

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

GABRIELLY MACHADO DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE FIPRONIL,
OXIBENZONA E PROPILPARABENO POR UV-C/PERSULFATO EM
EFLUENTE SANITÁRIO TERCIÁRIO**

UBERLÂNDIA – MG
2023

GABRIELLY MACHADO DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE FIPRONIL,
OXIBENZONA E PROPILPARABENO POR UV-C/PERSULFATO EM
EFLUENTE SANITÁRIO TERCIÁRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Coorientador: Ms. Eduardo Oliveira Marson

UBERLÂNDIA – MG
2023

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

S237 2023	<p>Santos, Gabrielly Machado dos, 1999- Avaliação da Degradação Simultânea de Fripronil, Oxibenzona e Propilparabeno por UV-C/Persulfato em Efluente Sanitário Terciário [recurso eletrônico] / Gabrielly Machado dos Santos. - 2023.</p> <p>Orientador: Alam Gustavo Trovó. Coorientador: Eduardo Oliveira Marson. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Química Industrial. Modo de acesso: Internet. Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Tecnologia química. I. Trovó, Alam Gustavo, 1980-, (Orient.). II. Marson, Eduardo Oliveira, 1993-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Graduação em Química Industrial. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 660.2</p>
--------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

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


ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - GQB056				
Data:	31/01/2023	Hora de início:	10:00	Hora de encerramento:	13:00
Matrícula do Discente:	11711QID031				
Nome do Discente:	Gabrielly Machado dos Santos				
Título do Trabalho:	Avaliação da degradação simultânea de fipronil, oxibenzona e propilparabeno por UV-C/persulfato em efluente sanitário terciário				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se em sala virtual, criada pela Coordenação do Curso de Química Industrial na plataforma Microsoft Teams, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó - **Orientador(a)**; Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto - Titular; Doutorando Ivo Amildon Ricardo - Titular e Prof.^a Dr.^a Raquel Maria Ferreira de Sousa - Suplente.

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

A seguir o(a) 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):

(X) Aprovado(a) Nota: 97 pontos
 () Reprovado(a)

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



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/01/2023, às 12:54, 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 **Waldomiro Borges Neto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/01/2023, às 12:56, 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 **Ivo Amildon Ricardo, Usuário Externo**, em 01/02/2023, às 09:52, 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 **4184859** e o código CRC **25E480A8**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por sempre me apoiar em todas as minhas escolhas, em especial aos meus pais Carlos e Cristiane por ter aberto mão de muitas coisas para que os meus sonhos fossem realizados. Agradeço ao meu irmão Gabriel por todo apoio e ajuda durante a minha graduação. Agradeço as minhas irmãs caçulas Emilly e Emanuely por toda a alegria que elas trazem, deixando sempre o dia mais colorido. Agradeço aos meus irmãos de quatro patas Zack e Zuma por serem minha dose diária de antidepressivo.

Agradeço ao professor Dr. Alam Gustavo Trovó por ter me aceitado como orientador me proporcionando grandes conhecimentos. Agradeço também por toda paciência em sanar qualquer dúvida a respeito da realização do projeto.

Agradeço ao meu coorientador Ms. Eduardo Oliveira Marson, por sempre estar me acompanhando na realização dos experimentos, sem você esse trabalho não seria realizado com tanta rapidez. Agradeço também pela sua amizade.

Agradeço a todos os integrantes do Laboratório de Química Ambiental (LaQAmb) Bruna Andrade Silva, Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua, Edna Argentina Alberto, Gabriel Fernandes Vieira, Ivo Amildon Ricardo, Lucas Gustavo Costa e Moises Mbié, pelos conselhos que sempre contribuíram para o meu conhecimento.

Agradeço aos meus amigos Daniel, Deborah, Isabella, Letícia e Maria Laura, por todo o carinho, amizade e conversas. Vocês fizeram a graduação ser mais leve. Espero levar essa amizade para o resto da minha vida.

Agradeço ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela assistência e infraestrutura essenciais para realização deste trabalho.

RESUMO

Uma vasta variedade de contaminantes orgânicos, como é o caso dos contaminantes de interesse emergente, vêm sendo detectados em concentrações da ordem de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$ em matrizes aquosas de todo o planeta, surgindo uma preocupação a respeito do tratamento de água e esgoto, uma vez que as estações de tratamento clássicas não são adequadas nem planejadas para eliminar ou degradar esses compostos. A fim de amenizar esse problema surge como uma alternativa complementar os processos de oxidação avançada. O presente trabalho avaliou a degradação simultânea dos compostos fipronil, oxibenzona e propilparabeno, em efluente sanitário terciário através do processo UV isolado ou combinado com persulfato de sódio. A concentração inicial dos compostos-alvo utilizada foi de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A eficiência do processo foi monitorada pelo decaimento da média da concentração dos compostos-alvo e no consumo do oxidante persulfato. Durante a fotólise direta dos compostos foi possível atingir após 20 minutos de irradiação uma média de 47% de degradação. Por outro lado, ao combinar radiação UV-C com persulfato, houve um sinergismo na porcentagem de degradação da mistura, e melhorou ao aumentar a concentração de persulfato de 100 até $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, atingindo 74% de degradação. A influência do pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0) também foi avaliada na degradação dos compostos-alvo, na presença da melhor concentração de persulfato ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$). A maior eficiência de degradação foi alcançada em pH 3 (94%) enquanto em pH 7,0 e 11,0 foram alcançados 74 e 53% de degradação, respectivamente. A espécie majoritária responsável pela degradação dos compostos-alvo varia conforme o pH do meio, sendo em pH 3,0 o radical sulfato, em pH 7,0 o radical hidroxila e, em pH 11,0 nenhum deles, sendo a degradação majoritária realizada pelo processo de fotólise. Baseado nos resultados, o processo UV-C/persulfato pode ser uma alternativa complementar aos tratamentos clássicos em estações de tratamento de esgoto visando a degradação dos micropoluentes orgânicos estudados.

Palavras-chave: processos de oxidação avançada; contaminante de interesse emergente; estações de tratamento de esgoto; micropoluentes; radiação.

ABSTRACT

A wide variety of organic contaminants, such as the contaminants of emerging interest, have been detected in concentrations of the order of ng to $\mu\text{g L}^{-1}$ in aqueous matrices all over the planet, raising a concern regarding the treatment of water and sewage, since the classic treatment plants are neither designed nor designed to eliminate or degrade these compounds. In order to alleviate this problem, it emerges as a complementary alternative the advancement processes. The present work evaluated the simultaneous degradation of the compounds fipronil, oxybenzone and propylparaben, in tertiary sanitary effluent through the UV process alone or combined with solid persulfate. The initial concentration of target compounds used was $100 \mu\text{g L}^{-1}$. The efficiency of the process was monitored by the decay of the mean concentration of the target compounds and the consumption of persulfate oxidant. During the direct photolysis of the compounds, it was possible to reach an average of 47% degradation after 20 minutes of irradiation. On the other hand, when combining UV-C radiation with persulfate, there was a synergism in the percentage of degradation of the mixture, and it improved when increasing the persulfate concentration from 100 to $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, reaching 74% degradation. The influence of pH (3.0, 7.0 (natural from the matrix) and 11.0) was also evaluated on the degradation of target compounds, in the presence of the best persulfate concentration ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$). The highest degradation efficiency was achieved at pH 3 (94%) while at pH 7.0 and 11.0, 74% and 53% degradation were achieved, respectively. The major species responsible for the degradation of the target compounds varies according to the pH of the medium, being at pH 3.0 the sulfate radical, at pH 7.0 the hydroxyl radical, and at pH 11.0 none of them, with the majority degradation being carried out by the photolysis process. Based on the results, the UV-C/persulfate process can be a complementary alternative to the classic treatments in teaching treatment plants following the interruption of the studied organic micropollutants.

Keywords: advanced oxidation processes; contaminant of emerging interest; sewage treatment plants; micropollutants; radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição hídrica: (a) no planeta terra, (b) na superfície terrestre e (c) de água doce na superfície terrestre.....	15
Figura 2. Consumo de água anual no mundo por setores.....	16
Figura 3. Distribuição da população e território hídrico por região.....	17
Figura 4. Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4C_{12}F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$).....	20
Figura 5. Fórmula estrutural da oxibenzona ($C_{14}H_{12}O_3 = 228,2 \text{ g mol}^{-1}$).....	21
Figura 6. Fórmula estrutural do propilparabeno ($C_{10}H_{12}O_3 = 180,2 \text{ g mol}^{-1}$).....	22
Figura 7. Exemplo de reação de radical hidroxila por adição eletrofílica em composto aromático.....	24
Figura 8. Estrutura molecular do persulfato ($S_2O_8^{2-}$).....	26
Figura 9. Sistema operacional utilizado nos experimentos de fotodegradação.....	33
Figura 10. Reator estilo tanque utilizado nos experimentos de fotodegradação.....	34
Figura 11. Sistema Oxitop utilizado na análise de DBO_5	36
Figura 12. Espectro de absorção na região UV visível das soluções (20 mg L^{-1}) isoladas e combinadas de FIP, OXB e PPB: (a) em água destilada e (b) em matriz aquosa de ETE.....	41
Figura 13. Cromatograma da solução contendo os compostos FIP, OXB e PPB ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) em água deionizada e em pH próximo a 7,0, utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) em um comprimento de onda (λ) de 279 nm.....	43
Figura 14. Cromatograma da matriz aquosa de ETE em pH próximo a 7,0 (natural da matriz), utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) em um comprimento de onda (λ) de 279 nm.....	44
Figura 15. Curva analítica do FIP em efluente de ETE em pH 7,0 (natural da matriz): (a) em alta concentração e (b) em baixa concentração.....	45
Figura 16. Curva analítica da OXB em efluente de ETE em pH 7,0 (natural da matriz): (a) em alta concentração e (b) em baixa concentração.....	46
Figura 17. Curva analítica do PPB em efluente de ETE em pH 7,0 (natural da matriz): (a) em alta concentração e (b) em baixa concentração.....	46
Figura 18. Curva analítica do PS em água destilada em pH 7,0 (natural da matriz).....	48
Figura 19. Influência da concentração de PS durante a degradação: (a) média da mistura dos compostos-alvo pelo processo UV-C/PS em efluente sanitário terciário e (b) consumo de PS. Condições iniciais: $[CIEs] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.....	49

Figura 20. Espectro de absorção na região UV visível das soluções (20 mg L ⁻¹) isoladas e combinadas de FIP, OXB e PPB em matriz aquosa de ETE (a) em pH 3 e (b) em pH 11 e (c) da matriz de ETE em diferentes valores de pH.	50
Figura 21. Influência do pH durante: (a) degradação média da mistura dos compostos-alvo pelo processo UV-C/PS em efluente sanitário terciário e (b) consumo de PS. Condições iniciais: [CIEs] = 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e [PS] = 400 µmol L ⁻¹	52
Figura 22. Efeito do pH na fotólise UV-C de uma mistura de PPB, FIP e OXB em efluente sanitário terciário após 20 min de irradiação. Condições iniciais: [CIEs] = 100 µg L ⁻¹ (para cada composto).	54
Figura 23. Efeito do pH na degradação de uma mistura dos compostos-alvo em efluente sanitário terciário através dos processos de fotólise e UV-C/PS (na presença e ausência de sequestrador). Condições iniciais: [CIEs] = 100 µg L ⁻¹ (para cada composto); [PS] = 400 µmol L ⁻¹ ; [2-propanol] = [fenol] = 10 mmol L ⁻¹	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.	23
Tabela 2: Tipos de Processos de Oxidação Avançada.	25
Tabela 3: Parâmetros físico químicos para caracterização de efluente de ETE.	40
Tabela 4: Equações de reta das curvas analíticas (em alta e baixa concentração) dos compostos-alvo, faixas lineares, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).	47
Tabela 5: Equação de reta da curva analítica do PS, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).	48
Tabela 6: Taxas de degradação dos compostos-alvo via radicais $SO_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} e fotólise em diferentes valores de pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0).	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIEs - Contaminantes de Interesse Emergente

DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (do inglês *Food and Agriculture Organization of the United Nations*)

FIP - Fipronil

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês *High Liquid Performance Chromatography*)

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

IQA - Índice de Qualidade da Água

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MPS – Monopersulfato

OMS - Organização Mundial de Saúde

ONU - Organização dos Estados Unidos

OXB – Oxibenzona

pH - Potencial Hidrogeniônico

PDH - Peróxido de Hidrogênio

POA - Processo de Oxidação Avançada

PPB - Propilparabeno

PS - Persulfato de sódio

RAFA - Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente

SOS - código universal de socorro (do inglês *Save Our Souls*)

UV - Ultravioleta

Vis - Visível

SUMÁRIO

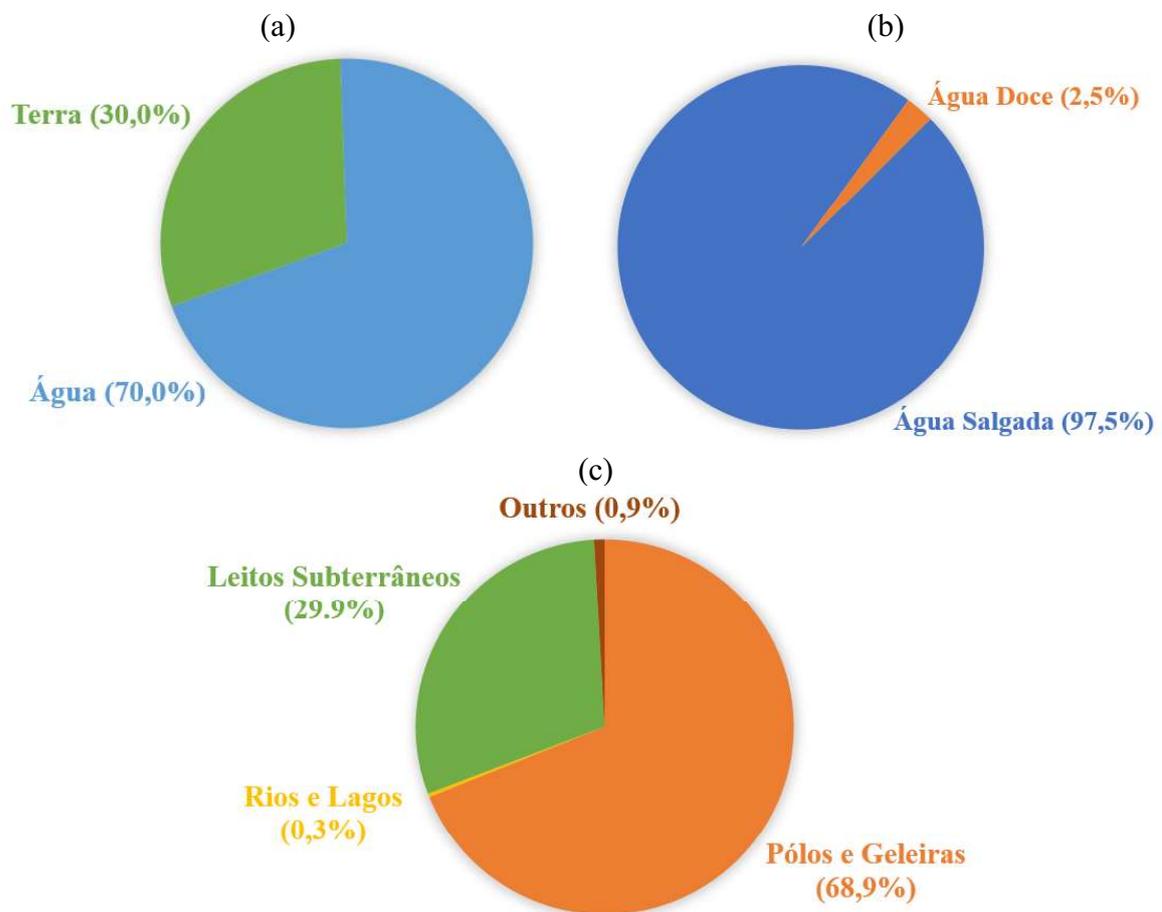
1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Contaminantes de interesse emergente (CIEs).....	18
1.1.1	Pesticidas.....	19
1.1.1.1	Fipronil (FIP).....	20
1.1.2	Produtos de higiene pessoal.....	21
1.1.2.1	Oxibenzona (OXB).....	21
1.1.2.2	Propilparabeno (PPB).....	22
1.2	Processos de oxidação avançada (POA).....	23
1.2.1	Processos de oxidação avançada utilizando radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$).....	26
1.3	Trabalhos acadêmicos avaliando a degradação de diferentes contaminantes pela combinação de PS e radiação UV-C.....	27
2	OBJETIVOS.....	30
2.1	Geral.....	30
2.2	Específicos.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	Reagentes.....	31
3.2	Equipamentos.....	31
3.3	Matriz aquosa.....	32
3.4	Preparação da solução estoque dos compostos FIP, OXB e PPB.....	32
3.5	Preparação da solução estoque do oxidante PS.....	32
3.6	Sistema operacional.....	33
3.7	Experimento de fotodegradação.....	34
3.8	Análises físico-químicas.....	35
3.8.1	Determinação de cloreto.....	35
3.8.2	Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias (DBO_5).....	35
3.8.3	Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	36

3.8.4	Determinação da turbidez.....	37
3.8.5	Determinação dos compostos FIP, OXB e PPB.....	37
3.8.6	Determinação da concentração residual de PS por espectrofotometria na região UV visível	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1	Caracterização do efluente ETE	39
4.2	Espectros de absorção na região UV visível dos compostos FIP, OXB e PPB	41
4.3	Determinação do método cromatográfico (HPLC-DAD)	42
4.4	Curva analítica do FIP, OXB e PPB.....	44
4.5	Curva analítica do PS	47
4.6	Influência da concentração de PS na degradação simultânea dos compostos-alvo ...	48
4.7	Influência do pH na degradação simultânea dos compostos-alvo.....	50
5	CONCLUSÕES.....	57
	REFERÊNCIAS	58
	ANEXOS	65
	Anexo A - Espectros de absorção na região UV visível dos compostos-alvo em baixas concentrações.....	65
	Anexo B - Perfil de degradação dos compostos-alvo (variando a concentração de PS).....	67
	Anexo C - Perfil de degradação dos compostos-alvo (PS na ausência de radiação).....	68
	Anexo D - Perfil de degradação dos compostos-alvo (variando o valor de pH)	69

1 INTRODUÇÃO

A superfície terrestre é constituída por 70% de água, o equivalente a 1,4 bilhões de km³. Deste volume, 97,5% é água salgada e 2,5% é água doce. Além disso, é pouca acessível; 68,9% se encontra congelada nos polos e geleiras e 29,9% em leitos subterrâneos de grandes profundidades, o que inviabiliza a sua exploração (Figura 1) (ANA, 2021; SABESP, 2014).

