



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

EDNA ARGENTINA ALBERTO

**COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e
UV-C/HSO₅⁻ PARA A DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES
ORGÂNICOS EM EFLUENTE SANITÁRIO TERCIÁRIO**

UBERLÂNDIA – MG

2023

EDNA ARGENTINA ALBERTO

**COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/HSO₅⁻
PARA A DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS EM EFLUENTE
SANITÁRIO TERCIÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA – MG

2023

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

A334 Alberto, Edna Argentina, 1985-
2023 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻
e UV-C/H₂SO₅ PARA A DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES
ORGÂNICOS EM EFLUENTE SANITÁRIO TERCIÁRIO [recurso
eletrônico] / Edna Argentina Alberto. - 2023.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.155>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Trovó, Alam Gustavo, 1980-, (Orient.).

II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 357, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de fevereiro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	9:00	Hora de encerramento:	11:15
Matrícula do Discente:	12012QMI014				
Nome do Discente:	Edna Argentina Alberto				
Título do Trabalho:	Comparação dos processos UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ , UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ e UV-C/HSO ₅ ⁻ para a degradação de micropoluentes orgânicos em efluente sanitário terciário				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Avaliação da degradação e toxicidade de contaminantes de interesse emergente e de seus produtos de transformação em matrizes ambientais durante processo foto-Fenton modificado em condições próximas à neutralidade				

Reuniu-se, por Webconferência, pelo link https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_NjYxMDI2YztOWQ3OS00ZDAzLWI1MzEtZGNhZjdiZjBjZTBk%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%2247d899de-3702-4110-b36e-44e08d1e3e41%22%7d, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, da Universidade Federal de Uberlândia; Ivonete Rossi Bautitz, da Universidade Federal do Paraná; e Alam Gustavo Trovó, orientador da candidata.

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

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

candidato(a):

Aprovado.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2023, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2023, às 11:10, 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 **Ivonete Rossi Bautitz, Usuário Externo**, em 27/02/2023, às 11:39, 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 **4150055** e o código CRC **1E1B79E0**.

Dedico este trabalho a Deus e à minha
família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela vida e saúde pois sem Ele nada do que se fez teria sido feito.

À Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura e suporte fornecido e, em específico, à Rede de Laboratórios Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia pelas análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia-MG, por fornecer amostras de efluente sanitário terciário para a realização dos experimentos em matriz real.

Ao governo do Distrito de Bilene (Moçambique), pela bolsa de estudos concedida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, por ter aceito me orientar, pela paciência, compreensão e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos membros da banca de qualificação, os Professores Doutores Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz e Waldomiro Borges Neto, por terem aceito o convite e pelas valiosas contribuições para a melhoria da qualidade do presente trabalho.

Aos membros da banca de defesa, o Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz e Profa. Dra. Ivonete Rossi Bautitz por terem aceito o convite para avaliação e contribuição na melhoria da qualidade do presente trabalho.

Aos meus pais, meu filho, minhas irmãs, primos, minhas amigas e toda minha família pelas orações e pelo apoio moral durante toda a formação.

Em especial, ao meu esposo, que de forma incansável apoiou-me em tudo para a materialização deste sonho.

Aos colegas de laboratório (LaQAmb) (Eduardo, Gabrielly, Moisés, Cleiseano, Ivo, Gabriel, Bruna, Lucas e Jéssica), pelo apoio na realização dos experimentos e no esclarecimento de dúvidas durante o trabalho.

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito.”

(Martin Luther King)

RESUMO

A presença de micropoluentes em matrizes aquosas ambientais tem gerado preocupação devido à sua recalcitrância aos tratamentos convencionais das estações de tratamento de esgoto (ETE). Assim, os processos de oxidação avançada (POA) surgem como alternativa de tratamento complementar em ETE visando degradar os contaminantes de preocupação emergente. No presente trabalho, foi avaliada a degradação da mistura dos compostos fipronil, oxibenzona e propilparabeno ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) em efluente sanitário terciário através do processo UV-C isolado e/ou combinado com diferentes fontes de peróxido (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^-). A eficiência dos processos foi monitorada através do decaimento da média da concentração dos compostos-alvo e pelo consumo dos oxidantes H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^- . Em pH 7,0, a fotólise direta resultou em 47% de degradação da mistura após 20 min de irradiação. Ao combinar a radiação com os oxidantes, houve um sinergismo na taxa de degradação da mistura e a eficiência de degradação melhorou ao aumentar a concentração de cada oxidante de 100 para $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, atingindo-se acima de 75% de degradação e maior desempenho foi apresentado pelo processo UV-C/ H_2O_2 (88%). A degradação é também dependente da estrutura do composto-alvo e das espécies radicalares. Assim, o perfil de degradação da mistura foi comparado ao do naproxeno (NAP) por ser um composto com sítios de alta densidade eletrônica, sendo obtida uma sequência da eficiência de degradação do NAP ($\text{UV-C/S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV-C/HSO}_5^- > \text{UV-C/H}_2\text{O}_2$) inversa à da mistura. A influência do pH (3,0, 7,0 (natural da matriz) e 11,0) também foi avaliada e a diferença na eficiência de degradação variou de 92% (pH 3,0) a 78% (pH 11,0), 94% (pH 3,0) a 55% (pH 11,0) e 100% (pH 3,0) a 76% (pH 7,0) nos processos UV-C/ H_2O_2 , UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e UV-C/ HSO_5^- , respectivamente. A espécie radicalar responsável pela degradação majoritária depende do pH. A degradação majoritária ocorreu via radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) em pH 3,0 no processo UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, enquanto que os radicais hidroxila ($\text{HO}^{\bullet}$) foram responsáveis pela degradação majoritária em pH 7,0 e 11,0 nos processos UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e UV-C/ HSO_5^- , respectivamente. Ambas espécies foram co-responsáveis pela degradação majoritária em pH 3,0 e 7,0 no processo UV-C/ HSO_5^- . Por outro lado, a degradação majoritária no processo UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em pH 11,0 ocorreu via fotólise. Portanto, este trabalho sugere que a mistura de H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ seja uma melhor opção para aumentar a eficiência de degradação, evitando-se a utilização de HSO_5^- que para além de possuir um alto custo, demanda maior energia para sua ativação e pode reduzir o pH do meio.

Palavras-chave: contaminantes de preocupação emergente; estações de tratamento de esgoto; fipronil; oxibenzona; processos de oxidação avançada; propilparabeno; radiação.

ABSTRACT

The presence of micropollutants in environmental aqueous matrices has generated concern due to their recalcitrance to conventional treatments in sewage treatment plants (WWTP). Thus, the advanced oxidation processes (AOPs) arise as a complementary treatment alternative in STP aiming at degrading the contaminants of emerging concern. In the present work, the degradation of the mixture of the compounds fipronil, oxybenzone and propylparaben ($100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ of each) in tertiary sanitary effluent through the UV-C process alone and/or combined with different peroxide sources (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^-) was evaluated. The efficiency of the processes was monitored by the decay of the average concentration of the target compounds and by the consumption of the oxidants H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^- . At pH 7.0, direct photolysis resulted in 47% degradation of the mixture after 20 min of irradiation. When combining the irradiation with the oxidants, there was a synergism in the degradation rate of the mixture and the degradation efficiency improved when increasing the concentration of each oxidant from 100 to $400\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, reaching above 75% degradation and higher performance was presented by the UV-C/ H_2O_2 process (88%). The degradation is also dependent on the target compounds structure of the and radical species. Thus, the degradation profile of the mixture was compared to that of naproxen (NAP) as it is a compound with high electronic density sites, and a sequence of the degradation efficiency of NAP ($\text{UV-C/S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV-C/HSO}_5^- > \text{UV-C/H}_2\text{O}_2$) inverse to that of the mixture was obtained. The influence of pH (3.0, 7.0 (natural matrix) and 11.0) was also evaluated and the difference in degradation efficiency ranged from 92% (pH 3.0) to 78% (pH 11.0), 94% (pH 3.0) to 55% (pH 11.0) and 100% (pH 3.0) to 76% (pH 7.0) in the UV-C/ H_2O_2 , UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and UV-C/ HSO_5^- processes, respectively. The radical species responsible for the majority degradation is pH dependent. Majority degradation occurred via sulphate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) at pH 3.0 in the UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process, while hydroxyl radicals ($\text{HO}^{\bullet}$) were responsible for majority degradation at pH 7.0 and 11.0 in the UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and UV-C/ HSO_5^- processes, respectively. Both species were co-responsible for the majority degradation at pH 3.0 and 7.0 in the UV-C/ HSO_5^- process. On the other hand, the majority degradation in UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process at pH 11.0 occurred via photolysis. Therefore, this work suggests that the mixture of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is a better option to increase the efficiency of degradation, avoiding the use of HSO_5^- that besides having a high cost, demands more energy for its activation and can reduce the pH of the medium.

Keywords: contaminants of emerging concern; wastewater treatment plants; fipronil; oxybenzone; advanced oxidation processes; propylparaben; radiation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural do fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ – MM = 437,2 g mol ⁻¹)	20
Figura 3 – Fórmula estrutural da oxibenzona ($C_{14}H_{12}O_3$ – MM = 228,2 g mol ⁻¹).....	22
Figura 4 – Fórmula estrutural de propilparabeno.	24
Figura 2 – Fórmula estrutural do naproxeno ($C_{14}H_{14}O_3$ – MM = 230,3 g mol ⁻¹).....	26
Figura 5 – Sistema completo do reator fotoquímico utilizado durante os experimentos de fotodegradação sob radiação UV-C.....	46
Figura 6 – Espectros de absorção molecular na região UV-Visível das solução de (a) FIP, (b) OXB, (c) PPB e (d) da mistura deles preparadas em efluente da ETE e em diferentes valores de pH. Condições iniciais: [FIP] = [PPB] = [OXB] = 20 mg L ⁻¹	50
Figura 7 – Diagrama de especiação de (a) OXB, (b) FIP e (c) PPB em função do pH.....	51
Figura 8 – Espectros de absorção molecular na região UV-Visível do efluente da ETE e de uma solução de NAP preparada nesse efluente. Condições iniciais: [NAP] = 1,0 mg L ⁻¹ ; pH 7,0 (natural da matriz).	52
Figura 9 – Efeito de pH na fotólise UV-C de uma mistura de PPB, FIP e OXB em efluente sanitário terciário após 20 min de irradiação. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto).	56
Figura 10 – Espectros de (a) absorção molecular de soluções de PDH, PS e MPS preparada em efluente da ETE e de (b) emissão da lâmpada UV-C na região UV-Visível. Condições iniciais: [PDH] = [PS] = [MPS] = 0,005 mol L ⁻¹ ; pH 7,0 (natural da matriz).	58
Figura 11 – Influência da concentração de H ₂ O ₂ no perfil de degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/H ₂ O ₂ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de H ₂ O ₂ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.	59
Figura 12 – Influência da concentração de S ₂ O ₈ ²⁻ no perfil de degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de S ₂ O ₈ ²⁻ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.	60
Figura 13 – Influência da concentração de HSO ₅ ⁻ durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/HSO ₅ ⁻ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de HSO ₅ ⁻ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.	62

Figura 14 - Perfil de degradação de NAP (símbolos fechados) e da mistura de PPB, FIP e OXB considerando média de degradação deles (símbolos abertos) pelos processos UV-C/H ₂ O ₂ , UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ e UV-C/HSO ₅ ⁻ em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto); [H ₂ O ₂] = [S ₂ O ₈ ²⁻] = [HSO ₅ ⁻] = 400 µmol L ⁻¹ ; pH (natural da matriz) = 7,0.	64
Figura 15 – Influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/H ₂ O ₂ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de H ₂ O ₂ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e [H ₂ O ₂] = 400 µmol L ⁻¹	66
Figura 16 - Influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de S ₂ O ₈ ²⁻ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e [S ₂ O ₈ ²⁻] = 400 µmol L ⁻¹	67
Figura 17 – Influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/HSO ₅ ⁻ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de HSO ₅ ⁻ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto) e [S ₂ O ₈ ²⁻] = 400 µmol L ⁻¹	69
Figura 18 – Efeito dos sequestradores 2-propanol e fenol na degradação de PPB e OXB considerando a mistura deles pelos processos (a) UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻ e (b) UV-C/HSO ₅ ⁻ em efluente sanitário terciário após 20 min de irradiação. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L ⁻¹ (para cada composto); [S ₂ O ₈ ²⁻] = [HSO ₅ ⁻] = 400 µmol L ⁻¹ ; [2-propanol] = [fenol] = 10 mmol L ⁻¹	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 – Características físicas e químicas do propilparabeno	24
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de naproxeno.	27
Tabela 3 – Potencial padrão de redução de alguns oxidantes.....	30
Tabela 4 – Classificação dos POA	31
Tabela 5 – Caracterização físico-química e biológica da amostra de efluente sanitário terciário	49
Tabela 6 – Influência da proporção entre as fases móveis (metanol e HAc) nos tempos de retenção do composto-alvo e volume morto, em água destilada.	53
Tabela 7 – Equações de linha reta das curvas analíticas, intervalos lineares, coeficiente de correlação linear (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos alvo.	54
Tabela 8 – Taxas de degradação da mistura de PPB e OXB via fotólise direta UV-C, $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ em diferentes valores de pH.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPE	Contaminantes de preocupação emergente
ETE	Estações de tratamento de esgoto
FIP	Fipronil
MPS	Monopersulfato
NAP	Naproxeno
OXB	Oxibenzona
PFHPs	Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal
PDH	Peróxido de hidrogênio
POA	Processos de oxidação avançada
PPB	Propilparabeno
OS	Persulfato
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Geral	19
2.2 Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Compostos-alvo.....	20
3.1.1 Fipronil (FIP).....	20
3.1.2 Oxibenzona (OXB).....	21
3.1.3 Propilparabeno (PPB).....	23
3.1.4 Naproxeno (NAP).....	25
3.2 Tratamento de efluentes de ETE e suas restrições	28
3.3 Processos de oxidação avançada (POA)	29
3.3.1 Fotólise	32
3.3.2 POA selecionados.....	33
3.3.2.1 UV/H ₂ O ₂	33
3.3.2.2 UV/S ₂ O ₈ ²⁻ e UV/HSO ₅ ⁻	33
3.3.3 Parâmetros operacionais dos POA avaliados	36
3.3.4 Aplicação dos UV-C, UV/H ₂ O ₂ , UV/PS e UV/MPS para degradação dos CPE	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Reagentes.....	41
4.2 Equipamentos e materiais.....	42
4.3 Efluente sanitário terciário da ETE.....	42
4.4 Análises químicas.....	43
4.4.1 Monitoramento da concentração dos compostos-alvo	43
4.4.2 Determinação do consumo de peróxido de hidrogênio – PDH	44
4.4.3 Determinação do consumo de persulfato-PS e de monopersulfato-MPS	44
4.5 Experimentos de fotodegradação	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Caracterização do efluente sanitário terciário.....	48
5.2 Avaliação do método analítico para determinação dos compostos-alvo	49
5.3 Fotólise direta UV-C dos compostos-alvo.....	56
5.4 Influência da concentração e fontes de peróxido.....	58

5.4.1 Concentração de H_2O_2	58
5.4.2 Concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	60
5.4.3. Concentração de HSO_5^-	61
5.5 Comparação da eficiência da degradação dos compostos-alvo com o NAP.....	64
5.6 Influência do pH	65
5.7 Testes de sequestradores de espécies radicalares	70
6 CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS	76
ANEXOS	87
Anexo I.....	87
Espectros de absorção molecular na região UV-Visível de uma solução de (a) FIP, (b) OXB, (c) PPB e (d) mistura dos compostos em efluente da ETE em diferentes valores de pH. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = [\text{PPB}] = [\text{OXB}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$	87
ANEXO II.....	88
Cromatogramas do efluente da ETE e da solução contendo os compostos FIP, OXB e PPB nesse efluente, utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) em um comprimento de onda (λ) de 279 nm. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$; pH = 7,0 (natural da matriz).	
88	
ANEXO III.....	89
Curvas analíticas para quantificação dos compostos-alvo nas faixas de concentrações altas ((a) FIP, (c) OXB e (e) PPB) e baixas ((b) FIP, (d) OXB e (f) PPB) e (g) NAP em efluente sanitário terciário a pH natural da matriz (7,0).	89
ANEXO IV	91
Influência da concentração de H_2O_2 no perfil de degradação de (a) PPB, (b) FIP e (c) OXB pelo processo UV-C/ H_2O_2 em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.	91
ANEXO V.....	92
Influência da concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP e (c) OXB pelo processo UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.	92
ANEXO VI.....	93

Influência da concentração de HSO_5^- durante a degradação de (a)PPB, (b) FIP e (c) OXB pelo processo UV-C/ HSO_5^- em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0. 93

ANEXO VII.....94

Influência do pH durante a degradação de PPB ((a) UV-C/ H_2O_2 e (b) UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e (c) OXB (UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 400 \text{ mol L}^{-1}$ 94

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, o ser humano vem encarando uma série de problemas ambientais, dos quais se pode destacar a poluição dos recursos hídricos. A crescente contaminação desses recursos pode causar danos irreversíveis à biota aquática (morte dos peixes, destruição de recifes de corais, etc) e isso pode comprometer as futuras gerações (RAYAROTH et al., 2022).

Vários fatores ou atividades são associados a contaminação dos recursos hídricos, dos quais destaca-se a expansão industrial aliada ao crescimento populacional, o que contribui para a contaminação dos mananciais através do despejo inadequado de efluentes domésticos e industriais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Vale ressaltar que a agricultura é também uma das fontes potenciais de poluição dos ecossistemas aquáticos. Infelizmente, o desenvolvimento agrícola costuma ser acompanhado por várias fontes potenciais de impactos negativos aos ecossistemas de água doce, com destaque para resíduos de pesticidas cuja exposição pode prejudicar os seres vivos que habitam nesses ecossistemas (ALBUQUERQUE et al., 2016). Outro setor de atividade que merece especial atenção em relação a contaminação dos recursos hídricos é a indústria farmacêutica, devido a geração de resíduos de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHPs). Vários compostos das classes de pesticidas e de PFHPs têm sido apontados como persistentes no meio ambiente devido à sua difícil biodegradação, o que favorece sua bioacumulação no ambiente e consequente prejuízo aos ecossistemas e ao meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RICARDO et al., 2022).

