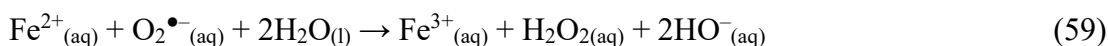
absorve em baixos comprimentos de onda ($\lambda < 260$ nm) e possui baixa absorvidade molar em 254 nm, implicando assim, em baixa contribuição deste processo para degradação dos CPE (CHEN, Tianyi et al., 2021).

A influência dos processos FeEDDS/H₂O₂ e FeEDTA/H₂O₂, no escuro, também foram investigados, resultando em degradações médias de 4% e 14% dos CPE, para FeEDDS e FeEDTA, respectivamente (Figura 35d). Tais resultados mostram a importância da aplicação de radiação para que os complexos orgânicos de ferro sejam ativados, gerando espécies de íons ferrosos no meio reacional (Equações 39 – 41), os quais reagem com o oxidante para formação de radicais hidroxila (Equação 16).

A influência da fotólise dos complexos orgânicos FeEDTA e FeEDDS para a degradação dos compostos-alvo também foi avaliada (Figura 35). Para o complexo de FeEDTA, após final do experimento ($t_{30W} = 60$ min), baixas taxas de degradação foram obtidas, sendo elas de aproximadamente 10%, 20% e 28% para PPB, FIP e OXB (Figura 35a – c). Estes valores são pouco maiores do que aos obtidos para o experimento de fotólise dos contaminantes ao final do processo, nos quais não foi observado degradação para PPB, enquanto FIP e OXB apresentando 18% e 13% de remoção, respectivamente (Figura 35a – c). Portanto, há uma baixa contribuição do processo de fotólise do complexo FeEDTA durante o processo. Por outro lado, para a fotólise do complexo FeEDDS, eficiências de remoção de 43%, 40% e 43% foram obtidas para os contaminantes PPB, FIP e OXB, respectivamente, resultando em uma degradação média de aproximadamente 42% da mistura (Figura 35a – d), indicando forte influência da fotólise desta espécie para a eficiência do processo foto-Fenton.

López e colaboradores (2022) também relataram uma eficiência de 43,5% de remoção de 1 mg L⁻¹ de sulfametoxazol após 120 min de radiação solar, ao se aplicar aproximadamente 100 μ mol L⁻¹ de ferro e proporção Fe: EDDS de 1:1. Estes autores relataram ainda que a fotólise do complexo FeEDDS gera o radical EDDS^{3•-} (Equação 43), o qual pode reagir com o oxigênio dissolvido, formando radical superóxido O₂^{•-} (Equação 44). Além de reagirem com os contaminantes orgânicos, os radicais EDDS^{3•-} podem gerar radicais HO[•] (Equação 45), implicando maiores taxas de degradação dos compostos-alvo. Também é reportado que estes radicais do ligante também atuam na redução dos íons férricos (Equação 58), os quais podem reagir com o radical O₂^{•-}, formando desta forma H₂O₂ (Equações 59 e 60), o qual também contribuiria para uma maior quantidade de radicais hidroxila. Estes autores também avaliaram a fotólise do complexo FeEDTA na degradação do mesmo composto-alvo, obtendo apenas 6,3% de

remoção do contaminante. Desta forma, pode-se concluir que o mecanismo envolvido na fotólise de FeEDTA não gera espécies radicalares de oxigênio, portanto, sendo diferente daquele observado para FeEDDS.



Por fim, ao avaliar o processo foto-Fenton modificado na presença de íons férricos, entretanto na ausência dos ligantes EDTA e EDDS, não foi observado remoção para propilparabeno (Figura 35a). Além disso, não houve diferença significativa entre as eficiências obtidas para este experimento e o processo de fotólise de fipronil (Figura 35b), enquanto a degradação da oxibenzona atingiu 34% após 58 min de radiação (Figura 35c). Como esperado, isto se deve a elevada taxa de precipitação de íons férricos, atingindo 78% de precipitação ao final do tratamento (dados não apresentados), implicando na baixa formação de radicais hidroxila pela reação de Fenton. Portanto, as baixas eficiências de degradação dos compostos-alvo nesta condição avaliada indicam a inviabilidade de aplicação do processo na ausência dos ligantes em pH natural da matriz.

Vale salientar que ao final dos experimentos controle não tiveram variações de pH, sendo observado uma média de $7,61 \pm 0,3$. Além disto, ao final do tratamento a temperatura atingiu $32,0 \pm 0,1$ °C, para as condições nas quais se havia a presença de radiação solar.

Diante do exposto, a importância da combinação entre radiação, complexos de ferro e oxidante foi evidenciada. Isto, pois, a radiação garante que ocorra a ativação dos complexos de ferro, gerando íons ferrosos. Estes, por sua vez, reagem com H_2O_2 (Equação 16), formando radicais hidroxila, os quais são a principal espécie responsável pela degradação dos contaminantes de preocupação emergente.

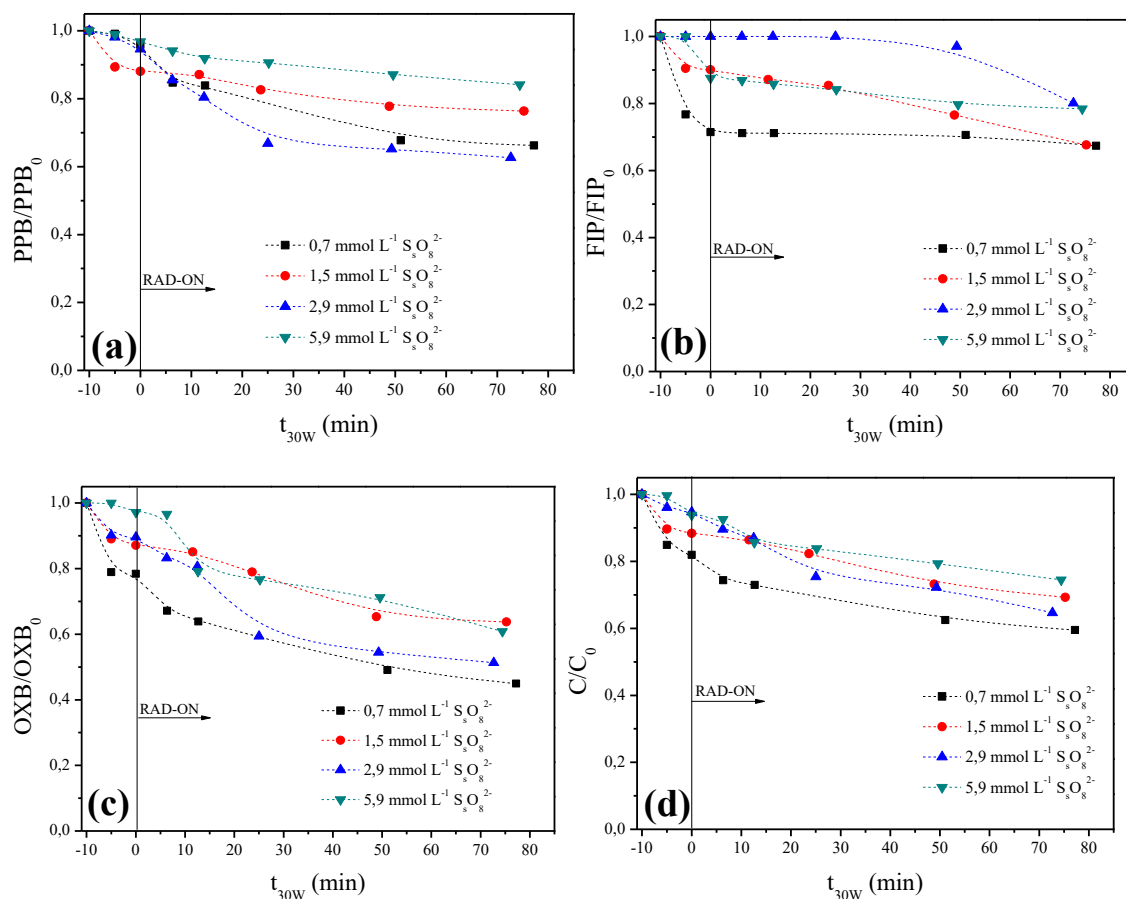
5.5. Aplicação de persulfato de sódio (PS) como oxidante no processo foto-Fenton modificado utilizando radiação solar e complexos FeEDTA e FeEDDS

Sabe-se que oxidantes como o persulfato têm ganhado destaque para aplicações em POA, isto, pois, este reagente possui algumas vantagens, tais como: alta estabilidade

e solubilidade em água, assim como apresentar-se na forma sólida em temperatura ambiente, o que facilita a estocagem e transporte. A ativação deste reagente forma radicais sulfato, os quais também são eficientes para degradação de contaminantes de preocupação emergente (CPE) (IOANNIDI et al., 2018; MIRALLES-CUEVAS et al., 2019).

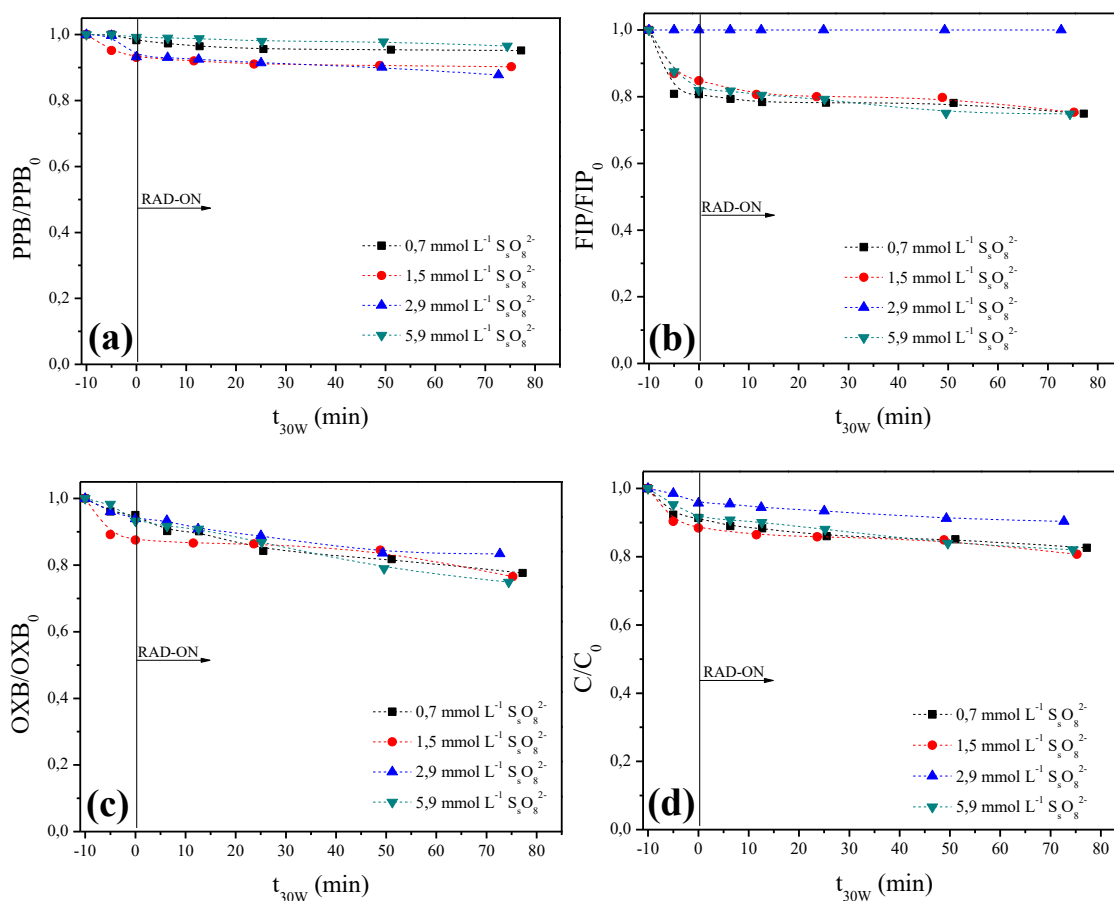
Desta forma, aplicando-se a melhor condição experimental de íons férricos ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) e as melhores proporções molares Fe:L encontradas para FeEDTA e FeEDDS, avaliou-se diferentes concentrações de persulfato (PS) para a degradação de PPB, FIP e OXB em efluente de ETE em pH 7,4 (natural da matriz) pelo processo foto-Fenton solar. A Figura 37 apresenta os resultados obtidos para o complexo FeEDDS, enquanto na Figura 38 são dispostos os perfis de degradação observados para o processo quando aplicado FeEDTA. É importante ressaltar que as concentrações molares avaliadas para PS são as mesmas testadas para H_2O_2 , de modo a se conseguir comparar ambos os oxidantes.

Figura 37- Influência de diferentes concentrações de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** $[CPE] = 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto), $[Fe^{3+}] = 100 \mu mol L^{-1}$, $Fe:L = 1:3$ e $pH = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Figura 38- Influência de diferentes concentrações de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[CPE]= 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

Para estes experimentos, a temperatura final e os valores de pH medidos médios ao final do processo foram de $33,4 \pm 1,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ e $7,62 \pm 0,3$, respectivamente. Analisando as Figuras 37 e 38, percebe-se que a utilização de persulfato para a degradação dos compostos-alvo não se apresentou efetiva em todas as concentrações avaliadas. Para FeEDDS, houve taxas de degradações médias entre 25% e 40% (Figura 37d), sendo obtidas melhores taxas de degradação apenas para OXB (entre 36% e 55%) (Figura 37c). Para o complexo FeEDTA, baixas taxas de eficiência também foram obtidas (aproximadamente 20% de remoção de todos os compostos, Figura 38d).

Há trabalhos na literatura que demonstram baixa eficiência dos radicais sulfato para degradação de alguns contaminantes em matrizes aquosas complexas. Sabe-se que em matrizes aquosas complexas, como o efluente de ETE, há forte competição dos

radicais sulfato pelos compostos-alvo e constituintes da matriz. Além disto, também é relatado que a estrutura molecular e a presença de grupo funcionais dos contaminantes pode ou não favorecer a reação destes com os radicais sulfato (GHAUCH et al., 2015; IOANNIDI et al., 2018; PAN et al., 2018).

A avaliação do uso de persulfato para a degradação da mistura de FIP, PPB e OXB em efluente sanitário terciário mostrou-se importante. Embora haja estudos na literatura que demonstrem as vantagens da aplicação deste agente oxidante, devido à formação de radical sulfato, o qual também possui alto potencial padrão de redução e menores constantes cinéticas de reação com íons inorgânicos e matéria orgânica quando comparados ao radical HO[•], neste presente trabalho, baixas taxas de degradação foram observadas para FIP, PPB e OXB. Isto indica que a seletividade dos radicais sulfato, o qual reage preferencialmente com contaminantes orgânicos com elevada densidade eletrônica, é um importante fator e deve ser considerado quando proposto degradação de compostos orgânicos em matrizes aquosas complexas, como efluente sanitário terciário.

Ioannidi e colaboradores (2018) avaliaram a degradação de PPB pelo persulfato através da ativação deste oxidante por diodos emissores de luz UV-A. Neste estudo, a degradação de 200 µg L⁻¹ de PPB em água ultrapura reduziu de 79% para 53% após 30 min quando na presença de íons bicarbonato (500 mg L⁻¹). Este efeito foi atribuído a reação de radicais sulfato com os íons bicarbonato, de modo a gerar radicais carbonato, os quais degradam menos eficientemente os CPE (Equações 33 e 34). Além disto, quando avaliada a eficiência do processo para degradação do composto-alvo na presença de 10 mg L⁻¹ de ácido húmico, assim como na matriz de efluente de ETE, não foi observada remoção de PPB, mostrando uma elevada influência dos constituintes da matriz na eficiência do processo.

Pan et al. (2018) estudaram a degradação de 1,3 µmol L⁻¹ de OXB (296,7 µg L⁻¹) em pH 7,0 por diferentes métodos de ativação de PS. Ao aplicar uma temperatura de 40 °C e 655 µmol L⁻¹ de PS, completa remoção do composto-alvo ocorreu após 3 h de tratamento. Embora a adição de íons bicarbonato (HCO₃⁻) até uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ não tenha gerado redução da eficiência do processo, os autores mostraram que a presença de ácidos húmicos afeta negativamente o sistema. Na presença de 15 mg L⁻¹ de ácidos húmicos não houve nenhuma degradação de OXB após 11 h de tratamento. Sugeriu-se que tal efeito se deve a competição entre OXB e ácidos húmicos pelas espécies radicalares. Além disso, a presença de vários grupos carbonila e hidroxila

na estrutura dos ácidos húmicos favorecem a reação com os radicais sulfato por transferência eletrônica.