Figura 1. Distribuição hídrica: (a) no planeta terra, (b) na superfície terrestre e (c) de água doce na superfície terrestre.

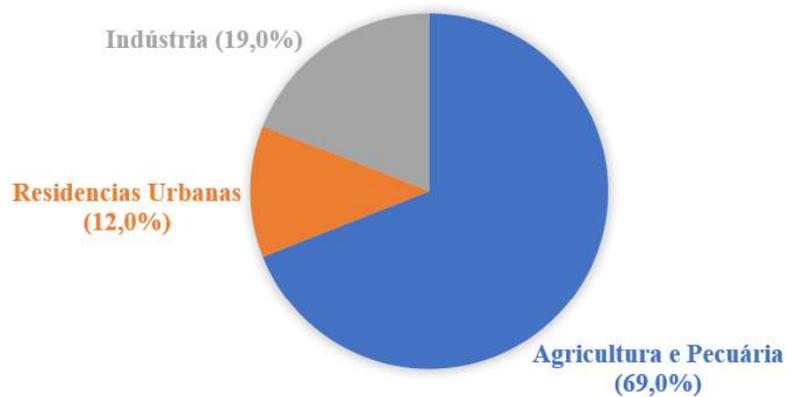


Fonte: O Autor, 2022.

A água doce é um bem finito e limitado. Um dos vários fatores que causa preocupação a respeito desse bem é o crescimento populacional. Atualmente, a população mundial é de aproximadamente 7,8 bilhões de pessoas. A ONU afirma que até o ano de 2030 chegará a 8,5 bilhões. Estima-se que cada pessoa utiliza em média 110 litros de água doce tanto para o consumo quanto para higiene diariamente (ONU, 2022).

É esperado que até 2030 a produção de alimentos aumente em cerca de 55% como consequência do crescimento populacional, o que ocasionará uma maior demanda de água para irrigação. A *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO) diz que 69% do consumo de água anual no mundo é realizado pelos setores de agricultura e pecuária. Os outros 19% e 12% são utilizados respectivamente pelos setores industriais e urbanos, Figura 2 (FAO, 2019).

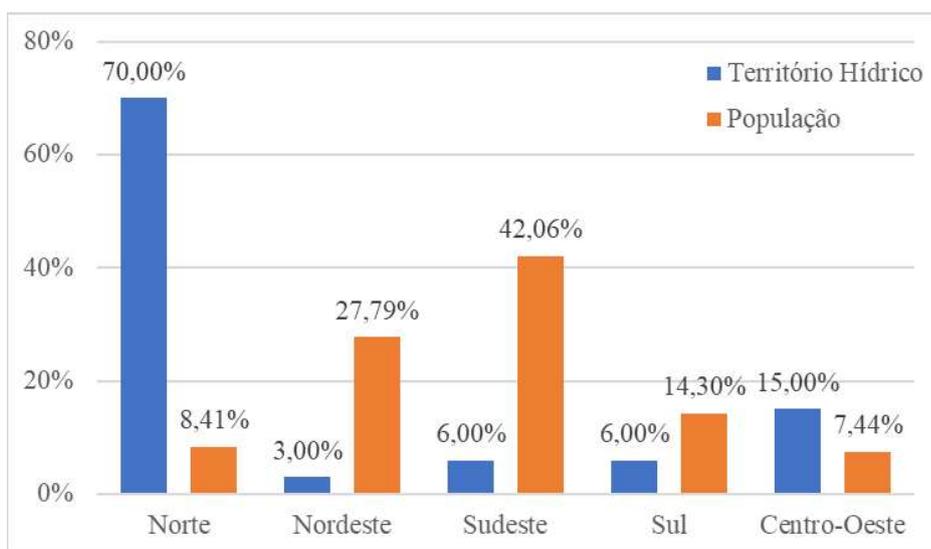
Figura 2. Consumo de água anual no mundo por setores.



Fonte: O Autor, 2022.

O Brasil possui aproximadamente 12% de toda água doce disponível no território mundial. Entretanto, essa riqueza hídrica do país não é bem distribuída, uma vez que, as regiões com menor população como o Norte detêm uma maior porcentagem de toda água da nação (Figura 3) (EBC, 2018).

Figura 3. Distribuição da população e território hídrico por região.



Fonte: O Autor, 2022.

A fundação SOS (do inglês *Save Our Souls*) Mata Atlântica, realizou um estudo entre os anos de 2018 e 2019 a respeito da qualidade da água de rios e lagos do território brasileiro, tendo como base o Índice de Qualidade da Água (IQA). As coletas foram feitas em 278 pontos diferentes e foi constatado que 6,5% dos lagos e rios analisados apresentam uma boa qualidade, 74,5% possuem uma qualidade regular, 17,6% uma qualidade ruim e 1,4% uma qualidade péssima, ou seja, 19,0% dos pontos analisados são impróprios para o consumo (SOS MATA ATLÂNTICA, 2019). Essa poluição dos rios e lagos é decorrência do crescimento populacional desordenado, uma vez que, quanto maior a população, maior será a produção e consumo de pesticidas, fármacos e produtos para higiene pessoal, que por sua vez é um dos grandes responsáveis pela poluição das águas superficiais (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

Uma vasta variedade de contaminantes orgânicos vem sendo detectados em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em matrizes aquáticas de todo o planeta (TOUSOVA et al., 2017). Esses contaminantes que se apresentam em concentrações traços são nomeados como contaminantes de interesse emergente (CIEs), os quais não são eliminados com os tratamentos clássicos de água e esgoto. Portanto, surge a necessidade da combinação de processos alternativos para a remoção e/ou degradação desses contaminantes das matrizes aquáticas (LUO et al., 2014).

1.1 Contaminantes de interesse emergente (CIEs)

Com o avanço das técnicas analíticas ocorrido a partir da década de 90, tal como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de alta resolução, tem sido possível detectar compostos orgânicos em diferentes matrizes aquosas, em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. A maioria desses compostos não são legislados, ou seja, não existe nenhuma lei que determina a concentração máxima aceitável desses compostos em matrizes aquáticas, sendo denominados CIEs (ACAYABA, 2017; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018; FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; MARSON et al., 2022).

Os CIEs englobam uma vasta gama de compostos, dentre eles se destacam os fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas, compostos industriais, detergente sintéticos, desreguladores endócrinos, sucralose, entre outros. Vale ressaltar que nos dias atuais ainda são identificadas novas substâncias que se encaixam nesse grupo, fazendo com que o mesmo venha crescendo continuamente (FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Esses contaminantes são detectados em vários ambientes, podendo ser de origem antrópica, como por exemplo efluentes domésticos, industriais, hospitalares e os oriundos das práticas agrícola e pecuária, ou de origem natural (presentes em diferentes espécies de plantas) (FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Devido à alta detecção dos CIEs, estudos têm sido feitos visando aprimorar a eficiência das estações de tratamento de água e esgoto, uma vez que as estações de tratamento clássicas não são adequadas nem planejadas para eliminar ou degradar esses compostos (SORIANO-MOLINA et al., 2019).

Mesmo sendo detectados em concentrações traços, os CIEs têm contribuído para o desencadeamento de efeitos deletérios, tais como, feminização e alterações comportamentais em peixes, alteração no desenvolvimento de moluscos e anfíbios, decréscimo de fertilidade em aves, cânceres, desenvolvimento de genes resistentes a antibióticos em bactérias, ente outros (FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Assim, são necessários estudos relacionados à degradação desses compostos, para assegurar a melhor qualidade das matrizes aquáticas do território mundial (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

1.1.1 Pesticidas

Nos dias atuais, os pesticidas são amplamente utilizados no território agrícola com a intenção de aniquilar as pragas e ervas daninhas presentes no campo e conseqüentemente ampliar o rendimento e qualidade das lavouras (SHARMA et al., 2018).

A contaminação dos recursos hídricos por pesticidas se dá por diferentes meios, dentre eles se destacam:

- As práticas de agricultura aplicadas imprópriamente;
- O descarte impróprio dos efluentes em águas superficiais;
- A lixiviação dos pesticidas para lagos e rios;
- A limpeza inadequada dos recipientes de armazenamento dos pesticidas e equipamentos de pulverização;
- A percolação no solo por meio da água da chuva atingindo as águas subterrâneas (CAMPOS-MAÑAS et al., 2019; VILLAMIZAR et al., 2020).

Os pesticidas podem ser agrupados de acordo com o seu organismo, tal como: inseticidas para controle de insetos, herbicidas para ervas daninhas, acaricidas para ácaros, fungicidas para fungos, dentre outros (MELO et al., 2010).

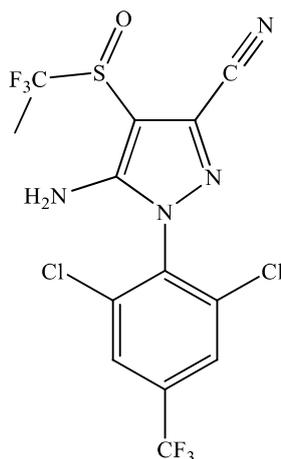
De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) os pesticidas são classificados em quatro classes de acordo com seu nível de toxicidade; quanto menor a classe maior é a toxicidade do pesticida, resultando em um alto dano ambiental. Portanto os pesticidas da classe I são considerados extremamente tóxicos, II altamente tóxicos, III moderadamente tóxicos e IV levemente tóxicos. Vale ressaltar que a determinação dessas classes se baseia na toxicidade aguda, dérmica e ocular, que leva em consideração à dose letal média para matar 50% dos animais testados (DL_{50} - do inglês *Lethal dose*) (MELO et al., 2010).

Os pesticidas também podem ser classificados quanto à sua persistência no meio ambiente, sendo determinado através do tempo de meia vida ($t_{1/2}$), por meio de processos de degradação biótica e abiótica. Assim, de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), eles são subdivididos em quatro classes: 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) (MELO et al., 2010).

1.1.1.1 Fipronil (FIP)

O fipronil (FIP) (Figura 4), foi um dos compostos-alvo escolhidos para realização do presente trabalho.

Figura 4. Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2022.

O FIP é um inseticida pertencente ao grupo químico fenil pirazol e é empregado no controle de uma ampla variedade de pragas, sendo algumas delas as pulgas, carrapatos, cupins, grilos, mosquitos, baratas, gafanhotos, entre outros. O FIP tem ação no organismo alvo tanto por ingestão quanto por contato (FENOLL et al., 2014).

O FIP é um pó de coloração branca com ponto de fusão entre 195 e 203 °C, é pouco solúvel em água (2,4 mg L⁻¹ em pH 5, e 2,2 mg L⁻¹ em pH 9) e possui pressão de vapor igual a $2,8 \times 10^{-9}$ mmHg em 25 °C. Ele dispõe de uma afinidade por óleos, lipídios, solvente orgânicos e proteínas (FENOLL et al., 2014).

O FIP pertence ao grupo de substância altamente tóxica (classe II), o mesmo é extremamente ativo e um poderoso desregulador do sistema nervoso central. Ele age no receptor do ácido γ -aminobutírico, bloqueando os canais de íons cloreto (Cl⁻) dos neurônios, resultando em uma atividade não controlada do sistema nervoso, dirigindo os organismos alvos à morte por hiperexcitação neuronal e paralisia (MEDEIROS, 2014; COSTA FILHO et al., 2016).

O FIP pode ser degradado parcialmente através dos processos de oxidação, redução, fotólise e hidrólise, resultando em quatro tipos diferentes de produtos de transformação, sendo

eles: FIP-sulfato, FIP-sulfeto, FIP-desulfinil e FIP-amida. Esses produtos de transformação podem ser mais ativos e mais tóxicos que o FIP (GUNASEKARA et al., 2007).

De acordo com o Ministério da Saúde, no Brasil o valor máximo de FIP em água potável é de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecendo um dos padrões de potabilidade da água para consumo humano, descrito na Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021 (ANVISA, 2021).

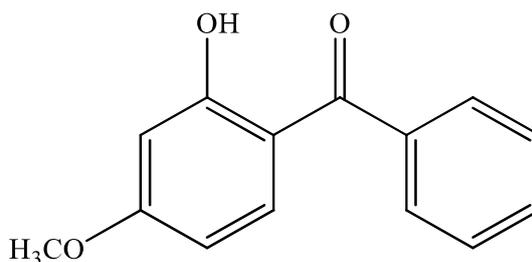
1.1.2 Produtos de higiene pessoal

A cada dia observa-se um aumento no uso de produtos de higiene pessoal. Dentre eles se destacam os filtros ultravioletas, conservantes, repelentes, fragrâncias sintéticas, etc (BUCHBERGER, 2011).

1.1.2.1 Oxibenzona (OXB)

A oxibenzona (OXB) (Figura 5), é um composto orgânico aplicado tanto em filtros de radiação UV como em fixadores de perfumes, aditivos alimentares e fotoindicadores de reações poliméricas (DESTEFANI, 2019).

Figura 5. Fórmula estrutural da oxibenzona ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3 = 228,2 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2022.

A oxibenzona apresenta ponto de fusão entre 62 e 64 °C, ponto de ebulição de 370,3 °C e pK_a igual a 9,65 (KIM; CHOI, 2014). A OXB é um composto lipofílico, ou seja, possui uma grande afinidade por gorduras devido ao seu alto valor do logaritmo da constante de partição água-octanol ($\log k_{ow} = 4,0$). Este composto apresenta um baixo índice de degradação. Entretanto, esse processo pode ser beneficiado através de condições anaeróbias (DESTEFANI, 2019).

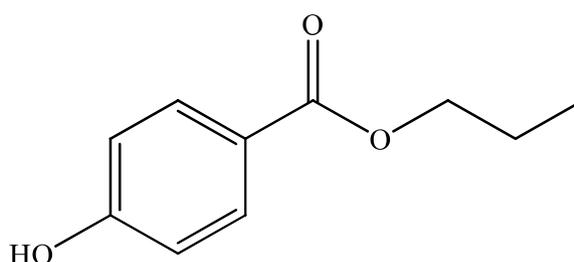
Como a OXB é amplamente utilizada para produção de protetores solares, o mesmo é encontrado no meio ambiente, mais especificamente em matrizes aquáticas. Esse contaminante pode ser inserido no meio ambiente de duas formas distintas, sendo elas: forma direta, como por exemplo, a remoção dele da derme através de banhos em corpos aquáticos e piscinas; forma indireta, engloba a incapacidade das estações de tratamento em removê-los (KIM; CHOI, 2014).

Um dos problemas recorrentes da liberação da OXB nos corpos aquáticos é a respeito dos corais, uma vez que eles absorvem esse composto, podendo levar a sua morte. Os animais que conseguem sobreviver têm o seu sistema reprodutor comprometido e ficam incapazes de suportar o aquecimento das águas marítimas, principalmente no verão. Levando ao seu branqueamento, ou seja, ficando com seu esqueleto exposto (O ECO, 2019).