Dentre os compostos com características recalcitrantes existem os chamados contaminantes de preocupação emergente (CPE), que são substâncias químicas de origem antrópica e natural com potencial ou real ameaça à saúde humana e/ou ambiente e que não possuem legislação que estabeleça tanto os padrões de potabilidade ou níveis de toxicidade seguro (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Os CPE ocorrem em matrizes aquosas em concentrações na ordem de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$ e, uma vez que a composição das matrizes aquosas reais (efluente de esgoto e industrial, rios, entre outras) é complexa, outros componentes dessas matrizes interferem na detecção dos CPE. Por isso, a detecção dos CPE em estudos de monitoramento ambiental é recente (a partir da década de 1990) e só foi possível graças aos avanços das técnicas analíticas hífenadas, como é o caso da cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Mesmo em concentrações baixas, os CPE têm sido associados a alguns efeitos deletérios

(feminilização e masculinização, toxicidade aguda e crônica, mutagenicidade, citotoxicidade, resistência bacteriana, obesidade e desenvolvimento de tumores, doenças respiratórias e diabetes) à biota aquática e a saúde humana. Portanto, a crescente ameaça à disponibilidade de recursos hídricos devido à presença de CPE (pesticidas, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, drogas ilícitas, hormônios, entre outros) em matrizes aquosas é um problema ambiental que merece especial atenção (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Existem várias fontes de entrada dos CPE em compartimentos aquáticos, mas a principal delas são as estações de tratamento de esgoto (ETE), as quais não foram projetadas para remoção desse tipo de contaminante (KRZEMINSKI et al., 2019). Portanto, é importante desenvolver tecnologias que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes. Os processos de oxidação avançada (POA), resultantes da formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015) e sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), espécies altamente reativas (DEWIL et al., 2017; MAZIVILA et al., 2019; RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015), têm sido apontados como tecnologias viáveis para tratamento de efluentes contendo CPE.

Neste trabalho foi avaliada a degradação simultânea de três CPE, nomeadamente, fipronil (FIP), oxibenzona (OXB) (filtro ultravioleta (UV)) e propilparabeno (PPB) (anti-microbiano). A frequente detecção desses compostos em diferentes matrizes aquosas na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ (BUDD et al., 2015; CANOSA et al., 2006; CELEIRO et al., 2018; DOROTA; GROMADZIŃSKA; WOJCIECH, 2014; LEE; PEART; SVOBODA, 2005; LI et al., 2015; MAO; HE; GIN, 2019; RAMOS et al., 2015; STONE; GILLIOM; RYBERG, 2014) e os efeitos adversos (para a saúde humana e meio ambiente) a esses associados (BAZIN et al., 2010; CAMPOS et al., 2017; DARBRE et al., 2004; PALHARIM; GRAÇA; TEIXEIRA, 2020; TOVAR-SÁNCHEZ et al., 2013; WESTON; LYDY, 2014; ZHANG et al., 2017), foram a razão para a escolha desses compostos como modelo neste estudo. O naproxeno (NAP) (fármaco) foi também avaliado como modelo de compostos que reagem preferencialmente por transferência eletrônica (SILVA et al., 2021), a fim de desvendar os mecanismos de reação envolvidos durante a degradação dos compostos-alvo por POA propostos.

Embora alguns estudos tenham relatado a aplicação de POA para a degradação de: i) FIP (DA COSTA FILHO et al., 2016; FENOLL et al., 2014; GOMES JÚNIOR et al., 2020; INTICHER et al., 2021; THANGAMANI et al., 2019); ii) OXB (ASIF et al., 2020; CELEIRO et al., 2018, 2019; DU et al., 2018; LEE et al., 2020; LEE; LEE; ZOH, 2021; LUO et al., 2019; PAN et al., 2018; VEGA; PEÑUELA, 2018; WANG et al., 2021; YE et al., 2019; ZÚÑIGA-BENÍTEZ; ARISTIZÁBAL-CIRO; PEÑUELA, 2016; ZÚÑIGA-BENÍTEZ; SOLTAN;

PEÑUELA, 2016); iii) PPB (ABIDI et al., 2019; BEKRIS et al., 2017; CUERDA-CORREA et al., 2016a, 2016b; FANG et al., 2013; LUCAS; PERES, 2015; MATTHAIIOU et al., 2018, 2019; PALHARIM; GRAÇA; TEIXEIRA, 2020); e iv) degradação simultânea dos três compostos-alvo pelo processo foto-Fenton (MARSON et al., 2022), até onde sabemos, nenhum trabalho foi feito avaliando a degradação simultânea destes compostos ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em efluente de ETE pelos processos fotoperoxidação (UV/H₂O₂), fotólise do persulfato (UV/S₂O₈²⁻) e fotólise do monopersulfato (UV/HSO₅⁻). Assim, visto que o peróxido de hidrogênio na presença de irradiação gera radicais hidroxila, persulfato radicais sulfato e monopersulfato ambas espécies radicalares, foi feito um estudo comparativo do uso desses oxidantes durante a degradação da mistura dos compostos-alvo.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Comparar o potencial dos processos UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/HSO₅⁻ na degradação simultânea de FIP, OXB e PPB como uma alternativa de tratamento complementar aos clássicos aplicados em uma ETE.

2.2 Específicos

- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais([H₂O₂], [S₂O₈²⁻], [HSO₅⁻] e pH) e otimizar as condições experimentais durante a degradação simultânea dos compostos-alvo em efluente de ETE;
- Identificar a(s) espécie(s) radicalar(es) majoritária(s) em cada processo de degradação avaliado, sob diferentes condições de pH;
- Comparar a cinética de degradação simultânea dos compostos-alvo em efluente de ETE, sob condições otimizadas.

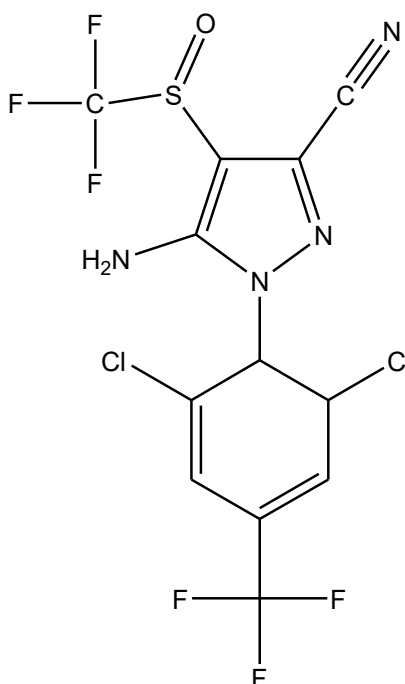
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compostos-alvo

3.1.1 Fipronil (FIP)

O FIP [5-amino-3-ciano-1-(2,6-dicloro 4 trifluorometilfenil)-4-trifluorometilsulfenil pirazol], (figura 1) inseticida da classe dos fenilpirazóis, é um dos inseticidas mais utilizados, sistêmico e de largo espectro (SINGH et al., 2021). Este inseticida é pouco solúvel em água, prefere matrizes lipofílicas (orgânicas) e é estável à temperatura ambiente (GUNASEKARA et al., 2007). Possui uma baixa-a-moderada afinidade para carbono orgânico (húmus nos solos) e para a biota [log de coeficiente de partição octanol-água ($\log k_{ow}$) 3,9-4,1] (GUNASEKARA et al., 2007).

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



Fonte: A Autora, 2022.

Registrado pela primeira vez em 1996 nos EUA pela Rhone Poulenc Ag Company (atualmente Bayer Crop Science), o FIP é utilizado para controlar tanto pragas agrícolas como não agrícolas, tais como a broca do caule do arroz, a traça diamante, a pasta de folhas, os afídeos, os gafanhotos, carraças, pulgas, térmitas, formigas, baratas, etc (SINGH et al., 2021).

Este composto combate os insetos atuando em seu sistema nervoso central, através do bloqueio da passagem de cloretos através dos receptores do ácido γ -amino butírico, causando dessa maneira hiperexcitação, convulsões, paralisia, até a morte dos insetos (YING; KOOKANA, 2001). O modo único de ação também o torna altamente eficaz contra muitas pragas de insetos que desenvolveram resistência a outros inseticidas clássicos comuns, tais como, piretróides (bloqueadores dos canais de sódio), organofosforados, e carbamato (inibidores da colinesterase) (AAJOUD; RAVANEL; TISSUT, 2003; SINGH et al., 2021).

O FIP é muito estável em água em meio ácido ou neutro com uma meia-vida de cerca de 1390 dias (SINGH et al., 2021). Contudo, em meio básico, o grupo nitrilo ($-C\equiv N$) do FIP pode interagir com os íons OH^- para formar FIP-amida (SINGH et al., 2021). Além disso, dependendo das condições ambientais, o FIP pode sofrer algumas reações (redução, oxidação, hidrólise ou fotólise) em água para formar FIP-sulfeto, FIP-sulfona, FIP-amida, ou FIP-desulfinil. Esses metabólitos, excepto a FIP-amida, foram apontados como mais tóxicos e persistentes do que o composto original (FERREIRA et al., 2022).

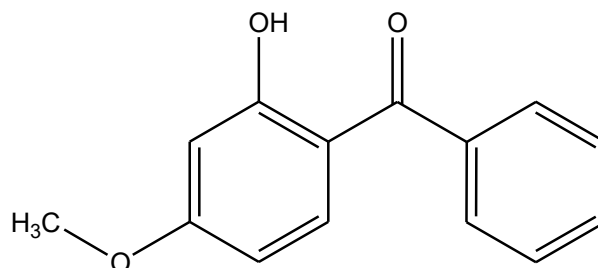
Vale ressaltar que estudos mostram que o FIP se torna tóxico para mamíferos por ingestão, inalação e contato de pele (GUNASEKARA et al., 2007). Os resíduos de FIP e dos seus principais metabólitos já foram detectados em muitas amostras ambientais, incluindo água (BUDD et al., 2015; MICHEL et al., 2016), solo, vegetais e produtos de origem animal (SINGH et al., 2021). Concentrações variáveis (entre 0,002 e 0,117 $\mu g L^{-1}$) de FIP e de seus metabólitos foram detectadas em escoamento de água proveniente da agricultura em vários estados (Califórnia, Colorado, Illinois, Indiana e Lousiana) dos EUA (GUNASEKARA et al., 2007) e em efluente de ETE na Carolina do Norte, nos EUA (MCMAHEN et al., 2016). No Brasil, concentrações de FIP na faixa de 0,132 a 2,44 $\mu g L^{-1}$ foram detectadas na bacia do Rio Guandu, no Estado de Rio de Janeiro (FERREIRA et al., 2022).

3.1.2 Oxibenzona (OXB)

A OXB, também conhecida por benzofenona-3, é um derivado da benzofenona. É uma substância lipofílica, fotoquimicamente estável e é usada como filtro solar em produtos cosméticos, como fotoiniciador em reações poliméricas e como fixador de perfumes (ABOU-DAHECH et al., 2022; SCHNEIDER; LIM, 2019). É usado como fotoprotetor em fórmulas de cosméticos, pois oferece proteção para a pele contra os raios UV-A (315 – 400 nm) e UV-B (280 – 315 nm); sua estrutura química é formada por uma cetona aromática (Figura 3). Em alguns países como EUA (Havaí, Ilhas Virgens Americanas, Key West), Arquipélago de Palau,

Aruba, Tailândia, Caribe (Bonaire), México e Brasil (Fernando de Noronha), o uso deste fotoprotetor foi banido por causa de alguns efeitos colaterais como é o caso da irritação na pele e nos olhos, e isto fez com que fossem criadas várias fórmulas a base deste que não tivessem tais efeitos adversos (NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2014).

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



Fonte: A Autora, 2022.

Os filtros UV têm baixa solubilidade em água, elevada lipofilicidade e um elevado coeficiente de carbono orgânico da água, o que torna difícil a sua remoção de matrizes aquosas através das ETE (BLÜTHGEN et al., 2014). As ETE em todo o mundo já foram testadas sobre a ocorrência de filtros UV em seus afluentes (fontes de água de entrada) e efluentes (água que foi tratada). Neste contexto, a OXB foi detectada em concentrações na faixa de $18 - 115 \text{ ng L}^{-1}$ em amostras de água bruta e tratada, no Brasil (DA SILVA; EMÍDIO; DE MARCHI, 2015) e uma contribuição diária de 6,9 mg de resíduos de OXB detectados em efluente de ETE foi estimada para cada pessoa por dia na Suíça (BALMER et al., 2005; BRAUSCH; RAND, 2011). Resultados similares sobre a detecção da OXB em efluentes de ETE foram obtidos em estudos feitos na Coreia, China, Estados Unidos, Japão, e Tailândia (SCHNEIDER; LIM, 2019).

A OXB também já foi detectada em amostras de água de rio e do mar de vários pontos do mundo. Na água do mar, este filtro UV foi detectado em concentrações nas faixas de $2,2-2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em Portugal (ALMEIDA et al., 2013) e $280-3300 \text{ ng L}^{-1}$ na Espanha (TARAZONA et al., 2010). Concentrações na faixa de $68,9-85 \text{ ng L}^{-1}$ de OXB foram detectadas na água do Rio Tama, no Japão (OKANOUCHI et al., 2008).

A presença de filtros solares em matrizes aquosas é considerada como um problema ambiental, devido as suas características recalcitrantes nos ecossistemas, pois vários problemas a saúde humana são apontados devido à presença desses contaminantes. Vale ressaltar que a ocorrência da OXB em água das piscinas foi também reportada, o que representa um potencial

risco aos ecossistemas devido à reação dos filtros UV com cloro (presente em águas das piscinas) para formar produtos de transformação perigosos, como é o caso da OXB clorada (MANASFI et al., 2017; SCHNEIDER; LIM, 2019). Em estudos *in vitro*, a OXB já foi associada ao aumento da proliferação celular de células de câncer da mama (SCHNEIDER; LIM, 2019) e aos efeitos antiandrogênicos, proestrogênicos e anti-estrogênicos (KIM; CHOI, 2014).

Embora o aquecimento dos oceanos seja o fator principal de perigo aos recifes de corais, a OXB em específico, é nomeada como fator adicional de ameaça para os recifes de corais, pois devido ao seu poder de ativação de vírus do coral, causando stress oxidativo, expulsão de algas simbióticas, e portanto, branqueamento do coral (DANOVARO et al., 2008; SCHNEIDER; LIM, 2019). *In vitro*, em concentrações de 33 a 50 partes por milhão (ppm), a OXB induz o branqueamento dos recifes de coral e a morte (DINARDO; DOWNS, 2018).

3.1.3 Propilparabeno (PPB)

O PPB pertence ao grupo dos parabenos, que são compostos da série homóloga de ácido hidroxibenzóico (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005). Esses compostos são utilizados isoladamente ou em combinação para exercer um efeito antimicrobiano no processo de conservação de produtos alimentares, farmacêuticos e de higiene pessoal (NGUYEN et al., 2021; SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005).

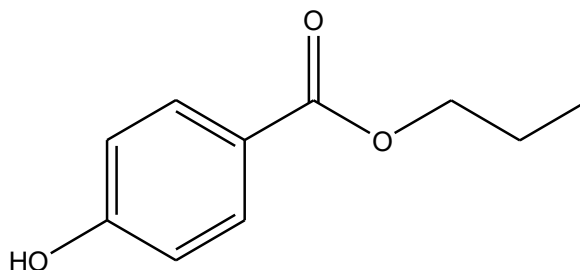
A ação antimicrobiana dos parabenos resulta de seus efeitos inibidores no transporte de membranas e processos de função mitocondrial e a capacidade de conservação é determinada pela quantidade do parabeno dissolvido na fase aquosa, visto que a replicação microbiana geralmente ocorre na fase aquosa (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005). Outrossim, a atividade antimicrobiana é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia do grupo éster do parabeno, aumentando com o aumento desse comprimento. Porém, existe uma proporcionalidade inversa entre o comprimento da cadeia do grupo éster e a solubilidade do parabeno em água e, como resultado, o propil (éster inferior) é uma das escolhas práticas para a utilização de parabenos nos alimentos.

Na forma pura, os parabenos são geralmente pequenos cristais incolores ou pós cristalinos praticamente inodoros e insípidos, higroscópicos na natureza, estáveis no ar e resistentes à hidrólise na água (quente e fria) e em soluções ácidas (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005).

Em termos de estrutura química, o PPB (figura 4) é um dos ésteres do ácido p-

hidroxibenzóico com substituto alquílico (propílico) (JONKERS et al., 2010).

Figura 3 – Fórmula estrutural de propilparabeno.



Fonte: A Autora, 2022.

As principais propriedades físico-químicas do PPB são apresentadas na tabela 2.

Tabela 1 – Características físicas e químicas do propilparabeno

Composto	Propilparabeno
Fórmula química	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
Massa molecular (g mol ⁻¹)	180,21
pK _a a pH 7,0	8,24 ^a
Log de coeficiente de partição octanol-água (log k _{ow})	3,04 ^b
Solubilidade em água a 25 °C (g/100 mL)	0,30 ^c

Dados obtidos de ^aFang et al. (2013); ^bBernal-Romero Del Hombre Bueno; Boluda-Botella; Prats Rico (2019); ^cJewell et al. (2007).