Lee e colaboradores (2021) também investigaram o efeito dos constituintes da matriz durante a degradação de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de OXB pelos processos UV/H₂O₂ e UV/PS. Embora os íons inorgânicos bicarbonato e brometo demonstraram redução da eficiência do processo, este efeito foi mais significativo ao se avaliar a influência da matéria orgânica. Na presença de $1,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de oxidantes e 6 mg L^{-1} de ácido húmico, as constantes cinéticas de degradação reduziram de $2,42 (\pm 0,05) \times 10^{-3}$ para $6,80 (\pm 1,07) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ no sistema UV/H₂O₂ e; de $2,65 (\pm 0,17) \times 10^{-3}$ para $5,07 (\pm 0,61) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ no sistema UV/PS. Essas constantes são um importante parâmetro, pois demonstram que na presença de ácidos húmicos há competição com os compostos-alvo pelos radicais HO• e SO₄•⁻, reduzindo as taxas de degradação dos contaminantes orgânicos.

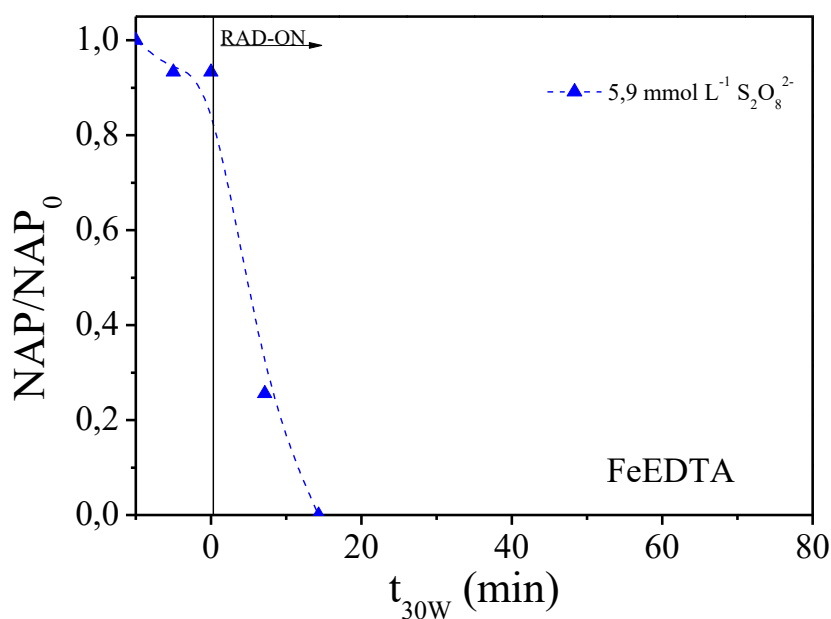
Sendo assim, diante destes resultados, é importante avaliar a influência da estrutura química dos contaminantes a serem degradados, assim como dos constituintes do efluente sanitário terciário na degradação dos contaminantes de preocupação emergente FIP, PPB e OXB utilizando o processo foto-Fenton solar modificado e os complexos orgânicos de ferro.

5.5.1. Avaliação da degradação de naproxeno (NAP) em efluente sanitário terciário utilizando FeEDTA e S₂O₈²⁻

Com o intuito de observar a reatividade dos radicais sulfato de acordo com a estrutura molecular dos compostos-alvo, foram realizados novos experimentos visando a degradação de naproxeno (NAP) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) no mesmo efluente sanitário terciário. Para isto, foi-se aplicado o complexo FeEDTA nas melhores condições experimentais previamente encontradas para concentração de ferro ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) e proporção molar Fe:L (1:1), na presença de $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de persulfato. A escolha por realizar este teste na presença do complexo FeEDTA se deve a sua maior estabilidade em relação ao complexo FeEDDS. Além disso, o complexo de FeEDTA possui um mecanismo de fotólise diferente do complexo FeEDDS, não formando neste processo, portanto, radicais hidroxila (LÓPEZ-VINENT et al., 2022). Os resultados de degradação de NAP estão apresentados na Figura 39. Vale destacar que os valores de LD e LQ para a análise

de naproxeno em cromatografia líquida de alta eficiência foram de $0,625 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,06 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

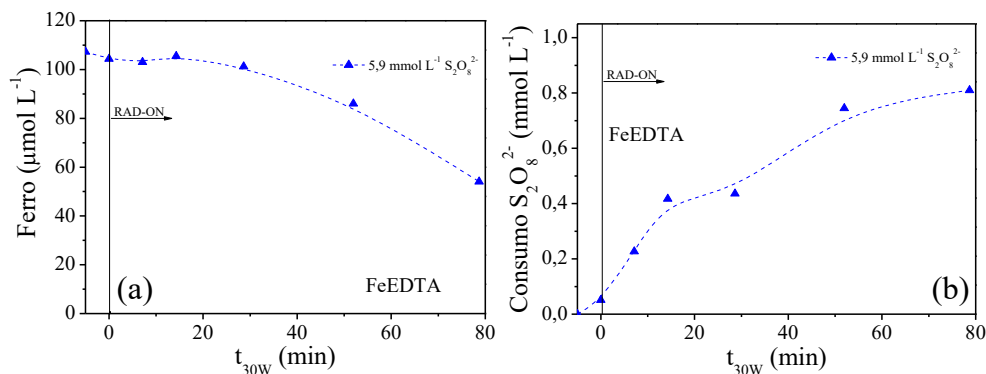
Figura 39- Degradação naproxeno pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. **Condições iniciais:** $[\text{NAP}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Fe:L} = 1:1$ e $\text{pH} = 7,4$ (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

De acordo com a Figura 39, sob as condições avaliadas, naproxeno atingiu o limite de quantificação ($\text{LQ} = 2,06 \mu\text{g L}^{-1}$) após um intervalo de tempo (t_{30W}) de 14 min. Destaca-se que durante este experimento houve ferro solúvel disponível durante todo o período avaliado, garantindo, portanto, o consumo do oxidante para geração de radicais sulfato. Os resultados referente a concentração de ferro total e consumo do oxidante estão dispostos na Figura 40.

Figura 40- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação naproxeno pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. **Condições iniciais:** $[NAP]= 100 \mu g L^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 100 \mu mol L^{-1}$, $Fe:L = 1:1$ e $pH = 7,4$ (natural da matriz).

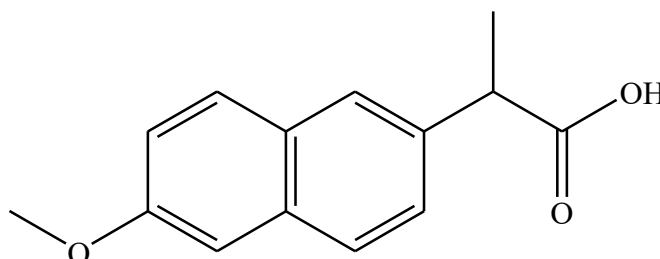


Fonte: O Autor, 2023.

Embora os consumos de oxidante tenham sido semelhantes para os experimentos da degradação isolada de naproxeno (Figura 40b) e da mistura dos compostos FIP, PPB e OXB (dados não apresentados), sendo de aproximadamente 0,8 e 0,9 $mmol L^{-1}$, respectivamente, houve baixas taxas de degradação média da mistura de FIP, PPB e OXB (entre 20% e 40%) para ambos os complexos ao final do tratamento (Figuras 37d e 38d), enquanto uma taxa de eficiência superior a 98% foi obtida para a remoção de NAP em um menor intervalo de tempo de irradiação ($t_{30W} = 14$ min) (Figura 39), indicando portanto, a seletividade do radical sulfato em relação a estrutura do composto-alvo.

A fórmula estrutural do naproxeno é apresentada na Figura 41.

Figura 41- Fórmula estrutural do naproxeno ($C_{14}H_{14}O_3$ – $MM = 230,2 g mol^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2023.

Como apresentado na Figura 41, o NAP possui em sua estrutura anéis aromáticos conjugados, implicando em uma alta densidade eletrônica na molécula. Xue

e colaboradores (2022) comentam que os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ são espécies eletrofílicas e, portanto, tendem a possuir maiores taxas de reação com compostos de alta densidade eletrônica.

Por serem espécies eletrofílicas, os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reagem preferencialmente com compostos que possuem grupos doadores de elétrons, entretanto, as moléculas dos contaminantes orgânicos são complexas, possuindo tanto grupos funcionais doadores de elétrons, assim como grupos retiradores de elétrons. Dessa forma, a reatividade desses compostos com os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pode variar de acordo com o maior ou menor efeito dos grupos doadores de elétrons na molécula (XUE et al., 2022).

Sabe-se que a matriz aquosa possui ácidos húmicos, os quais possuem em suas estruturas anéis aromáticos conjugados e grupos hidroxila, portanto, são compostos com alta densidade eletrônica. Considerando os efeitos dos grupos funcionais presentes nas moléculas dos compostos-alvo deste presente trabalho, pode-se afirmar que o FIP possui baixa reatividade com os radicais sulfato quando comparado aos ácidos húmicos, devido a presença de vários grupos retiradores de elétrons em sua estrutura, tais como grupos CF_3 , cloretos e grupo nitrila (Figura 1, vide item 3.2.1). OXB (Figura 2, item 3.3.1) e PPB (Figura 3, apresentada no item 3.4.1) possuem em suas estruturas o grupo hidroxila, o qual é doador de elétrons, mas a presença de grupos carbonila afeta a reatividade destes compostos com o radical sulfato, uma vez que é um grupo retirador de elétrons. Além disso, pode-se inferir que as maiores taxas de degradação para OXB (aproximadamente 25% de degradação ao final do processo) quando comparadas as taxas de PPB (aproximadamente 10% de eficiência ao final do processo), para os sistemas que utilizaram persulfato como agente oxidante (Figura 37a,c e 38a,c), pode ser devido a presença de um anel aromático adicional na estrutura da OXB (Figura 2) quando comparado ao PPB (Figura 1).

Silva e colaboradores (2021) também avaliaram a degradação de NAP em efluente sanitário terciário pelo processo foto-Fenton solar, utilizando diferentes complexos orgânicos de ferro na presença de diferentes oxidantes (H_2O_2 e persulfato). Em seus estudos, na presença de $21,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro (proveniente do efluente), para os diferentes complexos de ferro avaliados, foi relatado que as constantes cinéticas de pseudo primeira ordem variaram entre 0,06 a $0,1 \text{ min}^{-1}$ na presença de $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de persulfato, sendo maiores do que aquelas observadas para os experimentos utilizando $4,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 ($0,023$ a $0,05 \text{ min}^{-1}$). Tais dados enfatizam maior seletividade dos radicais sulfato pela estrutura do naproxeno.

Ghauch e colaboradores (2015) investigaram as principais espécies radicalares responsáveis pela degradação de três fármacos (naproxeno, ibuprofeno e bisoprolol) através da ativação térmica de persulfato. Isto foi feito a partir da adição de etanol, o qual é capaz de sequestrar os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} , ou da adição de terc-butanol, que reage mais rapidamente com os radicais HO^{\bullet} . Na ausência de sequestradores, observou-se uma maior cinética de degradação para bisoprolol e ibuprofeno, entretanto, ao ser adicionado terc-butanol, naproxeno foi o composto-alvo com maior cinética de degradação. Sendo assim, estes autores demonstraram que embora houvesse a presença de ambas as espécies radicalares, a degradação de naproxeno se deu principalmente por radicais sulfato, diferentemente dos outros dois compostos testados. Sabendo-se que o principal mecanismo de reação dos radicais sulfato é a transferência eletrônica, sugeriu-se, portanto, que a maior cinética de degradação de naproxeno foi devido à sua estrutura molecular, a qual possui uma região de maior densidade eletrônica, a qual favorece a reação de transferência eletrônica.

5.5.2. Avaliação da influência de cloreto, sulfato e bicarbonato para a degradação de fipronil, propilparabeno e oxibenzona utilizando FeEDTA e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Assim, como a estrutura do composto-alvo, os constituintes da matriz aquosa também podem afetar a eficiência de degradação dos compostos-alvo. Para avaliar a influência dos ânions cloreto, sulfato e bicarbonato na taxa de degradação dos compostos-alvo avaliados neste trabalho, tratamentos prévios foram feitos na matriz, de forma a se retirar de forma isolada ou combinada tais espécies inorgânicas. Cloreto e sulfato foram removidos da matriz aquosa através de precipitação, enquanto íons bicarbonato foram removidos através de acidificação (SILVA et al., 2016). Para a remoção de bicarbonato, após acidificação, a solução foi mantida em agitação por 40 min, de forma a garantir total remoção deste íon, e o pH foi novamente ajustado para 7,4 antes dos experimentos de fotodegradação, de modo a se garantir o mesmo pH da solução inicial para comparação com os resultados realizados na matriz sem remoção das espécies inorgânicas.

A Tabela 4 apresenta as caracterizações realizadas para a matriz após os tratamentos prévios realizados.

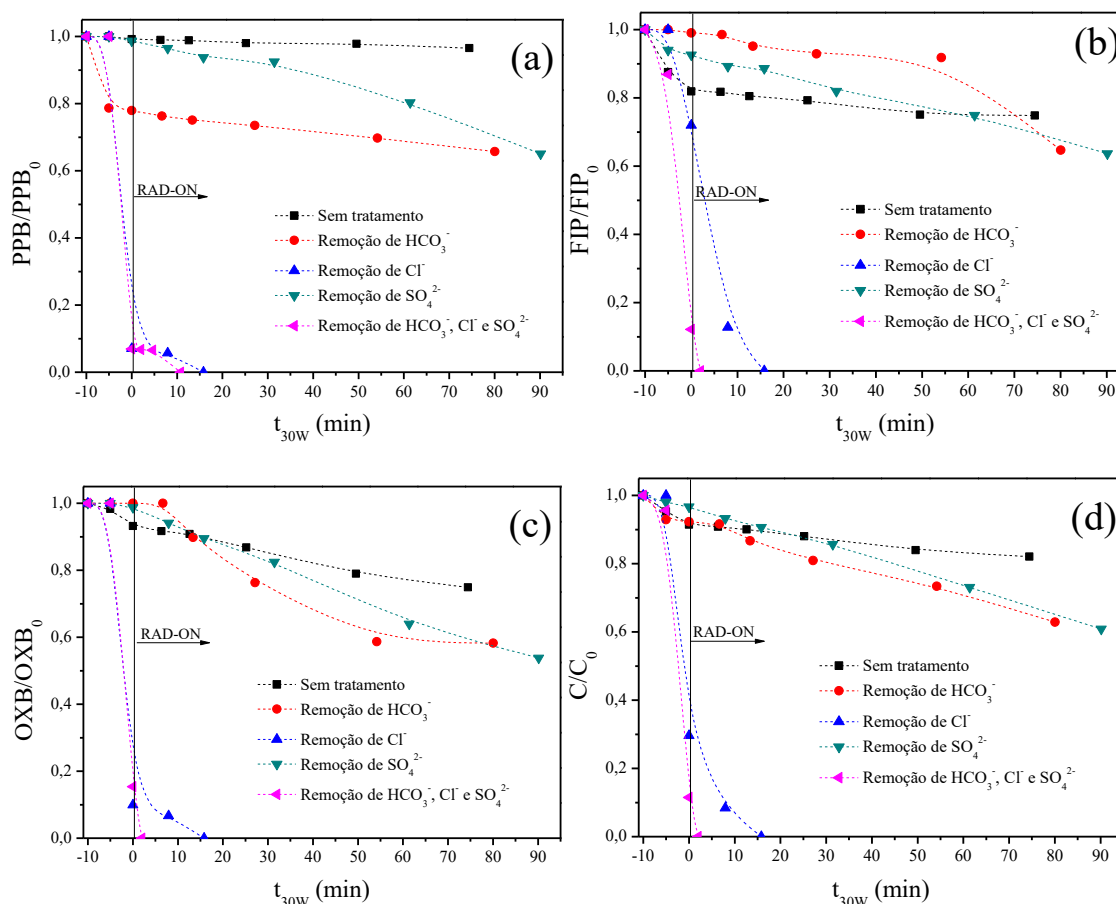
Tabela 4- Caracterização da matriz após remoção isolada e simultânea dos ânions bicarbonato, cloreto e sulfato.