1.1.2.2 Propilparabeno (PPB)

O propilparabeno (PPB) (Figura 6), é um fungicida pertence ao grupo químico parabeno, sendo aplicado em várias formulações farmacêuticas, sendo algumas dela analgésicos, supositórios, xaropes, etc. É um sólido cristalino incolor com ponto de fusão entre 95 e 98 °C (LARA-VALDERRÁBANO et al., 2016).

Figura 6. Fórmula estrutural do propilparabeno ($C_{10}H_{12}O_3 = 180,2 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2022.

Encontra-se na literatura valores de CE_{50} na faixa de mg L^{-1} para organismos expostos ao PPB, onde o valor de CE_{50} refere-se à concentração responsável por apresentar efeitos inibitórios (alterações no crescimento, alterações comportamentais, alterações na reprodução e morte) em 50% dos organismos em teste (LARA-VALDERRÁBANO et al., 2016).

O PPB não apresenta grandes riscos para biota nas concentrações que frequentemente são detectadas. Entretanto, o acúmulo em organismos aquáticos pode causar efeitos danosos a essas espécies, podendo vir a atingir os seres humanos em virtude da cadeia alimentar (DERISSO et al., 2020).

1.2 Processos de oxidação avançada (POA)

Os processos de oxidação avançada (POAs) consistem na geração de radicais altamente reativos, tais como os radicais hidroxila (HO^\bullet) e sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (IKE et al., 2019).

Os POAs têm sido eficazes para a degradação de diferentes classes de compostos orgânicos e podem ser aplicados na forma isolada ou combinada a outros processos, como por exemplo os biológicos (SCHNEIDER et al., 2014; MÉNDEZ et al., 2015).

O HO^\bullet reage de forma não seletiva com os compostos orgânicos com uma cinética na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e dependendo das condições experimentais, pode ocorrer a completa mineralização dos compostos-alvo, transformando-os em água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos. Além disso, ele possui o segundo maior potencial padrão de redução ($E^\circ = +2,80 \text{ V}$) (Equação 1), sendo inferior apenas ao flúor ($E^\circ = +3,03 \text{ V}$), Tabela 1 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 2007).



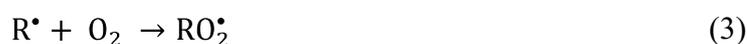
Tabela 1: Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.

Espécies oxidantes	Potencial padrão de redução - E° (Volts)
Flúor (F_2)	+ 3,03
Radical hidroxila (HO^\bullet)	+ 2,80
Radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)	+ 2,60
Persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	+ 2,10
Ozônio (O_3)	+ 2,07
Peroxido de hidrogênio (H_2O_2)	+ 1,77
Hipoclorito (ClO^\bullet)	+ 1,43
Radical hidroperoxila (HO_2^\bullet)	+ 1,42
Cloro (Cl_2)	+ 1,36
Oxigênio (O_2)	+ 1,23

Fonte: Adaptado de Araújo e Teixeira (2004).

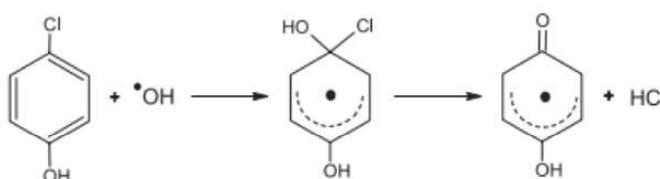
Dependendo da estrutura molecular da substância-alvo, o HO• pode reagir de diferentes maneiras, tais como: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferências de elétrons (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

A abstração de hidrogênio dos compostos-alvo gera água e radicais orgânicos (R•) (Equação 2), sendo que este mecanismo é aplicado apenas a hidrocarbonetos alifáticos. O radical orgânico formado se liga ao oxigênio molecular formando radicais peróxidos (RO₂•), que dão início a reações oxidativas em cadeia, as quais proporcionam a mineralização dos compostos orgânicos (Equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).



A geração de radicais orgânicos em compostos que possuem ligação π , ou seja, compostos aromáticos e insaturados também se dá através da adição eletrofílica (Figura 7) (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

Figura 7. Exemplo de reação de radical hidroxila por adição eletrofílica em composto aromático.



Fonte: NOGUEIRA et al., 2007.

Por último há o mecanismo de transferência eletrônica (Equação 4) que consiste no desfavorecimento da adição eletrofílica e abstração de hidrogênio, tal como compostos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico (NOGUEIRA et al., 2007).



O HO• pode ser gerado de diferentes formas. Dentre elas tem-se a formação através da combinação de oxidantes fortes (ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂)) com semicondutores (dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO)) e/ou íons metálicos na presença de irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 2007).

Os POAs podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos (Tabela 2). Os sistemas homogêneos utilizam em seus processos ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radiação UV ou visível, já os sistemas heterogêneos fazem uso de catalisadores a base de ferro e dióxido de titânio, podendo ser irradiado ou não (FERNANDEZ-CASTRO et al., 2015).

Tabela 2: Tipos de Processos de Oxidação Avançada.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	Catalisador/H ₂ O ₂
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV		O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de elétrons		Fotocatalisador/UV	
Ultrassom		Fotocatalisador/H ₂ O ₂ /UV	
Ultrassom/UV			

Fonte: Adaptado de Teixeira e Jardim (2004).

Os POAs apresentam algumas vantagens em relação aos processos de tratamento clássicos, sendo elas:

- Transformar produtos refratários em produtos biodegradáveis;
- Possibilidade de combinação com outros tratamentos, tal como pré ou pós-tratamento;
- Possuir alta capacidade de oxidação com elevada cinética;
- Possibilidade de tratamento *in situ* (VAN DOORSLAER et al., 2015; ZAKERSALEHI; NADAGOUDA; CHOI, 2013).

1.2.1 Processos de oxidação avançada utilizando radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

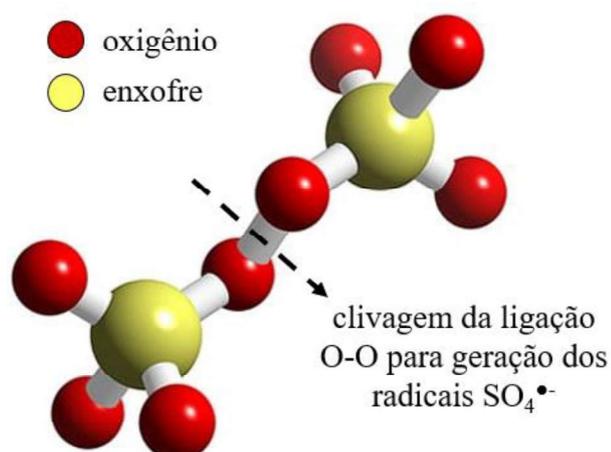
Os POAs que fazem uso do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) para degradar compostos orgânicos vem despertando um grande interesse no ramo científico. O $\text{SO}_4^{\bullet-}$ possui um potencial padrão de redução de +2,60 V (Equação 5) e um tempo de meia vida de 30 - 40 μs , maior que o do HO^{\bullet} (20 ns). Essa característica facilita o transporte deste radical em solução, favorecendo um maior contato do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com os compostos a serem degradados. Outra vantagem do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ quando comparado ao HO^{\bullet} é o fato de poder ser produzido em uma ampla faixa de pH (BABU et al., 2019; YANG et al., 2019).



Geralmente sais de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) são utilizados para gerar os radicais sulfato. O persulfato (PS) é um forte agente oxidante, visto que possui um potencial padrão de redução de +2,10 V. Existem 3 tipos de sais de PS: potássio, sódio e amônio. O mais indicado para uso em POAs é o de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) devido sua maior solubilidade em água (730 g L^{-1} a 25 $^\circ\text{C}$) (WANG; WANG, 2018).

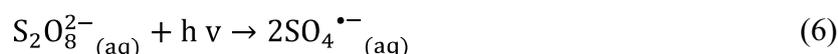
O PS possui uma estrutura simétrica (Figura 8), sendo necessário uma alta energia para a produção do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (WANG; WANG, 2018).

Figura 8. Estrutura molecular do persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

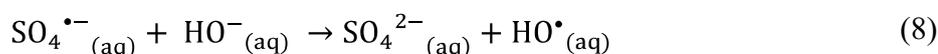
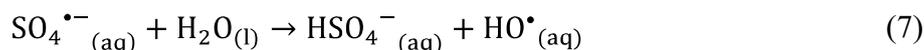


O PS pode ser ativado por diferentes métodos, sendo eles: métodos homogêneos (ativação por calor, por radiação, utilização de meio básico, assim como presença de íons metálicos) e por métodos heterogêneos (utilizando catalisadores sólidos) (WANG; WANG, 2018; XIAO et al., 2020).

A radiação ultravioleta em comprimentos de onda próximo a 254 nm é um dos métodos mais utilizados para ativação do PS (Equações 6) (WANG; WANG, 2018; YANG et al., 2019).



Em meio ácido o radical $SO_4^{\bullet-}$ é predominante. Já em meio neutro e básico tem se a presença do radical HO^{\bullet} , devido a conversão dos $SO_4^{\bullet-}$ em HO^{\bullet} (Equações 7 e 8) (WANG; WANG, 2018).



Vale ressaltar que a ativação do PS em meio básico possui certas desvantagens, dentre elas se destacam a especiação de metais, a possibilidade de modificar as formas predominantes dos compostos orgânicos, a necessidade de neutralizar o pH após o tratamento e, a necessidade de combinação com outros métodos de ativação para se obter uma degradação satisfatória do composto-alvo (WANG; WANG, 2018).

1.3 Trabalhos acadêmicos avaliando a degradação de diferentes contaminantes pela combinação de PS e radiação UV-C

Abaixo estão descritos alguns trabalhos encontrados na literatura que avaliaram a degradação de diferentes contaminantes através da utilização do oxidante PS ativado pela radiação UV-C.

Sarita Dhaka et al. (2018) avaliaram a degradação do pesticida etil parabeno utilizando diferentes oxidantes (peróxido de hidrogênio - PDH, persulfato - PS e monopersulfato - MPS)

na presença de radiação UV-C. Porcentagens de degradação de 98%, 97% e 81% com uma taxa de degradação de 0,037, 0,034 e 0,020 min⁻¹ em 90 minutos de reação para UV-C/PS, UV-C/PDH e UV-C/MPS, respectivamente. A remoção máxima do etil parabenol foi alcançada em pH 6,5 para UV-C/PS e UV-C/PMS e em pH 3,0 para UV-C/H₂O₂.

Jiabin Dan et al. (2020) avaliaram a degradação do antibiótico sulfaclopiridazina em águas subterrâneas em pH inicial 6,3 através do processo UV-C/PS. Foi constatado que tanto o HO[•] quanto o SO₄^{•-} contribuíram para a degradação do contaminante. Entretanto o SO₄^{•-} apresentou um papel mais importante na mineralização do fármaco, como pode ser observado pelas taxas de degradação da sulfaclopiridazina ($k_{SCP, HO^{\bullet}} = 0.867 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{SCP, SO_4^{\bullet-}} = 3.073 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Foi obtido uma mineralização de 90% do contaminante utilizando o PS a uma concentração de 4 mmol L⁻¹ após 2 horas de reação.

Amalia Terracciano et al. (2022) avaliaram a degradação da nitroguanidina (explosivo de baixa sensibilidade) em águas residuais sintéticas e reais por alguns POAs (PDH/UV-C, PS/UV-C e MPS/UV-C). Dentre os tratamentos aplicados, o PS/UV-C apresentou a maior taxa de degradação tanto em relação a dosagem de oxidante (25 mmol L⁻¹) quanto a concentração inicial do contaminante ($\leq 24 \text{ mmol L}^{-1}$). Em geral a eficiência dos POAs empregados na remoção da nitroguanidina foi UV-C < UV-C/PDH < UV-C/PMS < UV-C/PS.

Mesmo existindo alguns trabalhos na literatura a respeito da degradação de diferentes CIEs utilizando o processo UV-C/PS, são poucos os trabalhos que avaliaram a degradação de contaminantes em baixas concentrações e em uma matriz real e complexa, como é o caso da matriz de efluente sanitário terciário. Vale ressaltar que o emprego de contaminantes em baixa concentração são adotados, afim de se reproduzir o estado no qual os mesmos são encontrados na natureza.

Um levantamento bibliográfico realizado em 2022 apontou um total de 62 trabalhos publicados sobre a degradação individual ou simultânea dos compostos FIP, OXB e PPB através dos processos de oxidação avançada. Considerando-se apenas os estudos realizados em matrizes reais, o número de publicações reduz para 22. Até onde se sabe, não há estudos relacionados a degradação simultânea de todos os três compostos-alvo (RICARDO et al., 2022).

Sendo assim, o presente trabalho tem o intuito de avaliar a degradação simultânea dos compostos FIP, OXB e PPB a uma concentração inicial de 100 µg L⁻¹ (para cada composto), através do processo UV-C isolado e combinado com PS a diferentes concentrações (100, 200,

400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e em diferentes valores de pHs (3, 7 e 11). Além disso, determinar qual espécie ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou HO^{\bullet}) é majoritariamente responsável pela degradação dos compostos-alvo.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a degradação simultânea de fipronil, oxibenzona e propilparabeno em efluente sanitário terciário pelo processo UV-C/persulfato.

2.2 Específicos

- Comparar o uso isolado de radiação UV-C e combinado com persulfato para a degradação dos compostos-alvo;
- Avaliar a influência da concentração de persulfato na eficiência de degradação dos compostos-alvo;
- Avaliar a influência do pH na eficiência da degradação dos compostos-alvo;
- Determinar a espécie radicalar ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou HO^{\bullet}) majoritária responsável pela degradação dos compostos-alvo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização do presente trabalho foram:

- Acetonitrila grau HPLC-UV (CH_3CN) - J. T. Baker;
- Ácido Acético (CH_3COOH) - Panreac;
- Cromato de Potássio (K_2CrO_4) - Vetec;
- Fipronil ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{OS}$) 98,77% (m/m) - Sinochem Ningbo;
- Iodeto de Potássio (KI) PA-ACS - Vetec;
- Metanol grau HPLC (CH_3OH) - Honeywell;
- Naproxeno ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$) 99,8% (m/m) - Sigma-Aldrich;
- Nitrato de Prata (AgNO_3) - Synth;
- Oxibenzona ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$) 98% (m/m) - Sigma-Aldrich;
- Persulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) PA-ACS - Neon;
- Propilparabeno ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) 99% (m/m) - Sigma-Aldrich;
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3) - Synth.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização do presente trabalho foram:

- Agitador magnético (Fisatom);
- Balança analítica AUY 220 (Shimadzu) $\pm 0,0001\text{g}$;
- Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipamento com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa – Phenomenex ($5\mu\text{m}$, $250 \times 4,60\text{mm}$) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- Desionizador (MilliQ Plus);
- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (Shimadzu);
- Lâmpadas UV-C_{254 nm} de 8W;
- Oxitop IS6 (WTW);
- pHmetro (mPA-210);
- Purificador de Água Mili-Q Plus – Destilador de água (Quimis);
- Turbidímetro 2100Q (HACH).

3.3 Matriz aquosa

O efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE), foi coletado no dia 13 de julho de 2022 na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Uberabinha) da cidade de Uberlândia- Minas Gerais, Brasil.

A matriz aquosa coletada passou pelos seguintes tratamentos na ETE: gradeamento e desarenadores para remoção de sólidos em suspensão; reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) para a decomposição anaeróbia da matéria orgânica; coagulação e floculação através da adição de cloreto férrico (FeCl_3); flotação para separar o líquido dos sólidos.

A caracterização dos parâmetros físico-químicos foi feita pela empresa Bioética Ambiental e pelo Laboratório de Química Ambiental – UFU. Vale ressaltar que o efluente coletado foi armazenado em bombonas de 60 litros e mantido em refrigeração a uma temperatura de 4°C .

3.4 Preparação da solução estoque dos compostos FIP, OXB e PPB

A solução estoque da mistura dos compostos ($0,5 \text{ g L}^{-1}$ cada) foi preparada em acetonitrila devido à baixa solubilidade em água do FIP. Ela foi armazenada em frasco âmbar na geladeira a uma temperatura de 4°C e utilizada em um tempo máximo de 30 dias.

Foi adicionado $100 \mu\text{L}$ da solução estoque à um balão de 500 mL, sendo completado com a matriz até o menisco, tendo dessa forma uma concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos contaminantes.