À semelhança dos outros parabenos, o PPB satisfaz vários dos critérios de um conservante ideal, nomeadamente: amplo espectro de atividade antimicrobiana, estabilidade química (para um amplo intervalo de temperatura e pH variando de 4,5 a 7,5), inércia, baixo grau de toxicidade sistêmica, baixa frequência de sensibilização, solubilidade suficiente em água, manuseio relativamente seguro e baixos custos de produção (DOROTA; GROMADZIŃSKA; WOJCIECH, 2014). Contudo, estudos recentes indicaram que a exposição ao PPB pode perturbar o sistema endócrino (BOBERG et al., 2010), prejudicando a saúde humana. Embora esses estudos indiquem que os parabenos possuem uma fraca atividade estrogénica, outros estudos levantaram a hipótese de uma associação entre a utilização de cosméticos para as axilas contendo parabenos e uma maior incidência de câncer da mama (ABBAS et al., 2010).

Outrossim, mesmo em concentrações tão baixas como as utilizadas no tratamento da

água, o cloro pode reagir com parabenos para produzir derivados clorados (CANOSA et al., 2006). Este fenômeno é alarmante devido à elevada estabilidade dos derivados diclorados resultantes e ao potencial estrogênico desconhecido (CANOSA et al., 2006; DOROTA; GROMADZIŃSKA; WOJCIECH, 2014). Além disso, os derivados clorados são consideravelmente mais tóxicos para os organismos aquáticos do que os respectivos compostos originais (DOROTA; GROMADZIŃSKA; WOJCIECH, 2014).

A produção e uso generalizado de parabenos pode resultar no seu vazamento para o ambiente e estudos sobre a presença de parabenos em matrizes aquosas já foram publicados na literatura. Embora as águas superficiais sejam frequentemente mais susceptíveis à contaminação devido à sua localização nos pontos mais baixos da paisagem, os parabenos podem ser liberados para o ambiente aquoso principalmente através de descargas de tratamento de águas residuais. Em geral, entre todos os parabenos medidos em águas superficiais, a maior frequência de detecção e valores de concentração foram registrados para as espécies mais comumente utilizadas em cosméticos: metil e/ou propilparabeno. As concentrações de PPB nos rios chineses atingiram o valor de 3142 ng L⁻¹ (PENG et al., 2008), enquanto que as concentrações máximas do mesmo parabeno detectadas nos rios europeus foram inferiores (até 69 ng L⁻¹) (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2009). No Brasil, o PPB já foi detectado em concentrações acima de 100 ng L⁻¹ em água de abastecimento público (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017), enquanto que concentrações nas faixas de 200–2430 ng L⁻¹ e 230–810 ng L⁻¹ do mesmo composto já foram respectivamente detectadas em águas residuais no Canadá (LEE; PEART; SVOBODA, 2005) e na Espanha (CANOSA et al., 2006).

Embora os compostos-alvo do presente estudo sejam o FIP, OXB e PPB, vale ressaltar que o NAP foi também introduzido como composto modelo em uma das etapas do estudo visando desvendar alguns aspectos de mecanismos de reações referentes à degradação da mistura dos compostos-alvo. Assim, uma breve descrição do NAP em relação às suas propriedades, aplicações e implicações da sua presença em meio ambiente é apresentada no subtópico que se segue.

3.1.4 Naproxeno (NAP)

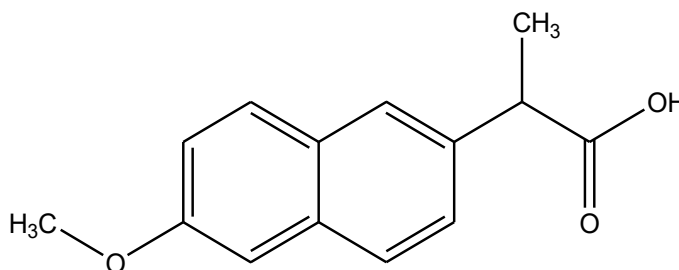
Os produtos farmacêuticos resultaram em melhorias significativas na saúde pública. Todavia, o aumento do consumo de fármacos devido ao crescimento galopante da indústria farmacêutica e ao aumento da população levou à detecção generalizada de resíduos de produtos farmacêuticos em diferentes matrizes aquosas, resultando em novas preocupações ambientais e

sanitárias.

A descarga direta de águas residuais brutas ou tratadas de ETE é uma das principais fontes de produtos farmacêuticos. A ocorrência de produtos farmacêuticos e seus metabólitos no ambiente depende principalmente das diferentes técnicas utilizadas para tratar as águas residuais em diferentes locais, bem como dos efeitos sazonais. Estudos mostraram que a ocorrência de antibióticos e medicamentos anti-inflamatórios não esteróides (AINEs) no ambiente aumentou durante as estações frias/fluviais.

O NAP ou ácido 2-(6-metoxinaftalen-2-il) propanóico (Figura 2), é um fármaco da classe dos AINEs, com propriedades analgésicas e antipiréticas. Os AINEs são amplamente utilizados em todo o mundo devido à sua eficiência no alívio da dor, anti-inflamação, prevenção de coágulos sanguíneos e tratamento do câncer. Geralmente, esses compostos inibem a ciclo-oxigenase (COX 1 e 2), enzimas catalisadoras do ácido araquidônico em prostaglandina, responsável pela dor e inflamação (SANDILANDS; BATEMAN, 2016; SHAHEEN; SIZIRICI; YILDIZ, 2022; WONG, 2019).

Figura 4 – Fórmula estrutural do naproxeno ($C_{14}H_{14}O_3$ – MM = 230,3 g mol⁻¹).



Fonte: A autora, 2022.

O NAP é um dos AINEs mais prescrito em muitos países e suas propriedades físico-químicas estão descritas na tabela 1 (SHAHEEN; SIZIRICI; YILDIZ, 2022).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de naproxeno.

Composto	Naproxeno
pK_a	4,15
Log k_{ow}	3,18
Solubilidade em água a 25 °C (mg L⁻¹)	144
Coefficiente de sorção - k_d (L kg⁻¹)	0,024 (águas residuais)
Constante de biodegradação - k_{biol} (d)	1,0-1,9 (águas residuais); 9,0 (água, aeróbica)

A mobilidade dos AINEs no solo está relacionada com os valores de pK_a e matéria orgânica do solo e, uma vez que os processos naturais demoram mais tempo, o ambiente aquático e as águas subterrâneas são afectados à medida que os AINEs lixiviam-se do solo. A este respeito, o tempo de meia-vida do NAP em águas superficiais é de 27 dias. No geral, quando os produtos farmacêuticos chegam no ambiente, a biodegradação e a sorção têm sido apontadas entre os mecanismos naturais de atenuação para remoção desses contaminantes. A biodegradabilidade dos produtos farmacêuticos é uma função da constante de primeira ordem de biodegradação (k_{biol}). Os compostos com valores de k_{biol} entre 0,01 e 10, como é o caso de NAP (Tabela 1), são moderadamente removidos pela biodegradação. A sorção, em geral, é a ligação de contaminantes a materiais sólidos por processos físicos ou químicos. Os compostos com elevado coeficiente de partição de octanol-água (log k_{ow}) são mais susceptíveis de sorção aos sólidos, e os compostos com elevados coeficientes de sorção (k_d) têm uma taxa de sorção mais elevada. No entanto, estes valores dependem muito das condições tais como pH e temperatura. Coeficientes de sorção mais baixos, tal como o de NAP (Tabela 1), também podem ser encontrados a temperaturas mais elevadas. A acumulação de produtos farmacêuticos em sistemas terrestres e aquáticos pode ter efeitos adversos sobre o ambiente e os seres vivos. Alguns desses efeitos incluem a inibição do crescimento das plantas, alergias graves ou toxicidade para os seres humanos e riscos ecológicos sobre a vida selvagem e aquática.

O NAP tem sido frequentemente detectado em concentrações que variam entre ng L⁻¹ a µg L⁻¹ em águas superficiais (LUO et al., 2014; SHAHEEN; SIZIRICI; YILDIZ, 2022) rios (SHAHEEN; SIZIRICI; YILDIZ, 2022) e em águas subterrâneas de aquíferos recarregados com água recuperada (SHAHEEN; SIZIRICI; YILDIZ, 2022). Além disso, pesquisas mostram que

o NAP já foi detectado em concentrações traço na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ em vários pontos do mundo: 17 e 80 ng L^{-1} em 11 rios da Eslovênia (KOSJEK; HEATH; KRBAVČIČ, 2005), concentrações até 2000 ng L^{-1} em algumas amostras de rios na Espanha (FARRÉ et al., 2001), 12 e 22 ng L^{-1} em águas superficiais que recebiam efluente de ETE, na Itália (MARCHESE et al., 2003), concentrações de até 50 ng L^{-1} no Rio Taff, Reino Unido (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008), concentrações de até 15 ng L^{-1} no Lago Michigan, nos EUA (BLAIR et al., 2013), concentrações de até 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ no rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro, Brasil e concentrações máximas em torno de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluente ETE no Brasil (STUMPF et al., 1999). Este fármaco, assim como outros da mesma classe, tem alguns efeitos adversos quando ingeridos a longo prazo, podendo causar dentre outros problemas, os cardiovasculares, gastrointestinais e renais (BELUQUE, 2014). Vale ressaltar que os produtos de foto transformação de NAP são mais persistentes e tóxicos do que o composto original e têm maior potencial para se acumularem no ambiente (CORY et al., 2019).

3.2 Tratamento de efluentes de ETE e suas restrições

Os métodos envolvidos no tratamento de efluentes podem ser divididos em dois grupos baseados na: *i*) na transferência de fase e não na destruição do contaminante e, compreendem os seguintes procedimentos: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, “air-stripping”, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, osmose reversa, extração, destilação e evaporação (BOOPATHY, 2017; TEIXEIRA; JARDIM, 2004) e *ii*) na destruição dos poluentes, os quais tratam o efluente degradando os contaminantes orgânicos utilizando processos biológicos ou químicos (BOOPATHY, 2017; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

É importante frisar que o tratamento biológico é o método clássico mais aplicado nas ETE por ser uma técnica de baixo custo e pela sua versatilidade na oxidação de vários contaminantes orgânicos. Todavia, este processo clássico é eficiente apenas para a degradação completa de compostos orgânicos biodegradáveis. Por outro lado, os métodos químicos têm algumas desvantagens, dos quais se pode destacar a conversão de alguns contaminantes em subprodutos ainda mais tóxicos, como é o caso do uso de cloro como oxidante, o qual converte os hidrocarbonetos em trihalometanos que são produtos ainda mais prejudiciais que os iniciais. Por isso, há uma necessidade de fazer um estudo prévio antes de sua utilização como um método de tratamento.

Portanto, os POA têm sido avaliados para a degradação de contaminantes através da

geração de espécies altamente oxidantes (CLARIZIA et al., 2017).

3.3 Processos de oxidação avançada (POA)

Nos últimos anos, os POA, resultantes da formação de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015) e/ou sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), espécies altamente reativas (DEWIL et al., 2017; MAZIVILA et al., 2019; RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015), têm sido apontadas como tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes contendo CPE. Essas espécies possuem valores altos de potenciais padrão de redução (E^0) (Equações 1 e 2), sendo, por isso, eficientes para oxidação de CPE.



Portanto, os POA se caracterizam por transformar uma vasta gama de contaminantes orgânicos através da sua degradação pelos radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Dependendo das condições operacionais, esses radicais podem levar até à mineralização (formação de H_2O , CO_2 e íons inorgânicos) dos compostos-alvo (equações 3 e 4).



O radical $\text{HO}^\bullet$ se caracteriza por uma deficiência de elétrons em comparação com íon OH^- como uma espécie estável (GHANBARI; MORADI, 2017; WANG; XU, 2012). Devido ao elevado potencial padrão de redução ($E^0 = +2,80 \text{ V}$) e pouca seletividade nas reações, o radical $\text{HO}^\bullet$ é usado na degradação de vários CPE e apresenta mecanismos de reações rápidas (10^6 a 10^{10} vezes mais rapidamente que outros oxidantes químicos) para uma série de compostos orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; RAYAROTH et al., 2022).

Alguns processos, tais como, sono-químicos (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010), eletroquímicos (GHANBARI; MORADI, 2015), entre outros (AHMADI; GHANBARI; MADIHI-BIDGOLI, 2016; GHANBARI; MORADI, 2017), podem direta ou indiretamente gerar radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Os radicais $\text{HO}^\bullet$ podem ser gerados através de reações que envolvem oxidantes tais como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (PDH; H_2O_2), enquanto

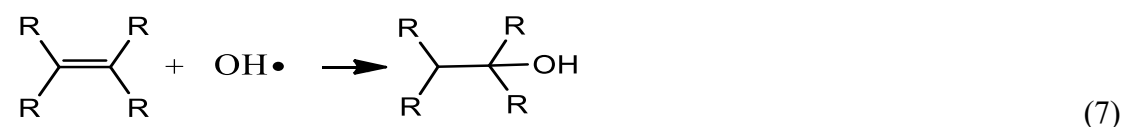
que os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ podem ser gerados a partir dos oxidantes persulfato (PS; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e monopersulfato (MPS; HSO_5^-) (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLES, 2020). Embora esses oxidantes (O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^-) possuam potenciais padrão de redução relativamente altos (Tabela 2), quando utilizados isoladamente, não podem ser eficientes para a degradação de poluentes biorecalcitrantes. Por conseguinte, requerem ativação para a geração de radicais livres para a degradação de contaminantes tóxicos e refratários (GHANBARI; MORADI, 2017). Na Tabela 3, são apresentados os valores dos potenciais redox de oxidantes químicos comuns (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GHANBARI; MORADI, 2017).

Tabela 3 – Potencial padrão de redução de alguns oxidantes

Agente Oxidante	E^0 (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$)	2,80
Radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)	2,5 – 3,1
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,1
Íon Persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	2,1
Íon monopersulfato (HSO_5^-)	1,82
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$)	1,70
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,67
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23
Bromo (Br_2)	1,09

Dependendo da estrutura molecular do composto-alvo, diversos mecanismos de reação podem ocorrer na degradação dos poluentes pelos radicais $\text{HO}^\bullet$: *i*) abstração de átomo de hidrogênio (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLES, 2020; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007), *ii*) adição eletrofílica (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLES, 2020; NOGUEIRA et al.,

2007) e *iii*) transferência eletrônica (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLES, 2020; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007). A abstração de átomos de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (equações 5 e 6). A adição eletrofilica ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (equação 7) e, a transferência de elétrons é favorecida por reações que envolvem os compostos halogenados (equação 8).



O radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é altamente reativo e é mais seletivo quando comparado ao radical $\text{HO}^\bullet$, visto que reage majoritariamente por transferência de elétrons (GHANBARI; MORADI, 2017). No caso do radical $\text{HO}^\bullet$, a transferência de elétrons juntamente com a abstração do átomo de hidrogênio é supostamente o mecanismo de reação que é menos notável (GHANBARI; MORADI, 2017; HU; LONG, 2016).

Os POA podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos e podem ocorrer na presença ou ausência de radiação (Tabela 4) (RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). São heterogêneos os que ocorrem com catalisadores sólidos ou homogêneos.

Tabela 4 – Classificação dos POA

Tipos de processos	Sistemas homogêneos	Sistemas heterogêneos
Com irradiação	Foto-Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/UV
	Foto-electro-Fenton	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Sono-Foto-Fenton	$\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Cds}/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, HSO_5^-/UV	
Sem irradiação	Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/OH^-
	Fenton-like: $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	Sono-Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{HO}^-/\text{Fe}^{3+}/\text{m}^{\text{n}+}$ - sólido
	Sono-eleto-Fenton	$\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

A escolha do método para uso no tratamento de efluentes depende de vários fatores, tais como: a natureza da matriz e do contaminante, aspectos financeiros incluindo os gastos com energia, insumos, os subprodutos gerados durante tratamento, infraestruturas, etc. Neste contexto, há uma necessidade de se identificar métodos que conduzam a um bom tratamento de efluentes contaminados, visando o reuso da água.

A combinação dos POA com a radiação UV é uma das alternativas para o tratamento de efluentes devido à propriedade fotossensível de alguns oxidantes e a respectiva capacidade de absorverem em uma determinada região espectral a luz incidente da fonte da radiação. Essas características (fotossensibilidade e absorção da luz) permitem a ativação desses oxidantes para geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Conforme descrito, neste trabalho serão avaliados os processos de fotólise (UV), fotoperoxidação (UV/ H_2O_2), fotólise do PS (UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e fotólise do MPS (UV/ HSO_5^-), como alternativas para o tratamento de efluente sanitário terciário visando a degradação de CPE.

3.3.1 Fotólise

A radiação UV é parte do espectro electromagnético da radiação solar, podendo ser dividida em UV-V (100 a 200 nm), UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-A (315 a 400 nm) (GUARATINI et al., 2009). A ação da radiação UV sobre as moléculas orgânicas é capaz de decompô-las através da cisão das suas ligações intramoleculares ou pela geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ da fase aquosa (KANG; KIM; ZOH, 2018). A radiação incidente é absorvida pela molécula, promovendo um elétron para um nível de energia mais alta (Equação 9). Após um curto intervalo de tempo (10^{-9} a 10^{-8} s), a molécula excitada retorna ao estado fundamental através de diversos mecanismos (Equação 10) e/ou sofre decomposição em outras moléculas (Equação 11).



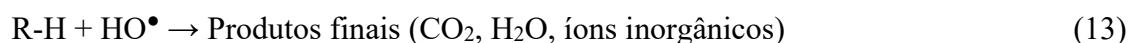
Em paralelo com a degradação de compostos orgânicos, o uso isolado de radiação UV-C ou combinação com oxidantes (PS, H_2O_2 , percarbonato, perborato e MPS) é uma forma eficiente para desinfecção (GHANBARI; MORADI, 2017; GHAUCH et al., 2017; GUAN et al., 2011; SINDELAR; BROWN; BOYER, 2014; WACŁAWEK et al., 2017).

3.3.2 POA selecionados

3.3.2.1 UV/H₂O₂

O processo de fotoperoxidação (UV/H₂O₂) é considerado mais eficiente que os processos de fotólise e de peroxidação separados, devido à produção de radicais HO• (MONDAL; SAHA; SINHA, 2018). Neste caso, a geração de radicais HO• deve-se à fotoclivagem do H₂O₂ por meio de radiação UV-C (ESPLUGAS et al., 2002; LEYVA et al., 2017; MONDAL; SAHA; SINHA, 2018). A fotólise do H₂O₂ pela radiação UV gera dois radicais HO• (equação 12), os quais degradam a matéria orgânica, formando compostos mais simples (equação 13).