Parâmetro	Efluente	Remoção Cl ⁻	Remoção HCO ₃ ⁻	Remoção SO ₄ ²⁻	Remoção Combinada
	terciário da ETE				
Carbono Total (mg L ⁻¹)	122,2 ± 1,2	52,4 ± 0,6	41,5 ± 0,2	62,5 ± 0,6	30,4 ± 0,5
Carbono Inorgânico (mg L ⁻¹)	92,2 ± 4,2	50,9 ± 0,9	34,8 ± 0,6	59,1 ± 1,3	30,4 ± 0,5
Carbono Orgânico (mg L ⁻¹)	29,9 ± 4,2	1,5 ± 0,9	6,8 ± 0,6	3,4 ± 1,3	0
Cloreto (mg L ⁻¹)	200	0	200	200	0
Sulfato (mg L ⁻¹)	73,5	73,5	65	0	0

Fonte: O Autor, 2023.

Assim como para avaliação da degradação de NAP, os experimentos de fotodegradação para observar a influência de íons inorgânicos na eficiência de degradação de FIP, PPB e OXB pelo processo foto-Fenton solar também foram realizados na presença do complexo de ferro FeEDTA, utilizando 100 µmol L⁻¹ de ferro, proporção molar Fe: L de 1:1 e 5,9 mmol L⁻¹ de S₂O₈²⁻. Os perfis de degradação obtidos são apresentados na Figura 42.

Figura 42- Influência da remoção isolada e combinada de bicarbonato, cloreto e sulfato durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. **Condições iniciais:** $[CPE]= 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe:L}= 1:1$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]= 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ pH (natural da matriz) = 7,4.



Fonte: O Autor, 2023.

Pela análise da Figura 42, a remoção de íons bicarbonato pelo processo de acidificação da matriz, resultou, ao final do processo ($t_{30W} = 80 \text{ min}$), em uma degradação média da mistura de 37%. Este resultado é aproximadamente duas vezes maior do que aquela obtida para a matriz *in natura* (18% de degradação média da mistura em t_{30W} de 75 min), indicando, portanto, que íons bicarbonatos interferem no processo foto-Fenton modificado, de forma a sequestrar radicais sulfato, gerando espécies radicalares menos reativas (Eq. 34). É importante salientar que para esse experimento, foi avaliado a influência da remoção parcial do íon bicarbonato, uma vez que mesmo após o tratamento prévio da matriz, ainda havia em solução $34,8 \pm 0,6 \text{ mg}$

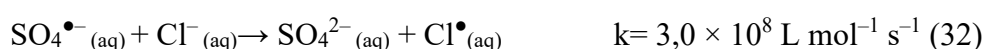
L^{-1} de carbono inorgânico (Tabela 4), indicando 62% de remoção dos ânions bicarbonato.

Assim como para bicarbonato, a remoção isolada de sulfato através da precipitação do mesmo com nitrato de bário resultou em 39% de degradação média da mistura após um valor de t_{30W} de 90 min (Figura 42), sendo também duas vezes maior que a degradação dos CPE na matriz *in natura*.

Embora tais resultados mostrem certa influência dos ânions bicarbonato e sulfato, baixas taxas de degradação ainda foram alcançadas (entre 34% e 46%), diferentemente do que foi observado para o experimento após a remoção de íons cloreto, o qual resultou em 96% de degradação média ao final do processo (Figura 42). Dessa forma, tem-se que a ordem decrescente de maior influência dos ânions avaliados é: cloreto > bicarbonato > sulfato.

Feng e colaboradores (2017) também avaliaram a influência dos ânions inorgânicos bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-) na degradação do anti-inflamatório não esteroide cetoprofeno pela ativação de persulfato na presença de calor. Em seus estudos, a ordem decrescente de influência dos ânions inorgânicos após adições isolada de $10 \text{ mmol } L^{-1}$ de cada ânion na degradação de $10 \mu\text{mol } L^{-1}$ de cetoprofeno ($2,5 \text{ mg } L^{-1}$) e na presença de $2,0 \text{ mmol } L^{-1}$ de persulfato foi: $Cl^- > CO_3^{2-} > HCO_3^- > NO_3^-$.

Yang et al. (2014) também reportaram redução de constantes cinéticas para a degradação de $10 \mu\text{mol } L^{-1}$ de ácido benzóico pelos processos $UV/S_2O_8^{2-}$ e UV/H_2O_2 , na presença de $1 \text{ mmol } L^{-1}$ de oxidante e $540 \text{ mmol } L^{-1}$ de cloreto. O processo $UV/S_2O_8^{2-}$ foi mais sensível à presença de íons cloreto em relação ao tratamento UV/H_2O_2 . Isto, pois, embora HO^\bullet reage de forma mais rápida com íons cloreto (Equação 31), esta reação é reversível, sendo significativa apenas em baixos valores de pH. Já para os radicais $SO_4^{\bullet-}$, há geração direta de radicais Cl^\bullet (Equação 32), implicando em maior redução dos radicais sulfato em solução no processo $UV/S_2O_8^{2-}$, quando comparado a redução dos radicais hidroxila no processo UV/H_2O_2 .



Xue e colaboradores (2022) reportaram através de um modelo gerado pelo software Kintecus 4.55, que para concentração de íons cloreto acima de $2 \text{ mmol } L^{-1}$,

devido ao excesso de íons cloreto, há uma redução de radicais sulfato, hidroxila e Cl^\bullet , devido a geração da espécie $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Equação 61). Os radicais $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ são menos reativos do que os radicais sulfato, devido ao seu menor potencial padrão de oxidação ($E^0 = 2,09$ V), como apresentado na Equação 62, implicando assim, em menores taxas de degradação dos compostos-alvo (MARSON et al., 2017; XUE et al., 2022).



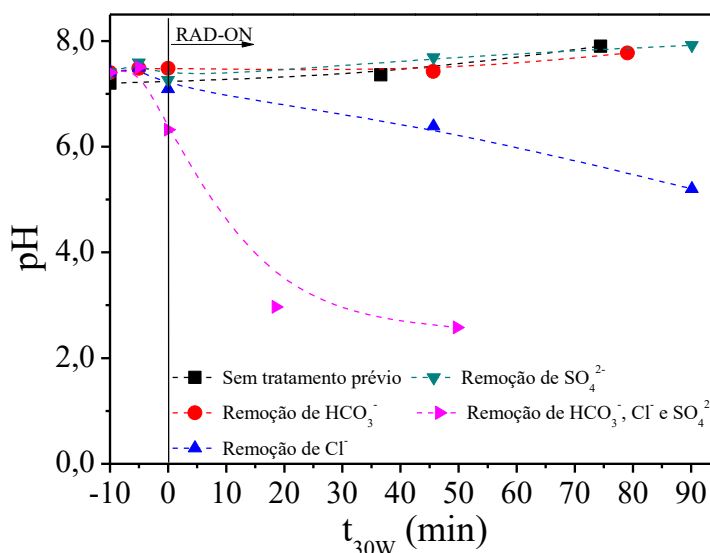
Além da formação de radicais, os íons cloreto podem também influenciar complexando com as espécies de ferro em solução (MARSON et al., 2017).

É importante mencionar, que além da contribuição da remoção dos ânions inorgânicos, houve também, para todos os experimentos, a redução do carbono orgânico (Tabela 4), indicando a remoção parcial de ácidos húmicos, os quais também atuam como sequestradores de radicais sulfato (IOANNIDI et al., 2018; PAN et al., 2018; LEE et al., 2021). Logo, para estes ensaios de remoção dos ânions inorgânicos, não se pode inferir que a influência nas taxas de degradação dos contaminantes foi apenas das espécies cloreto, sulfato e bicarbonato. Estes testes, portanto, mostram a influência de tratamentos prévios no efluente sanitário terciário, os quais removem parcialmente ou totalmente espécies inorgânicas e orgânicas presentes na matriz.

A remoção combinada dos íons inorgânicos (bicarbonato, sulfato e cloreto) também propiciou rápida degradação dos compostos-alvo, sendo atingidas concentrações abaixo do LQ para FIP e OXB após tempo de radiação t_{30W} de 2 min e para PPB após 10,7 min (Figura 42a – c). Pode ser inferido que a maior cinética de reação após a remoção combinada dos ânions está relacionada com a total remoção do carbono orgânico, assim como menor concentração de carbono inorgânico (Tabela 4).

Outro fator a ser considerado é o pH da solução do meio reacional. Os valores de pH observados durante os experimentos de remoção de íons inorgânicos de maneira isolada ou combinada são mostrados na Figura 43.

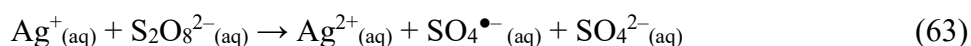
Figura 43- Valores de pH durante os experimentos de influência da remoção isolada e combinada de bicarbonato, cloreto e sulfato durante a degradação de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA e $S_2O_8^{2-}$. **Condições iniciais:** $[CPE] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe:L} = 1:1$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ pH (natural da matriz) = 7,4.



Fonte: O Autor, 2023.

Para o experimento de remoção de cloreto, houve uma redução do pH inicial do meio reacional (7,4) para 5,2 ao final do processo (Figura 43). Mas, para a remoção combinada das espécies inorgânicas houve uma maior redução do pH do meio reacional, sendo medido valor de pH de 2,97 após 19 min de radiação e 2,58 ao final do processo ($t_{30W} = 50 \text{ min}$) (Figura 43). Esta redução do pH do sistema pode estar relacionada a remoção de constituintes da matriz que mantinham o meio tamponado.

Além disto, para remoção de cloreto, foi adicionado ao sistema reacional AgNO_3 em excesso, implicando em íons prata em solução. Anipsitakis e Dionysiou (2004) demonstraram em seus estudos que os íons prata (Ag^+) são eficientes para a ativação de persulfato, gerando também radicais sulfato, como apresentado na Equação 63.



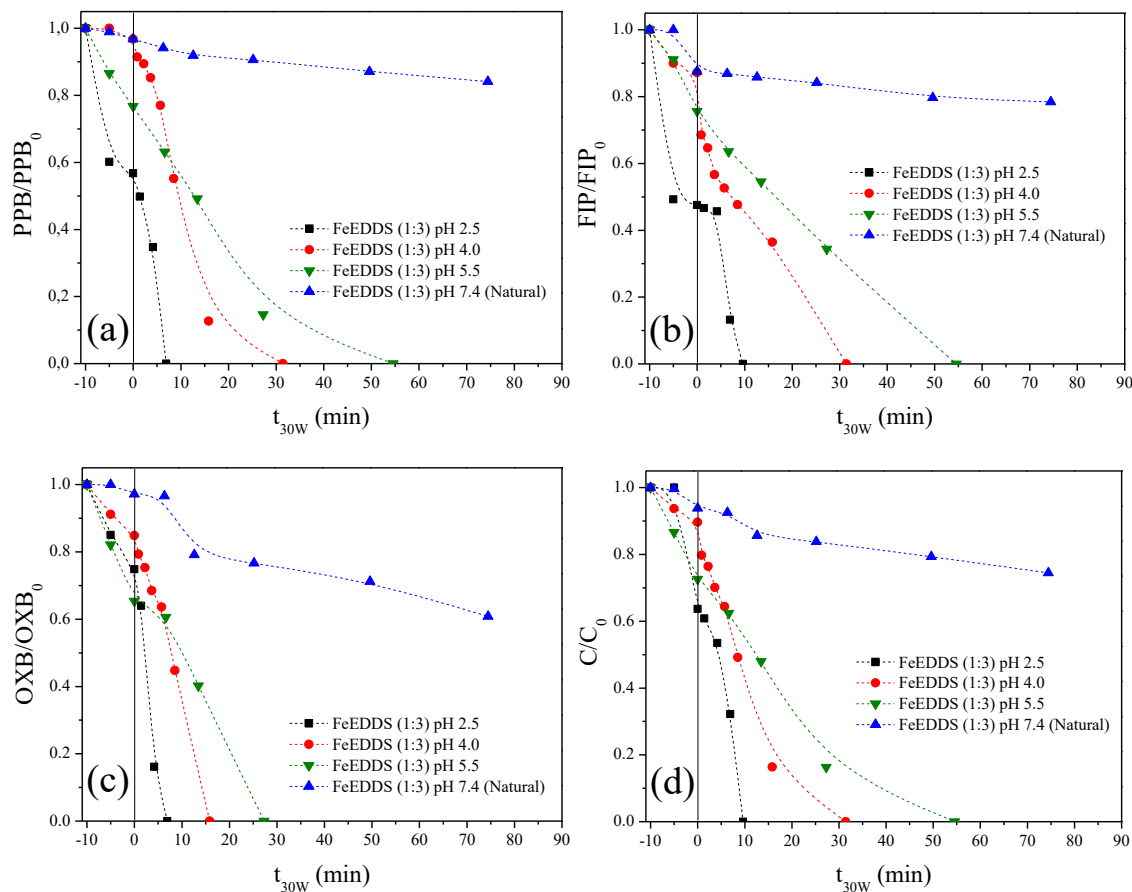
Sendo assim, a aplicação do processo na presença de íons prata garantiu maiores taxas de degradação dos contaminantes devido à maior geração de radicais sulfato no meio reacional. A aplicação do processo em meio ácido também garantiu maior

eficiência do processo, uma vez que propicia maior concentração de ferro disponível para reação com o agente oxidante. Além disso, mesmo que em meio ácido se tenha predominância de radicais sulfato, devido a remoção de espécies interferentes, os experimentos de remoção combinada mostraram alta cinética de reação (SONG et al., 2019; XUE et al., 2022).

5.5.3. Influência do pH para a degradação de fipronil, propilparabeno e oxibenzona utilizando FeEDTA e $S_2O_8^{2-}$

Sabe-se que o pH é uma variável que afeta a remoção dos contaminantes de preocupação emergente pelos processos de oxidação avançada (XUE et al., 2022). Logo, para ambos os complexos de ferro, realizou-se experimentos em diferentes valores de pH, sendo eles: 2,5, 4,0, 5,5 e 7,4 (natural do efluente). Para tais experimentos, empregou-se $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro, proporção molar Fe:L de 1:1 para FeEDTA e 1:3 para FeEDDS, e $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de persulfato. Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as taxas de degradações obtidas para FeEDDS e FeEDTA, respectivamente.

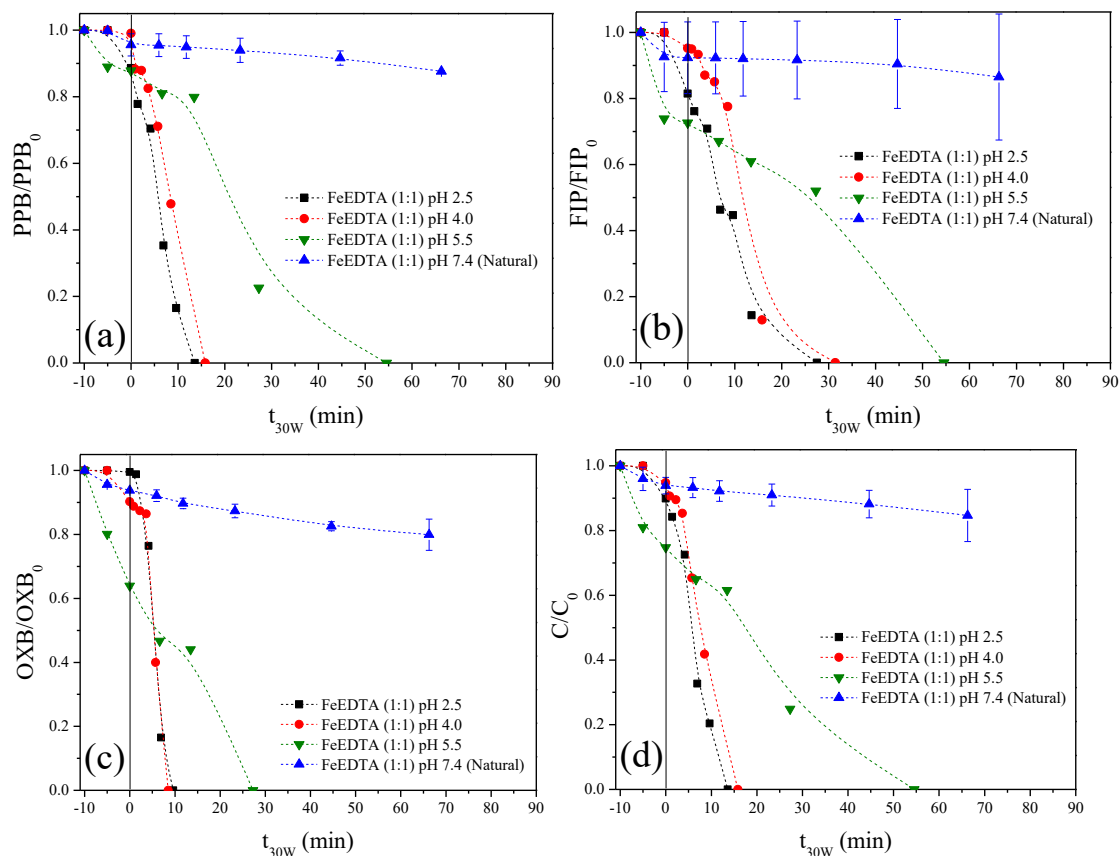
Figura 44- Influência do pH durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** $[CPE]= 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe:L}= 1:3$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]=2,94 \text{ mmol L}^{-1}$.