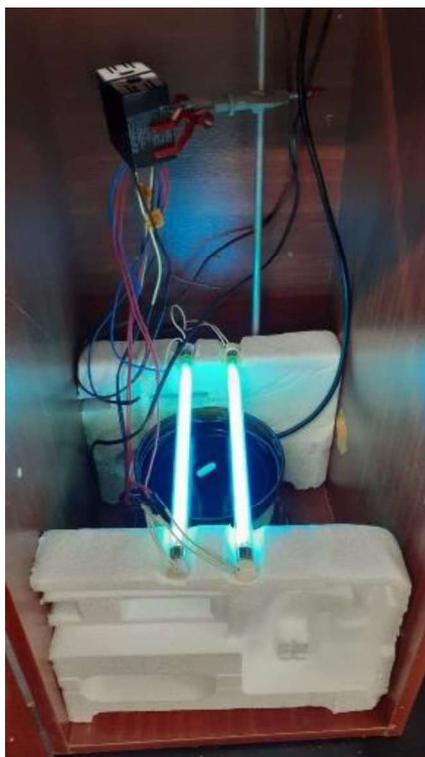
3.5 Preparação da solução estoque do oxidante PS

A solução estoque de persulfato ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada em água destilada. A partir dela, foi adicionado 100, 200, 400 e 600 μL à um balão de 500 mL, sendo completado com a matriz até o menisco, resultando nas seguintes concentrações: 100, 200, 400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

3.6 Sistema operacional

A Figura 9 ilustra o sistema de fotodegradação utilizado para avaliar a degradação dos compostos-alvo sob radiação UV-C isolada ou combinada com PS.

Figura 9. Sistema operacional utilizado nos experimentos de fotodegradação.



Fonte: O Autor, 2022.

O reator utilizado consiste de um frasco âmbar de 4,9 cm de profundidade, 15,5 cm de diâmetro e uma superfície irradiada de 188,7 cm² (Figura 9). Duas lâmpadas UV-C (8 W cada, $\lambda_{254 \text{ nm}}$) foram utilizadas e colocadas de forma a ficarem separadas por 3,5 cm uma da outra e a 1 cm do topo do reator.

Figura 10. Reator estilo tanque utilizado nos experimentos de fotodegradação.



Fonte: O Autor, 2022.

3.7 Experimento de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram feitos irradiando 500 mL de efluente de ETE dosado com os compostos-alvo para ficar na concentração de cada um deles de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ na ausência e presença de PS em diferentes concentrações (100, 200, 400 e $600 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Já para avaliar o efeito do pH na degradação simultânea do FIP, OXB e PPB, foi irradiado 500 mL da matriz na presença de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PS, em diferentes valores de pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0).

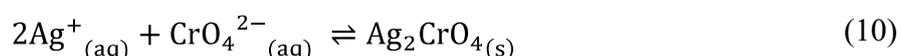
A fim de definir qual espécie radicalar ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou HO^{\bullet}) foi o responsável majoritariamente pela degradação dos compostos-alvo, utilizou-se os seguintes agentes sequestradores 2-propanol ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) e fenol ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 6,6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) a uma concentração de 10 mmol L^{-1} na presença de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PS, em diferentes valores de pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0) (FANG et al., 2012).

Os experimentos foram feitos sob uma agitação magnética e em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.8 Análises físico-químicas

3.8.1 Determinação de cloreto

Para determinação dos íons cloreto utilizou-se o método argentométrico com detecção visual do ponto de equivalência, que consiste na titulação da amostra com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3), onde os íons Ag^+ em presença de íons Cl^- geram um precipitado insolúvel (Equação 9). Adicionou-se como indicador o cromato de potássio (K_2CrO_4) que ao final da precipitação completa dos íons Cl^- forma um precipitado vermelho com o primeiro excesso de Ag^+ (Equação 10), indicando o ponto final da titulação (DA CRUZ; CLAIN, 2016).



A fim de corrigir o erro na detecção do ponto final, realizou-se a titulação da água deionizada que é utilizada como branco. A Equação 11 é empregada para determinar a concentração dos íons cloreto presente na amostra (DA CRUZ; CLAIN, 2016).

$$\text{Cl}^- (\text{gL}^{-1}) = \frac{(V_a - V_b) * M * 35,450}{A} \quad (11)$$

Tendo que o V_a equivale ao volume gasto da solução titulante da amostra, V_b ao volume gasto da solução titulante, A ao volume da amostra titulada e o M a molaridade da solução titulante que no caso é o nitrato de prata.

3.8.2 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias (DBO_5)

A DBO_5 é um parâmetro responsável por determinar a quantidade de oxigênio necessária para ocasionar a oxidação da matéria orgânica biodegradável a 20°C em condições anaeróbias em um período de 5 dias, sendo decomposto pelo menos de 60 a 70% das substâncias orgânicas presentes na amostra em análise (SCHULZ et al., 2014).

O sistema Oxitop® (Figura 11) é um respirômetro manométrico que relaciona o consumo de oxigênio pela alteração da pressão total da garrafa. Embora haja a formação de

CO₂ pelos microrganismos durante o processo de degradação da matéria orgânica, ele é absorvido pelo NaOH (Equação 12) (APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH, 2005; SCHULZ et al., 2014).

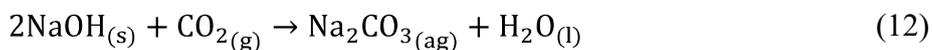
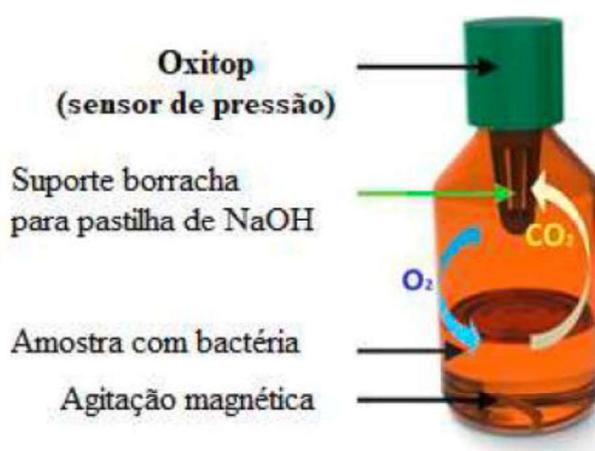


Figura 11. Sistema Oxitop utilizado na análise de DBO₅.



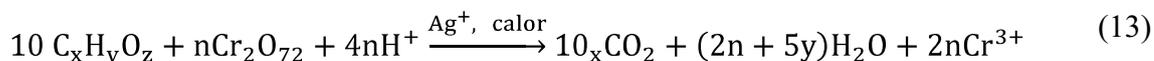
Fonte: JOUANNEAU et al., 2014.

A DQO está relacionada com a DBO₅ e por isso a mesma deve ser determinada previamente para dar noção sobre os volumes dos reagentes a serem utilizados e fator de diluição. O pH da amostra e da água destilada foram ajustadas para $7,0 \pm 0,2$. Em seguida, foi adicionado ao balão a amostra e os reagentes, e a solução preparada foi transferida para um frasco âmbar. Esse frasco foi fechado com o sensor barométrico contendo a pastilha de NaOH. Por fim, o Oxitop foi disposto na incubadora por 5 dias a 20°C.

3.8.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro indispensável na caracterização de efluentes sanitários, pois o mesmo mede a quantidade de oxidante químico necessário para oxidar a matéria orgânica presente na amostra em análise, sendo expressa em miligrama de O₂ por litro. Em sua maioria a substância química oxidante mais empregada é o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em presença do catalisador Ag₂SO₄, em meio ácido e sob aquecimento por um bloco digestor à 150

°C por duas horas, convertendo a matéria orgânica em CO₂ e H₂O (Equação 13) (SCHULZ et al., 2014).



A faixa de DQO utilizada para determinar o teor de matéria orgânica presente na amostra foi entre 100 a 1200 mg L⁻¹. O Cr³⁺ gerado foi reduzido e medido através do espectrofotômetro UV-Vis em 600 nm.

3.8.4 Determinação da turbidez

A turbidez da matriz aquosa foi determinada utilizando um Turbidímetro 2100Q (HACH) constituído de um nefelômetro. O método nefelométrico é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. A turbidez é expressa em Unidade Nefelométricas de Turbidez (NTU) (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017).

3.8.5 Determinação dos compostos FIP, OXB e PPB

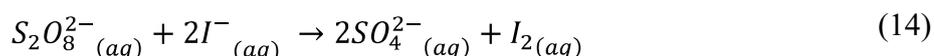
A concentração dos contaminantes foi monitorada nos comprimentos de onda (λ) de máxima absorção de cada um. Para isso, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência LC-6AD (Shimadzu), equipado com injetor automático (SIL-10AF), e detector de arranjo de diodos UV – DAD, modelo SPD – M20A (SHIMADZU).

Foi utilizada como fase estacionária uma coluna Phenomenex® C – 18 (Luna 5 μ m, 250 \times 4,6 mm). A fase móvel utilizada consistiu de uma mistura de metanol (grau HPLC) e solução de ácido acético 0,01 (% v/v), em uma proporção de 75:25 (% v/v). Foram injetados 50 μ L da

amostra (previamente filtrada em membranas de filtração de 0,45 µm de mistura de ésteres) a uma vazão de 1 mL min⁻¹.

3.8.6 Determinação da concentração residual de PS por espectrofotometria na região UV visível

Por meio do método espectrofotométrico foi determinada a concentração residual de PS. O PS na presença de excesso de iodeto é reduzido a íons sulfato enquanto iodeto é convertido em iodo, gerando uma solução de coloração amarela (I₂) (Equação 14). A concentração de persulfato é proporcional à concentração de iodo, a qual pode ser determinado por espectrofotometria, monitorando-se a absorvância em 400 nm e convertendo o sinal analítico em concentração por meio de uma curva analítica (Figura 18). Para evitar a oxidação do iodeto de potássio, adicionou-se bicarbonato de sódio (NaHCO₃) à solução (LIANG et al., 2008).



Para análise do PS, adicionou-se em um tubo de ensaio 3000 µL de solução de iodeto de potássio na presença de bicarbonato de sódio e 2000 µL de amostra contendo o oxidante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do efluente ETE

A caracterização dos parâmetros físico químicos e biológico do efluente utilizado como matriz para os experimentos de degradação da mistura dos compostos-alvo durante os processos UV isolado e combinado com diferentes oxidantes foi feita pela empresa Bioética Ambiental e pelo Laboratório de Química Ambiental – UFU, Tabela 3.

Vale ressaltar que o efluente de ETE apresenta uma baixa concentração de ferro ($0,63 \text{ mg L}^{-1}$), sendo pouco significativa a contribuição da reação de Fenton/foto-Fenton.

Tabela 3: Parâmetros físico químicos para caracterização de efluente de ETE.

Parâmetros físico-químico	Resultado
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹) ^b	193,7
Arsênio Total (mg L ⁻¹) ^b	< 0,0050
Cádmio Total (mg L ⁻¹) ^b	< 0,0010
Carbono Inorgânico (mg L ⁻¹) ^a	33,90
Carbono Orgânico Total (mg L ⁻¹) ^a	21,64
Carbono Total (mg L ⁻¹) ^a	55,54
Chumbo Total (mg L ⁻¹) ^b	0,012
Cloreto (mg L ⁻¹) ^a	228
Cobre Dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	< 0,008
Condutividade Elétrica (µS cm ⁻¹) ^a	717
Cor Aparente (mg L ⁻¹ Pt/Co) ^a	271
Cor Real (mg L ⁻¹ Pt/Co) ^a	61
DBO ₅ (mg L ⁻¹) ^a	70
DQO (mg L ⁻¹) ^a	181
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL) ^b	1,43 × 10 ⁴
Ferro (mg L ⁻¹) ^a	0,63
Fósforo Total (mg L ⁻¹) ^b	0,74
Mercúrio Total (mg L ⁻¹) ^b	< 0,00020
Níquel Total (mg L ⁻¹) ^b	< 0,0080
Nitrito (mg L ⁻¹) ^b	< 0,030
Nitrato (mg L ⁻¹) ^b	< 0,20
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹) ^b	50,1
Selênio Total (mg L ⁻¹) ^b	< 0,0050
Sólidos Sedimentáveis (mL L ⁻¹) ^b	0,40
Sulfeto Total (mg L ⁻¹) ^b	0,46
Turbidez (NTU) ^a	25
Zinco Total (mg L ⁻¹) ^b	< 0,060
pH ^a	7,4
Surfactantes (mg L ⁻¹) ^b	0,95

X^a: Teste Realizado no Laboratório de Química Ambiental – UFU

X^b: Teste Realizado pelo Laboratório Bioética Ambiental

µS cm⁻¹: microsiemens por centímetro

DQO: Demanda Química de Oxigênio

NMP: número mais provável

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio

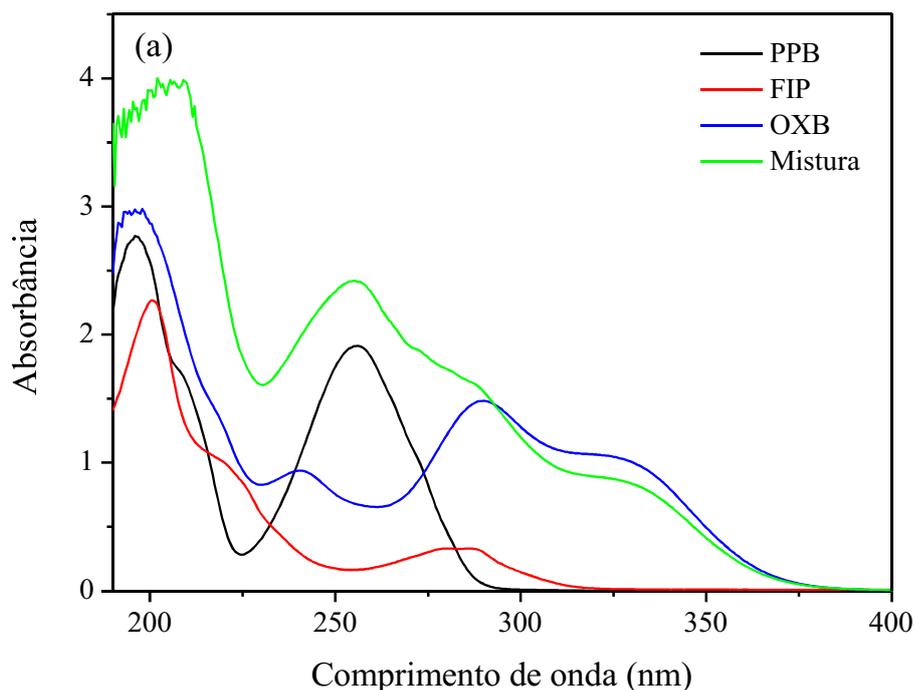
NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez

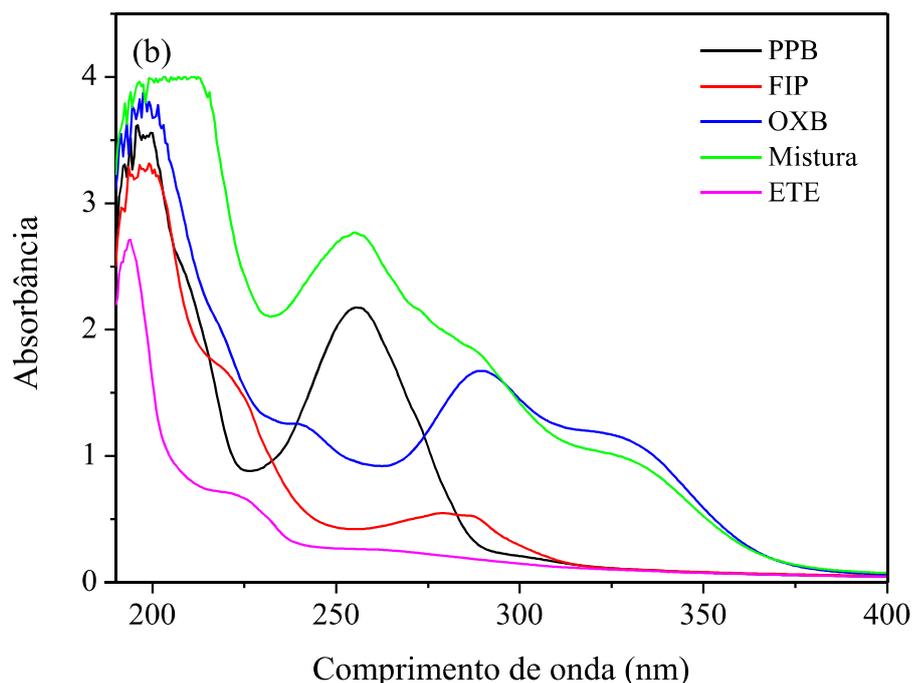
Fonte: O Autor, 2022.