Em geral, a fotólise de H₂O₂ é realizada sob lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão (254 nm). Porém, a absorção molar de H₂O₂ é baixa nessa região espectral ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e podem ser necessárias concentrações elevadas deste oxidante para se atingir eficiências de degradação satisfatórias (MELO et al., 2009). A lâmpada de mercúrio dopada com xénon que emite na faixa entre 210 e 240 nm pode ser utilizada como alternativa, apesar do aumento dos custos associados a esta lâmpada (MELO et al., 2009; RICARDO et al., 2022).



Embora a fotólise de H₂O₂ apresente algumas limitações em relação a outros POA, inúmeras vantagens no tratamento de substâncias orgânicas têm sido observadas, tais como: a não formação de lodo durante o tratamento, a completa miscibilidade com a água, estabilidade e disponibilidade comercial (MATAFONOVA; BATOEV, 2018; RICARDO et al., 2022). Além disso, o H₂O₂ não apresenta problemas de transferência de fase e os custos de investimento são baixos (RICARDO et al., 2022).

3.3.2.2 UV/S₂O₈²⁻ e UV/HSO₅⁻

Enquanto os processos típicos de oxidação avançada são todos baseados na oxidação de contaminantes por radicais HO•, mais recentemente, o uso de radicais sulfato (SO₄•⁻) ganhou atenção como alternativa inovadora a esses processos. Isto é atribuído ao fato de a reatividade

do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ser independente do pH (DEWIL et al., 2017). Além disso, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tem uma meia-vida ($t_{1/2}$) superior ao radical $\text{HO}^{\bullet}$ (30-40 μs versus 20 ns) em certos casos, principalmente devido à sua preferência por reagir com compostos orgânicos durante a transferência de elétrons enquanto o radical $\text{HO}^{\bullet}$ atua de forma não selectiva e participa em várias reacções com igual preferência (LI et al., 2016a; LIN; CHEN, 2017).

O radical sulfato é um poderoso oxidante com elevado potencial de oxidação (2,5-3,1 V) que pode ser gerado através da clivagem homolítica da ligação peroxo (O – O) do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou HSO_5^- durante a sua ativação.

O PS comumente utilizado nos experimentos é o de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou o de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (WANG; WANG, 2018). Contudo, o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ é relativamente vantajoso para o tratamento *in situ* devido a sua elevada solubilidade em água (730 g L^{-1} a 25 °C) quando comparado ao $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (WACŁAWEK et al., 2017). O $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ é um cristal branco e tem alta estabilidade e a solução aquosa deste sal é ácida (WANG; WANG, 2018). Tem estrutura simétrica, a distância da ligação O – O é de 1,497 Å e a sua energia de ligação é de 140 kJ mol^{-1} (GHANBARI; MORADI, 2017; IKE et al., 2018; WACŁAWEK et al., 2017; WANG; WANG, 2018).

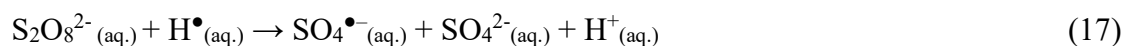
Na estrutura do MPS, o oxigênio mais próximo do átomo de hidrogênio é reativo e transporta o poder ativo (WACŁAWEK et al., 2017). Uma vez que o oxigênio é facilmente reativo, o KHSO_5 é normalmente encontrado numa forma mais estável de um sal triplo branco, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, comercialmente conhecido por Oxone®, altamente solúvel em água (>250 g L^{-1} a 20 °C) e seguro de manusear (WACŁAWEK et al., 2017; YAO et al., 2015). Vale ressaltar que a estabilidade do MPS é fortemente influenciada pelo pH, sendo estável em meio ácido ($1 < \text{pH} < 6$) e básico ($\text{pH} = 12$). Em $\text{pH} < 1$, o MPS é hidrolisado a H_2O_2 (GHANBARI; MORADI, 2017). Por outro lado, a estabilidade mínima de MPS é observada a pH 9, em que as concentrações de HSO_5^- e SO_5^{2-} são iguais ($\text{pK}_{a2} = 9,4$) (CHESNEY et al., 2016; GHANBARI; MORADI, 2017). Em comparação com o PS, o MPS tem um comprimento de ligação mais curto (1,46 Å), o que se traduz numa maior energia de dissociação da ligação (377 kJ mol^{-1}).

Conforme descrito, o PS ($E^0 = 2,1 \text{ V}$) e o MPS ($E^0 = 1,82 \text{ V}$) são por si só fortes oxidantes. No entanto, à temperatura ambiente e na ausência de um catalisador, as reacções desses oxidantes com compostos recalcitrantes são cineticamente lentas (GHANBARI; MORADI, 2017; IKE et al., 2018). Alternativamente, a eficiência da reacção pode ser melhorada através da geração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$, uma vez que esses radicais são oxidantes mais fortes ($E^0 = (2,5 - 3,1 \text{ V})$) e, por conseguinte, mais reativos perante CPE quando comparado aos ânions

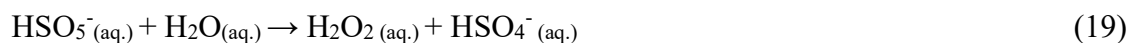
PS e MPS.

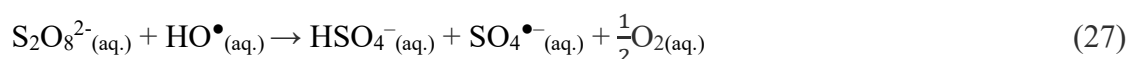
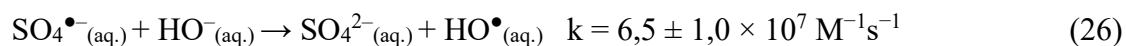
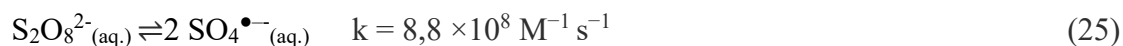
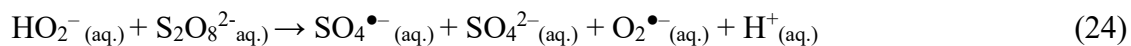
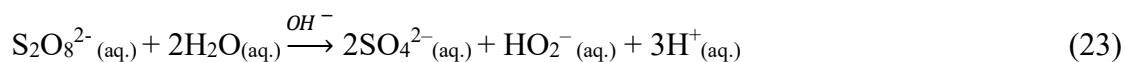
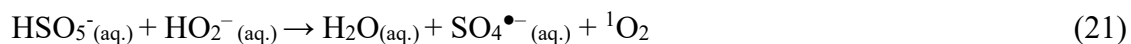
A energia para a clivagem pode ser derivada do calor (termólise), da irradiação UV (fotólise), da irradiação ionizante (radiólise) ou por transferência química de elétrons (catálise) (IKE et al., 2018). As lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão (254 nm) têm sido eficientes para ativação UV de oxidantes (IKE et al., 2018). Contudo, vale ressaltar que para o PS, algumas propriedades tais como espectro de absorção UV ($\lambda_{\text{máx.}} = 215 \text{ nm}$ (LIANG; WANG; BRUELL, 2007)), coeficiente de extinção molar ($21,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (IKE et al., 2018)) e a eficiência quântica para fotólise ($0,7 \text{ mol Einstein}^{-1}$ (IKE et al., 2018)) não são muito favoráveis ao comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente nessa região espectral (254 nm). Portanto, a utilização de comprimentos de onda UV menores do que 254 nm tem resultado numa melhor ativação de PS do que UV-254 nm (AN et al., 2015).

Para a ativação de PS e MPS por radiação UV, dois mecanismos podem estar envolvidos: *i*) cisão da ligação O–O por entrada de energia UV (equações 14 e 15) e *ii*) produção do elétron por molécula de água combinada com a irradiação UV (equação 16), o qual ativa PS e MPS por condução de elétrons (equações 17 e 18).



A predominância dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é também influenciada pelo pH do meio. Em meio neutro e básico, existe também a presença de radicais $\text{HO}^{\bullet}$ e superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) resultantes da ativação de PS e MPS (equações 19 a 24) (IKE et al., 2018; WANG; WANG, 2018). Com a concentração de íons HO^- mais baixa, a produção de radicais é limitada a dissociação homolítica espontânea do PS (Equação 21) (IKE et al., 2018). Em meio básico, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pode ser removido por íons HO^- (equação 26) favorecendo a reação direta da equação 25 (geração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$) que, juntamente com a reação da equação 27 aumenta a decomposição do PS (IKE et al., 2018). Além disso, o valor alto da constante da reação da equação 26 assegura a predominância do radical $\text{HO}^{\bullet}$ (IKE et al., 2018).





Embora a ativação básica dos oxidantes PS e MPS permita a geração de diferentes espécies radicalares favoráveis aos POA, o uso do meio básico para o tratamento de matrizes aquosas contendo CPE pode afetar a especiação dos compostos-alvo (OXB e PPB) (Figura 7) e dos diferentes compostos orgânicos presentes na matriz. Além disso, será necessário ajustar o valor de pH para meio neutro após o tratamento (WANG; WANG, 2018). Portanto, os POA são afetados por alguns parâmetros operacionais e a avaliação prévia desses parâmetros visando otimizá-los é extremamente importante para obtenção de eficiências de degradação satisfatórias após aplicação de qualquer POA.

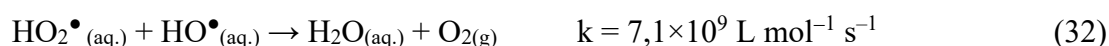
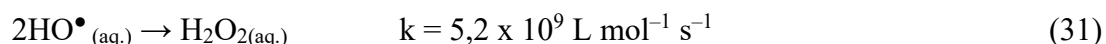
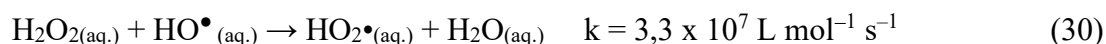
3.3.3 Parâmetros operacionais dos POA avaliados

A eficiência dos processos de fotólise de oxidantes depende de alguns parâmetros operacionais: pH, concentrações dos oxidantes e dos CPE, temperatura e composição da matriz (presença de ânions – carbonato/bicarbonato, fosfato, cloreto, sulfato, etc).

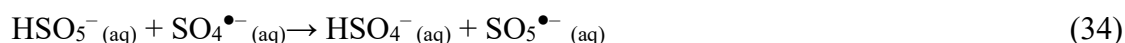
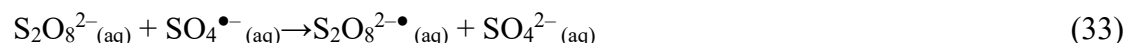
Em valores de pH abaixo de 2,0, a velocidade de degradação diminui, pois os íons H^+ em altas concentrações podem sequestrar radicais $\text{HO}^\bullet$ (equação 28) (GHANBARI; MORADI, 2017; GOU et al., 2021; MACHULEK et al., 2012). Por outro lado, o potencial padrão de redução dos radicais $\text{HO}^\bullet$ se torna menor em valores de pH mais altos e ocorre a decomposição rápida de H_2O_2 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GOU et al., 2021). Embora a ativação dos oxidantes PS e MPS independa de pH, menores cinéticas de ativação de MPS podem ser observadas em valores de pH baixos devido à maior estabilidade deste oxidante em meio ácido ($\text{pH} < 6,0$) (GHANBARI; MORADI, 2017). À semelhança dos radicais $\text{HO}^\bullet$, maior concentração de íons H^+ também pode competir com os compostos-alvo por radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equação 29) (GHANBARI; MORADI, 2017; WANG; WANG, 2018).



Em relação à concentração dos oxidantes, é importante avaliar sua concentração, uma vez que a eficiência do processo aumenta até uma determinada concentração. Quando em excesso, o PDH pode atuar como sequestrador do radical $\text{HO}^\bullet$, reduzindo a eficiência do processo de degradação. Isso ocorre pelo fato de favorecer a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) (equação 30), o qual apresenta um menor potencial de redução (+1,42 V) quando comparado ao radical $\text{HO}^\bullet$, além de favorecer reações de combinação (equação 31) e competição com os compostos-alvo por radicais $\text{HO}^\bullet$ (equação 32) (MELO et al., 2009; RAHIM POURAN; ABDUL AZIZ; WAN DAUD, 2015; SILVA et al., 2021).



O excesso da concentração dos oxidantes PS e MPS também atua como sequestrador de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equações 33 e 34), reduzindo a eficiência de degradação dos compostos-alvo (YANG et al., 2019).

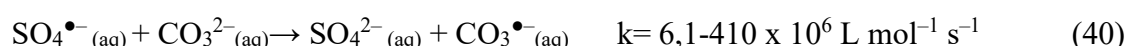
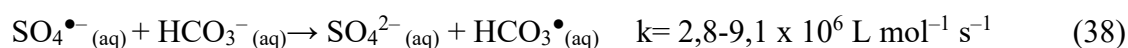
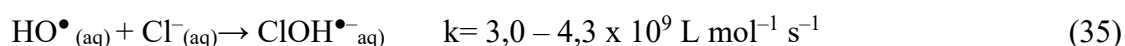


O aumento da concentração inicial dos CPE pode influenciar negativamente a eficiência do processo de degradação e isso pode requerer mais tempo de irradiação e/ou ainda uma ampliação da concentração dos oxidantes para fornecer radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ adequados para a reação (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; YANG et al., 2019).

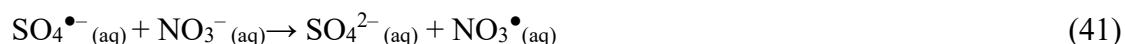
A temperatura também pode aumentar ou reduzir a eficiência do processo de fotodegradação. A temperatura ambiente de 20-25 °C tem sido viável nos processos de fotodegradação, pois, o uso de temperaturas superiores a 50 °C deve ser evitado, visto que favorece a decomposição térmica do PDH (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Sob a influência de temperaturas elevadas (>300 °C), o MPS se decompõe em SO_2 e SO_3 (WACŁAWEK et al., 2017).

Um dos principais inconvenientes dos processos de fotólise de oxidantes aplicados ao tratamento de efluentes orgânicos é a complexidade da composição da matriz. A eficiência dos processos pode ser fortemente afetada pela presença de íons inorgânicos (carbonatos, bicarbonatos, cloretos, fluoretos, brometos, fosfatos e sulfatos) e matéria orgânica na matriz de efluente de ETE, os quais competem com os compostos-alvo por radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (YANG et al., 2019).

Vale ressaltar que a matéria orgânica compete com os oxidantes por radiação UV, visto que contém espécies com grupos cromóforos capazes de absorver a luz UV. Além disso, teores elevados de matéria orgânica (maior turbidez) dificulta a penetração da radiação UV na solução a ser tratada (WACŁAWEK et al., 2017; YANG et al., 2019), diminuindo a eficiência quântica de fotólise dos oxidantes. Quanto aos íons inorgânicos, seus efeitos sequestrantes de radicais $\text{OH}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (equações 35-40) culminam com a geração de espécies radicalares menos reativas e reações de oxidação envolvendo essas espécies geradas (WACŁAWEK et al., 2017; YANG et al., 2019).



Os íons nitrato apresentam efeito sequestrador em alta concentração para os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equação 41) (GHANBARI; MORADI, 2017; ZHOU et al., 2015), enquanto que os íons fosfato demonstram um efeito sequestrador para radicais $\text{HO}^\bullet$ (GHANBARI; MORADI, 2017; SATO et al., 2007).



A ordem de efeito inibitório de alguns ânions seguiu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{HCOO}^- > \text{Cl}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^-$ (GHANBARI; MORADI, 2017).

3.3.4 Aplicação dos UV-C, UV/H₂O₂, UV/PS e UV/MPS para degradação dos CPE

Os POA selecionados para este estudo já foram avaliados para a degradação de diferentes CPE em diversas matrizes aquosas.

Os processos UV-C, UV-C/PDH, UV-C/PS e UV-C/MPS já foram aplicados visando investigar a degradação da nitroguanidina em águas residuais não tratadas de uma instalação de produção de munições (TERRACCIANO et al., 2022). Melhor eficiência de degradação (tanto em relação à concentração inicial do oxidante (25 mmol L⁻¹) bem como do composto-alvo ($\leq$ 24 mmol L⁻¹)) foi obtida pelo processo UV-C/PS (TERRACCIANO et al., 2022). No entanto, a taxa de degradação de nitroguanidina por UV-C/PS pareceu ser fortemente afetada pelo pH inicial em comparação com os processos UV/PDH e UV/PMS, com a taxa global mais baixa a pH $\geq$ 8,0 (TERRACCIANO et al., 2022).

Wang e colaboradores (2022) compararam a eficácia dos processos UV-C/MPS e UV-C/PDH para o tratamento de águas residuais de pasta de papel. Nessa comparação, constatou-se que o processo UV/MPS produziu um efluente de qualidade superior ao processo UV/PDH, medida pelas eficiências de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) (48% e 64% para os processos UV/PDH e UV/PMS, respectivamente) após 60 min. Os autores constataram também que a intensidade da radiação UV teve um impacto positivo na degradação dos poluentes. Vale ressaltar que a radiação UV pode fornecer energia suficiente para quebrar a ligação peróxido e a energia da ligação peróxido foi estimada em 33,5 kcal/mol em MPS e 51 kcal/mol em PDH, o que indica que o MPS pode ser quebrado mais facilmente do que o PDH (KIEJZA et al., 2021). Além disso, os testes com sequestradores de radicais demonstraram que o radical HO• foi a espécie reativa majoritária no processo UV/H₂O₂, enquanto que os radicais HO• e SO₄•⁻ co-existiram no processo UV/MPS (WANG et al., 2022).