Fonte: O Autor, 2023.

Para ambos os complexos de ferro utilizados, a aplicação do processo foto-Fenton em pH 5,5 garantiu que todos os compostos-alvo atingissem o LQ ($1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para PPB e $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para FIP e OXB) em até 55 min de radiação solar (Figuras 44 e 45).

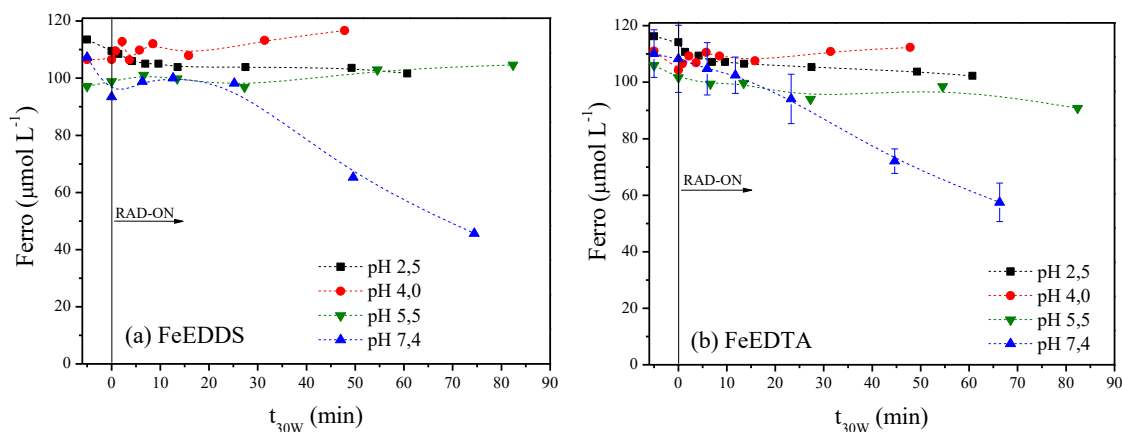
Figura 45- Influência do pH durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[CPE]= 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe:L}= 1:1$, $[\text{Fe}^{3+}]= 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]=2,94 \text{ mmol L}^{-1}$.



Fonte: O Autor, 2023.

Pode-se relacionar as maiores taxas de reação observadas para ambos os complexos em meio ácido, nas Figuras 44 e 45, com a concentração de ferro total em solução, representado na Figura 46. Por garantir maiores concentrações de ferro em solução, os experimentos realizados em meio ácido, geram maiores quantidades de radicais sulfato, pela reação com o oxidante em solução (Equação 13, apresentada no item 3.7) (Figura 46). De acordo com as Figuras 44 e 45, ao aplicar menores valores de pH da solução inicial, menores tempos de radiação foram necessários para atingir 96% de degradação média dos CPE. A ordem decrescente de eficiência de degradação é, portanto: $\text{pH } 2,5 > \text{pH } 4,0 > \text{pH } 5,5 > \text{pH } 7,4$ (natural da matriz).

Figura 46- Concentração de ferro para os experimentos de influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante (a) EDDS e (b) EDTA. **Condições iniciais:** [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe:L= 1:3 para FeEDDS e 1:1 para FeEDTA, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2,94 \text{ mmol L}^{-1}$.



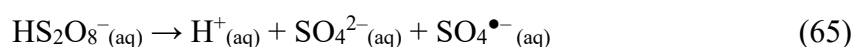
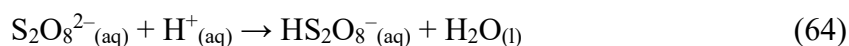
Fonte: O Autor, 2023.

A aplicação do processo utilizando FeEDDS em pH próximo a 3, permite que parte do ferro em solução esteja na forma do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Esta espécie é conhecida por possuir boa fotoatividade. Na presença de radiação, este complexo regenera íons ferrosos para o meio reacional, assim como produz radicais HO^\bullet (Equação 23), implicando, portanto, em maiores taxas de degradação dos compostos-alvo em valores de pH próximo a 3,0 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA et al., 2017).



É relatado na literatura que o rendimento quântico da fotólise do complexo FeEDTA é dependente do pH. Em reações na presença de oxigênio dissolvido e sendo monitorado em comprimento de onda de 365 nm, é reportado na literatura rendimentos quânticos de 0,02 e 0,01, para pH 4,0 e 9,0, respectivamente. Dessa forma, os maiores valores de rendimento quântico de FeEDTA em meio ácido, também podem ter contribuído para as maiores eficiências do processo em menores valores de pH (CLARIZIA et al., 2017).

Além da maior concentração de ferro, é relatado na literatura que outros fatores também podem influenciar no processo foto-Fenton em diferentes valores de pH. O pH também é responsável por alterar a química das espécies radicalares em solução, tem-se que em meio ácido, os radicais sulfato são predominantes. Em valores de $\text{pH} < 7$, há maior geração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pela decomposição do persulfato, como mostra as Equações 64 e 65 (ROMERO et al., 2010; SONG et al., 2019). Portanto, a maior concentração de radicais sulfato em meio ácido propicia maiores taxas de degradação dos compostos-alvo.



Embora haja a presença de radicais sulfato e hidroxila para valores de pH superiores a 7, o potencial de redução dos radicais hidroxila é menor em meio neutro e alcalino (+ 1,80 V) (NIE et al., 2018). Isto justifica também a baixa eficiência do processo foto-Fenton modificado para ambos os complexos em pH natural da matriz (Figuras 44 e 45).

Outro fator importante a ser considerado é a alteração das espécies constituintes da matriz aquosa ao se alterar o pH da mesma, uma vez que pode ocorrer processos de precipitação, geração de moléculas carregadas, entre outros. Amildon Ricardo e colaboradores (2018) relatam em seus estudos que a alteração do pH do efluente sanitário terciário de 7,7 para 6,0 promoveu uma maior degradação de cloranfenicol pelo processo foto-Fenton na presença do complexo de ferrioxalato, devido à remoção parcial dos íons bicarbonatos e carbonatos, os quais são sequestradores de radicais hidroxilas.

A matéria orgânica presente no efluente é composta por ácidos húmicos e fúlvicos, e também compete pelas espécies radicalares com os contaminantes de preocupação emergente (CPE), reduzindo a eficiência do processo. Embora os ácidos fúlvicos sejam solúveis em uma ampla faixa de pH, os ácidos húmicos são insolúveis em meio ácido (CARDOSO, 2021). Portanto, a fim de se quantificar a quantidade de bicarbonatos/carbonatos e matéria orgânica presente nos diferentes valores de pH avaliados, realizou-se a medida de carbono orgânico e inorgânico através de um analisador de carbono. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Dados de carbono total (CT), inorgânico (CI) e orgânico (COD) para os experimentos de degradação da mistura de PPB, FIP e OXB na presença de persulfato e diferentes valores de pH.

pH	CT (mg L ⁻¹)	CI (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)
2,5	18,28 ± 0,18	≤ 0,15	18,28 ± 0,18
4,0	15,43 ± 0,12	≤ 0,15	15,43 ± 0,12
5,5	21,64 ± 0,41	6,78 ± 0,11	14,86 ± 0,41
7,4	122,20 ± 1,18	92,25 ± 1,18	29,94 ± 1,18

Fonte: O Autor, 2023.

Pela análise dos dados de COD na Tabela 5, percebe-se que para os experimentos realizados em meio ácido, houve aproximadamente 46% de remoção dos ácidos húmicos em solução em comparação com o efluente sanitário terciário em pH natural (7,4). Já os ânions bicarbonato foram parcialmente removidos em pH 5,5, uma vez que a solução ainda continha 6,78 mg L⁻¹ de carbono inorgânico (CI). Isto corrobora para as menores taxas de degradação dos CPE encontradas em pH 5,5 quando comparadas àquelas obtidas nos experimentos em pH 4,0 e 2,5 (Figuras 44 e 45), os quais apresentam concentrações abaixo do LQ (0,15 mg L⁻¹) de carbono inorgânico (Tabela 5).

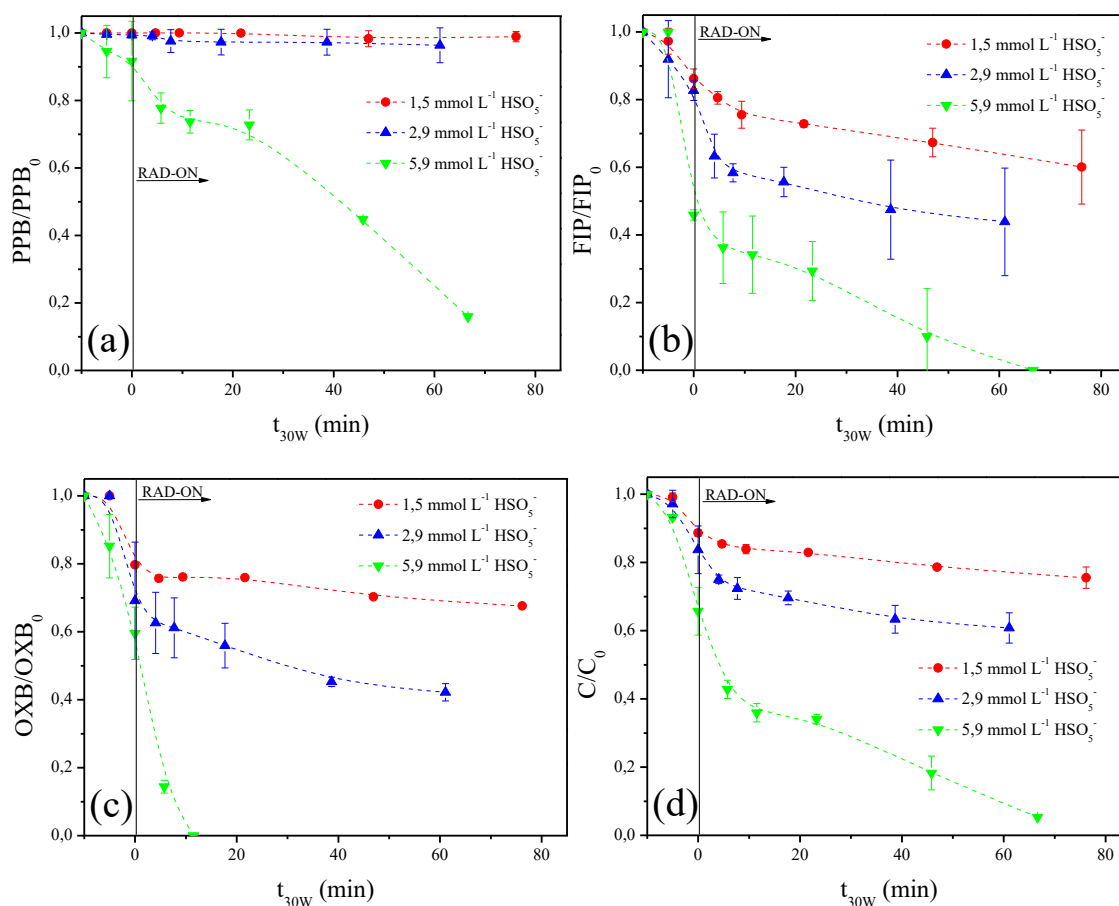
5.6. Aplicação de Peroximonosulfato (PMS) como oxidante no processo foto-Fenton modificado utilizando radiação solar e complexos FeEDTA e FeEDDS

Assim como o persulfato, o peroximonosulfato (PMS - HSO₅⁻) também tem sido aplicado em processos de oxidação avançada para remediação de águas superficiais e diferentes tipos de efluentes (WANG et al., 2019). A ativação de peroximonosulfato na presença de íons ferrosos e férricos possui dois mecanismos (Equações 14 e 15), sendo geradas nessa reação espécies radicalares, tais como radicais SO₄^{•-}. Além disso, a presença de radiação também pode ativar o peroximonosulfato, como apresentado na Equação 10, sendo gerados radicais HO[•], assim como radicais sulfato. Sendo assim, este agente oxidante se diferencia do persulfato, o qual forma apenas radicais sulfato durante sua fotólise (Equação 9) (FOTI et al., 2022).

Logo, a fim de avaliar a influência do oxidante empregado, diferentes concentrações de peroximonosulfato foram utilizadas para a degradação da mistura de

FIP, PPB e OXB em efluente sanitário terciário. Para estes experimentos foram aplicadas as melhores condições experimentais encontradas para concentração de íons férricos ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) e proporção molar Fe:L (1:1 para FeEDTA e 1:3 para FeEDDS). Os perfis de degradação encontrados quando se realizou os experimentos na presença do complexo FeEDDS são mostrados na Figura 47.

Figura 47- Influência da concentração de peroximonosulfato durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), Fe:L = 1:3, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.

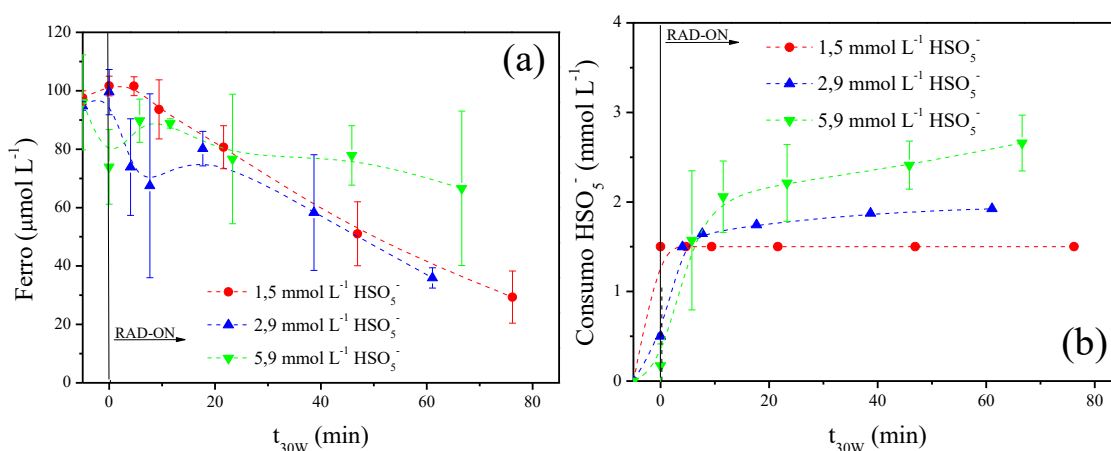


Fonte: O Autor, 2023.

Embora apenas três concentrações de peroximonosulfato (1,5, 2,9 e 5,9 mmol L^{-1}) tenham sido testadas, elas também foram avaliadas para persulfato e H_2O_2 , de modo que facilitou a comparação dos resultados obtidos para cada agente oxidante. A partir da análise da Figura 47, nota-se que para a menor concentração de peroximonosulfato

aplicada ($1,5 \text{ mmol L}^{-1}$), não houve degradação de PPB ao final do processo ($t_{30W} = 76 \text{ min}$) (Figura 47a). Já para FIP e OXB, após t_{30W} de 76 min, foram degradados 40% e 32%, respectivamente (Figura 47b e 47c). De forma a melhor elucidar tais resultados, tem-se apresentado na Figura 48, a concentração de ferro e consumo de oxidante durante os experimentos de degradação.

Figura 48- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de HSO_5^- durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS em diferentes concentrações de HSO_5^- . **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe: L} = 1: 3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH (natural da matriz)} = 7,4$.



Fonte: O Autor, 2023.

De acordo com a análise da Figura 48a, observa-se que para todas as condições avaliadas, houve presença de ferro presente no sistema reacional disponível para a reação com o agente oxidante aplicado. Entretanto, pela Figura 48b, observa-se que mesmo antes da presença de radiação, houve 100% de consumo do oxidante para a menor concentração de peroximonosulfato avaliada. Logo, pode-se inferir que as baixas taxas de degradação dos compostos-alvo evidenciadas para esta concentração se devem a geração insuficiente de espécies radiculares no meio reacional, indicando a necessidade de se aplicar maior concentração de peroximonosulfato ao sistema. Aumentando-se a concentração de peroximonosulfato para $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$, propiciou uma maior eficiência do processo, sendo atingidas 3,6%, 56% e 58% de taxas de degradação para PPB, FIP e OXB, respectivamente (Figura 47a – c), totalizando 39% de degradação média da mistura após 61 min (Figura 47d).