4.2 Espectros de absorção na região UV visível dos compostos FIP, OXB e PPB

Primeiramente, buscou-se avaliar os espectros de absorção do FIP, OXB e PPB. Para tal propósito, foram preparadas soluções dos compostos-alvo separadas e combinadas, tanto em água destilada quanto em matriz aquosa de ETE a uma concentração de 20 mg L^{-1} , a fim de ficar mais notório as bandas de absorção. Vale ressaltar que foram feitos testes com uma concentração de 1 mg L^{-1} dos compostos-alvo, entretanto, não foi possível observar o sinal das bandas com uma boa nitidez (Anexo A). Os valores de pH das soluções foram ajustados para próximo de 7,0, uma vez que a ETE possui naturalmente esse valor de pH. A varredura dos espectros de absorção foi avaliada no intervalo de comprimento de onda de 190 a 400 nm. Os espectros de absorção obtidos estão representados na Figura 12.

Figura 12. Espectro de absorção na região UV visível das soluções (20 mg L^{-1}) isoladas e combinadas de FIP, OXB e PPB: (a) em água destilada e (b) em matriz aquosa de ETE.





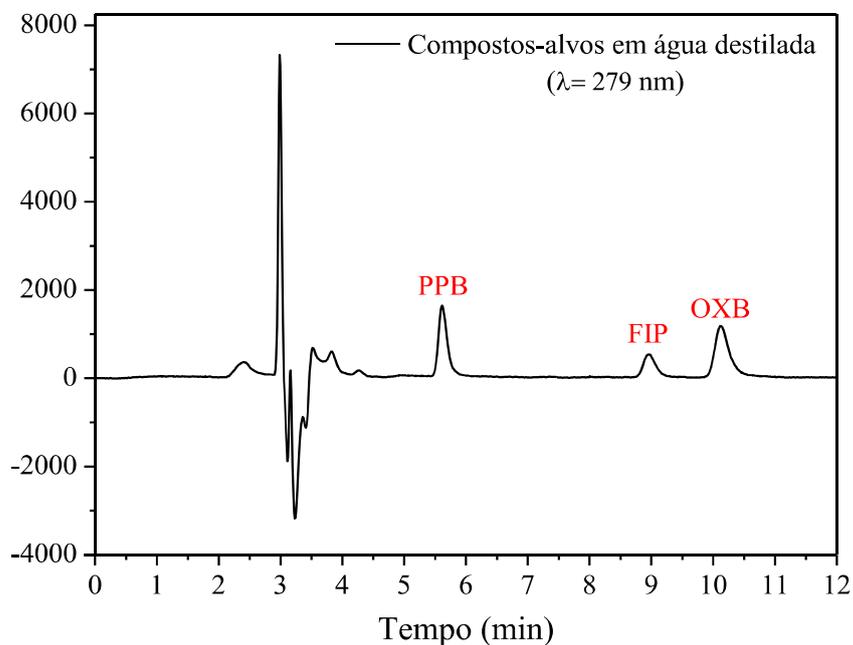
Fonte: O Autor, 2022.

A partir dos espectros de absorção, constatou-se que os compostos-alvo apresentam diferentes comprimentos de onda de máxima absorção, sendo eles de 256, 279 e 289 nm para o PPB, FIP e OXB, respectivamente. Além disso a absorção dos compostos-alvo em água destilada é menor que a em matriz de ETE, devido à matriz de ETE possuir uma absorção no intervalo de comprimento de onda (λ) analisado.

4.3 Determinação do método cromatográfico (HPLC-DAD)

Como o intuito de definir um método cromatográfico para a determinação simultânea do FIP, OXB e PPB, testou-se uma proporção de fase móvel de 75% (v/v) de metanol (grau HPLC) e 25% (v/v) de solução de ácido acético 0,01% (v/v). Para a realização do teste foi preparada uma solução ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) dos compostos-alvo combinados em água deionizada e em pH próximo a 7,0. Foi utilizada eluição isocrática, com um tempo de corrida de 30 minutos a uma vazão de 1 mL min^{-1} . O cromatograma obtido está apresentado na Figura 13. Vale ressaltar que as análises foram realizadas em triplicatas.

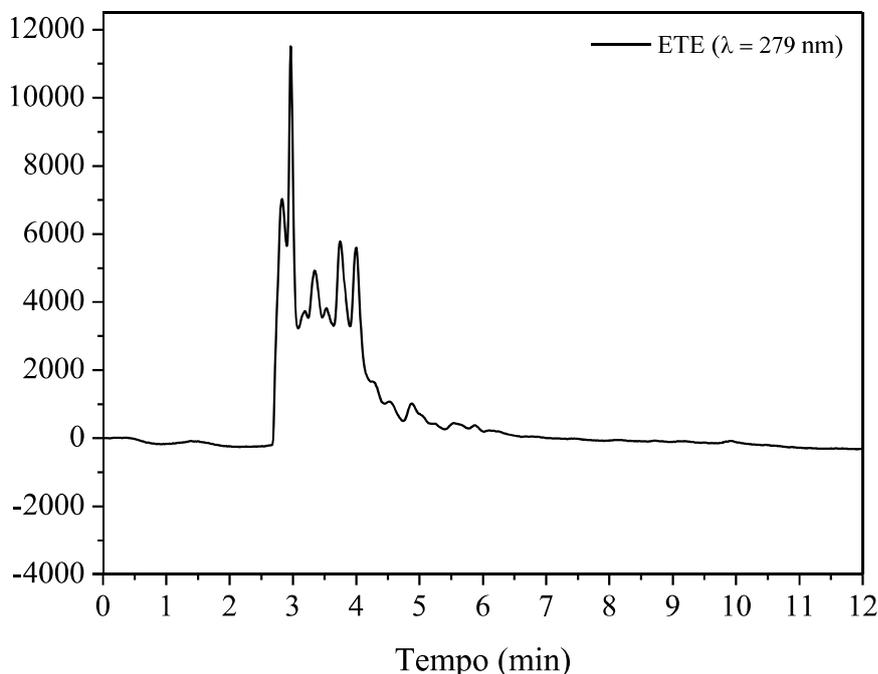
Figura 13. Cromatograma da solução contendo os compostos FIP, OXB e PPB ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) em água deionizada e em pH próximo a 7,0, utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) em um comprimento de onda (λ) de 279 nm.



Fonte: O Autor, 2022.

Pode ser observado na Figura 13 que houve uma separação eficiente dos compostos-alvo, ou seja, não houve coeluição. Os tempos de retenção para o PPB, FIP e OXB foram respectivamente $5,60 \pm 0,05$, $8,97 \pm 0,07$ e $10,14 \pm 0,05$ minutos. É importante ressaltar que esse método cromatográfico apresenta um intervalo de tempo entre o tempo morto da coluna (aproximadamente 3,5 minutos) e o primeiro composto-alvo a ser eluído (PPB em aproximadamente 5,60 minutos). Isso foi definido com base no cromatograma da matriz de ETE, visto que há compostos presentes nesta matriz que são eluídos durante este intervalo de tempo (Figura 14). Também é possível observar que não foi detectado nenhum pico na matriz de ETE nos tempos de retenção dos compostos-alvo (Figura 14).

Figura 14. Cromatograma da matriz aquosa de ETE em pH próximo a 7,0 (natural da matriz), utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) em um comprimento de onda (λ) de 279 nm.



Fonte: O Autor, 2022.

4.4 Curva analítica do FIP, OXB e PPB

Para a produção da curva analítica do FIP, OXB e PPB, foram preparadas soluções contendo os compostos-alvo em matriz de ETE em diferentes concentrações. Foi injetado 50 μ L de cada solução (previamente filtradas em membrana de 0,45 μ m) no cromatógrafo líquido de alta eficiência LC-6AD (Shimadzu), equipado com injetor automático (SIL-10AF), e detector de arranjo de diodos UV – DAD, modelo SPD – M20A (SHIMADZU).

Posteriormente, foram determinadas algumas figuras de mérito, sendo elas o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). O LD é definido como sendo a menor concentração do analito que pode ser detectada com um certo nível de certeza, mas não quantificada, sendo calculado através da Equação 15 (INMETRO, 2020). Já o LQ é a menor concentração de analito que pode ser determinada e quantificada com uma precisão e exatidão aceitáveis, sendo calculado através da Equação 16 (INMETRO, 2020).

$$LD = \frac{3,3 * s}{a} \quad (15)$$

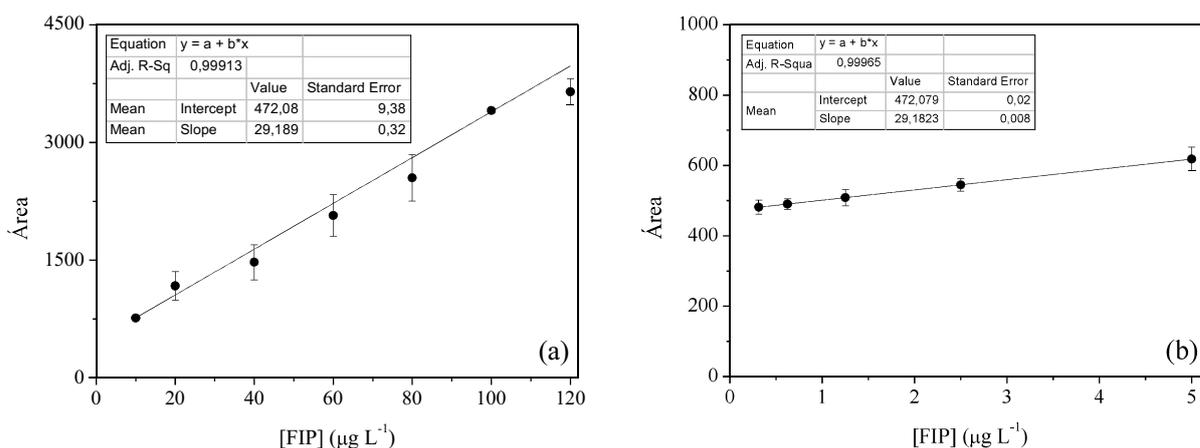
Onde o (s) equivale ao desvio padrão das leituras das amostras do branco e o (a) refere-se à inclinação da curva analítica (coeficiente angular).

$$LQ = 3,3 * LD \quad (16)$$

Como mencionado o LD e LQ podem ser calculados a partir dos parâmetros das curvas analíticas. Entretanto, a cromatografia líquida de alta eficiência apresenta sinais de ruído na linha base, podendo superestimar os valores reais das figuras de mérito. Por essa razão o limite de detecção do método foi determinado através da razão sinal/ruído. A determinação do LD pelo método do sinal/ruído, consiste em relacionar o sinal obtido pelo analito em concentrações traços com o ruído do branco, sendo que o sinal gerado pela menor concentração detectada deve ser de duas a três vezes maior do que o sinal ruído, para que o LD seja determinado com uma certa confiança (INMETRO, 2020).

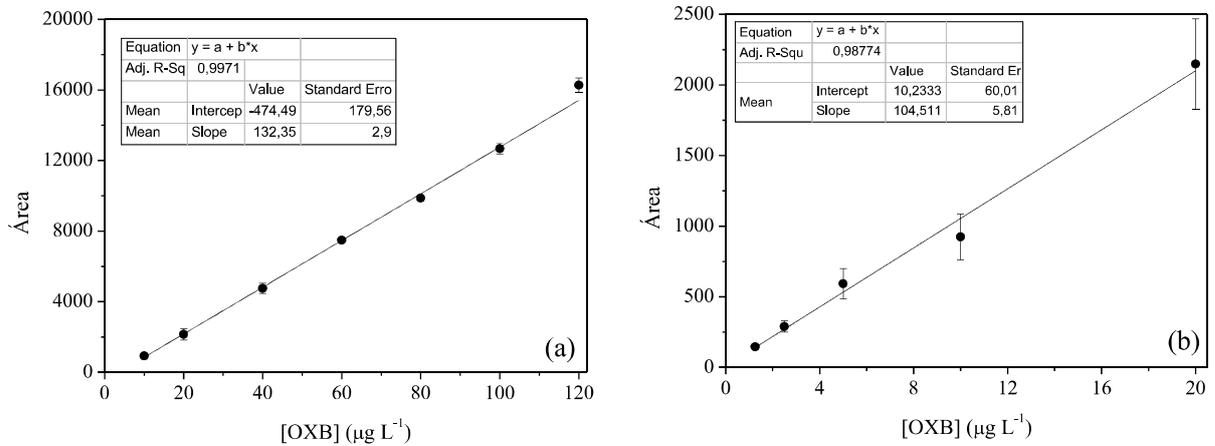
As curvas analíticas obtidas estão representadas nas Figuras 15, 16 e 17. Vale ressaltar que as análises foram realizadas em triplicatas. Para a determinação do LD do método pelo sinal/ruído, injetou-se soluções dos compostos-alvo em baixas concentrações. O LQ do método foi calculado através da Equação 16.

Figura 15. Curva analítica do FIP em efluente de ETE em pH 7,0 (natural da matriz): (a) em alta concentração e (b) em baixa concentração.



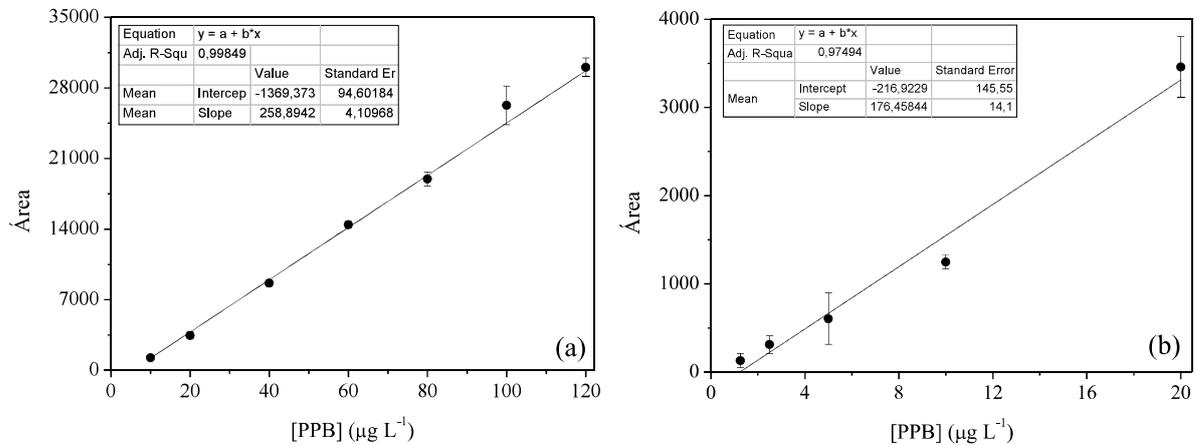
Fonte: O Autor, 2022.

Figura 16. Curva analítica da OXB em efluente de ETE em pH 7,0 (natural da matriz): (a) em alta concentração e (b) em baixa concentração.



Fonte: O Autor, 2022.

Figura 17. Curva analítica do PPB em efluente de ETE em pH 7,0 (natural da matriz): (a) em alta concentração e (b) em baixa concentração.



Fonte: O Autor, 2022.

Na Tabela 4 estão representados os valores de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), equação de reta da curva analítica, coeficiente de determinação (R^2) e a faixa linear de trabalho de cada composto-alvo.

Tabela 4: Equações de reta das curvas analíticas (em alta e baixa concentração) dos compostos-alvo, faixas lineares, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

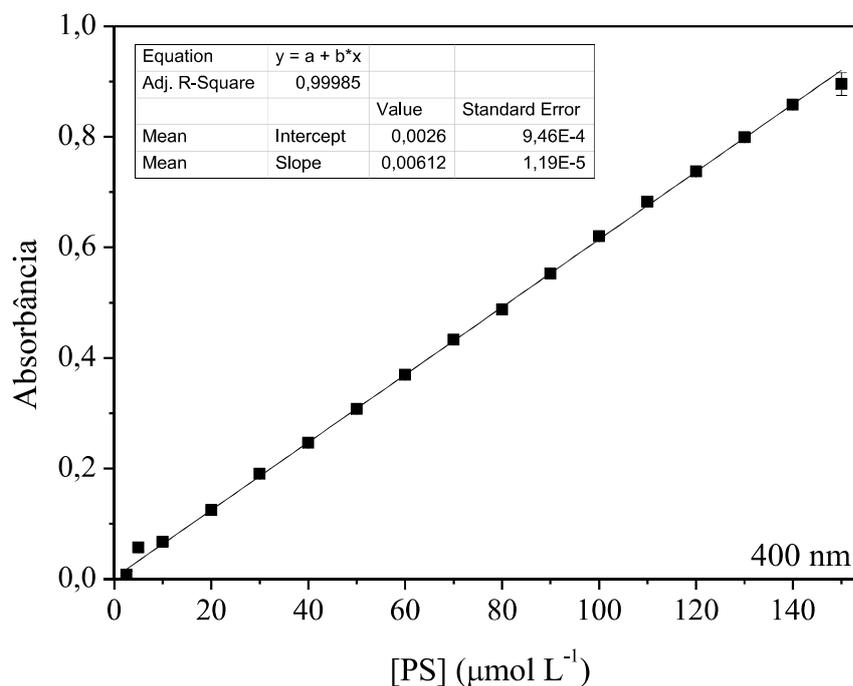
Composto	Equação da reta	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
FIP	$y = 472 + 29x$	10 – 120,00	0,99913	0,30	0,99
	$y = 472 + 29x$	0,30 – 5,00	0,99965		
OXB	$y = -474 + 132x$	10 – 120,00	0,99711	1,30	4,29
	$y = 10 + 104x$	1,30 – 20,00	0,98774		
PPB	$y = -1369 + 258x$	10 – 120,00	0,99849	1,30	4,29
	$y = -216 + 176x$	1,30 – 20,00	0,97494		

Fonte: O Autor, 2022.