Outrossim, a degradação das halocetamidas contendo dicloroacetamida (2 μ mol L⁻¹) e tricloroacetamida (2 μ mol L⁻¹) foi estudada pelo processo UV-C/MPS e durante a investigação das matrizes de água incluindo Cl⁻ (0,5 mmol L⁻¹), HCO₃⁻ (0,1 mmol L⁻¹) e ácido húmico (0,5 mg L⁻¹), constatou-se que o HCO₃⁻ e os ácidos húmicos inibiram o processo de degradação enquanto que a influência de Cl⁻ foi negligenciável na degradação (ZHOU et al., 2020).

O micropoluente 3,5-diclorofenol (2 mg L⁻¹) foi também sujeito a tratamentos UV-C e UV-C/PS em águas residuais urbanas tratadas simuladas a pH 6,8 e, completa degradação foi obtida após 100 e 60 min de tratamento UV-C e UV-C/PS, respectivamente (UCUN et al., 2020). Nesse estudo, as amostras originais (antes de tratamento) e tratadas por processo UV-C/PS não foram tóxicas para a fotobactéria *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*). Contudo, a toxicidade

da fotobactéria *Pseudokirchneriella subcapitata* aumentou de 20% para 47% após 80 min de tratamento UV-C/PS.

O processo UV-C/PS foi também utilizado para degradação do antibiótico sulfacloropiridazina em águas subterrâneas e melhor eficiência foi obtida em condições ácidas do que em condições básicas (DAN et al., 2020). Melhor eficiência de degradação (>99%) e 40% de mineralização do antibiótico foram obtidas com aumento da concentração inicial de PS de 0,25 para 4,0 mmol L⁻¹ após 2 h de tratamento (DAN et al., 2020). O estudo de extinção de radicais em pH 6,3 indicou que tanto o radical SO₄^{•-} como o HO[•] contribuíram para a degradação do antibiótico e o radical SO₄^{•-} foi a espécie majoritária (DAN et al., 2020).

Em relação aos compostos-alvo deste estudo, nomeadamente, PPB, FIP e OXB, um artigo de revisão sobre os POA aplicados para o tratamento de diferentes matrizes aquosas contendo esses compostos foi recentemente publicado por Ricardo et al. (2022).

A degradação da OXB em água deionizada através das reações UV/PDH e UV/PS exibiu cinética de pseudo-primeira ordem em ambas reações e a eficiência de degradação foi maior no processo UV/PS ($39,96(\pm 0,09) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) reação comparado ao UV/H₂O₂ ($22,63(\pm 0,15) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) (LEE; LEE; ZOH, 2021). Além disso, a inibição da bioluminescência em *V. fischeri* devido à OXB e os seus produtos de transformação diminuíram mais rapidamente na reação UV/PS do que no UV/H₂O₂ (KANG; KIM; ZOH, 2018). Em ambos processos, as eficiências de degradação da OXB foram mais elevadas a pH 6,0 e aumentaram linearmente com o aumento da concentração inicial dos oxidantes de 12,5 para 100 µmol L⁻¹ (LEE; LEE; ZOH, 2021).

Em água de piscina, a oxidação fotoquímica dos filtros UV incluindo a OXB (9,1 µg L⁻¹) pelo processo UV-C/PDH em pH 6,4-7,2 e concentração inicial de 20 mg L⁻¹ de H₂O₂, a eficiência de degradação de OXB foi > 95% em menos de 6 min de tratamento (CELEIRO et al., 2018).

Uma taxa de degradação baixa (54,5%) de OXB (1,14 mg L⁻¹) foi obtida em água de mar após 60 min de tratamento UV-C/PS em pH 7,2 e esse resultado foi atribuído à presença de íons inorgânicos (Cl⁻, Br⁻ e HCO₃⁻) na matriz, os quais favoreceram a conversão de radicais SO₄^{•-} em espécies halogenadas menos reativas e CO₃^{•-} (LUO et al., 2019).

Em suma, estudos avaliando a aplicação dos processos UV-C/PDH, UV-C/PS e UV-C/MPS para a degradação simultânea e/ou isolada dos compostos-alvo (FIP, OXB e PPB) e, em matriz real e complexa, como é o caso de efluente de ETE (principal fonte de CPE), são escassos. Portanto, estudos visando avaliar a aplicação real desses POA para degradação de CPE são necessários.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- Fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$) (Sinochem Ningbo)-98,77% (m/m) (Lian Yun Gang-Jiangsu, China);
- Propilparabeno ($C_{10}H_{12}O_3$) (Sigma-Aldrich)-99% (m/m) (São Paulo, Brazil);
- Oxibenzona ($C_{14}H_{12}O_3$) (Sigma-Aldrich)-98% (m/m) (São Paulo, Brazil);
- Naproxeno de sódio ($C_{14}H_{13}NaO_3$) (Sigma-Aldrich) com pureza superior a 99% (m/m);
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Dinâmica) (Indaiatuba, Brasil);
- Ácido acético (CH_3COOH) (Panreac) (Barcelona, Espanha);
- Acetonitrila (HPLC/UV) - J.T. Baker;
- Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$) (Sigma-Aldrich) ($\geq 90\%$) (São Paulo, Brasil);
- Peróxido de hidrogênio PA (H_2O_2) (Synth) - 30% (m/v) (Diadema, Brasil) - Padronizado com $KMnO_4$;
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3) anidro PA (Synth) (Diadema, Brasil);
- Tiosulfato de sódio pentahidratado (Carlo Erba) – 99,5% (m/m) (SP-Brasil)
- Metanol grau HPLC/UV (CH_3OH) (T. J. Baker) (Xalostoc, México);
- Ácido acético (CH_3COOH) (Panreac) (Barcelona, Espanha);
- Persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) PA (Neon Comercial Ltda) (Suzano-SP, Brasil);
- Oxone® - composto de monopersulfato ($HKO_5S \cdot 0.5HKO_4S \cdot 0.5K_2O_4S$) (Sigma-Aldrich) (Cotia – SP, Brasil);
- Iodeto de potássio (KI) PA-ACS (Neon Comercial Ltda) (Suzano-SP, Brasil);
- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) PA-ACS (Dinâmica).
- Sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) (Synth) – 99% (m/m);
- Sulfato de prata (Ag_2SO_4) – (Synth) – 99% (m/m);
- 1,10 - Fenantrolina ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) (Synth) – 99% (m/v);
- Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) – (Vetec) – 99% (m/m);
- 2-propanol (C_3H_8O) (Synth) – 99% (v/v);
- Fenol (C_6H_5OH) (Synth) – 99% (m/m).

4.2 Equipamentos e materiais

- Agitador magnético 752A (FISATOM);
- Analisador de carbono TOC-L CPH/CPN (SHIMADZU);
- Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): $\pm 0,0001$ g;
- Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- Bloco digestor para DQO (HACH);
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (SHIMADZU, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa – Phenomenex ($5\ \mu\text{m}$, $250 \times 4,60$ mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos – DAD (SDP-M20A);
- Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
- Deionizador de água Milli-Q Plus – Millipore;
- Espectrofotômetro UV/Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- Estufa TE-396/1 (TECNAL);
- Membranas de filtração $0,45\ \mu\text{m}$ de PTFE/B (Unichro®);
- pHmetro (TECNAL);
- Seringas de 3,0 mL;
- Turbidímetro 2100Q (HACH);
- Para determinação de DBO_5 foi utilizado um sistema composto por: Oxitop IS-6 WTW, mesa agitadora de amostras e, uma incubadora DBO (TE-371 Modelo - TECNAL) com controle de temperatura a $20\ ^\circ\text{C}$.

4.3 Efluente sanitário terciário da ETE

As amostras de efluente da ETE foram fornecidas pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) e coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Uberabinha), da cidade de Uberlândia – Minas Gerais, Brasil ($18^\circ55'08''\text{S}$, $48^\circ16'37''\text{W}$), em 20 de Julho de 2022. Atualmente, a estação tem capacidade máxima de tratamento de $2,2\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}$ de esgoto e recebe para tratar em média $1,5\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}$ de esgoto bruto, o que corresponde a 95% do esgoto coletado em Uberlândia, uma cidade com mais de 670000 habitantes (AMILDON RICARDO et al., 2018). Vale ressaltar que o município de Uberlândia segue como referência em matéria de saneamento básico com indicadores de destaque a nível nacional, sendo o segundo melhor em tratamento de água e esgoto do país, se mantendo como o primeiro de Minas Gerais há mais

de 10 anos consecutivos. A coleta foi efetuada no canal de flotação após etapas de tratamento preliminar (gradeamento, peneiração e desarenação), anaeróbio (tratamento biológico) e terciário (coagulação-floculação (cloreto férrico (FeCl_3)) e flotação), pelo fato da tecnologia avaliada neste trabalho vir a ser aplicada como uma etapa complementar para melhorar a qualidade do efluente em termos de degradação dos CPE e desinfecção, visto que lâmpadas UV-C foram utilizadas e são eficazes para eliminar organismos patogênicos. A caracterização físico-química do efluente (Tabela 5) foi realizada nos dias subsequentes à sua coleta. Posteriormente, o efluente foi armazenado em recipientes plásticos (bombonas) e mantido sob refrigeração a 4° C até a realização de experimentos.

4.4 Análises químicas

A eficiência dos processos de degradação dos compostos-alvo foi determinada e avaliada através das seguintes análises químicas: monitoramento da concentração dos compostos-alvo e do consumo dos oxidantes PDH, PS e MPS.

4.4.1 Monitoramento da concentração dos compostos-alvo

A concentração de cada composto-alvo foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, LC-6AD), equipado com detector de arranjo de diodos (DAD), modelo SPD-M20A (Shimadzu), disponível na Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia. A fase estacionária foi composta por uma coluna C-18 Phenomenex de fase reversa. Uma eluição isocrática foi aplicada utilizando uma fase móvel composta por 75% de metanol grau HPLC e 25% de ácido acético (HAc) (0,01% v/v) em água Milli-Q. O mesmo tipo de eluição e fase móvel foram também utilizados para determinação da concentração do NAP, porém, na proporção de 65% de metanol e 35% de HAc. Em cada injeção, 50 μL da amostra foram eluídos pela coluna a uma vazão de 1 mL min^{-1} . As curvas analíticas de cada composto-alvo foram feitas mediante injeção no cromatógrafo (em triplicata) de soluções de NAP e da mistura contendo FIP, OXB e PPB em diferentes concentrações (entre 1,25 a 120,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), preparadas a partir de uma solução estoque (em acetonitrila para FIP, OXB e PPB e em água deionizada para NAP) de concentração 0,5 g L^{-1} , em balões volumétricos de 10,00 mL para cada concentração.

A degradação média da mistura (C/C_0) foi avaliada calculando a diferença entre a média das concentrações iniciais em comparação com a média das concentrações após um

determinado tempo de reação para a soma dos compostos alvo (Equação 42):

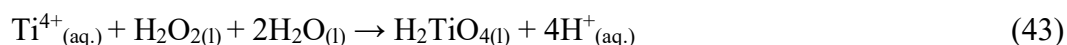
$$C/C_0 = \frac{\sum C_0 - \sum C_t w_i}{\sum C_0} \quad (42)$$

onde: C_0 é a concentração inicial de cada composto alvo, w_i é a % em peso de cada contaminante e C_t é a concentração de cada composto alvo em cada tempo de amostragem.

4.4.2 Determinação do consumo de peróxido de hidrogênio – PDH

O consumo dos oxidantes foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis.

O PDH foi quantificado usando o método do oxalato de titânio (USP TECHNOLOGIES, 2015). O princípio do método consiste na reação do PDH com o oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado em solução ácida (H_2SO_4/H_2O) para formar o complexo amarelo de ácido pertitânico (Equação 43). O complexo colorido é medido espectrofotometricamente a 400 nm. Vale ressaltar que este método permite determinar baixas concentrações de PDH.



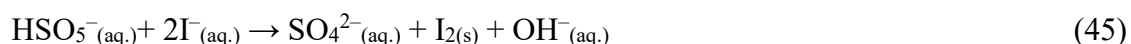
Para determinação da concentração do H_2O_2 , adicionou-se em um tubo 500,0 μL de ácido sulfúrico (1:17) (v/v), 400,0 μL de oxalato de titânio e potássio e 4100 μL da amostra contendo o oxidante.

4.4.3 Determinação do consumo de persulfato-PS e de monopersulfato-MPS

O PS foi quantificado por meio do método espectrofotométrico, utilizando-se uma solução com iodeto de potássio (KI). Na presença de excesso de iodeto, o PS é reduzido a íons sulfato enquanto iodeto é convertido em iodo, gerando uma solução de coloração amarela (I_2) (equação 44). A concentração de PS é proporcional à concentração de iodo, a qual pode ser determinada por espectrofotometria, monitorando-se a absorbância em 400 nm e convertendo o sinal analítico em concentração por meio de uma curva analítica.



O MPS foi determinado pelo método espectrofotométrico que permite determinar a parte ativa do Oxone sem realizar titulação iodométrica (WACŁAWEK; GRÜBEL; ČERNÍK, 2015). Ao adicionar-se o MPS a uma solução de iodeto é possível observar uma cor amarela resultante da transformação do iodeto em iodo (Equação 45), formando um complexo com absorção máxima em 400 nm. A intensidade da cor independe do pH na faixa de 2,5 a 10,0.

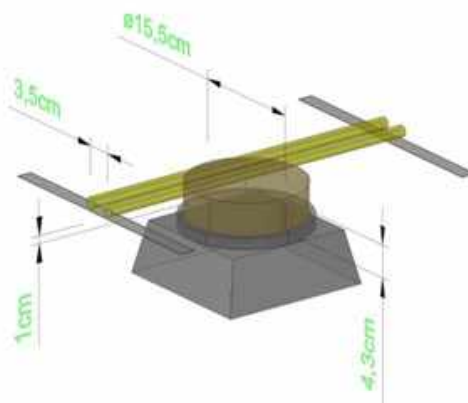


A oxidação do KI pelo ar pode ser evitada adicionando-se bicarbonato de sódio (NaHCO_3) à solução (LIANG et al., 2008). Para determinação das concentrações de PS e de MPS, adicionou-se 3000 μL da solução de KI contendo NaHCO_3 e 2000 μL da amostra contendo PS e/ou MPS e as leituras espectrofotométricas das amostras foram realizadas após 15 min das reações das equações 45 e 46.

4.5 Experimentos de fotodegradação

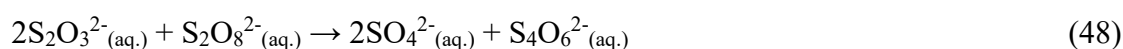
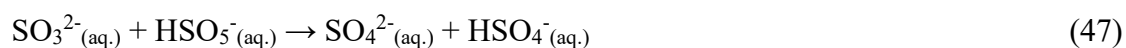
Todos os experimentos de fotodegradação foram realizados à escala laboratorial em um recipiente de vidro escuro (5,5 cm de profundidade, 0,13 cm de largura e 5,0 cm de caminho óptico) sob agitação magnética. 500 mL da solução de efluente de ETE contendo NAP (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) e/ou mistura de FIP, OXB e PPB (100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada CPE) foram mantidos sob agitação magnética e expostos à irradiação fornecida por duas lâmpadas UV-C de 8 W separadas paralelamente entre si por uma distância de 3,5 cm e posicionadas a 1 cm acima do topo da superfície do reator (Figura 5). Essa solução foi preparada a partir da solução estoque de NAP (500 mg L^{-1} preparada em água deionizada) e/ou da mistura de FIP, OXB e PPB (500 mg L^{-1} para cada CPE preparada em acetonitrila).

Figura 5 – Sistema completo do reator fotoquímico utilizado durante os experimentos de fotodegradação sob radiação UV-C.



Fonte: Gonçalves (2022).

Uma alíquota foi retirada da solução inicial (0 min) para análise HPLC. O oxidante e/ou oxidante e agente sequestrador (dependendo do tipo de experimento) foi/foram então adicionado(s) à solução e na sequência, o efluente foi exposto à irradiação e as alíquotas foram amostradas para análise cromatográfica e quantificação da concentração de PDH, PS, MPS (dependendo do POA) em tempos pré-estabelecidos (20 min para os experimentos de testes com agentes sequestradores e 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 e 20 min para o restante dos experimentos). Para as análises cromatográficas, as amostras foram previamente filtradas em membranas de poro 0,45 μm (PTFE/L) e foi adicionado um excesso de sulfito de sódio (Na_2SO_3) às amostras, o qual atua como agente redutor, consumindo o PDH e MPS em solução impedindo a formação de radicais reativos, cessando assim a degradação dos compostos-alvo (Equações 46 e 47). O mesmo procedimento foi realizado durante os experimentos contendo PS, porém, utilizando-se o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Equações 48).



Para todos os experimentos, o monitoramento de pH foi feito somente para as amostras inicial (0 min) e final (20 min).

Antes da avaliação dos parâmetros operacionais, foram feitos experimentos controle (fotólise UV-C dos compostos-alvo em diferentes valores de pH (3,0; 7,0 (natural da matriz) e 11,0) visando elucidar a contribuição individual e combinada (adição do oxidante) da radiação UV-C na degradação dos compostos-alvo pelos POA propostos.