Todavia, mesmo apresentando maior eficiência devido a um maior consumo do oxidante (Figura 48b) quando comparado aos resultados na presença de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de HSO_5^- , a concentração de $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de HSO_5^- ainda propiciou baixa remoção dos compostos-alvo do efluente sanitário terciário. Embora fossem esperadas maiores taxas de degradação quando empregado peroximonosulfato em comparação ao persulfato, devido à possível geração de radicais hidroxila pelo processo de fotólise do oxidante, isto não foi observado.

Yuan e colaboradores (2023) avaliaram a degradação de $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de bisfenol S na presença de radiação solar e 1 mmol L^{-1} de peroximonosulfato. Após 120 min, apenas 13,49% de bisfenol S foi degradado, evidenciando, portanto, baixa ativação do oxidante pela luz solar.

Desta forma, como apresentado nas Equações 14 e 15, dispostas no item 3.7, a espécie radicalar predominante no sistema é o radical sulfato, visto que a ativação de peroximonosulfato (HSO_5^-) por íons férricos e ferrosos gera radical sulfato (WACLAWEK et al., 2017).

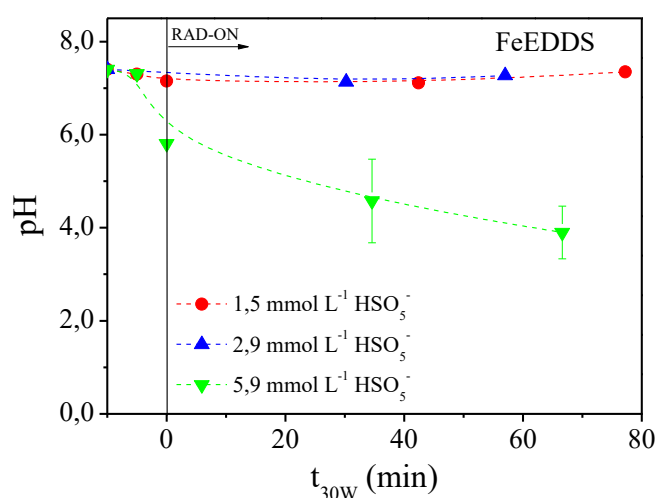
Para os experimentos em efluente sanitário terciário, outro fator a ser considerado são os ácidos húmicos, pois tais espécies competem com os compostos-alvo pelas espécies radicalares, assim como também pelos fótons da radiação solar, impedindo a penetração da luz e ativação de peroximonosulfato (YUAN et al., 2023).

Como discutido previamente para persulfato no item 5.5.2, considerando os radicais sulfato como principal espécie radicalar presente no sistema reacional, tem-se alta influência dos íons inorgânicos da matriz aquosa, os quais atuam como sequestradores de radicais, gerando radicais inorgânicos menos reativos. Logo, as baixas taxas de degradação dos compostos-alvo, evidenciadas na Figura 47, podem ser explicadas pela seletividade dos radicais sulfato, os quais reagem preferencialmente com compostos de alta densidade eletrônica, assim como pela influência dos ânions inorgânicos presentes na matriz aquosa.

Para a maior concentração de peroximonosulfato empregada ($5,9 \text{ mmol L}^{-1}$), observou-se para FIP e OXB que os limites de quantificação ($< 4,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) foram atingidos após valores de t_{30W} de 67 min e 12 min, respectivamente (Figura 47b e 47c). Já para PPB, nestas mesmas condições, obteve-se 84% de eficiência ao final do processo (Figura 47a).

Diferentemente do que foi observado para persulfato (Figura 37, item 5.5), no qual todas as concentrações avaliadas resultaram em degradação média da mistura entre 20 e 30%, para peroximonsulfato, maiores taxas de degradação foram evidenciadas quando usado $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 47, item 5.6). Uma possível explicação para tal diferença pode ser o pH do meio reacional. Como mencionado anteriormente, os processos na presença de persulfato não apresentaram alteração significativa no pH do meio reacional, mas nos experimentos com peroximonsulfato, para a maior concentração de oxidante avaliada, houve uma diminuição do valor do pH do meio. A Figura 49 apresenta os valores de pH do meio reacional medidos durante a aplicação do processo foto-Fenton solar modificado utilizando o complexo FeEDDS e peroximonsulfato.

Figura 49- pH durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDDS em diferentes concentrações de peroximonsulfato. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe: L} = 1: 3$ (mol L^{-1}), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.



Fonte: O Autor, 2023.

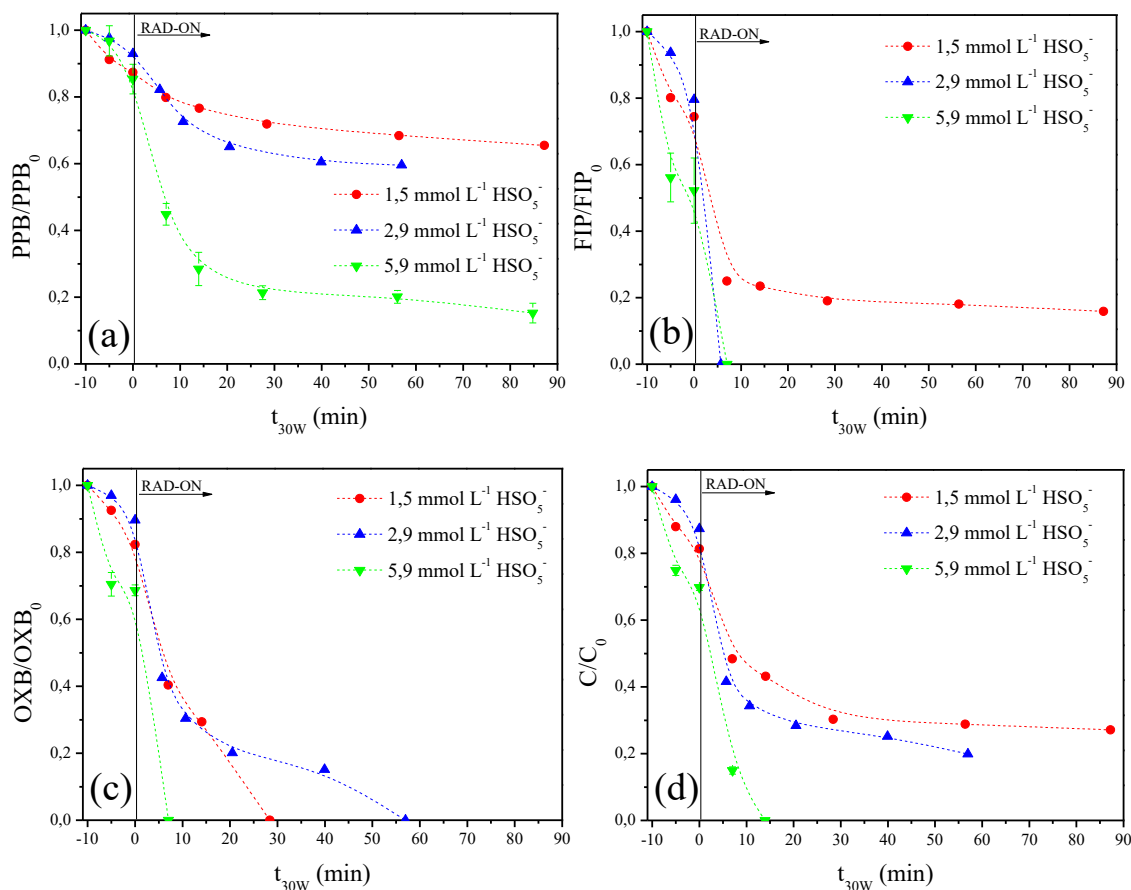
A diminuição do valor de pH ao se adicionar peroximonsulfato é devido à presença de ácido bisulfato (HSO_4^-) na composição do reagente Oxone ($\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$) (XUE et al., 2022). Sendo assim, para a maior concentração de peroximonsulfato avaliada ($5,9 \text{ mmol L}^{-1}$), a presença do ácido forte se torna significativa, de forma a superar o tampão de bicarbonato e carbonato do efluente sanitário tratado.

Como já comentado anteriormente, a aplicação do processo foto-Fenton em meio ácido possibilita uma maior concentração de ferro em solução durante todo o experimento (Figura 48a), assim como reduz a concentração de ácidos húmicos e bicarbonatos no efluente sanitário tratado, os quais atuam como sequestradores das espécies radiculares para degradação dos contaminantes de preocupação emergente, implicando assim, em maiores eficiências de degradação.

Em comparação ao H_2O_2 , o uso de FeEDDS juntamente com peroximonosulfato se mostra desvantajoso. Para H_2O_2 , uma menor concentração de oxidante foi necessária para a degradação dos compostos-alvo ($1,5 \text{ mmol L}^{-1}$) na presença de FeEDDS, não havendo alteração significativa do pH do meio reacional ao final do processo. Isto implica em redução de custos com oxidante e ajuste de pH da matriz. Isto, pois, quando empregado peroximonosulfato, seria necessária ao final do processo a neutralização do efluente para posterior descarte, gerando maiores custos.

Os experimentos para avaliação da influência de diferentes concentrações de peroximonosulfato também foram realizados para o complexo FeEDTA. Os perfis de degradação dos compostos-alvo propilparabeno, fipronil e oxibenzona são apresentados na Figura 50.

Figura 50- Influência da concentração de peroximonosulfato durante a degradação simultânea de (a) PPB, (b) FIP, (c) OXB e (d) degradação média da mistura dos compostos pelo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA. **Condições iniciais:** $[CPE]=100\ \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe:L}=1:1$, $[\text{Fe}^{3+}]=100\ \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.



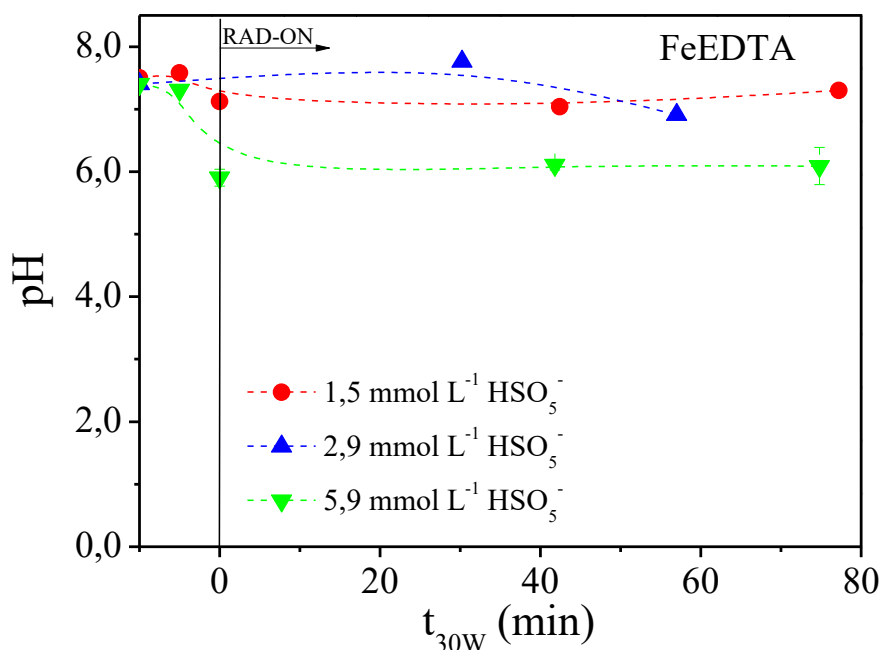
Fonte: O Autor, 2023.

De acordo com a análise da Figura 50, o aumento da concentração de peroximonosulfato implicou em maiores eficiências de degradação dos compostos-alvo, assim como foi evidenciado para FeEDDS. Na presença de $1,5\ \text{mmol L}^{-1}$ de HSO_5^- , após 87 min de radiação solar, 73% de degradação da mistura foi atingida (Figura 50d). Mas, em um menor tempo de radiação ($t_{30W} = 57\ \text{min}$), uma maior concentração de peroximonosulfato ($2,9\ \text{mmol L}^{-1}$ de HSO_5^-) propiciou 80% de degradação média da mistura (Figura 50d), atingindo 40% de degradação de PPB após 57 min de radiação e concentrações abaixo do LQ ($< 4,2\ \mu\text{g L}^{-1}$) de FIP e OXB após 6 min e 57 min de radiação, respectivamente (Figura 50 a – c).

A maior concentração de peroximonosulfato testada implicou em eficiência de degradação da mistura maior do que 96,8% em um curto tempo de radiação ($t_{30W} = 14$ min), como apresentado na Figura 50d. Entretanto, assim como para o complexo de FeEDDS, isto se deve a diminuição do valor de pH do meio reacional ao se aplicar altas concentrações de HSO_5^- .

A Figura 51 apresenta os valores de pH durante os experimentos para avaliação de diferentes concentrações de peroximonosulfato utilizando FeEDTA. Ao final do processo, o pH medido foi aproximadamente 6,0 (Figura 51). Embora a redução de pH para o sistema utilizando tenha sido menor do que para àquele empregando FeEDDS (Figura 49), a aplicação do processo em pH 6,0 garante também a retirada parcial de íons bicarbonatos, os quais agem como sequestradores das espécies radiculares, como relatado por Amildon Ricardo e colaboradores (2018).

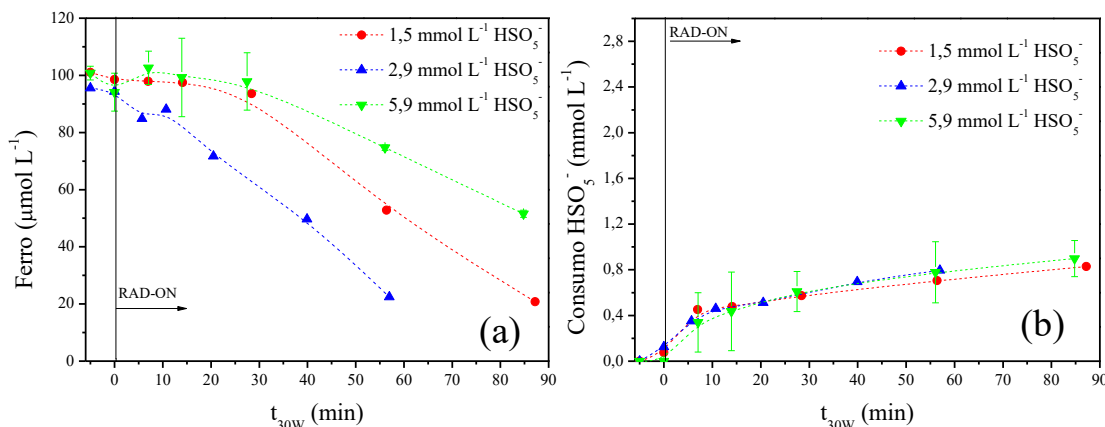
Figura 51- pH durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA em diferentes concentrações de peroximonosulfato. **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe}:\text{L} = 1:1$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.



Fonte: O Autor, 2023.

Os dados de concentração de ferro e consumo de oxidante para os experimentos utilizando FeEDTA são apresentados na Figura 52.

Figura 52- (a) Concentração de ferro e (b) consumo de HSO_5^- durante os experimentos de degradação dos compostos-alvo processo foto-Fenton solar utilizando o ligante EDTA em diferentes concentrações de HSO_5^- . **Condições iniciais:** $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $\text{Fe: L} = 1: 1$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH (natural da matriz) = 7,4.



Fonte: O Autor, 2023.

Da mesma forma que para FeEDDS, a maior concentração de peroximonsulfato avaliada implicou também em maior concentração de ferro no meio reacional (Figura 52a). Embora a maior eficiência indicasse maior geração de espécies radiculares, para todas as concentrações de oxidante avaliadas, obteve-se ao final do processo consumos de peroximonsulfato semelhantes, variando entre 0,8 e 0,9 mmol L⁻¹ de HSO_5^- (Figura 52b).