Com base nos limites de quantificação do equipamento para os compostos-alvo é possível garantir com confiabilidade uma degradação média da mistura superior a 95,7%, levando em consideração o maior valor de LQ ($4,29 \mu\text{g L}^{-1}$).

4.5 Curva analítica do PS

Para a construção da curva analítica do PS, foram preparadas soluções ($n= 3$) em água destilada em diferentes concentrações (2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 e $150 \mu\text{mol L}^{-1}$). Utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (Shimadzu) para realização das medidas. As análises foram monitoradas em comprimento de onda de 400 nm. A curva analítica de PS obtida está representada na Figura 18.

Figura 18. Curva analítica do PS em água destilada em pH 7,0 (natural da matriz).

Fonte: O Autor, 2022.

O LD e LQ da curva analítica do PS foram calculados através das Equações 15 e 16 respectivamente. Os valores obtidos, juntamente com a equação de reta da curva analítica, o coeficiente de correlação (R^2) e a faixa linear de trabalho estão contidos na Tabela 5.

Tabela 5: Equação de reta da curva analítica do PS, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

	Equação da reta	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
PS	$y = 0,002 + 0,006x$	2,50 – 150,00	0,99985	0,76	2,50

Fonte: O Autor, 2022.

4.6 Influência da concentração de PS na degradação simultânea dos compostos-alvo

A degradação média dos compostos-alvo na presença isolada de radiação UV-C foi de 47% (Figura 19a). Contudo, é possível observar um sinergismo na média da degradação da mistura ao combinar radiação UV-C com PS (Figura 19a). Além disso, que houve um aumento com o aumento da concentração do oxidante de 100 até 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, atingindo 74% de degradação da mistura (Figura 19a). Por outro lado, ao aumentar a concentração de 400 para

600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 19a), não houve uma diferença significativa na degradação da mistura, sendo 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ escolhida como a melhor concentração. Os resultados de melhor degradação para as duas maiores concentrações avaliadas (400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 19a) são devido à maior geração de radicais como consequência do maior consumo de PS (Figura 19b).

Vale ressaltar que a influência da concentração de PS na degradação dos compostos FIP, OXB e PPB estão representados no Anexo B.

A similaridade na eficiência de degradação na presença da maior concentração de PS em relação à 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ é justificada pelo excesso de PS competir com os compostos-alvo pelos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equação 17), diminuindo a eficiência do processo de degradação (MATZEK; CARTER, 2016; HOLLANDA, 2018).

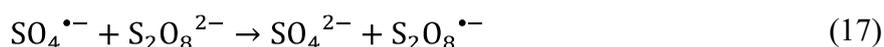
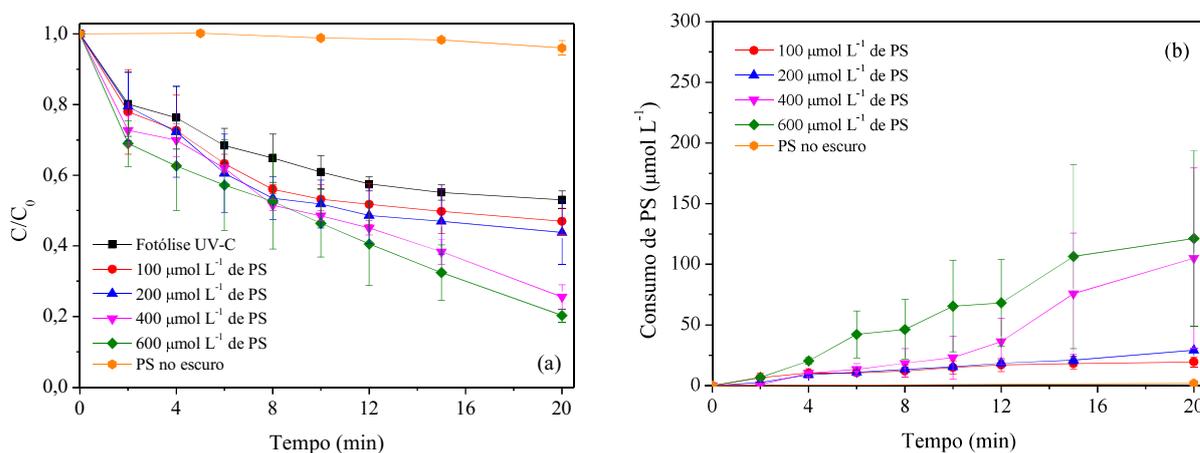


Figura 19. Influência da concentração de PS durante a degradação: (a) média da mistura dos compostos-alvo pelo processo UV-C/PS em efluente sanitário terciário e (b) consumo de PS. Condições iniciais: [CIEs] = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: O Autor, 2022.

Vale ressaltar que a degradação dos compostos-alvo na presença de radiação UV-C e 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PS foi devido à geração de $\text{SO}_4^{\bullet-}$, visto que houve menos de 10% de degradação da mistura na presença de 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PS e ausência de irradiação (Figura 20a). Apesar do PS ser um forte agente oxidante PS ($E^{\circ} = +2,10\text{V}$), à temperatura ambiente e na

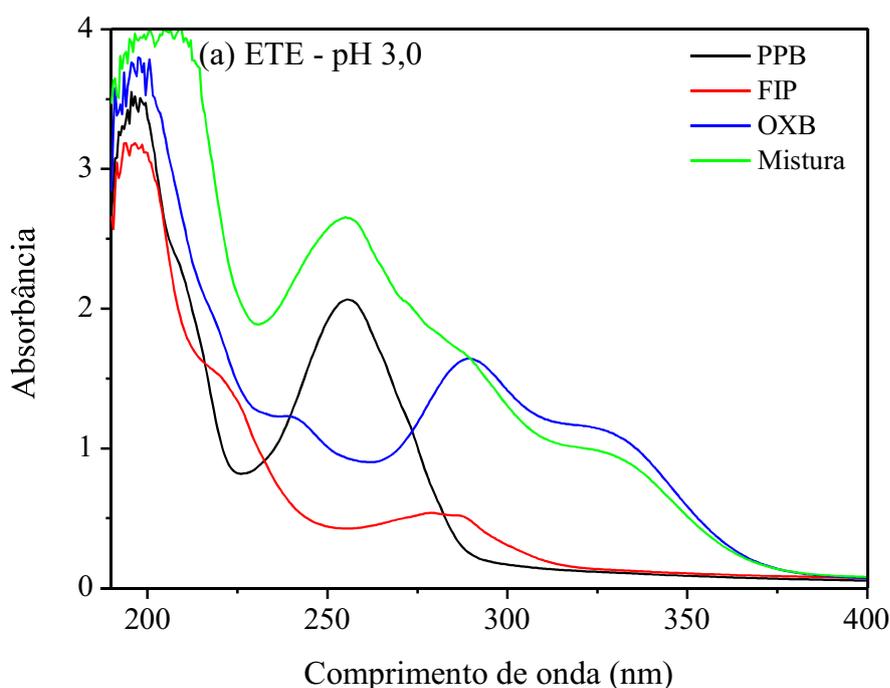
ausência de um catalisador ou radiação, a reação desse oxidante com compostos orgânicos apresenta uma cinética lenta (Figura 19a), o que pode ser confirmado pelo baixo consumo de PS (Figura 19b) (GHANBARI; MORADI, 2017).

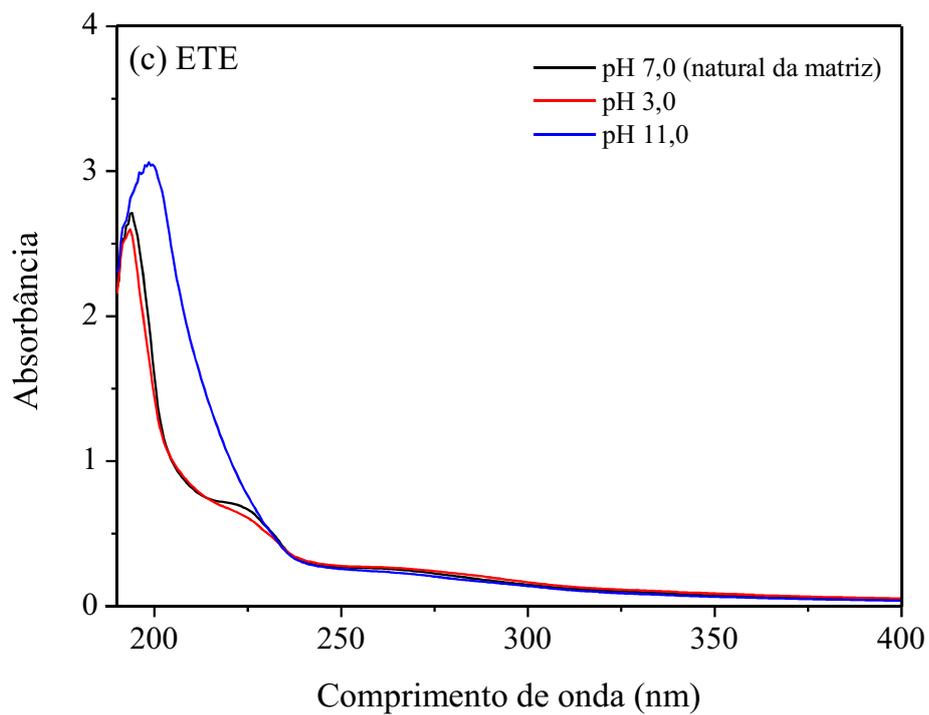
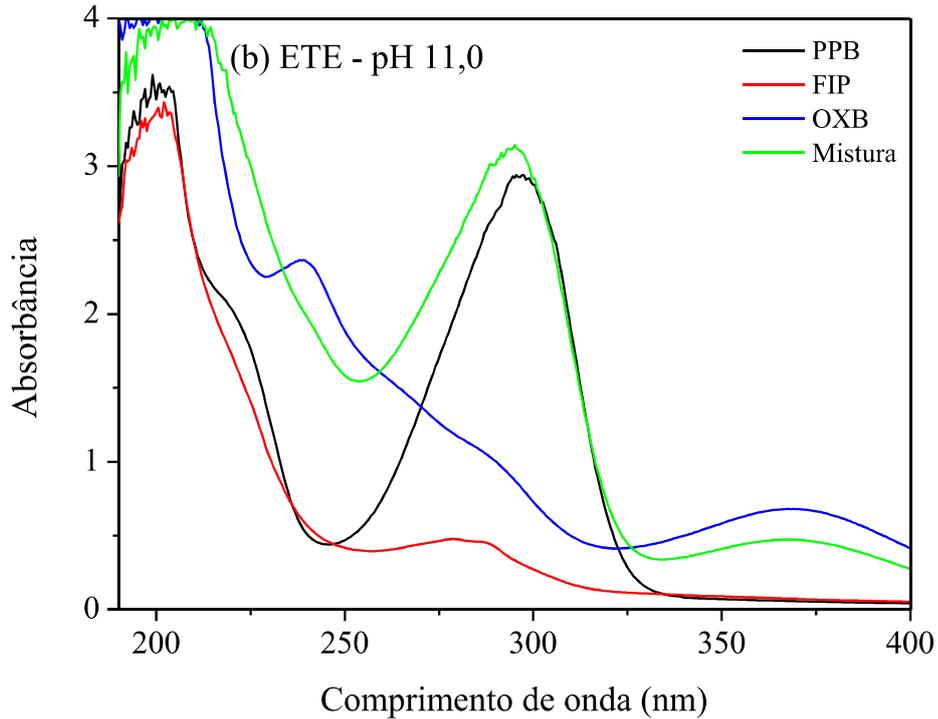
O perfil de degradação dos compostos FIP, OXB e PPB através do PS no escuro estão representados no Anexo C.

4.7 Influência do pH na degradação simultânea dos compostos-alvo

Com o intuito de definir o comprimento de onda de máxima absorção dos compostos FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário em pH 3,0 e 11,0, foram preparadas soluções dos compostos-alvo separados e combinados a uma concentração de 20 mg L^{-1} , a fim de ficar mais notório as bandas de absorção. A varredura dos espectros de absorção foi avaliada no intervalo de comprimento de onda de 190 a 400 nm. Os espectros de absorção obtidos estão representados na Figura 20.

Figura 20. Espectro de absorção na região UV visível das soluções (20 mg L^{-1}) isoladas e combinadas de FIP, OXB e PPB em matriz aquosa de ETE (a) em pH 3 e (b) em pH 11 e (c) da matriz de ETE em diferentes valores de pH.





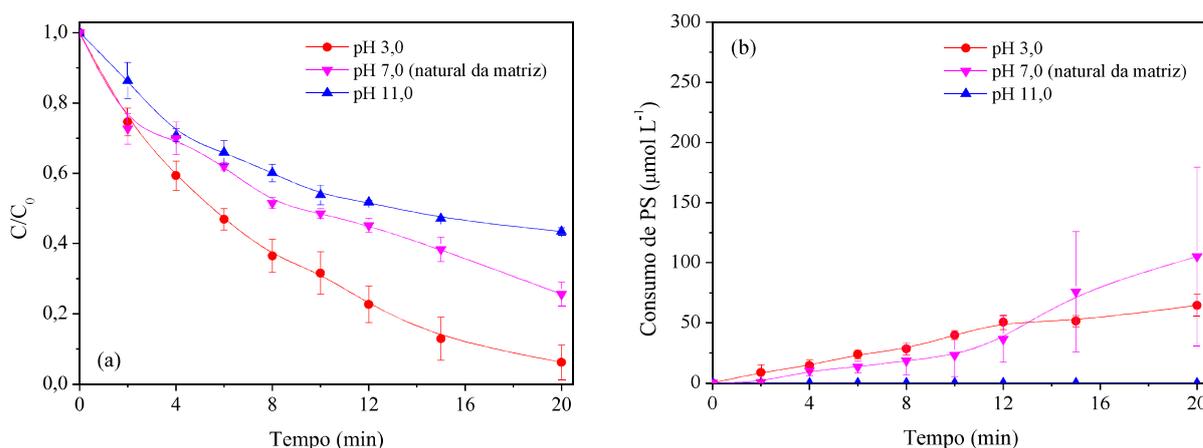
Fonte: O Autor, 2022.

Analisando os espectros de absorção para os compostos-alvo em pH 3 (Figura 20a) e comparando aos obtidos em pH 7,0 (Figura 12b) é possível observar que não houve deslocamento das bandas de máxima absorção. O mesmo foi observado para o FIP em pH 11,0 (Figura 20b). Por outro lado, para o PPB e OXB houve deslocamento nas bandas de máxima

absorção, as quais alteraram respectivamente de 256 para 299 nm (PPB) e de 289 para 372 nm (OXB). Esse deslocamento de banda se deve ao grupo hidroxila atuar como auxocromo dessas moléculas, aumentando assim o comprimento de máxima absorção dos compostos (DONALD et al., 2010).

A fim de definir a influência do pH (3,0, 7,0 e 11,0) na degradação simultânea dos compostos FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário, foram preparadas soluções dos compostos-alvo a uma concentração inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, utilizando o oxidante PS em sua concentração ótima de $400 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre irradiação UV-C (Figura 21 e Anexo D).

Figura 21. Influência do pH durante: (a) degradação média da mistura dos compostos-alvo pelo processo UV-C/PS em efluente sanitário terciário e (b) consumo de PS. Condições iniciais: $[\text{CIEs}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e $[\text{PS}] = 400 \mu\text{mol L}^{-1}$.



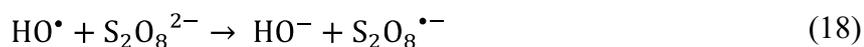
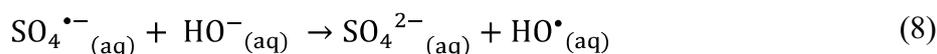
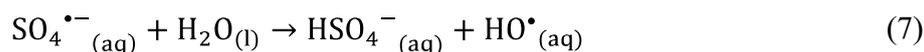
Fonte: O Autor, 2022.