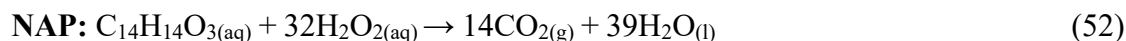
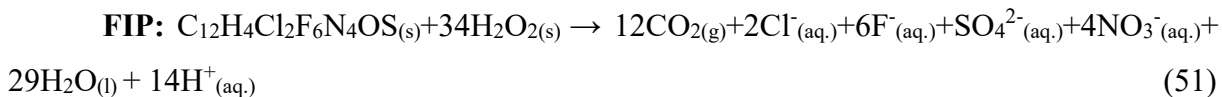
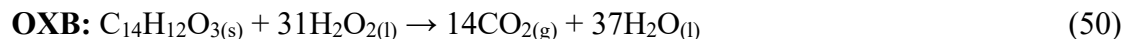
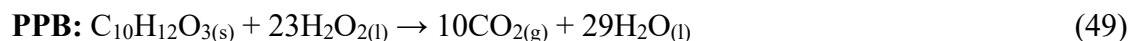
Em pH 7,0 (natural da matriz) foram realizados dois conjuntos de experimentos a fim de determinar as melhores condições de parâmetros operacionais ([PDH], [PS] e [MPS]) e identificar os principais mecanismos de reações envolvidas em cada POA proposto: (i) o efeito da concentração inicial de cada oxidante (100, 200, 400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e (ii) a comparação da eficiência de degradação dos compostos-alvo com o NAP (o qual reage preferencialmente por transferência de elétrons (SILVA et al., 2021)) pelos processos propostos, sob a melhor concentração de cada oxidante (400 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Sob a melhor concentração de cada oxidante (400 $\mu\text{mol L}^{-1}$), também foram realizados dois conjuntos de experimentos a fim de avaliar a influência de pH inicial e a contribuição individual (na ausência da radiação) de cada oxidante na degradação dos compostos-alvo: (i) o efeito do pH inicial (3,0; 7,0 e 11,0) em cada POA (UV-C/PDH, UV-C/PS e UV-C/MPS) e (ii) experimentos controle utilizando as melhores concentrações de cada oxidante no escuro a pH 7,0 (natural da matriz de ETE).

Sob os valores de pH inicialmente avaliados (3,0, 7,0 e 11,0), foi feito um conjunto de experimentos a fim de avaliar o efeito de agentes sequestradores de radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ na degradação dos compostos-alvo sob irradiação UV-C: o efeito de agentes sequestradores (2-propanol e/ou fenol) em cada POA avaliado. Uma vez que a fotólise dos oxidantes PDH e PS gera respectivamente radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ e, a do MPS ambos radicais ($\text{HO}\cdot$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$), os testes com agentes sequestradores visaram identificar a espécie radicalar majoritária responsável pela degradação em cada processo. A escolha dos agentes sequestradores foi baseada nas velocidades de reação desses sequestradores com os radicais, que são maiores: 2-propanol ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}\cdot} = 3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (LIANG; SU, 2009) e fenol ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}\cdot} = 6,6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (LIANG; SU, 2009). Em cada teste, adicionou-se 10 mmol L^{-1} de cada agente sequestrador para verificar o efeito causado nos radicais.

Teoricamente, a mineralização completa de FIP, OXB, PPB e NAP necessita respectivamente de 7,8, 13,6, 12,8 e 13,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PDH (Equações 49-52). Porém, concentrações iniciais de PDH entre 7 e 77 vezes maiores que os valores teóricos necessários para a mineralização de FIP, OXB e PPB foram utilizadas devido à presença de matéria orgânica natural do efluente de ETE ($\text{DQO} = 181 \text{ mg L}^{-1}$; demanda de 11,3 mmol L^{-1} de H_2O_2

para levar a completa mineralização).



Todos experimentos foram feitos em duplicata e os números mostram valores médios com barras de erro de desvio-padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente sanitário terciário

O efluente sanitário terciário (efluente da ETE Uberabinha) utilizado como matriz aquosa para simular uma contaminação real com os compostos-alvo apresenta uma composição complexa (matéria orgânica, bicarbonato, cloreto, sólidos totais suspensos e voláteis, etc), o que pode interferir no processo de degradação. Os parâmetros físico-químicos de caracterização dessa matriz (Tabela 5) foram determinados mediante análises feitas no Laboratório Bioética Ambiental e no laboratório de pesquisa do grupo (Laboratório de Química Ambiental (LaQAmb) da Universidade Federal de Uberlândia).

Tabela 5 – Caracterização físico-química e biológica da amostra de efluente sanitário terciário

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	7,0
Cor aparente	mg L ⁻¹ Pt/Co	271
Cor real	mg L ⁻¹ Pt/Co	61
Turbidez	NTU	25
Sólidos totais	mg L ⁻¹	452
Sólidos dissolvidos	mg L ⁻¹	438
Sólidos suspensos	mg L ⁻¹	14
Condutividade	µS cm ⁻¹	717
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O ₂ L ⁻¹	181
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅)	mg O ₂ L ⁻¹	70
Cloreto	mg L ⁻¹	185
Ferro	mg L ⁻¹	0,63
Carbono total	mg C L ⁻¹	55,54
Carbono inorgânico	mg C L ⁻¹	33,90
Carbono orgânico	mg C L ⁻¹	21,64
Sulfato Total*	mg L ⁻¹	73,5
Nitrogênio amoniacal*	mg L ⁻¹	37
Fósforo total*	mg L ⁻¹	0,74
Surfactantes*	mg L ⁻¹	0,95
<i>Escherichia Coli</i> *	NMP/100 mL	1,43×10 ⁴

* – Dados fornecidos pelo Laboratório de Bioética Ambiental.

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

NMP: número mais provável

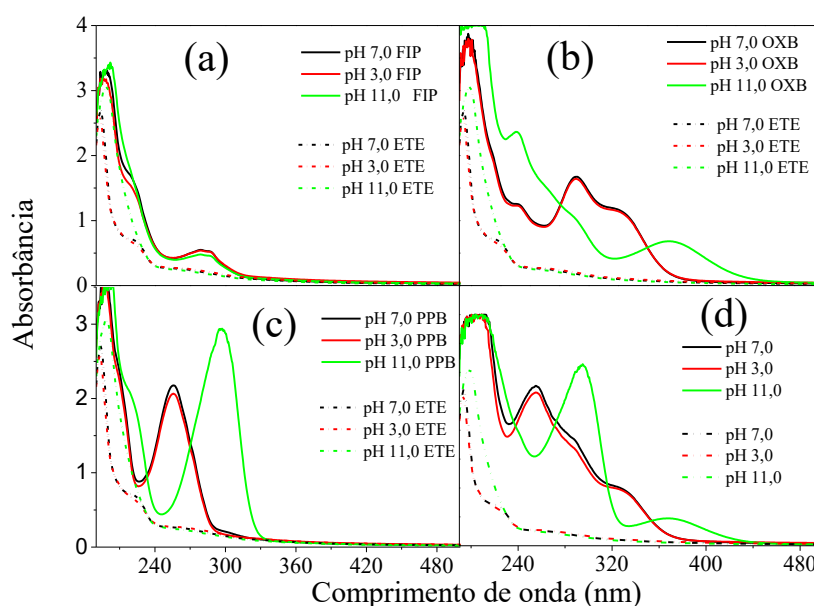
Fonte: A Autora, 2022; Bioética Ambiental (2022).

5.2 Avaliação do método analítico para determinação dos compostos-alvo

Inicialmente, foram obtidos espectros de absorção (190 – 800 nm) de cinco soluções preparadas em efluente da ETE (uma de cada um dos três compostos-alvo, uma da mistura dos

compostos-alvo e outra, apenas da matriz do efluente da ETE) em diferentes valores de pH (3,0, 7,0 e 11,0), com o objetivo de determinar o comprimento de onda de máxima absorção a ser utilizado nas análises cromatográficas de cada composto-alvo, bem como verificar o efeito do pH em possíveis deslocamento(s) da(s) banda(s) de máxima absorção (Anexo I). A concentração inicial de cada composto-alvo nessas soluções foi de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Porém, nessa concentração observou-se que a composição do efluente da ETE compete fortemente com os compostos-alvo pela radiação, o que é justificado pela sobreposição dos espectros das soluções da matriz de efluente da ETE com os das soluções contendo pelo menos um dos compostos-alvo (Anexo I). Assim, para determinar o comprimento de onda de máxima absorção de cada composto-alvo, foi utilizada uma concentração inicial mais alta (20 mg L^{-1}) (Figura 6).

Figura 6 – Espectros de absorção molecular na região UV-Visível das solução de (a) FIP, (b) OXB, (c) PPB e (d) da mistura deles preparadas em efluente da ETE e em diferentes valores de pH. Condições iniciais: $[\text{FIP}] = [\text{PPB}] = [\text{OXB}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

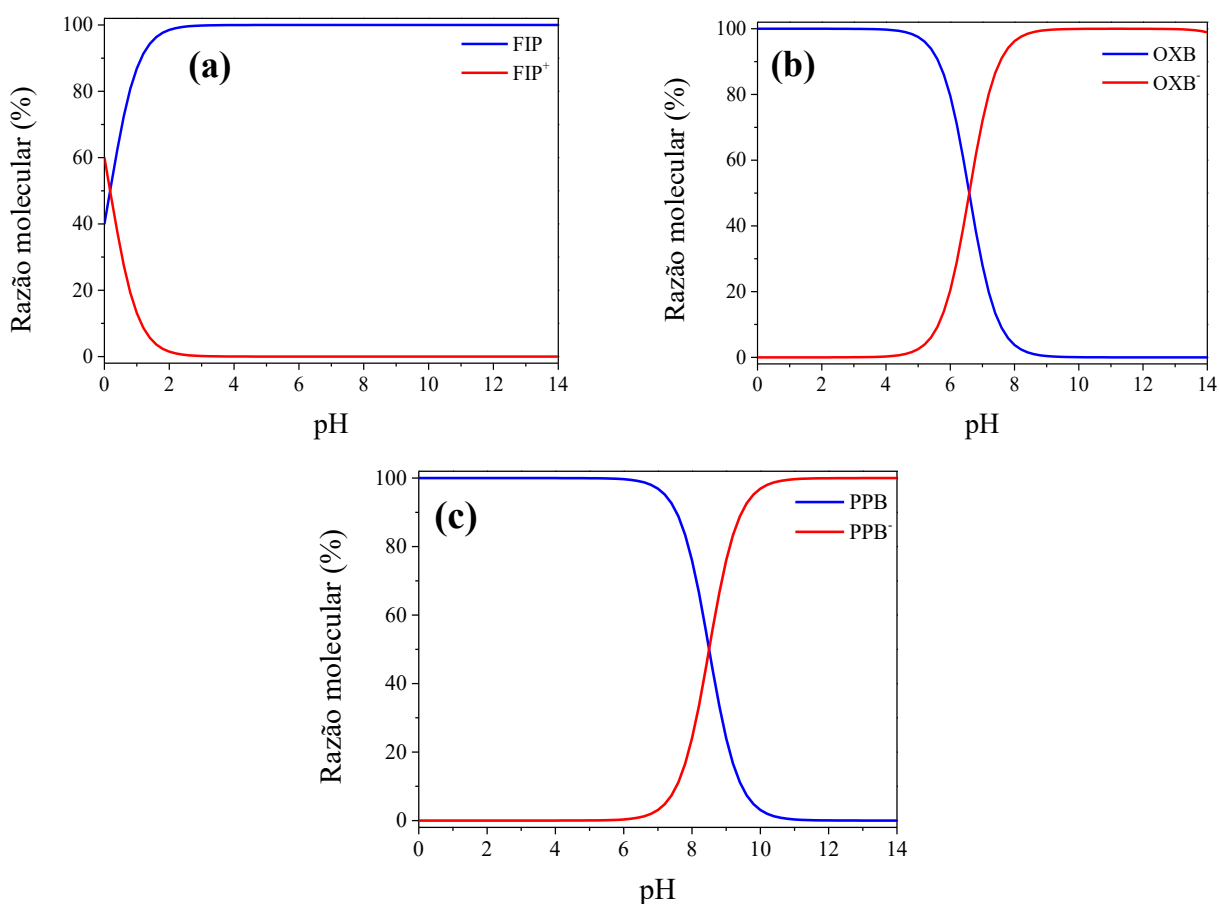


Fonte: A Autora, 2022.

O FIP apresentou uma única banda com máxima absorção em 279 nm (Figura 6a) e não houve deslocamento da banda em relação ao pH, o que está coerente com a espécie de FIP que é majoritária em uma ampla faixa de pH (Figura 7a). Comportamento semelhante foi observando em pH 3,0 e 7,0 para a OXB e o PPB, cujas bandas de absorção foram 289 nm e 256 nm, respectivamente (Figuras c e d). Porém, em pH 11,0 houve deslocamento batocrômico da banda de máxima absorção de cada um desses compostos para 372 nm (OXB) e 298 nm

(PPB) (figuras 6c–d). Esses deslocamentos estão coerentes com os diagramas de especiação desses compostos (Figura 7b–c). Em pH 11,0, a OXB e o PPB só existem na forma dissociada e uma vez que as estruturas químicas das formas neutra e desprotonada são distintas, a absortividade molar desses compostos pode ser afetada. Porém, a desprotonação da OXB e PPB ocorre no grupo -OH, o qual embora cause mudança no comprimento de onda máximo do cromóforo em pH 11,0, isolado, não absorve luz UV ou visível por ser um grupo auxocromo. Vale ressaltar que em compostos aromáticos, grupos que retiram elétrons (-OH, -Cl, -Br, -CH₃, -OCH₃, -NH₂) não causam, essencialmente, nenhum efeito na posição da banda de absorção secundária, a não ser que o grupo que retira elétrons seja também capaz de agir como um cromóforo (PAVIA et al., 2010).

Figura 7 – Diagrama de especiação de (a) OXB, (b) FIP e (c) PPB em função do pH.

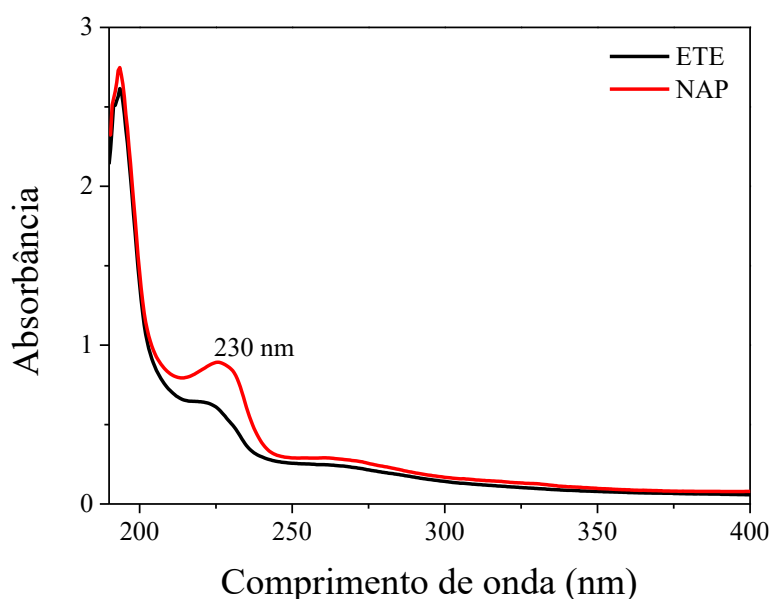


Fonte: Ricardo et al. (2022)

Subsequentemente, foram testadas as condições cromatográficas do FIP, OXB e PPB utilizando, respectivamente, os comprimentos de onda de 279 nm, 289 nm e 256 nm e como

fase móvel uma mistura isocrática de metanol/HAc (0,01 % v/v) na proporção 75:25 (% v/v) (MARSON et al., 2022). Essa mistura isocrática, porém na proporção 65:35 (% v/v), foi também utilizada para determinações cromatográficas do NAP a 230 nm (Figura 8)).

Figura 8 – Espectros de absorção molecular na região UV-Visível do efluente da ETE e de uma solução de NAP preparada nesse efluente. Condições iniciais: [NAP] = 1,0 mg L⁻¹; pH 7,0 (natural da matriz).



Fonte: A Autora, 2022.

O cromatograma obtido para os compostos-alvo em efluente da ETE está apresentado no Anexo II e observou-se que o efluente gera alguns compostos próximo ao volume morto da coluna. Assim, a saída do primeiro composto (PPB) em 5,6 min (Anexo II) é extremamente importante, visto que não há coeluição do PPB com tais compostos. Além disso, observou-se que não há a presença de picos nos tempos de retenção dos compostos-alvo (Anexo II). A Tabela 6 apresenta as proporções testadas entre as fases móveis, bem como o volume morto e o tempo de retenção dos compostos.

Tabela 6 – Influência da proporção entre as fases móveis (metanol e HAc) nos tempos de retenção do composto-alvo e volume morto, em efluente de ETE.

Composto	MeOH:HAc (% v/v)	Volume morto (min)	Tempo de retenção (min)
FIP	75:25	3,5	9,0 ± 0,1
OXB	75:25	3,5	10,2 ± 0,1
PPB	75:25	3,5	5,6 ± 0,1
NAP	65:35	3,5	10,6 ± 0,0

Fonte: A Autora, 2022

Após a otimização das condições cromatográficas, foram feitas curvas analíticas para quantificação dos compostos-alvo (ANEXO III) e com base nessas curvas, fez-se a determinação de figuras de mérito (limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa linear, linearidade, etc) importantes no processo de validação.

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio (INMETRO, 2020) e, o limite de quantificação (LQ) representa a mínima concentração do analito na amostra que pode ser quantificada pelo equipamento (INMETRO, 2020).

O LD foi calculado comparando os sinais medidos das amostras com as baixas concentrações conhecidas (0,3; 0,6; 1,3; 2,5; 5,0 µg L⁻¹) de cada analito (composto-alvo) e o ruído das amostras em branco e definindo a concentração mínima em que o analito pode ser detectado com confiabilidade. Para tal, foi considerada uma razão sinal/ruído de 3:1. A confiabilidade dos valores de LD de cada composto foi garantida efetuando 7 injeções de amostras independentes com o mesmo nível de concentração e todas as réplicas foram detectadas, o que significa que o LD determinado não foi subestimado.

Os limites de quantificação foram obtidos a partir da equação 53 (INMETRO, 2020) e foram: 4,2 µg L⁻¹ para FIP (279 nm) e OXB (289 nm), 1,3 µg L⁻¹ para PPB (256 nm) e 2,1 µg L⁻¹ para o NAP, permitindo assim a avaliação de até 96 -99% de degradação.