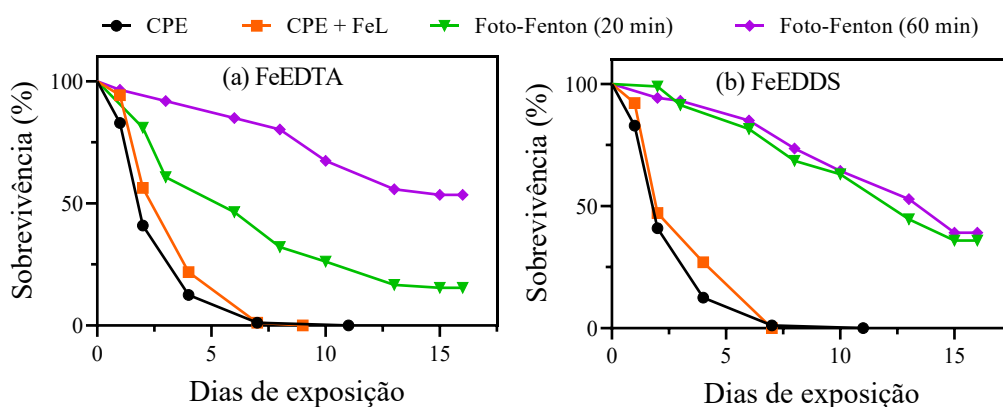
Sendo assim, considerando os resultados de degradação dos compostos-alvo FIP, OXB e PPB na presença de diferentes oxidantes, verificou-se que o H_2O_2 gerou melhores eficiências e menores variações no pH do meio reacional durante o processo foto-Fenton solar modificado utilizando os complexos de FeEDDS e FeEDTA.

5.7. Ensaio de tempo de vida para *Drosophila melanogaster*: avaliação de toxicidade aguda

Aplicando as melhores condições experimentais para o processo foto-Fenton modificado com os complexos FeEDDS e FeEDTA na presença de H_2O_2 , avaliou-se a toxicidade aguda para a mosca da fruta (*Drosophila melanogaster*). Vale destacar que este organismo-alvo foi escolhido devido à presença de FIP no efluente sanitário terciário. Considerando que FIP é um inseticida, é possível com este ensaio avaliar se o

tratamento proposto é eficiente quanto à geração de produtos de transformação com menor toxicidade do que o FIP para a mosca. Para isto, monitorou-se a taxa de sobrevivência das moscas quando expostas a soluções antes e após aplicação do processo foto-Fenton solar (Figura 53).

Figura 53- Bioensaio de sobrevivência para *Drosophila melanogaster* para amostra de efluente de ETE fortificadas com PPB, FIP e OXB e amostras coletadas após tratamento pelo processo foto-Fenton utilizando radiação e diferentes ligantes: (a) EDTA e (b) EDDS. **Condições iniciais:** [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 (para FeEDTA) e 1:3 (para FeEDDS), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDDS) e $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDTA), pH = 7,4 (natural da matriz).



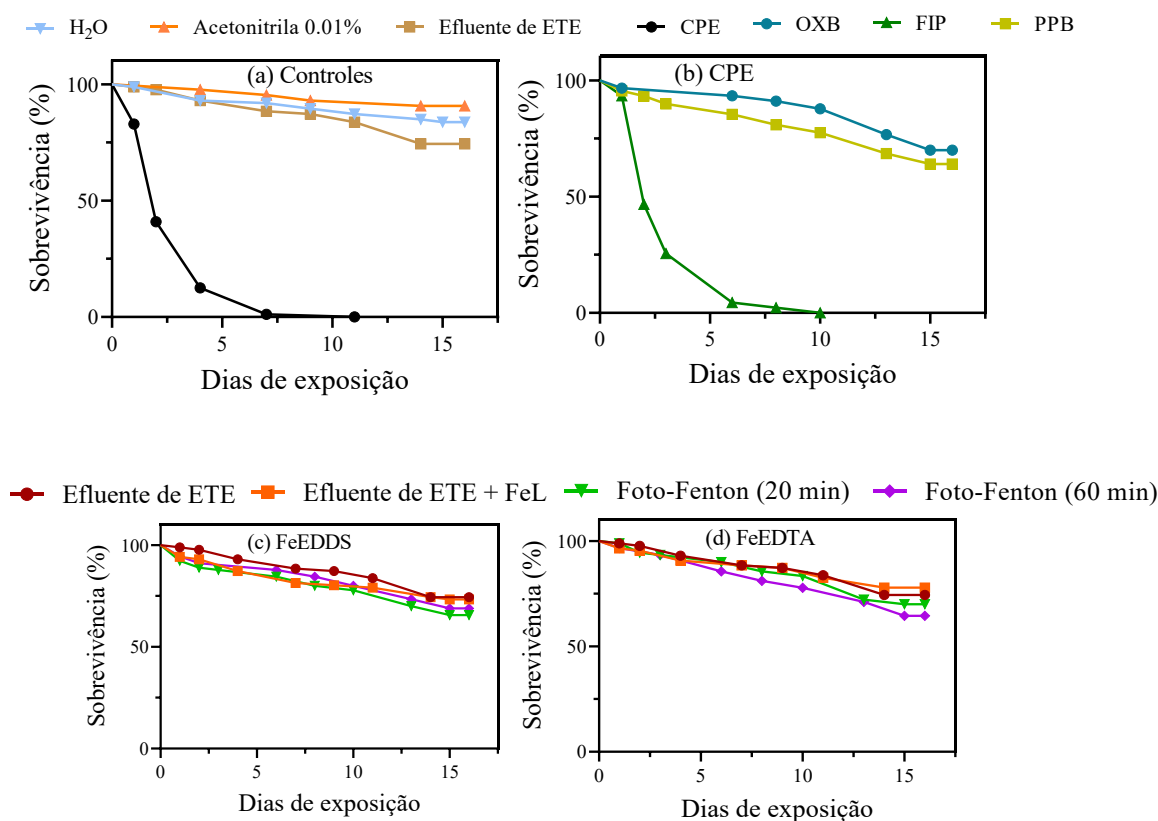
Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 53, observa-se que o efluente de ETE contendo os compostos-alvos antes do tratamento pelo processo foto-Fenton apresentaram uma alta toxicidade para a *Drosophila melanogaster*, uma vez que após sete (07) dias de exposição, todos os organismos haviam morrido. Entretanto, ao se aplicar o tratamento utilizando ambos os complexos, teve-se um aumento da taxa de sobrevivência das moscas (Figura 53).

Uma vez que as soluções avaliadas nestes testes continham diferentes contaminantes, além de complexos orgânicos de ferro e outros constituintes da própria matriz, foi necessário investigar a contribuição de cada uma destas espécies para a toxicidade apresentada para o organismo-alvo. Desta forma, amostras contendo apenas a matriz aquosa (efluente de ETE) sem a presença dos contaminantes, assim como amostras contendo a matriz na presença de cada complexo antes e após o tratamento

foram testadas (Figura 54c – d). Vale salientar que também foram realizados ensaios com amostras contendo cada CPE isolado na matriz, assim como uma amostra contendo apenas acetonitrila 0,01% (v/v), a qual foi utilizada para solubilizar estes contaminantes na matriz. Como controle negativo (atóxico) utilizou-se água (Figura 54a – c).

Figura 54- Bioensaio de sobrevivência de *Drosophila melanogaster* para (a) experimentos controle, (b) amostras de efluente de ETE contendo PPB, FIP e OXB isoladamente e (c,d) amostra de efluente de ETE na ausência de CPE antes e após tratamento pelo processo foto-Fenton utilizando radiação e diferentes ligantes. **Condições iniciais:** [CPE]= 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe:L = 1:1 (para FeEDTA) e 1:3 (para FeEDDS), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (para FeEDDS) e 5,9 mmol L^{-1} (para FeEDTA), pH = 7,4 (natural da matriz).



Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Figura 54a, percebe-se que a solução de acetonitrila 0,01% (v/v) e o efluente de ETE na ausência de contaminantes se apresentaram atóxicos para a mosca,

visto que possuem taxas de sobrevivência semelhantes ao teste com água (controle negativo), apresentando 80% – 90% de sobrevivência após 15 dias de exposição.

Além disto, a degradação do efluente de ETE na ausência de contaminantes de preocupação emergente (CPE) e na presença dos complexos FeEDTA e FeEDDS pelo processo foto-Fenton e radiação solar mostraram que os produtos de degradação formados a partir dos constituintes da matriz e dos complexos não apresentaram toxicidade para as moscas *Drosophila melanogaster*, visto que estas amostras também apresentaram taxas de sobrevivência entre 70% e 80% após 15 dias de exposição (Figura 54c – d), sendo estes valores semelhantes àqueles obtidos pelo controle atóxico com água (Figura 54a). Sendo assim, pode-se considerar que a toxicidade das amostras durante a aplicação do processo foto-Fenton solar visando a degradação de fipronil (FIP), propilparabeno (PPB) e oxibenzona (OXB) em efluente de ETE na presença dos complexos FeEDTA e FeEDDS se deve aos CPE avaliados, assim como seus respectivos produtos de transformação.

Ao realizar o teste de maneira isolada com cada contaminante na matriz aquosa (Figura 54b), certificou-se que a toxicidade apresentada para a mistura inicial de CPE é proveniente do FIP, uma vez que na presença desta espécie houve morte de todos os indivíduos avaliados após sete (07) dias de exposição. Para PPB e OXB, após 15 dias de exposição, obteve-se taxas de sobrevivência de 64% e 70%, respectivamente. Em relação ao FIP, o resultado obtido era esperado, uma vez que este composto é um inseticida. Gomes Júnior et al. (2020) também relataram em seu estudo alta toxicidade deste composto para as moscas *Drosophila melanogaster*, sendo observada morte de todas as moscas após um dia de exposição para amostra de FIP ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) em água destilada e após dois dias para amostra contendo $600 \mu\text{g L}^{-1}$ deste mesmo inseticida em efluente de ETE. Vale salientar que o menor tempo de exposição necessário para total morte dos organismos-alvo se deve a maiores concentrações do agrotóxico aplicadas.

Como mencionado anteriormente, a aplicação do processo foto-Fenton modificado utilizando radiação solar e diferentes complexos orgânicos de ferro aumentou a porcentagem de sobrevivência das moscas. Para FeEDTA, após 20 min de aplicação do processo foto-Fenton ($t_{30W} = 23 \text{ min}$), observou-se uma taxa de sobrevivência de 15% após 15 dias de exposição (Figura 53a). A taxa de 85% de mortalidade das moscas pode ser explicada pela baixa degradação de FIP para este tempo avaliado ao se utilizar o complexo FeEDTA, no qual apenas 54% de FIP havia sido degradado, resultando em uma alta concentração residual deste composto no meio

(46 $\mu\text{g L}^{-1}$). Entretanto, ao aumentar o tempo de tratamento para 60 min de radiação solar ($t_{30\text{W}} = 77$ min), foram obtidas concentrações abaixo do LQ para todos os CPE ($< 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para PPB e $< 4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para OXB e FIP), implicando em um aumento da taxa de sobrevivência das moscas para 54% (Figura 53a).

Para amostras coletadas após 20 min de radiação solar utilizando o processo foto-Fenton modificado com complexo FeEDDS ($t_{30\text{W}} = 33$ min), foi obtido 35% de sobrevivência para *Drosophila melanogaster* após 15 dias de exposição. O aumento do tempo de radiação para 60 min ($t_{30\text{W}} = 99$ min) não implicou em um aumento significativo da sobrevivência das moscas, sendo a taxa observada de 39% (Figura 53b). Estes resultados eram esperados, uma vez que não houve um aumento significativo da degradação do agrotóxico entre os tempos de radiação de 20 min ($t_{30\text{W}} = 33$ min) e 60 min ($t_{30\text{W}} = 99$ min), nos quais se tiveram 83% e 87% de remoção de FIP.

Estes resultados mostram que soluções menos tóxicas para a mosca foram obtidas ao se utilizar o complexo FeEDTA e 60 min de radiação solar. Além disto, mesmo que sejam obtidas concentrações abaixo do LQ, o residual de FIP e possivelmente seus produtos de transformação ainda apresentam toxicidade considerável para o organismo-alvo, uma vez que ainda foi registrada uma taxa de 46% de mortalidade. Uma possível forma de redução desta toxicidade é aumentar o tempo de tratamento, de forma a se degradar o residual de FIP e os produtos de transformação gerados. É importante mencionar que para o tratamento de efluentes ser considerado eficiente, além das análises de parâmetros como pH, íons inorgânicos, sólidos, DBO e DQO, a toxicidade é um fator importante para os padrões de qualidade final do efluente tratado.

5.8. Estimativa de custos para o processo foto-Fenton modificado utilizando FeEDTA e FeEDDS na presença de H_2O_2

Visando uma possível implementação do processo foto-Fenton como uma das etapas de tratamento complementar de águas residuárias em ETE, advindas de tratamento terciário, efetuou-se uma análise de estimativa de custo de processo para ambos os complexos orgânicos de ferro avaliados, sendo considerado para tal, tratamento de 1 m^3 de efluente. Para os cálculos de estimativa de custos foram consideradas as melhores condições experimentais para cada complexo. Além disto, é importante dizer que para melhor comparação entre os ligantes, os preços cotados para

todos os ligantes foram realizados para a Sigma-Aldrich, a qual é a única empresa a fornecer o ligante EDDS. Entretanto, vale destacar que os preços dos reagentes podem variar de acordo com a empresa considerada para cotação. Os valores dos reagentes cotados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6- Preços de reagentes para o processo foto-Fenton modificado.

Reagente	Preço (R\$ kg ⁻¹)
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	644,00
EDDS	4898,00
EDTA	968,00
H ₂ O ₂ (Synth)	25,00

Fonte: O Autor, 2023.

Os preços para o tratamento de 1 m³ de efluente são apresentados na Tabela 7. Sabe-se que uma das vantagens do processo foto-Fenton utilizando radiação solar é a redução de gastos com energia elétrica, já que não são necessárias lâmpadas de radiação ultravioleta, entretanto ainda há gastos de energia para a agitação magnética das soluções, os quais não foram considerados nos cálculos deste trabalho.

Tabela 7- Preços para o tratamento de efluente de ETE contendo PPB, FIP e OXB utilizando o processo foto-Fenton solar com os complexos FeEDDS e FeEDTA.

Parâmetro	EDDS	EDTA
Custo _{Ferro} (R\$ m ⁻³)	26	26
Custo _{Ligante} (R\$ m ⁻³)	1504	36
Custo _{Oxidante} (R\$ m ⁻³)	4	14
Custo _{Total} (R\$ m ⁻³)	1534	76

Fonte: O Autor, 2023.

Pela Tabela 7, observa-se que o valor gasto com nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O) é o mesmo para ambos os processos (R\$ 26 m⁻³), isto, pois apresenta a mesma concentração deste reagente como condição ótima (100 µmol L⁻¹). Entretanto, apesar do ligante EDDS apresentar menor custo com oxidante (R\$ 4 m⁻³), o processo na presença de complexo FeEDDS se mostrou o mais caro, devido ao elevado preço do ligante (R\$ 4898 kg⁻¹) (Tabela 6). Em comparação com o complexo FeEDTA, o processo no qual se aplica FeEDDS é aproximadamente 20 vezes mais caro, inviabilizando seu uso.

Outro parâmetro importante a ser avaliado é a concentração de carga orgânica adicionada ao efluente a partir da introdução de ligantes no mesmo. Visto que FeEDTA foi utilizado em uma proporção molar Fe:L de 1:1, a carga orgânica adicionada nas melhores condições experimentais corresponde a 12 mg L⁻¹. O complexo FeEDDS, por sua vez, por utilizar uma maior proporção molar Fe:L (1:3), representa um acréscimo de carbono orgânico de 36 mg L⁻¹. É importante dizer que o carbono orgânico total já proveniente do efluente de ETE corresponde a 30 mg L⁻¹. Logo, a adição de FeEDTA e FeEDDS representam um aumento de 40% e 120% da carga orgânica, respectivamente. Sabe-se que a adição de carbono orgânico é um ponto a ser considerado, entretanto, a utilização de ligantes permite a solubilização dos íons férricos, o que permite a aplicação do processo foto-Fenton em pH próximo a neutralidade, o que se dispensa os processos de acidificação e neutralização no processo foto-Fenton convencional. Além disto, é importante mencionar que durante o tratamento os ligantes também são degradados, podendo ser transformados em gás carbônico, água e íons inorgânicos (DE LUCA et al., 2014; SILVA et al., 2021).

Sendo assim, considerando a toxicidade aguda para as moscas *Drosophila melanogaster*, os custos do processo e a adição de carga orgânica, a utilização do complexo de FeEDTA no processo foto-Fenton modificado nas melhores condições encontradas (100 µmol L⁻¹ de ferro, proporção molar Fe: L de 1:1 e 5,9 mmol L⁻¹ de H₂O₂) se apresenta como a alternativa de melhor custo e benefício. Segundo os estudos de Clarizia et al. (2017), os subprodutos de degradação do complexo FeEDTA são biodegradáveis. Kari e colaboradores (1995) relataram que a fotodegradação do complexo FeEDTA presente em água de rio pela radiação solar possui tempo de meia-vida menor do que 60 min, durante os meses de abril e setembro, os quais possuem alta intensidade de radiação solar. Portanto, considerando estes relatos e sabendo que o ligante EDTA é uma espécie com baixa biodegradabilidade e alta persistência no meio ambiente, é recomendado o uso de tempos prolongados de reação, de forma a garantir a degradação deste ligante.