A partir da Figura 21a é possível observar que em pH 3,0 os compostos-alvo apresentaram uma maior taxa de degradação, sendo ela de 94%. Em geral a eficiência da degradação dos compostos foi de pH 3,0 (94%) > pH 7,0 (74%) > pH 11,0 (53%). A maior degradação da mistura em pH 3,0 e 7,0 é devido ao elevado consumo do oxidante PS, visto que uma maior concentração de radicais é formada (Figura 21b).

A maior taxa de degradação obtida em pH 3,0 pode ser explicada através da precipitação dos ácidos húmicos (composto proveniente da decomposição da matéria orgânica natural, originando ácidos húmicos e fúlvicos) presentes na matriz, onde ao se reduzir o pH de 7,0 para 3,0 a concentração de carbono orgânico total passou de $21,64$ para $13,58 \text{ mg L}^{-1}$, eliminando

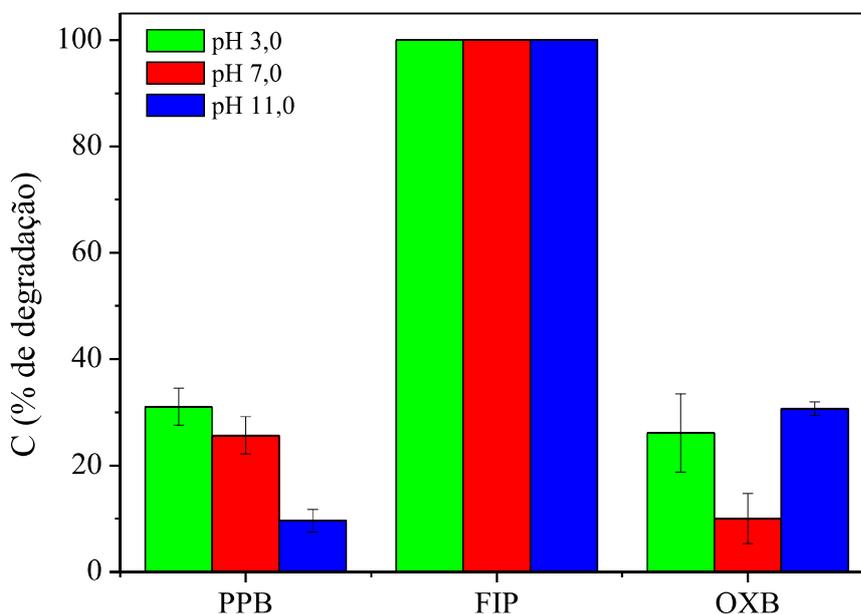
parcialmente a interferência da matéria orgânica do meio reacional. Além disso, em meio ácido tem-se também a conversão dos ânions bicarbonato em gás carbônico, uma vez que a concentração de carbono inorgânico passou de 33,90 (em pH 7,0) para 0,00 mg L⁻¹ (em pH 3,0), eliminando a interferência desses íons que atuam como sequestradores de radicais hidroxila.

Em meio ácido, o potencial padrão de redução dos radicais SO₄^{•-} é maior (E° = + 2,5 a 3,1 V) que em meio básico (E° = + 2,4 V), favorecendo uma maior taxa de degradação em pH 3,0 (IKE, 2018). Além disso, o PS em meio ácido forma predominantemente o radical SO₄^{•-}, ao se aumentar o pH do meio reacional os radicais sulfato se convertem em radicais hidroxila (Equações 7 e 8). Os radicais HO[•] formados podem reagir com o S₂O₈²⁻ e gerar um excesso de S₂O₈^{•-} (Equação 18), deixando de ocasionar a degradação dos compostos alvo e, essa conversão é favorecida ao aumentar o pH do meio (CHENJU; HSIN-WEY, 2009).



Foi avaliado também a influência do pH na degradação simultânea dos compostos FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário através da fotólise (radiação UV-C). Para isso foram preparadas soluções dos compostos-alvo a uma concentração inicial de 100 µg L⁻¹. A taxa de degradação dos compostos-alvo em diferentes valores de pH após 20 minutos de irradiação está representada na Figura 22.

Figura 22. Efeito do pH na fotólise UV-C de uma mistura de PPB, FIP e OXB em efluente sanitário terciário após 20 min de irradiação. Condições iniciais: [CIEs] = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto).



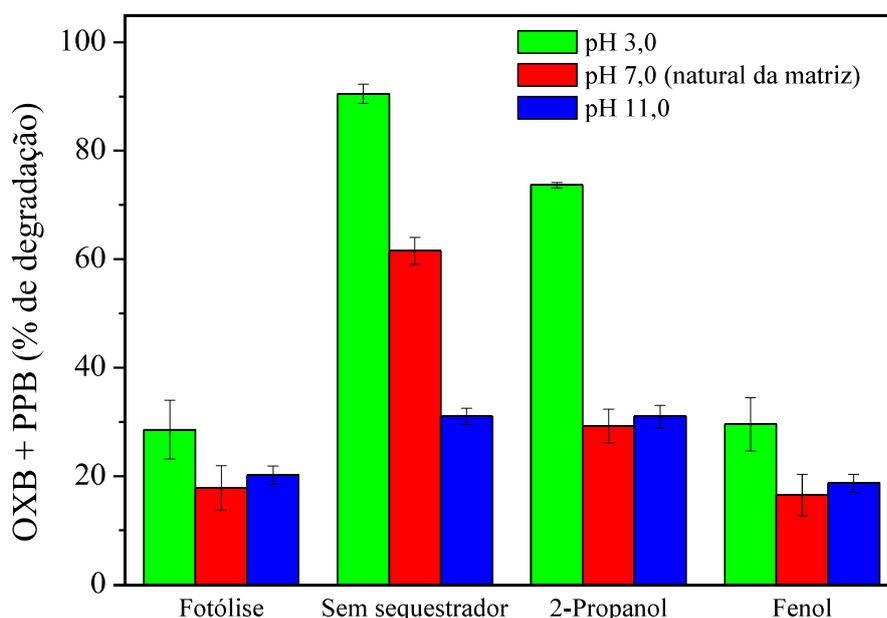
Fonte: O Autor, 2022.

Pode ser observado que o FIP é facilmente fotolisado, sendo atingido degradação superior a 99% ($LQ < 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$) após 20 minutos de irradiação para todos os valores de pH avaliados (Figura 23). A OXB apresentou diferentes valores de taxa de degradação, sendo sua eficiência em geral de pH 11,0 (31%) > pH 3,0 (26%) > pH 7,0 (10%), ou seja, a OXB é mais degradada em meio básico. O PPB também apresenta diferentes valores de taxa de degradação, sendo elas de pH 3,0 (31%) > pH 7,0 (26%) > pH 11,0 (10%), ou seja, o PPB é mais degradado em meio ácido. Conclui-se, portanto, que para a degradação simultânea dos compostos-alvo seja eficiente, deve-se combinar a radiação UV-C com o oxidante PS, para se obter maiores taxas de degradação.

Definiu-se também a espécie radicalar ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou HO^{\bullet}) majoritariamente responsável pela degradação dos compostos-alvo em diferentes valores de pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0), através da utilização dos agentes sequestradores 2-propanol ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) e fenol ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 6,6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Vale ressaltar que o FIP não foi incluído na Figura 23, pois após 20 minutos de reação através do processo de fotólise sua concentração chegou a valores inferiores ao seu LQ ($1,3 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 21). A taxa de degradação dos compostos-alvo em diferentes valores de pH após

20 minutos de reação na presença e ausência dos agentes sequestradores está representada na Figura 23.

Figura 23. Efeito do pH na degradação de uma mistura dos compostos-alvo em efluente sanitário terciário através dos processos de fotólise e UV-C/PS (na presença e ausência de sequestrador). Condições iniciais: [CIEs] = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto); [PS] = 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$; [2-propanol] = [fenol] = 10 mmol L^{-1} .



Fonte: O Autor, 2022.

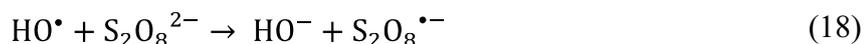
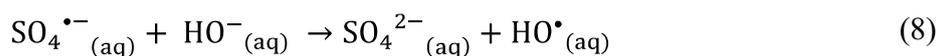
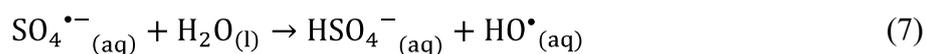
Como o 2-propanol sequestra o HO^\bullet com maior intensidade, a degradação ocorrida em sua presença é devido ao $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e fotólise, já em sua ausência é devido aos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet e fotólise. A diferença entre eles é a degradação ocorrida pelo HO^\bullet . Já o fenol sequestra tanto HO^\bullet quanto $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com a mesma ordem de grandeza, portanto a degradação ocorrida em sua presença é devido a fotólise. Subtraindo a porcentagem de degradação obtida na presença de fenol do 2-propanol, tem-se a degradação ocorrida pelo $\text{SO}_4^{\bullet-}$. As taxas de degradação via radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet e fotólise estão representadas na Tabela 6.

Tabela 6: Taxas de degradação dos compostos-alvo via radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet e fotólise em diferentes valores de pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0).

	Taxa de degradação dos compostos-alvo (%)		
	<i>pH 3,0</i>	<i>pH 7,0</i>	<i>pH 11,0</i>
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	44	10	11
OH^\bullet	18	34	0
Fotólise	29	18	20

Fonte: O Autor, 2022.

Observa-se a partir da Tabela 6, que em pH 3,0 a degradação majoritária ocorre via radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, o que é esperado, visto que em meio ácido o oxidante PS forma predominantemente esse radical. Já em pH 7,0 a degradação majoritária ocorre via radical HO^\bullet , pois em meio neutro os radicais sulfato se convertem em radicais hidroxila (Equação 7). Em pH 11,0 o íon HO^- encontra-se em excesso no meio reacional, favorecendo a conversão do radical sulfato à radical hidroxila (Equação 8). Entretanto, esse radical pode reagir com o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e gerar um excesso de $\text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}$ (Equação 18), justificando a menor eficiência de degradação (CHENJU; HSIN-WEY, 2009). Sendo assim, em pH 11,0 a degradação ocorre majoritariamente via fotólise.



5 CONCLUSÕES

Foi observado através dos experimentos realizados e resultados que a combinação de radiação UV-C com o oxidante PS (em sua concentração ótima - $400 \mu\text{mol L}^{-1}$) melhorou significativamente a eficiência do tratamento, aumentando a degradação dos compostos-alvo ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto) de 47% (somente irradiação UV-C) para 74% (combinação de radiação UV-C com PS). Também foi observado que o pH do meio afetou fortemente a taxa de degradação dos compostos, sendo apresentado um melhor resultado em pH 3,0 (94%). Além disso, que a espécie majoritária responsável pela degradação dos compostos-alvo varia conforme o pH do meio, sendo em pH 3,0 o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, em pH 7,0 o radical HO^{\bullet} e em pH 11,0 nenhum deles, sendo a degradação majoritária realizada pelo processo de fotólise.

Baseados nos resultados deste trabalho, o processo UV-C/PS pode ser utilizado como uma alternativa complementar aos tratamentos clássicos aplicados em uma estação de tratamento visando à degradação de micropoluentes orgânicos, o que contribui para a geração de um efluente de melhor qualidade para ser descartado em compartimentos aquáticos e/ou reutilizado.

REFERÊNCIAS

- AMALIA, T.; AGAMEMMON, K.; CHRISTOS, C.; ANDREW, M.; XIAO GUANG, M.; TSAN-LIANG, S.; BENJAMIN, S. Oxidative degradation of nitroguanidine (NQ) by UV-C and oxidants: Hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. **Chemosphere**, v. 292, p. 133357, 2022.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **Atlas Águas: Segurança Hídrica do Abastecimento Urbano**. Brasília, 2021.
- ANVISA. **Ministério de Estado da Saúde - PORTARIA/MS No 888, DE 4 DE MAIO**
- APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Washington, DC: American Public Health Association**, 2005.
- 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.
- BUCHBERGER, W. W. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. **Journal Of Chromatography A**, v. 1218, p. 603-618, 2011.
- CAMPOS-MAÑAS, M. C.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A. B.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; AGÜERA, A. Determination of pesticide levels in wastewater from an agro-food industry: Target, suspect and transformation product analysis. **Chemosphere**, v. 232, p. 152–163, 2019.
- CHENJU, L.; HSIN-WEY, S. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 5558-5562, 2009.
- 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.
- DA CRUZ, J. N.; CLAIN, A. F. A Interferência do pH na Análise de Cloreto pelo Método de Mohr. **Revista Eletrônica TECCEN**, 2016.

DAMACENO, S. G. Avaliação do efeito de ligantes orgânicos na degradação de naproxeno pelo processo foto-fenton em condições neutras. **Dissertação de Mestrado – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU)**, 2020.

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.

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.

DONALD L. P., GARY M. L., GEARGE S. K., JAMES R. V. **Introdução a Espectroscopia**. Tradução da 4^a ed. Americana, Editora Cengage Learning, 2010.

EBC – Empresa Brasil de Comunicação. **Onde está a água do Brasil?**, 2018. Disponível em: <<https://www.ebc.com.br/especiais-agua/agua-no-brasil/>>. Acesso em: 23/09/2022.

FANG G., DIONYSIOU D. D., WANG Y., AL-ABED S. R., ZHOU D. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, p. 394 – 401, 2012.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Pnuma: Economizando água uma gota de cada vez**, 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pnuma-economizando-agua-uma-gota-de-cada-vez/>>. Acesso em: 23/09/2022.

FARTO, C. D., ATHAYDE JÚNIOR, G. B., SENA, R. F., & ROSENHAIM, R. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, 18, e6, 2021.

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

FERNANDEZ-CASTRO, P.; MARTA, V.; FRESNEDO, S. R.; INMACULADA, O. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 796-820, 2015.

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.

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

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

IKE, I. A.; LINDEN, K. G.; ORBELL, J. D.; DUKE, M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 651–669, 15 abr. 2018.

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.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, Revisão 08. Rio de Janeiro, 2020.

JIABIN, D.; OIONGFANG, W.; KUN, M.; PINHUA, R.; LEI, D.; XIN, Z.; ZEDI, H.; NAIVUN, G.; JINCHENG, W. Degradation of sulfachloropyridazine by UV-C/persulfate: kinetics, key factors, degradation pathway. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 6, p. 2510-2520, 2020.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; BOUKABACHE, A.; PICOT, V.; PRIMAULT, Y.; LAKEL, A.; SENGELIN, M.; BARILLON, B.; THOUAND, G. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. **Water Research**, 2014.

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.

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.

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

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

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

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

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.

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.

MÉNDEZ, J. A. O. et al. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol – formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 63–73, 2015.

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.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

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.

O ECO. **Saiba como seu filtro solar pode afetar a vida dos corais**. 2019. Disponível em: <<https://oeco.org.br/salada-verde/saiba-como-seu-filtro-solar-pode-afetar-a-vida-dos-corais/>>. Acesso em: 30/12/2022.

ONU – Organização dos Estados Unidos. **População mundial chegará a 8 bilhões em novembro de 2022**, 2022. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-chegara-8-bilhoes-em-novembro-de-2022/>>. Acesso em: 22/09/2022.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017. Disponível em <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-condutividade/>> Acesso em: 01/10/2022.

RICARDO, I. A.; PANIAGUA, C. E. S.; ALBERTO, E. A.; STARLING, M. C. V. M.; AGUERA, A.; TROVÓ, A. G. A critical review of trends in advanced oxidation processes for the removal of benzophenone-3, fipronil, and propylparaben from aqueous matrices: Pathways and toxicity changes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, 2022.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Manual de instrução para implantação, gestão e mudanças de hábitos no programa de redução em consumo de água: manual do multiplicador**/ Sonia Maria Nogueira e Francisca Adalgisa da Silva [et al.]. São Paulo: Cobrape: BBL, Vitalux, Gerentec, ETEP, RESTOR, 2014. P. 124.

SARITA, D.; RAHUL, K.; SANG-HUN, L.; MAYUR, B. K.; BYONG-HUN, J. Degradation of ethyl paraben in aqueous medium using advanced oxidation processes: Efficiency evaluation of UV-C supported oxidants. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 505-513, 2018.

SCHNEIDER, J.; JENNY, S.; MASAYA, M.; MASATO, T.; JINLONG, Z.; YU, H.; MASAKAZU, A.; DETLEF, W. B. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical reviews**, v. 114, p. 9919–9986, 2014.

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

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223-233, 1 nov. 2018.

SORIANO-MOLINA, P.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; LORENZO, A.; AGUERA, 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, jun. 2019.

SOS MATA ATÂNTICA. **Observando os Rios 2019: O retrato da qualidade da água nas bacias da Mata Atlântica**, 2019. Disponível em: <<https://cms.sosma.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Observando-Os-Rios-2019.pdf>>. Acesso em: 26/09/2022.

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**, p. 1-20, abr. 2018.