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (53)$$

A equação linear da curva analítica de cada composto-alvo, bem como as figuras de mérito, coeficiente de correlação (R²) e a faixa linear de trabalho são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Equações de linha reta das curvas analíticas, intervalos lineares, coeficiente de correlação linear (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos alvo.

CPE	Equação da reta	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PPB	$y = -1369 + 259x$	1,0 – 120	0,99849	0,3	1,0
FIP	$y = 472 + 29x$	4,2 – 120	0,99913	1,3	4,2
OXB	$y = -475 + 132x$	4,2 – 120	0,99711	1,3	4,2
NAP	$y = 5590 + 355x$	2,4 – 120	0,9984	0,6	2,1

Fonte: A Autora, 2022.

O LD também pode ser calculado a partir dos parâmetros da curva analítica através da equação 54.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b} \quad (54)$$

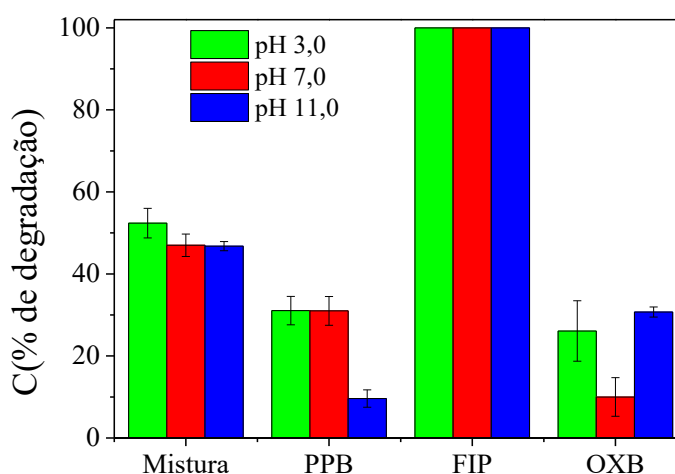
Onde: s é o desvio padrão da resposta do branco ou desvio padrão do menor nível da curva analítica (caso o branco não gere sinal) e, b é a inclinação da curva analítica (coeficiente angular). O valor 3,3 é o fator de confiança (k), o qual corresponde à resposta da concentração do analito multiplicada pelo desvio padrão do branco (SKOOG et al., 2017). Considerando os parâmetros da curva analítica de cada composto-alvo (Anexo III), os valores dos LD e LQ calculados a partir das equações 54 e 53 foram respectivamente 1,3 e 4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para FIP, 1,9 e 6,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para OXB, 2,7 e 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para PPB e 2,4 e 7,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para NAP. Estes resultados mostram que os dados calculados pela curva podem ser superestimados. Assim, no presente trabalho foram adotados os valores calculados pelo sinal/ruído (Tabela 7), visto que são reais.

5.3 Fotólise direta UV-C dos compostos-alvo

Inicialmente, avaliou-se a contribuição da fotólise UV-C na degradação da mistura de FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário a diferentes valores de pH (3,0; 7,0 e 11,0) após 20 min. A variação de pH inicial não exerceu influência significativa na fotólise direta UV-C da mistura dos compostos-alvo e a eficiência de degradação ficou em torno de 50% (Figura 9).

A alta degradação da mistura se deve ao FIP, visto que a concentração deste composto ficou abaixo do LQ ($<1,3 \mu\text{g L}^{-1}$) para qualquer valor de pH avaliado (figura 9). Considerando a absorção de fótons por FIP a 254 nm (Figura 6a) e o não deslocamento de sua banda de máxima absorção em função do pH, sua fotólise por UV-C ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) está dentro do esperado. Somado a isso, a maior eficiência de fotólise obtida para o FIP pode ser justificada por dois fatores: *i*) a estrutura química do FIP consiste em um grupo fenil-pirazol e várias ligações insaturadas e grupos funcionais contendo nitrogênio (Figura 1), todos conhecidos como absorvedores de fótons (DANTAS et al., 2010) e *ii*) além da fotólise direta UV-C, as reações em cadeia podem ser desencadeadas após o FIP ser submetido a uma fotólise devido à formação de outros radicais no sistema, tais como radicais $\text{Cl}^\bullet$ (HOKANSON; LI; TRUSSELL, 2016).

Figura 9 – Efeito de pH na fotólise UV-C de uma mistura de PPB, FIP e OXB em efluente sanitário terciário após 20 min de irradiação. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto).



Fonte: A Autora, 2022

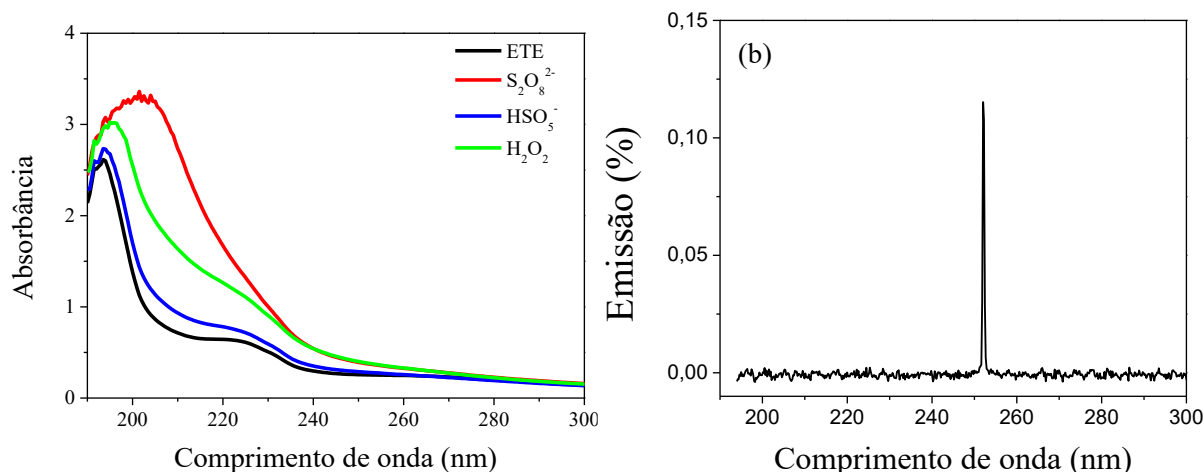
Vale ressaltar que a OXB não se fotodegrada facilmente dentro da faixa de pH neutro

da água, pois, apenas 10% de degradação desse composto foi obtida em pH 7,0 (Figura 9). Isso deve-se à baixa absorção de luz ($\epsilon_{\text{pH } 7,0} = 5,05 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (LEE; LEE; ZOH, 2021)) e ao baixo rendimento quântico ($\Phi_{\text{pH } 7,0} = 0,06 \text{ mol E}^{-1}$ (LEE; LEE; ZOH, 2021)) desse composto a 254 nm. A pouca fotodegradação de OXB durante a fotólise UV-C pode ser devida à sua fotoestabilidade e este resultado é consistente com os resultados de estudos anteriores (LEE; LEE; ZOH, 2021; LUO et al., 2019). Por outro lado, o deslocamento da banda de máxima absorção do PPB de 256 nm (pH 3,0 e 7,0) para 298 nm (pH 11,0) (Figura 6c) pode ter prejudicado a absorção da luz deste composto a 254 nm, o que justifica a pouca fotodegradação (10%) obtida em pH 11,0 quando comparado às soluções de pH 3,0 e 7,0 (Figura 9).

No geral, os resultados de fotólise UV-C dos compostos-alvo revelam que o principal comprimento de onda emitido pela lâmpada UV-C (254 nm) apresenta uma capacidade relativamente baixa para degradar as estruturas aromática da OXB e do PPB. Para remover compostos recalcitrantes de águas com elevado conteúdo orgânico, tais como efluente sanitário terciário, são obrigatórios processos mais eficientes. Desta forma, a combinação da radiação UV-C com fontes de peróxido envolve a fotogeração de radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (espécies poderosas no processo de oxidação) a partir da fotoclivagem homolítica do peróxido ($-\text{O}-\text{O}-$), permitindo assim a aceleração do processo de degradação. Assim, foram avaliados os sistemas UV-C/PDH, UV-C/PS e UV-C/MPS e a escolha dos oxidantes PDH, PS e MPS como fontes de peróxido baseiou-se nos respectivos espectros de absorção UV-Vis, os quais beneficiam a absorção da radiação UV-C (Figura 10).

A fotoatividade dos oxidantes pode ser diferenciada pelas propriedades ópticas de cada oxidante. Embora o PS e o PDH apresentem mesma fotoatividade no comprimento de onda de 254 nm, ambos são mais fotoativos do que o MPS neste comprimentos de onda (Figura 10).

Figura 10 – Espectros de (a) absorção molecular de soluções de PDH, PS e MPS preparada em efluente da ETE e de (b) emissão da lâmpada UV-C na região UV-Visível. Condições iniciais: $[PDH] = [PS] = [MPS] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0 (natural da matriz).



Fonte: A Autora, 2022

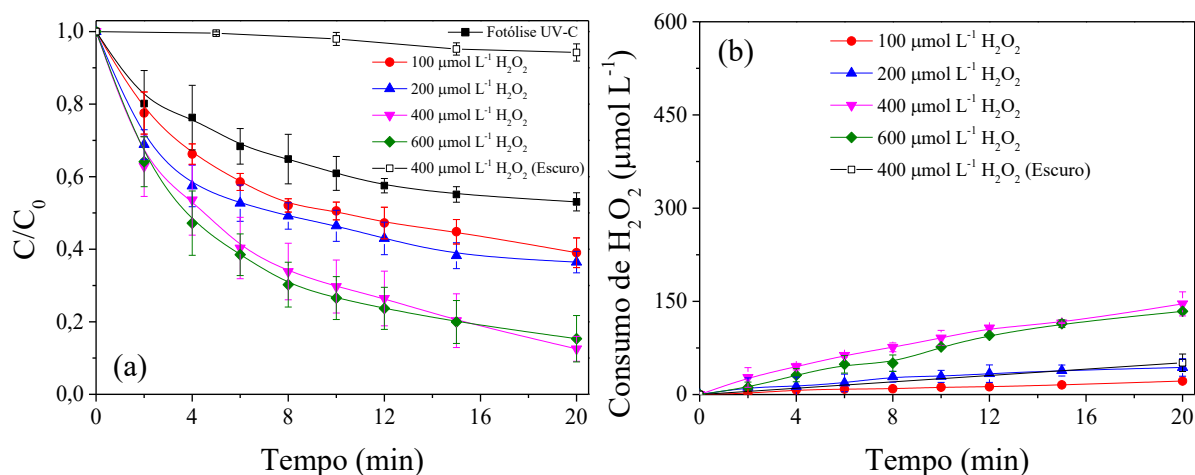
5.4 Influência da concentração e fontes de peróxido

5.4.1 Concentração de H_2O_2

A concentração de cada oxidante é um importante parâmetro a ser avaliado durante os processos UV-C/PDH, UV-C/PS e UV-C/MPS, uma vez que a eficiência de cada processo aumenta até uma determinada concentração. Para isso, a influência da concentração inicial do H_2O_2 (100, 200, 400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) foi inicialmente avaliada na degradação da mistura dos compostos-alvo (FIP, OXB e PPB) em pH 7,0 (natural da matriz de efluente da ETE) (Figura 11).

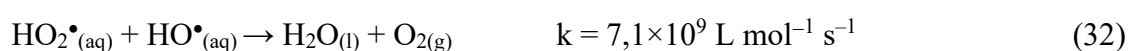
Uma degradação máxima da mistura de 47% foi alcançada sob radiação UV-C na ausência dos oxidantes após 20 min de irradiação (Figura 11a). Para uma concentração inicial de H_2O_2 igual a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obteve-se 61% de eficiência de degradação da mistura (Figura 11a). O aumento da concentração inicial de H_2O_2 de 100 para 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ não causou sinergismo na eficiência de degradação (Figuras 11a), obtendo-se uma eficiência de degradação da mistura em torno de 63% utilizando uma das duas concentrações iniciais (Figura 11a). A baixa contribuição das primeiras duas menores concentrações iniciais de H_2O_2 na eficiência de degradação está consistente com o baixo consumo de H_2O_2 (22% da concentração inicial adicionada) observado para ambas concentrações (Figura 11b).

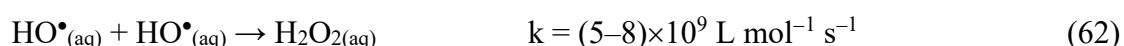
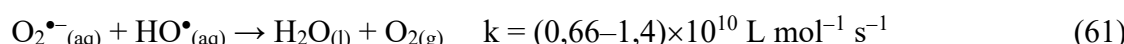
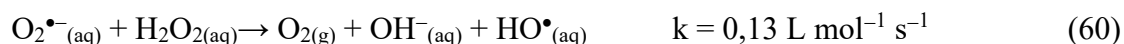
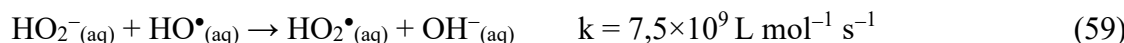
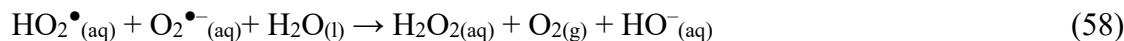
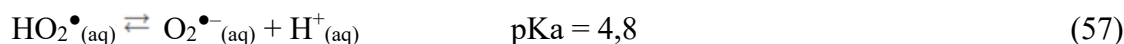
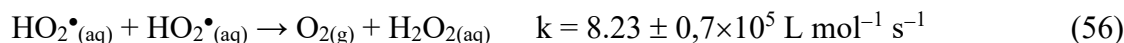
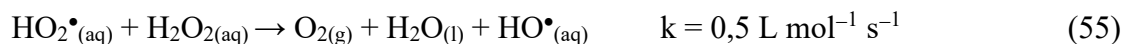
Figura 11 – Influência da concentração de H_2O_2 no perfil de degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/ H_2O_2 em efluente sanitário terciário e (b) consumo de H_2O_2 durante o processo. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: A Autora, 2022.

Um aumento mais expressivo da eficiência de degradação da mistura foi observado ao aumentar a concentração inicial de H_2O_2 de 100 até 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo-se 88% de degradação (Figura 11a). Este resultado pode ser justificado pela geração de mais radicais $\text{HO}^\bullet$ no sistema reacional devido ao aumento do consumo de H_2O_2 observado (de 22 para 37% das concentrações iniciais adicionadas) (Figura 11b). Por outro lado, não houve melhora na degradação ao aumentar a concentração de H_2O_2 de 400 para 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em excesso, H_2O_2 compete com os compostos-alvo pelos radicais $\text{HO}^\bullet$, mantendo ou até reduzindo a eficiência de degradação quando comparado a uma menor concentração do oxidante (RATHI; KUMAR; SHOW, 2021; SILVA et al., 2021). Este fato é reforçado pela quantidade de H_2O_2 consumido, visto que não houve diferença significativa no consumo utilizando 400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 (Figura 11b). Assim, a ausência de sinergismo na eficiência de degradação utilizando as maiores concentrações de H_2O_2 (400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) é devido às reações paralelas ineficientes (Equações 30, 32, 55 – 62 (SILVA et al., 2021; VORONTSOV, 2019)). Portanto, a concentração de 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 foi considerada a melhor e utilizada para avaliações subsequentes.

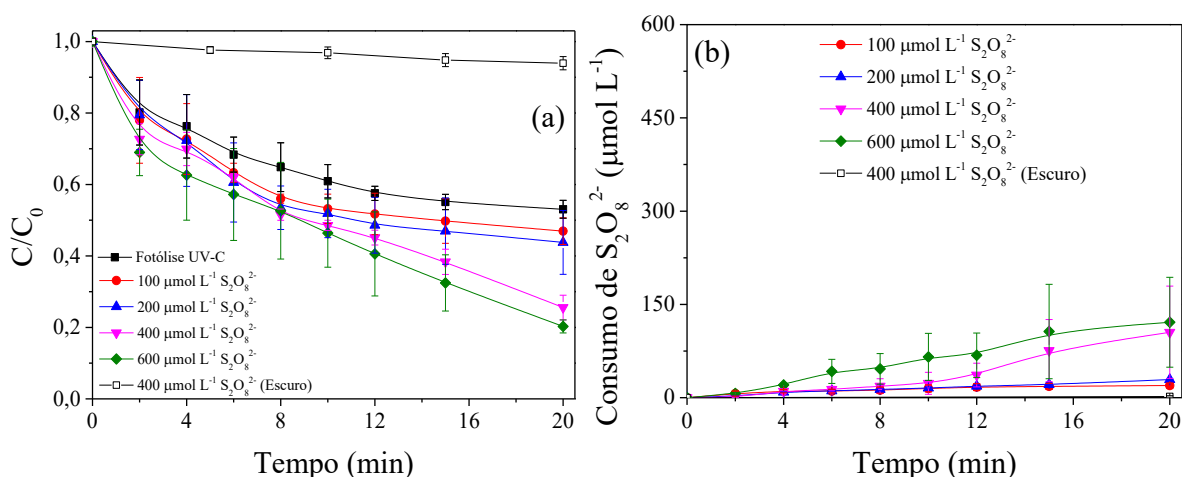




5.4.2 Concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Para comparar a eficiência do sistema UV-C/ H_2O_2 com os restantes (UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e UV-C/ HSO_5^-), as concentrações inicialmente avaliadas para o H_2O_2 foram também avaliadas de modo equimolar (100, 200, 400 e 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$) para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Figura 12).

Figura 12 – Influência da concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ no perfil de degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ durante o processo. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.

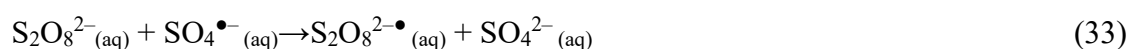


Fonte: A Autora, 2022.