Os experimentos desenvolvidos no presente trabalho foram realizados em escala laboratorial, desta forma, para uma melhor análise de custos e aplicabilidade do processo, outros estudos devem ser executados em maiores escalas para verificação efetiva dos custos e viabilidade econômica. Mas, esta análise apresentada torna-se uma importante referência para futuros trabalhos em escalas ampliadas.

6. CONCLUSÕES

A viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton solar em efluente sanitário terciário em pH 7,4 (natural da matriz), como um tratamento complementar aos clássicos de uma estação de tratamento de esgoto para a degradação simultânea dos contaminantes fipronil, propilparabeno e oxibenzona, é dependente do oxidante empregado, assim como do complexo orgânico de ferro escolhido.

Para H_2O_2 , as melhores condições experimentais encontradas para o complexo FeEDTA foram $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro, proporção molar Fe:L de 1:1 e $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , implicando em 94% de degradação de fipronil e concentrações abaixo do LQ para propilparabeno ($< 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e oxibenzona ($< 4,2 \mu\text{g L}^{-1}$) após 65 min de irradiação solar. Embora a melhor concentração de ferro para ambos os ligantes foi de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, o complexo de FeEDDS necessitou de uma maior proporção molar Fe:L (1:3) e menor concentração de H_2O_2 ($1,5 \text{ mmol L}^{-1}$), atingindo 88% de degradação média da mistura após 99 min de radiação. Estes resultados indicam a importância de se avaliar os parâmetros operacionais para cada sistema proposto, visto que distintas espécies em solução geram diferentes condições ideais para aplicação do processo.

Para o oxidante persulfato, baixas taxas de degradação da mistura de fipronil, propilparabeno e oxibenzona foram obtidas (entre 20% e 40%), nas melhores condições de ferro e proporção molar Fe:L encontradas previamente para ambos os complexos utilizando H_2O_2 . Isto se deve à seletividade dos radicais sulfato, os quais reagem preferencialmente com compostos de alta densidade eletrônica. Os ânions inorgânicos e o carbono orgânico presentes no efluente sanitário terciário também se mostraram como interferentes no processo, atuando como sequestradores de radicais sulfato e gerando espécies radicalares menos reativas. A aplicação do processo em meio ácido, por sua vez, propicia total degradação da mistura, entretanto, implica em processos adicionais de acidificação para o tratamento e posterior neutralização do efluente para descarte. Altas taxas de degradação dos compostos-alvo foram observadas apenas para $5,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de peroximonosulfato, atingindo-se 92,8% e 96,8% de degradação média da mistura ao final do processo para FeEDDS e FeEDTA, respectivamente. Entretanto, tais resultados se devem a redução do pH do meio reacional, o que permite a retirada parcial de íons bicarbonatos e ácidos húmicos.

Sendo assim, o H_2O_2 se mostrou como melhor oxidante para a degradação de fipronil, propilparabeno e oxibenzona em efluente sanitário tratado. Na presença deste

oxidante, os testes de toxicidade aguda para a mosca *Canton S. Drosophila melanogaster* mostraram que embora haja alta toxicidade para a solução inicial contendo os CPE, o processo foto-Fenton solar utilizando os complexos FeEDDS e FeEDTA foi eficiente para gerar amostras com menor toxicidade para as moscas, aumentando assim a taxa de sobrevivência das mesmas. Além disso, FeEDTA apresentou-se como uma opção mais viável economicamente.

Logo, a partir dos resultados obtidos, verifica-se que devido a diferente reatividade dos compostos orgânicos frente aos radicais sulfato, o processo foto-Fenton solar modificado utilizando os complexos FeEDTA e FeEDDS e o oxidante H₂O₂ se mostra como melhor alternativa para a degradação simultânea de diferentes contaminantes em efluentes sanitários provenientes de tratamento terciário, degradando a mistura de contaminantes de forma eficiente.

7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

Artigo publicado:

MARSON, E. O.; PANIAGUA, C. E. S.; GOMES JÚNIOR, O.; GONÇALVES, B. R.; SILVA, V. M.; RICARDO, I. A.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; TROVÓ, A. G. 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, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>

MARSON, E. O.; RICARDO, I. A.; PANIAGUA, C. E. S.; MALTA, S. M.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; TROVÓ, A. G. Effect of iron complex source on MWWTP effluent treatment by solar photo-Fenton: micropollutant degradation, toxicity removal and operational costs. **Molecules**, v. 27, p. 5521, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27175521>

Resumos publicados em anais de congressos:

MARSON, E. O.; RICARDO, I. A.; PANIAGUA, C. E. S.; MALTA, S. M.; UEIRA-VIEIRA, C.; TROVÓ, A. G. Remoção de micropoluentes e toxicidade em efluente

sanitário terciário pelo processo foto-Fenton/solar: comparação de FeEDTA e FeEDDS. In: XXXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2022, Belo Horizonte. XXXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2022.

MARSON, E. O.; RICARDO, I. A.; PANIAGUA, C. E. S.; MALTA, S. M.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Removal of micropollutants and toxicity reduction from MWWTP effluent by solar/photo-Fenton process using different iron complexes. In: 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2022, Maceió, 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2022.

PANIAGUA, C. E. S.; MARSON, E. O.; RICARDO, I. A.; ALBERTO, E. A.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Sewage treatment plant effluent containing benzophenone-3, fipronil and propylparaben treatment by solar photo-Fenton at neutral pH using different organic complexes. In: 4to Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación, 2021. 4to Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación, 2021.

REFERÊNCIAS:

ADLER, B. L.; DELEO, V. A. Sunscreen safety: a review of recent studies on humans and the environment. **Current Dermatology Reports**, v. 9, p. 1 – 9, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s13671-020-00284-4>

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

AHILE, U. J.; WUANA, R. A.; ITODO, A. U.; SHA'ATO, R.; MALVESTITI, J. A.; DANTAS, R. F. Are iron chelates suitable to perform photo-Fenton at neutral pH for secondary effluent treatment? **Journal of Environmental Management**, v. 278, p. 111566, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111566>

AKHBARIZADEH, R.; DOBARADARAN, S.; SCHMIDT, T. C.; NABIPOUR, I.; SPITZ, J. Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: a review of the recent scientific literature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122271, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122271>

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

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

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2012. **Resolução – RDC nº 29 de 1 de junho de 2012: Lista de Substâncias de Ação Consevante Permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfume**. Diário Oficial da União 04 jun 2012. Disponível em:

<https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0029_01_06_2012.html>

Acesso em: 29 de novembro de 2020 às 15:45 hrs.

ANVISA. Ministério de Estado da Saúde – PORTARIAGM/MS No 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. **DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO**, v. 85, n. 1, p. 127, 2021.

ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 3705 – 3712, 2004. <https://doi.org/10.1021/es035121o>

ARFAEINA, H.; ASADGOL, Z.; RAMAVANDI, B.; DORABADARAN, S.; KALANTARI, R. R.; POURESHGH, Y.; BEHROOZI, M.; ASGARI, E.; ASI, F. B.; SAHEBI, S. Monitoring and eco-toxicity effect of paraben-based pollutants in sediments/seawater, north of the Persian Gulf. **Environmental Geochemistry and Health**, 2022. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-021-01197-2>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13934: Água Determinação de Ferro- Método colorimétrico da ortofenantrolina**. Rio de Janeiro, 1997.

BABU, D. S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P. V.; KUMAR, M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 133961, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>

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

BASTOS, R. V. **Estudo da degradação do antibiótico sulfametoxazol em solução aquosa por fotólise**. 2012. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BHARGAV, D.; SINGH, M. P.; MURTHY, R. C.; MATHUR, N.; MISRA, D.; SAXENA, D. K.; CHOWDHURI, D. K. Toxic potential of municipal solid waste leachates in transgenic *Drosophila melanogaster* (*hsp.70-lacZ*): *hsp.70* as a marker of cellular damage. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, n. 2, p. 233 – 245, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.12.014>

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>

BONMATIN, J-M.; GIORIO, C.; GIROLAMI, V.; GOULSON, D.; KREUTZWEISER, D. P.; KRUPKE, C.; LIESS, M.; LONG, E.; MARZARRO, M.; MITCHELL, E. A. D.; NOOME, D.; SIMON-DELISO, N.; TAPARRO, A. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p.35 – 67, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-7>

BORA, N. S.; MAZUMDER, B.; CHATTOPADHYAY, P. Prospects of topical protection from ultraviolet radiation exposure: a critical review on the juxtaposition of the benefits and risks involved with the use of chemoprotective agents. **Journal of Dermatological Treatment**, v. 29, n. 3, p. 256 – 268, 2018. <https://doi.org/10.1080/09546634.2017.1364691>

BURCH, K. D.; HAN, B.; PITCHTEL, J.; ZUBKOV, T. Removal efficiency of commonly prescribed antibiotics via tertiary wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 6301 – 6310, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04170-w>

CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, M. A. K.; ESCARRONE, A. L. V.; PRIMEL, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5855 – 5863, 2013. DOI 10.1007/s11356-013-1650-9

CARDOSO, T. S. **Estudo de caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos em perfil sedimentar e suas interações com metais pesados**. 2021. 47 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Ambientais) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Universidade Federal do Sul da Bahia, Porto Seguro, 2021.

CHAVES, M. J. S.; BARBOSA, S. C.; MALINOWSKI, M. M.; VOLPATO, D.; CASTRO, I. B.; FRANCO, T. C. R. S.; PRIMEL, E. G. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 734, p. 139374, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>

CHEN, Tianyi; WANG, C.; ANDREWS, S.; HOFMANN, R. Effects of UV light path length and wavelength on UV/Chlorine versus UV/H₂O₂ efficacy. **ACS EST Water**, v. 1, p. 1145 – 1152, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00175>

CHEN, Yi-di; DUAN, X.; ZHOU, X.; WANG, R.; WANG, S.; REN, N.-Q.; HO, S.-H. Advanced oxidation processes for water disinfection: features, mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128207, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207>

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358 – 371, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>

CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21th Edition. American Public Health Association. Washington, DC, USA, 2005.

COHA, M.; FARINELLI, G.; TIRAFERRI, A.; MINELLA, M.; VIONE, D. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: potencial, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128668, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

CORONADO, M.; DE HARO, H.; DENG, X.; REMPEL, M. A.; LAVADO, R.; SCHLENK, D. Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. **Aquatic Toxicology**, v. 90, p. 182–187, 2008. <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.aquatox.2008.08.018>

COSTA FILHO, B. M.; SILVA, V. M.; SILVA, J. O.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: biodegradability and toxicity assessment, **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71-78, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.019>

CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. **Water**, v. 12, n. 1, p. 102, 2020.

<https://doi.org/10.3390/w12010102>

DA SILVA, C. P.; EMÍDIO, E. S.; MARCHI, M. R. R. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 19706-19715, 2015. [10.1007/s11356-015-5174-3](https://doi.org/10.1007/s11356-015-5174-3)

DA SILVA, L. C. M.; LOPES, G. F.; BENINI, S. M. Considerações sobre o tratamento de água e esgoto na cidade contemporânea. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 14, n. 33, p. 33 – 46, 2021. ISSN 1984 – 3240

DANOVARO, R.; BONGIORNI, L.; CORINALDESI, C.; GIOVANNELLI, D.; DAMIANI, E.; ASTOLFI, P.; GRECI, L.; PUSCEDDU, A. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. **Environmental Health Perspectives**, v. 116, n. 4, p. 441-447, 2008. <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1289/ehp.10966>

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v. 61, p. 232 – 242, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>

DERISSO, C. R.; POMPEI, C. M. E.; SPADOTO, M.; PINTO, T. S.; VIEIRA, E. M. Occurrence of parabéns in surface water, wastewater treatment plant in Southeast of Brazil and assessment of their environmental risk. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 231, p. 468, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04835-0>

DESTEFANI, M. **Avaliação da degradação de benzofenona-3 por processo UV/H₂O₂**. 2019. 62 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. *In-situ* chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 643-657,

2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>

DOMINGUEZ, J. R.; GONZALEZ, T.; CUERDA-CORREA, E. M.; MUÑOZ-PEÑA, M. J. Combating paraben pollution in surface waters with a variety of photocatalyzed systems: looking for the most efficient technology. **Open Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 1317 – 1327, 2019. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0133>

EISENBERG, G. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. **Industrial and Engineering Chemistry**, Analytical Edition, v. 15, n. 5, p. 327-328, 1943.

<https://doi.org/10.1021/i560117a011>

FARDER-GOMES, C. F.; FERNANDES, K. M.; BERNARDES, R. C.; BASTOS, D. S. S.; MARTINS, G. F.; SERRÃO, J. E. Acute exposure to fipronil induces oxidative stress, apoptosis and impairs epithelial homeostasis in the midgut of the stingless bee

Partamona helleri Friese (Hymenoptera: Apidae). **Science of the Total Environment**, v. 774, p. 145679, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145679>

FENG, Y.; SONG, Q.; LV, W.; LIU, G. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. **Chemosphere**, v. 189, p. 643 – 651, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.109>

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

FERREIRA, T. P.; BAUERFELDT, G. F.; CASTRO, R. N.; MAGALHÃES, V. S.; ALVES, M. C. C.; SCOTT, F. B.; CID, Y. P. Determination of fipronil and fipronil-sulfone in surface waters of the Guandu river basin by high-performance liquid chromatography with mass spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 108, p. 225 – 233, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03369-3>

FOTI, L.; COVIELLO, D.; ZUORRO, A.; LELARIO, F.; BUFO, S. A.; SCRANO, L.; SAUVETRE, A.; CHIRON, S.; BRIENZA, M. Comparison of sunlight-AOPs for levofloxacin removal: kinetics, transformation products, and toxicity assay on *Escherichia coli* and *Micrococcus flavus*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 58201 – 58211, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19768-w>

GALINARO, C. A.; PEREIRA, F. M.; VIEIRA, E. M. Determination of parabens in surface water from Mogi-Guaçu River (São Paulo, Brazil) using dispersive liquid-liquid microextraction based on low density solvent and LC-DAD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 11, p. 2205 – 2213, 2015. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150206>

GAO, L.; LI, Y.; XIE, H.; WANG, Y.; ZHAO, H.; ZHANG, M.; GU, W. Effect of ethylparaben on the growth and development of *Drosophila melanogaster* on preadult. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 80, p. 103495, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103495>

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41 – 62, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>

GHAUCH, A.; TUQAN, A. M.; KIBBI, N. Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 861 – 873, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.067>

GOMES JÚNIOR, O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; SOUSA, R. M. F.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Degradation mechanism of fipronil and its transformation products, matrix effects and toxicity during the solar/photo-Fenton

process using ferric citrate complex. **Journal of Environmental Management**, v. 269, p. 110756, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110756>

GOMES JÚNIOR, O.; SANTOS, M. G. B.; NOSSOL, A. B. S.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 674-683, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.021>

GONÇALVES, B. R.; GUIMARÃES, R. O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Reducing toxicity and antimicrobial activity of a pesticide mixture via photo-Fenton in different aqueous matrices using iron complexes. **Science of the Total Environment**, v. 740, p. 140152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140152>

GOU, Y.; CHEN, P.; YANG, L.; LI, S.; PENG, L.; SONG, S.; XU, Y. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: a review. **Chemosphere**, v. 270, p. 129481, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>

GOUUKON, Y.; YASUDA, M. T.; YASUKAWA, H.; TERASAKI, M. Occurrence and AhR activity of brominated parabens in the Kitakami River, North Japan. **Chemosphere**, v. 249, p. 126152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126152>

GUARDA, P. M.; PONTES, A. M. S.; DOMICIANO, R. S.; GUALBERTO, L. S.; MENDES, D. B.; GUARDA, E. A.; SILVA, J. E. C. Assessment of ecological risk and environmental behavior of pesticides in environmental compartments of the Formoso river in Tocantis, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, p. 524 – 536, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00770-7>

GUARNACHO SAUCEDO, G. M. G.; VALLEJO, R. S.; GIMÉNEZ, J. C. M. Effects of solar radiation and an update on photoprotection. **Anales de Pediatría (English Edition)**, v. 92, n. 6, p. 377.e1 – 377.e9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.anpede.2020.04.003>

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J.-F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: a review. **Water Research**, v. 68, p. 1 – 11, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.030>

HANO, T.; ITO, K.; OHKUBO, N.; SAKAJI, H.; WATANABE, A.; TAKASHIMA, K.; SATO, T.; SUGAYA, T.; MATSUKI, K.; ONDUKA, T.; ITO, M.; SOMIYA, R.; MOCHIDA, K. Occurrence of neonicotinoids and fipronil in estuaries and their potential risks to aquatic invertebrates. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 205 – 215, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.067>

HASSAAN, M. A.; EL NEMR, A. Pesticides pollution: classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 46, p. 207 – 220, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>

IKE, I. A.; LEE, Y.; HUR, J. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor(am)ination: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121929, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121929>

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation process: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, p. 81 – 135, 2006.