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.

TOUSOVA, Z. et al. European demonstration program on the effect-based and Chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters. **Science Of The Total Environment**, v. 601-602, p.1849-1868, dez. 2017.

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

VILLAMIZAR, M. L.; STOATE, C.; BIGGS, J.; MORRIS, C.; SZCZUR, J.; BROWN, C. D. Comparison of technical and systems-based approaches to managing pesticide contamination in surface water catchments. **Journal of Environmental Management**, v. 260, p. 110027, 15 abr. 2020.

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.

XIAO, S.; CHENG, M.; ZHONG, H.; LIU, Z.; LIU, Y.; YANG, X.; LIANG, Q. Ironmediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123265, 2020.

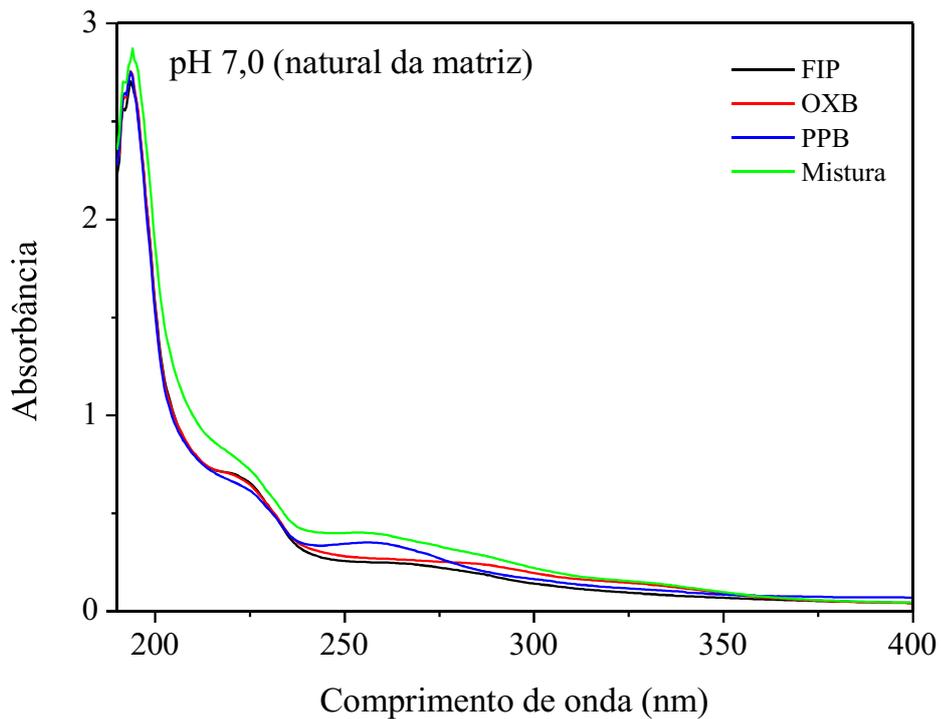
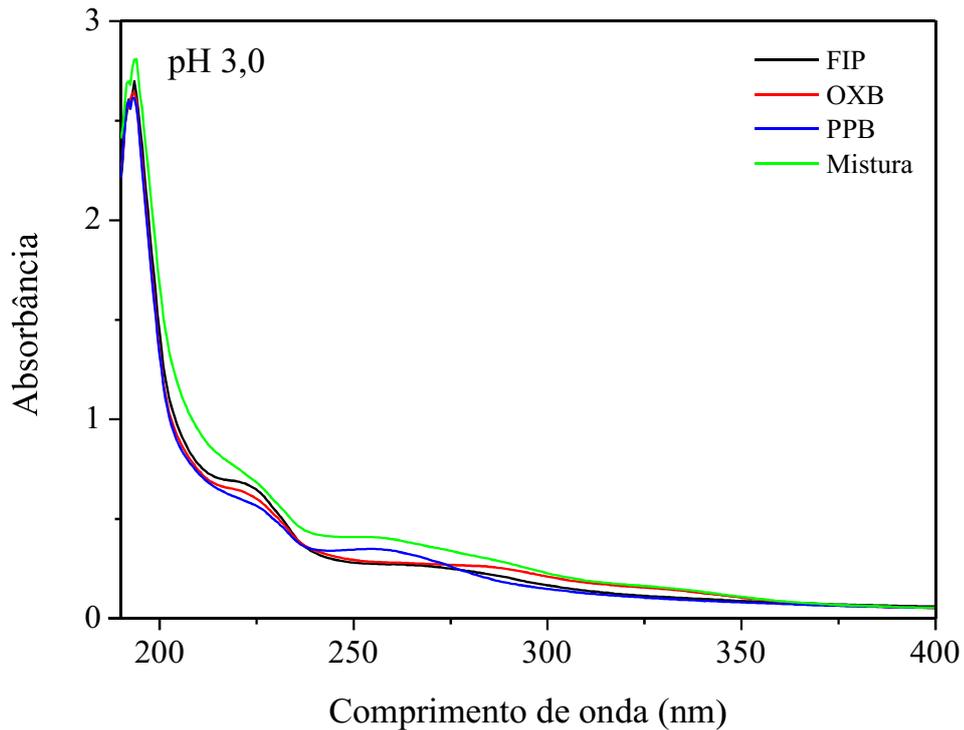
YANG, Q.; MA, Y.; CHEN, F.; YAO, F.; SUN, J.; WANG, S.; YI, K.; HOU, L.; LI, X.; WANG, D. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR – AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 122149, 2019.

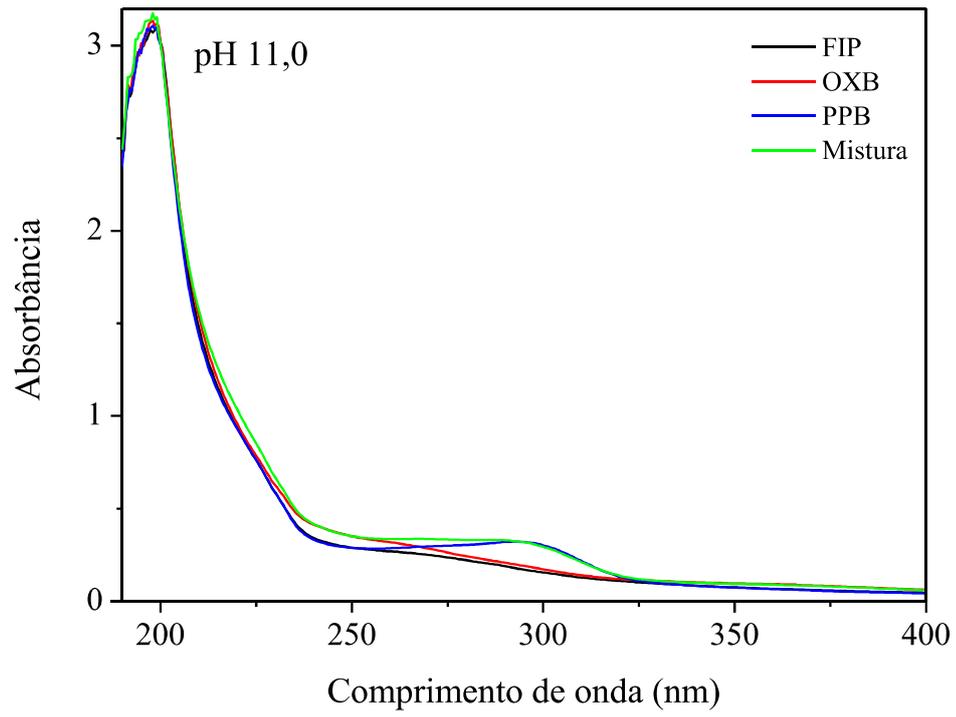
ZAKERSALEHI, A.; NADAGOUDA, M.; CHOI, H. Suppressing NOM access to controlled porous TiO₂ particles enhances the decomposition of target water contaminants. **Catalysis Communications**, v.41, p.79-82, 2013.

ANEXOS

Anexo A - Espectros de absorção na região UV visível dos compostos-alvo em baixas concentrações

Espectro de absorção na região UV visível das soluções (1 mg L^{-1}) isoladas e combinadas de FIP, OXB e PPB em água destilada e em diferentes valores de pH.

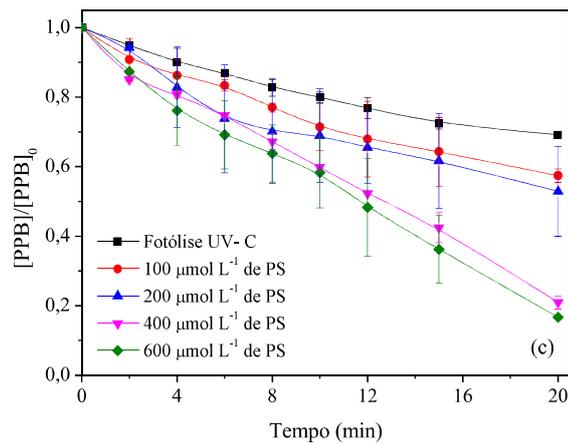
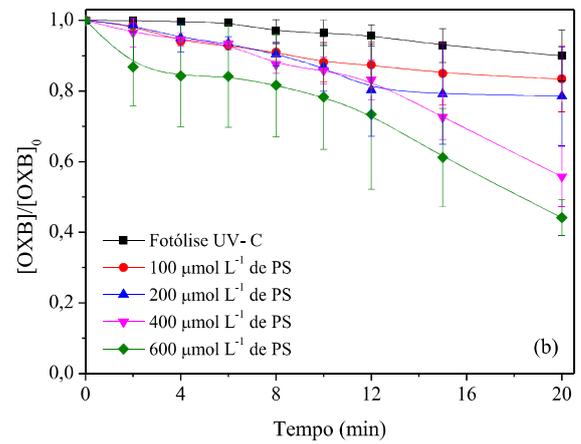
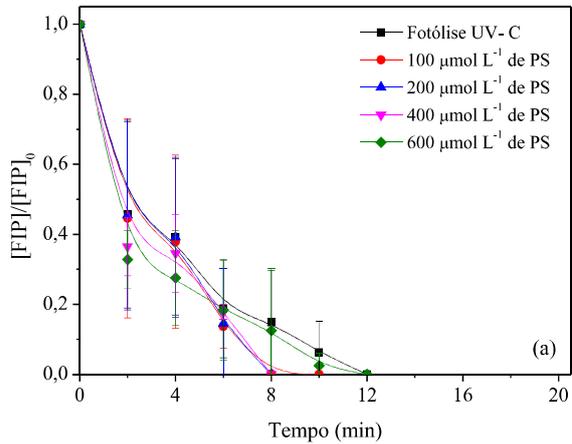




Fonte: O Autor, 2022.

Anexo B - Perfil de degradação dos compostos-alvo (variando a concentração de PS)

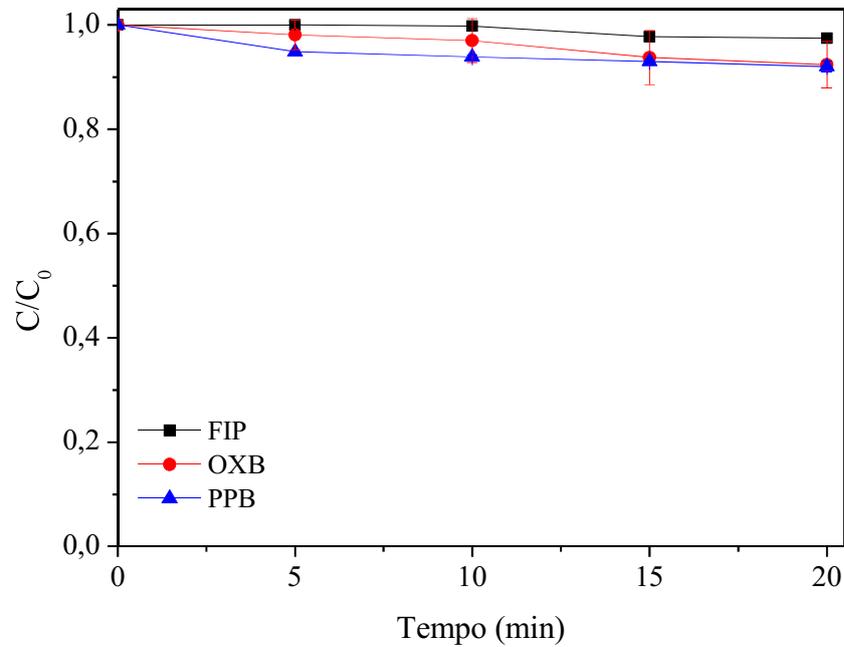
Influência da concentração de PS durante a degradação de (a) FIP, (b) OXB, (c) PPB pelo processo UV-C/PS em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[CIEs] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: O Autor, 2022.

Anexo C - Perfil de degradação dos compostos-alvo (PS na ausência de radiação)

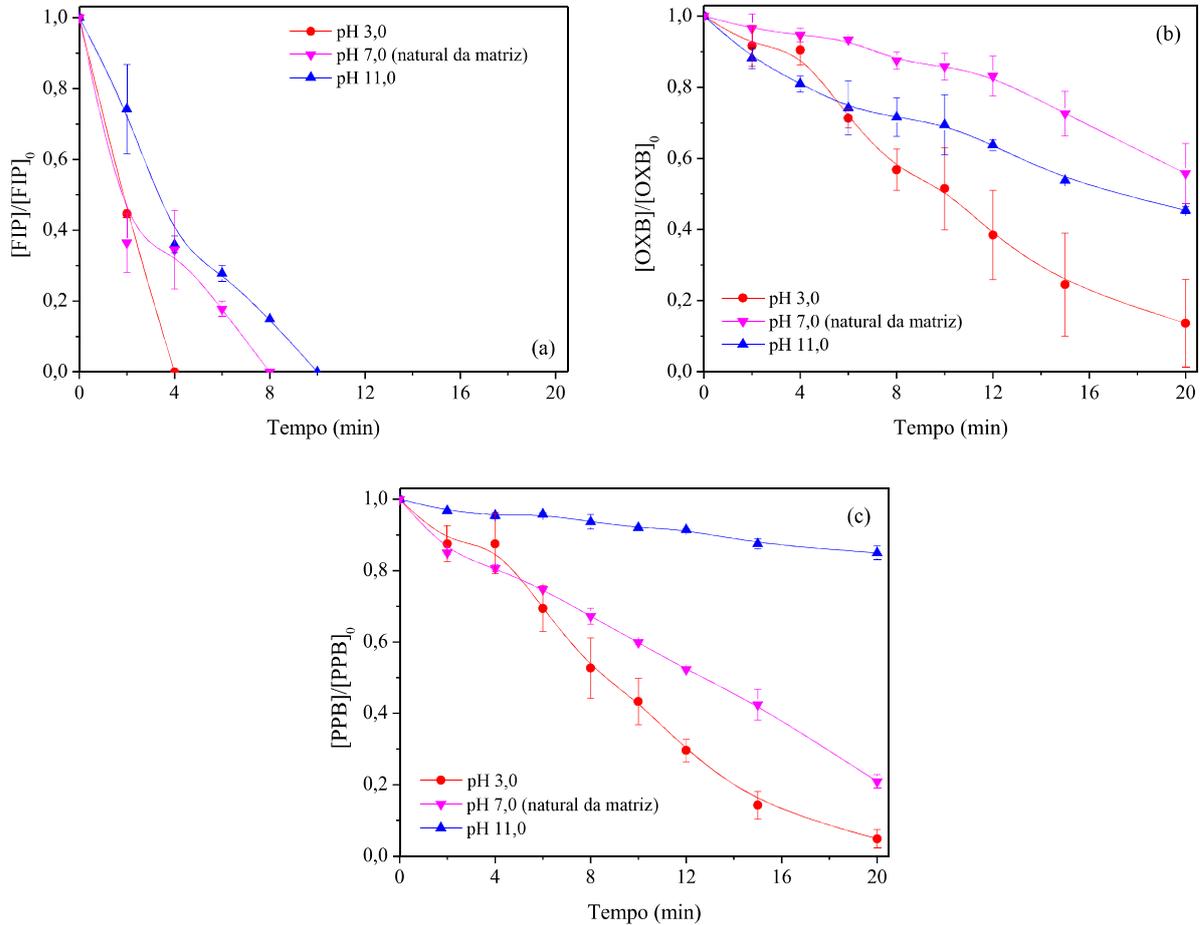
Influência do PS durante a degradação de FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário na ausência de radiação. Condições iniciais: $[CIEs] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e $[PS] = 400 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: O Autor, 2022.

Anexo D - Perfil de degradação dos compostos-alvo (variando o valor de pH)

Influência do pH durante a degradação de (a) FIP, (b) OXB, (c) PPB pelo processo UV-C/PS em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[CIEs] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e $[PS] = 400 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: O Autor, 2022.