<https://doi.org/10.1139/s05-046>

Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, Revisão 05.

Rio de Janeiro, 2016. Disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>.

Acesso em: 16 de jun. 2022 às 15:20 hrs.

IOANNIDI, A.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D. Destruction of propylparaben by persulfate activated with UV-A light emitting diodes. **Journal of Chemical Engineering**, v. 6, p. 2992 – 2997, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.049>

JABER, S.; LEREMBOURE, M.; THERY, V.; DELORT, A.-M.; MAILHOT, G. Mechanism of photochemical degradation of Fe(III)-EDDS complex. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 399, p. 112646, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112646>

JUKSU, K.; ZHAO, J.-L.; LIU, Y.-S.; YAO, L.; SARIN, C.; SREESAI, S.; KLOMJEK, P.; JIANG, Y.-X.; YING, G.-G. Occurrence, fate and risk assessment of biocides in wastewater treatment plants and aquatic environments in Thailand. **Science of the Total Environment**, v. 60, p. 1110 – 1119, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.097>

KARI, F. G.; HILGER, S.; CANONICA, S. Determination of the reaction quantum yield for the photochemical degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the environmental fate of EDTA in surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 4, p. 1008-1017, 1995. <https://doi.org/10.1021/es00004a022>

KIM, S.; CHOI, K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: a mini-review. **Environment International**, v. 70, p. 143 – 157, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.015>

KORDESTANI, B.; YENGEJEH, R. J.; TAKDASTAN, A.; NEISI, A. K. A new study on photocatalytic degradation of meropenem and ceftriaxone antibiotics based on sulfate radicals: influential factors, biodegradability, mineralization approach. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 286 – 292, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.013>

KUNG, T. A.; LEE, S. H.; YANG, T. C.; WANG, W. H. Survey of selected personal care products in surface water of coral reefs in Kenting National Park, Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 1302-1307, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.115>

LARA-VALDERRÁBANO, L.; ROCHA, L.; GALVÁN, E. J. Propylparaben reduces the excitability of hippocampal neurons by blocking sodium channels.

Neurotoxicology, v. 57, p. 183 – 193, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.neuro.2016.09.019>

LEE, Y.-M.; LEE, G.; KIM, M.-K.; ZOH, K.-D. Kinetics and degradation mechanism of Benzophenone-3 in chlorination and UV/chlorination reactions.

Chemical Engineering Journal, v. 393, p. 124780, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124780>

LEE, Y.-M.; LEE, G.; ZOH, K.-D. Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and UV/persulfate reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123591, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123591>

LI, Y.; HOU, X.; ZHANG, M.; GU, W. Effects of propylparaben on fecundity and lifespan in *Drosophila melanogaster*. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 96, n. 7, p. 1064 – 1074, 2015. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1005091>

LIANG, C.; HUANG, C.-F.; MOHANTY, N.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, v. 73, p. 1540 – 1543, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>

LIANG, S.-X.; ZHAO, Z.; FAN, C.-L.; XU, J.-Z.; LI, H.; CHANG, Q.-Y. Fipronil residues and risk assessment of chinese marketed fruits and vegetables: a long-term investigation over 6 years. **Food Control**, v. 106, p. 106734, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106734>

LIU, J.; LI, X.; WANG, X. Toxicological effects of ciprofloxacin exposure to *Drosophila melanogaster*. **Chemosphere**, v. 237, p. 124542, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124542>

LIU, N.; JIN, X.; FENG, C.; WANG, Z.; WU, F.; JOHNSON, A. C.; XIAO, H.; HOLLERT, H.; GIESY, J. P. Ecological risk assessment of fifty pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Chinese surface waters: A proposed multiple-level system. **Environment International**, v. 136, p. 105454, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105454>

LOPES, C.V.A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde Debate**, v. 42, n. 117, p.518-534, 2018.

<https://doi.org/10.1590/0103-1104201811714>

LÓPEZ-VINENT, N.; CRUZ-ALCALDE, A.; LAI, C.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; SANS, C. Role of sunlight and oxygen on the performance of photo-Fenton process at near neutral pH using organic fertilizers as iron chelates. **Science of the Total Environment**, v. 803, p. 149873, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149873>

MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in

organic wastewater treatment, **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>

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

MANNA, M.; SEN, S. Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19435-0>

MANAA, Z.; CHEBLI, D.; BOUGUETTOUCHA, A.; ATOUT, H.; AMRANE, A. Low-cost photo-Fenton-like process for the removal of synthetic dye in aqueous solution at circumneutral pH. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, p. 9859 – 9867, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-04101-4>

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; BRITES-NÓBREGA, F. F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 762 – 773, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3033-2>

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

MATWIEJCZUK, N.; GALICKA, A.; BRZÓSKA, M. M. Review of the safety of application of cosmetic products containing parabens. **Journal of Applied Toxicology**, v. 40, n. 1, p. 176 – 210, 2020. <https://doi.org/10.1002/jat.3917>

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178 – 188, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>

MEDEIROS, H. C. D. **Efeito do fipronil sobre o metabolismo energético no fígado perfundido de rato**. 2014, 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal-Fisiopatologia Médica e Cirúrgica)- Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba-SP, 2014.

MEJRI, A.; SORIANO-MOLINA, P.; MIRALLES-CUEVAS, S.; TRABELSI, I.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Effect of liquid depth on microcontaminant removal by solar photo-Fenton with Fe(III):EDDS at neutral pH in high salinity wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28071 – 28079, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06042-9>

- MELO, R. F.; BRITO, L. T. L.; PETRERE, V. G.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010, **cap. 4: Pesticidas e seus impactos no ambiente**, p. 101-136.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188 – 197, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>
- MESQUITA, T. C. R.; ROSA, A. P.; GOMES, U. A. F.; BORGES, A. C. Gestão descentralizada de soluções de esgotamento sanitário no Brasil: aspectos conceituais, normativos e alternativas tecnológicas. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 56, p. 46 – 56, 2021. <http://dx.doi.org/10.5380/dma.v56i0.72908>
- MICHEL, N.; FREESE, M.; BRINKMANN, M.; POHLMANN, J.-D.; HOLLERT, H.; KAMMANN, U.; HAARICH, M.; THEOBALD, N.; GERWINSKI, W.; ROTARD, W.; HANEL, R. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe. **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 171 – 179, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.210>
- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118 – 131, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; RUÍZ-DELGADO, A.; CABRERA-REINA, A.; CORNEJO-PONCE, L.; MALATO, S. 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, p. 129 – 136, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.018>
- MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665 – 688, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
- MOSTEO, R.; LOPEZ, A. V.; MUZARD, D.; BENITEZ, N.; GIANNAKIS, S.; PULGARIN, C. Visible light plays a significant role during bacterial inactivation by the photo-Fenton process, even at sub-critical light intensities. **Water Research**, v. 174, p. 115636, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115636>
- NIE, M.; YAN, C.; XIONG, X.; WEN, X.; YANG, X.; LV, Z.; DONG, W. Degradation of chloramphenicol using a combination system of simulated solar light, Fe²⁺ and persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 455 – 463, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.124>
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242 – 251, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 990 – 994, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.03.014>

OH, W-D.; DONG, Z.; LIM, T-T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 169-201, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.04.003>

PALHARIM, P. H.; GRAÇA, C. A. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Comparison between UVA- and zero-valent iron- activated persulfate processes for degrading propylparaben. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 22214 – 22224, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08141-4>

PAN, X.; YAN, L.; QU, R.; WANG, Z. Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light. **Chemosphere**, v. 196, p. 95 – 104, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.152>

PESQUEIRA, J. F. J. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121078, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121078>

POMPEI, C. M. E.; CAMPOS, L. C.; SILVA, B. F.; FOGO, J. C.; VIEIRA, E. M. Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration. **Chemosphere**, v. 226, p. 210-219, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.122>

PORTRAIS, K. B.; STEVENS, M. A.; TRASK, C. N.; MUNDY, S. N.; SZETELA, J. M.; BLEAKLEY, B. H.; DZIEWECZYNSKI, T. L. Exposure to the ultraviolet filter benzophenone-3 (BP-3) interferes with social behaviour in male Siamese fighting fish. **Animal Behaviour**, v. 158, p. 175-182, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.anbehav.2019.10.014>

PRETE, P.; FIORENTINO, A.; RIZZO, L.; PROTO, A.; CUCCINIELLO, R. Review of aminopolycarboxylic acids – based metal complexes application to water and wastewater treatment by (photo-)Fenton process at neutral pH. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v.28, p. 100451, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100451>

RAJAK, P.; DUTTA, M.; KHATUN, S.; MANDI, M.; ROY, S. Exploring hazards of acute exposure of acephate in *Drosophila melanogaster* and search for L-ascorbic acid mediated defense in it. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 690 – 702, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.067>

REICHERT, G.; MIZUKAWA, A.; ANTONELLI, J.; GOULART, F. D. A. B.; FILIPPE, T. C.; DE AZEVEDO, J. C. R. Determination of parabens, triclosan, and lipid regulators in a subtropical urban river: effects of urban occupation. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 231, n. 3, p. 1 – 11, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04508-y>

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. 1ª Edição. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2009. cap. 7. p. 65 – 90.

RIBEIRO, A. R. L.; MOREIRA, N. F. F.; PUMA, G. L.; SILVA, A. M. T. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation Technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p. 155 – 173, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment Technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>

ROMERO, A.; SANTOS, A.; VICENTE, F.; GONZÁLEZ, C. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 257 – 265, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.044>

SAMET, Y.; HMANI, E.; ABDELHÉDI, R. Fenton and solar photo-Fenton processes for the removal of chlorpyrifos insecticide in wastewater. **African Journals online**, v. 38, n. 4, p. 537 – 542, 2012. <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v38i4.8>

SANCHES, S. M.; DA SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53 – 58, 2003. <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v13i0.3165>

SANTOS, F. H.; BÜHLER, A. J.; FILHO, N. B.; ZAMBRA, D. A. B. A importância da determinação do espectro da radiação local para um correto dimensionamento das tecnologias de conversão. **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**, v. 19, p. 11.61– 11.72, 2015.

SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; DE AZEVEDO, J. C. R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 21, n. 3, p. 603 – 617, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/2318-0331.011616018>

SARDIÑA, P.; LEAHY, P.; METZELING, L.; STEVENSON, G.; HINWOOD, A. 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>

SEIBERT, D.; ZORZO, C. F.; BORBA, F. H.; SOUZA, R. M.; QUESADA, H. B.; BERGAMASCO, R.; BAPTISTA, A. T.; INTICHER, J. J. Occurrence, statutory

guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 141527, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>

SILVA, G. D.; MARSON, E. O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Contrasting the performance of photo-Fenton at neutral pH in the presence of different organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 798 – 807, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.01.005>

SILVA, J. O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of sanitary landfill leachate by photo-Fenton process: effect of the matrix composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 12, p. 2264 – 2272, 2016. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160120>

SIVARAMAN, L.; POULIOT, L.; WANG, B.; BRODIE, T.; GRAZIANO, M.; MCNERNEY, M. E. Safety assessment of propylparaben in juvenile rats. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 92, p. 370 – 381, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.12.009>

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo, SP: Editora Thomson, 2006. cap. 8. p. 200; cap. 26. p. 744 - 781.

SORIANO-MOLINA, P.; DE LA OBRA, I.; MIRALLES-CUEVAS, S.; GUALDA-ALONSO, E.; CASAS LOPÉZ, J. L.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Assessment of different iron sources for continuous flow solar photo-Fenton at neutral pH for sulfamethoxazole removal in actual MWWTP effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102109, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102109>

SONG, Q.; FENG, Y.; LIU, G.; LV, W. Degradation of the flame retardant triphenyl phosphate by ferrous ion-activated hydrogen peroxide and persulfate: kinetics, pathways, and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 361. P. 929 – 936, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.140>

SORIANO-MOLINA, P.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; LORENZO, A.; AGÜERA, A.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 141 – 149, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.074>

SPADOTO, M. **Avaliação dos efeitos dos parabenos sobre organismos aquáticos e comparação de sensibilidade das espécies**. 2017. 96 p. Tese (Doutorado em Ciências Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

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

Journal of Hazardous Materials, v. 372, p. 17 – 36, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. CADERNO TEMÁTICO, PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, CONCEITOS TEÓRICOS. **Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP**, Campinas, v. 3, 2004.

TINGLE, C. C.; ROTHER, J. A.; DEWHUST, C. F.; LAUER, S.; KING, W. J. Fipronil: environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns. In: WARE, G. W. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. New York: Springer, 2003. v. 176, p. 1 – 66. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7283-5_1

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847 – 851, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500023>

TSUI, M. M. P.; CHEN, L.; HE, T.; WANG, Q.; HU, C.; LAM, J. C. W.; LAM, P. K. S. Organic ultraviolet (UV) filters in the South China sea coastal region: environmental occurrence, toxicological effects and risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 181, p. 26-33, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.075>

TUFAIL, A.; PRICE, W. E.; MOHSENI, M.; PRAMANIK, B. K.; HAI, F. I. A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: mechanism, factors, degradation products and effluent toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101770, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101778>

USP TECHNOLOGIES - Solutions for a clean environment. **Titanium Oxalate (Spectrophotometric)**. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>>. Acesso em: 14 jun. 2022 às 10:08 hras.

VAN DOORSLAER, X.; DEWULF, J.; DE MAERSCHALK, J.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 9-16, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.079>

VENÂNCIO, J. P. F.; RODRIGUES, C. S. D.; NUNES, O. C.; MADEIRA, L. M. Application of iron-activated persulfate for municipal wastewater disinfection. **Journal of Hazardous Materials**, v. 426, p. 127989, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127989>

WACLAWEK, S.; GRÜBEL, K. CERNÍK, M. Simple spectrophotometric determination of monopersulfate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 928 – 933, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.029>

WACLAWEK, S.; LUTZE, H. V.; GRÜBEL, K.; PADIL, V. V. T.; CERNÍK, M.; DIONYSIOU, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a

review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 44 – 62, 2017.
<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, p. 1502 – 1517, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>

WANG, J.; YANG, M.; LIU, R.; HU, C.; LIU, H.; QU, J. Anaerobically-digested sludge conditioning by activated peroxymonosulfate: significance of EDTA chelated-Fe²⁺. **Water Research**, v. 160, p. 454 – 465, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.067>

WANG, W.; KANNAN, K. Mass loading and emission of benzophenone-3 (BP-3) and its derivatives in wastewater treatment plants in New York State, USA. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1316-1322, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.124>

WANG, Z.; KHAN, M. A.; AL-OTHMAN, A. A. S.; ALOTHMAN, Z. A.; SILLANPÄÄ, M. Pilot-scale study on photodegradation of benzophenone-3 and benzophenone-8 ultraviolet filters enriched synthetic effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102327, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102327>

WU, Y.; BIANCO, A.; BRIGANTE, M.; DONG, W.; DE SAINTE-CLAIRE, P.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Sulfate radical photogeneration using Fe-EDDS: influence of critical parameters and naturally occurring scavengers. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 24, p. 14343 – 14349, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03316>

XIAO, S.; CHENG, M.; ZHONG, H.; LIU, Z.; LIU, Y.; YANG, X.; LIANG, Q. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123265, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265>

XUE, Y.; WANG, Z.; NAIDU, R.; BUSH, R.; YANG, F.; LIU, J.; HUANG, M. Role of halide ions on organic pollutants degradation by peroxygens-based advanced oxidation processes: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, p. 134546, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134546>

YANG, Q.; MA, Y.; CHEN, F.; YAO, F.; SUN, J.; WANG, S.; YI, K.; HOU, L.; LI, X.; WANG, D. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR – AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 122149, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>

YANG, Y.; PIGNATELLO, J. J.; MA, J.; MITCH, W. A. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 2344 – 2351, 2014. <https://doi.org/10.1021/es404118q>

YUAN, Y.; NIE, M.; YAN, C.; WU, L.; DONG, W.; DING, M.; WANG, P. Solar light promoted degradation of bisphenol s in carbonate/peroxymonosulfate system through accelerating singlet oxygen generation. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139153, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139153>

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, p. 436 – 450, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; ARISTIZÁBAL-CIRO, C.; PEÑUELA, G. A. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-3 and methylparaben using Fenton reagent: optimization of factors and mineralization/biodegradability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 380 – 388, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.09.004>