Nos primeiros 10 min de irradiação, não houve diferença estatística nas eficiências de degradação da mistura utilizando as três menores concentrações iniciais de PS e a eficiência de degradação ficou em torno de 49% (Figura 12a). Nesse intervalo de tempo, o consumo de PS

foi menor ($19 \pm 4 \mu\text{mol L}^{-1}$) e não variou (estatisticamente) com a variação da concentração inicial do PS (Figura 12b), o que justifica o resultado obtido ao aumentar a concentração inicial do oxidante de 100 para $400 \mu\text{mol L}^{-1}$. Um aumento expressivo da eficiência de degradação foi observado após 10 min utilizando a concentração inicial de PS de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo-se 74% de degradação após 20 min de irradiação (Figura 12a). Este resultado era de se esperar, pois houve um aumento também expressivo no consumo de PS atingindo $120 \mu\text{mol L}^{-1}$ após 20 min de tratamento (Figura 12b). Vale ressaltar que as baixas eficiências de degradação obtidas nas concentrações iniciais de PS de 100 e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ devem-se à absorvidade molar de PS que também é baixa no comprimento de onda de 254 nm (aproximadamente igual a do PDH) (Figura 10) e à competição dos componentes do efluente da ETE com os oxidantes por radiação UV-C.

Para o PS, também não houve melhora na degradação ao aumentar a concentração dos oxidantes de 400 para $600 \mu\text{mol L}^{-1}$. Em excesso, PS compete com os compostos-alvo pelos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$, mantendo ou até reduzindo a eficiência de degradação quando comparado a uma menor concentração do oxidante (RATHI; KUMAR; SHOW, 2021) (Equação 33).

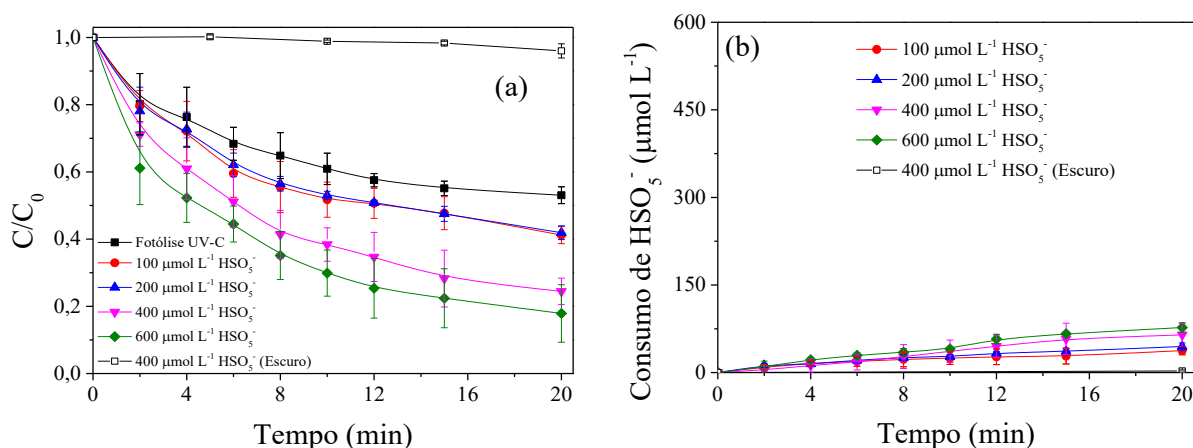


Assim, a concentração de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 foi também escolhida como a melhor e utilizada para os experimentos subsequentes.

5.4.3. Concentração de HSO_5^-

O MPS também foi avaliado para a degradação da mistura de FIP, OXB e PPB em efluente sanitário terciário nas concentrações equimolares pré-estabelecidas (100, 200, 400 e $600 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 13).

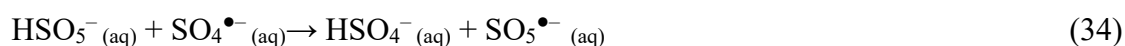
Figura 13 – Influência da concentração de HSO_5^- durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/ HSO_5^- em efluente sanitário terciário e (b) consumo de HSO_5^- durante o processo. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: A Autora, 2022.

Apesar de ter sido obtido uma ligeira diminuição na eficiência de degradação quando comparado ao oxidante H_2O_2 (Figura 11a), a utilização de MPS como oxidante apresentou um perfil semelhante ao H_2O_2 para cada concentração inicial de MPS avaliada (Figura 13a). Para as concentrações iniciais de MPS iguais a 100 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obteve-se mesma eficiência de degradação (59%) da mistura após 20 min de irradiação (Figura 13a). Este resultado pode ser justificado pelo baixo consumo do MPS e também pelo perfil semelhante dos gráficos de consumo (de oxidante) dessas concentrações iniciais (Figura 13b).

Um aumento mais expressivo da eficiência de degradação da mistura também foi observado ao aumentar a concentração inicial de MPS de 100 até 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo-se 75% de degradação (Figura 13a). Este aumento de eficiência representa um aumento de consumo de MPS de 38 para 64 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 13b), o que justifica o resultado obtido. Um perfil de degradação da mistura aparentemente melhor foi obtido ao aumentar a concentração inicial de MPS de 400 para 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$, resultando em 82% de degradação (Figura 13a). Porém, não houve diferença estatística nos resultados de degradação utilizando as duas maiores concentrações iniciais de MPS e, à semelhança do PDH e PS, em excesso, MPS compete com os compostos-alvo pelos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equação 34), mantendo ou até reduzindo a eficiência de degradação quando comparado a uma menor concentração do oxidante (YANG et al., 2019).



Assim sendo, a concentração inicial de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ de MPS foi a melhor e utilizada para os experimentos subsequentes.

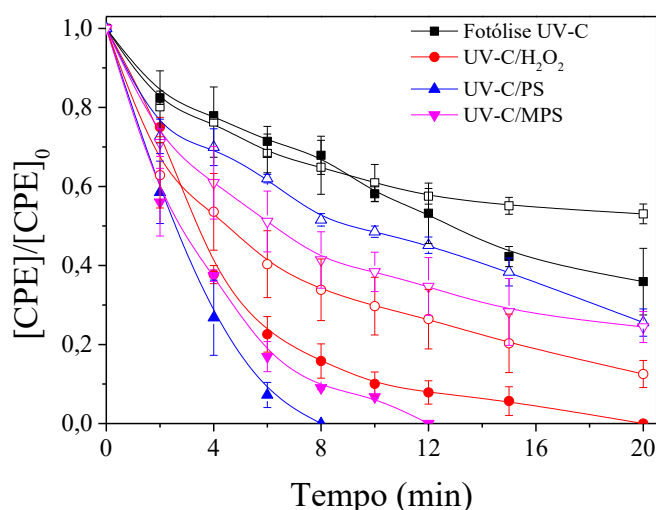
Vale ressaltar que como os compostos PPB e OXB são pouco fotolisados em relação ao FIP, a adição do oxidante ocasionou um sinergismo maior na degradação de PPB e OXB quando comparado ao FIP (Anexos III-V). Por outro lado, a baixa contribuição das primeiras duas menores concentrações iniciais (100 para $200 \mu\text{mol L}^{-1}$) de cada oxidante na eficiência de degradação da mistura dos compostos-alvo é devido à baixa absorvidade molar desses oxidantes em 254 nm e pelo fato de no efluente haver compostos que para além de competirem com os compostos-alvo por radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$, absorvem fortemente a radiação neste comprimento de onda (Figura 10), gerando uma competição entre eles e, para isso, maiores concentrações do oxidante foram necessárias para aumentar a eficiência de degradação. Outrossim, os experimentos controle consistindo em PDH ou PS ou MPS na concentração ótima ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$) sem irradiação UV-C não mostraram degradação dos compostos alvo (Figuras 11-13 (símbolos abertos)), o que foi também justificado pelo baixo consumo de oxidantes (Figura 14). Portanto, a utilização destes oxidantes em combinação com a irradiação UV-C foi crucial para o aumento da eficiência de degradação de todos os compostos-alvo, especialmente para os compostos fotoestáveis OXB e PPB, resultando numa degradação superior a 75% (Figuras 11-13).

Por outro lado, não houve diferença estatística na eficiência de degradação da mistura utilizando os processos UV-C/PS ($(74 \pm 3,4)\%$) e UV-C/MPS ($(76 \pm 3,9)\%$) e ambos processos apresentaram menor desempenho quando comparados ao processo UV-C/PDH ($(87 \pm 3,4)\%$) (Figuras 11a, 12a e 13a). Estes resultados são controversos com a maioria de trabalhos relatados na literatura (KANG; KIM; ZOH, 2018; SILVA et al., 2021), os quais apresentaram melhores eficiências de degradação dos CPE utilizando POA baseados em radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ quando comparados àqueles baseados somente em radicais $\text{HO}^{\bullet}$. Assim, considerando que o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é altamente reativo e mais seletivo e que reage majoritariamente por transferência eletrônica (GHANBARI; MORADI, 2017), estes resultados sugerem que os compostos-alvo FIP, OXB e PPB têm pouca afinidade por reações de transferência eletrônica. Para confirmar esta hipótese, foram feitos experimentos sob condições otimizadas ($[\text{PDH}] = [\text{PS}] = [\text{MPS}] = 400 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$ (natural da matriz)) envolvendo a degradação do NAP, composto que reage preferencialmente por transferência eletrônica (SILVA et al., 2021).

5.5 Comparação da eficiência da degradação dos compostos-alvo com o NAP

Os resultados de comparação da eficiência e do perfil de degradação dos compostos-alvo com de NAP pelos POA propostos estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Perfil de degradação de NAP (símbolos fechados) e da mistura de PPB, FIP e OXB considerando média de degradação deles (símbolos abertos) pelos processos UV-C/H₂O₂, UV-C/S₂O₈²⁻ e UV-C/HSO₅⁻ em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L⁻¹ (para cada composto); [H₂O₂] = [S₂O₈²⁻] = [HSO₅⁻] = 400 µmol L⁻¹; pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: A Autora, 2022.

Como observado para a mistura, houve um sinergismo na degradação de NAP ao combinar radiação UV-C e oxidantes (Figura 14-símbolos fechados). Para todos POA avaliados, a concentração do NAP ficou abaixo do LQ (2,1 µg L⁻¹) e a eficiência e o perfil de degradação desse composto obedeceu a seguinte sequência: UV-C/PS (8 min de irradiação) > UV-C/MPS (12 min de irradiação) > UV-C/PS (20 min de irradiação) (Figura 15 – símbolos fechados). Porém, uma sequência inversa a do NAP em termos da eficiência dos POA avaliados foi observada durante a degradação da mistura (Figura 14 – símbolos abertos), mostrando que a eficiência de degradação também está relacionada com a estrutura do composto-alvo e espécie radicalar envolvida no meio reacional. Uma vez que a fotólise de PS gera os radicais HO•, a do PS gera radicais SO₄•⁻ e a do MPS gera ambos radicais, as sequências de degradação do NAP e da mistura sugerem que a presença de radicais SO₄•⁻ no sistema reacional favorece a

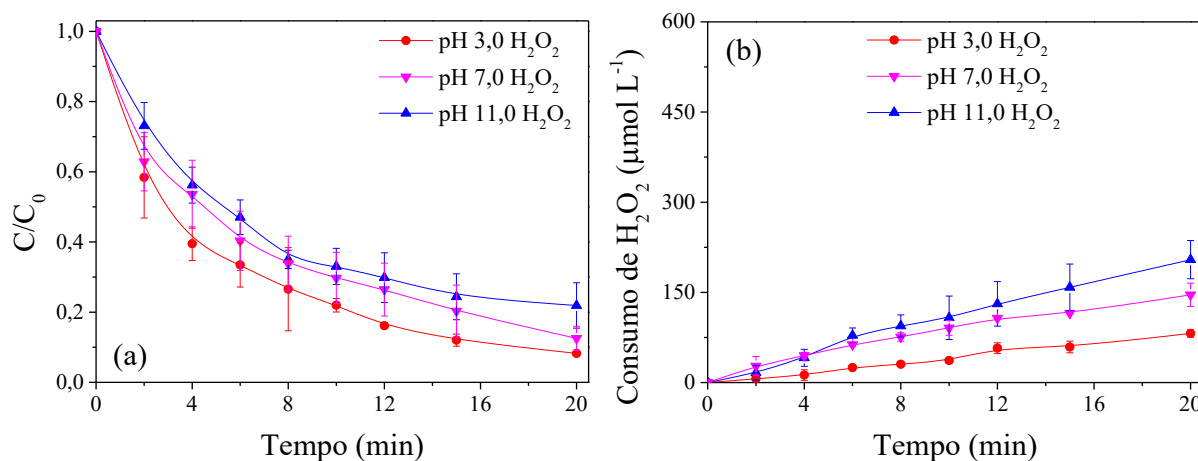
degradação do NAP e papel inverso é desempenhado por radicais $\text{HO}^\bullet$. Ao contrário do radical $\text{HO}^\bullet$ que oxida a maioria dos compostos de forma não selectiva, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é uma espécie eletrofílica que reagem preferencialmente com contaminantes orgânicos ricos em elétrons, tais como anéis aromáticos (NAP, caracterizado por dois anéis aromáticos conjugados na sua estrutura básica), derivados de compostos aromáticos com grupos substituintes doadores de elétrons ($-\text{SH}$ e $-\text{NH}_2$), compostos contendo S (tiofeno) e compostos contendo N (amidas, pirrol, etc) (DUAN et al., 2022). Por outro lado, a abstração de átomos de hidrogênio (mecanismo característico de radicais $\text{HO}^\bullet$) ocorre em grupos alquilo, hidroxila, carboxila e éter (DUAN et al., 2022), alguns dos quais fazem parte das estruturas químicas da OXB e PPB.

Em suma, considerando que o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reage preferencialmente por transferência electrónica (GHANBARI; MORADI, 2017), os resultados confirmam a hipótese supracitada de que os compostos-alvo FIP, OXB e PPB têm pouca afinidade por reações de transferência de elétrons.

5.6 Influência do pH

Sob a melhor concentração de cada oxidante ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$), a influência do pH inicial (3,0, 7,0 e 11,0) foi avaliada. Para os oxidantes PDH e PS, a porcentagem de degradação da mistura variou com o pH inicial, sendo obtida a seguinte sequência de eficiência de degradação: $\text{pH } 3,0 > \text{pH } 7,0 > \text{pH } 11,0$ (Figuras 15a e 16a). Assim, para processo UV/PDH, a degradação foi significativamente inibida em condições básicas e a diferença na eficiência de degradação variou de 92% (pH 3,0) a 78% (pH 11,0) (Figura 15a).

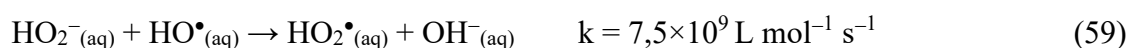
Figura 15 – Influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/H₂O₂ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de H₂O₂ durante o processo. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L⁻¹ (para cada composto) e [H₂O₂] = 400 µmol L⁻¹.



Fonte: A Autora, 2022.

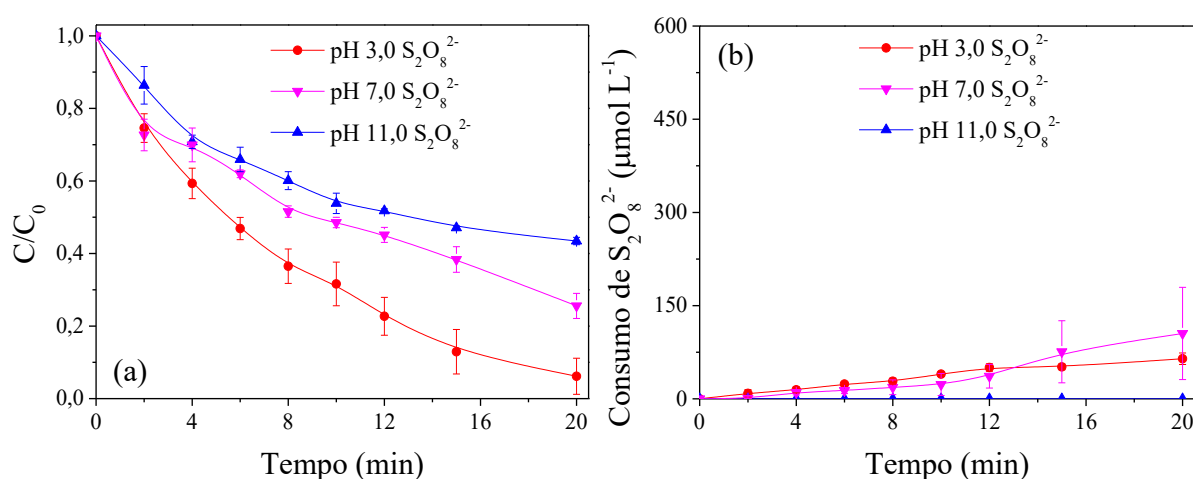
A inibição é devido provavelmente à redução do poder de oxidação do radical HO• porque o potencial padrão de redução ($E^0_{HO\bullet}$) deste radical diminuiu de +2,62 para +2,15 V com o aumento de pH de 3,0 para 11,0 (CHEN et al., 2018; ZHANG et al., 2016). Além disso, o sequestro de radicais HO• por íons OH⁻ é expressivo em condições básicas (Equação 63) (BUXTON et al., 1988), gerando-se a espécie O⁻ menos reativa com um potencial padrão de redução de apenas +1,78 V (CHEN et al., 2018). Outrossim, a forma predominante de H₂O₂ em pH 11,0 seria o ânion hidroperoxila (HO₂⁻) (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003), que possui um coeficiente de absorção de radiação UV a 254 nm (UV₂₅₄) muito mais elevado do que o H₂O₂ (BAXENDALE; WILSON, 1957). Assim, o coeficiente de absorção de UV₂₅₄ muito mais elevado de HO₂⁻ poderia deprimir significativamente a decomposição de H₂O₂ em radical HO• sob irradiação UV. Por outro lado, o ânion HO₂⁻ possui uma constante de velocidade de reação muito mais elevada com radical HO• (Equação 59 (CHRISTENSEN; SEHESTED; CORFITZEN, 1982)) do que com H₂O₂ (Equação 26 (BUXTON et al., 1988)), tornando-o um forte sequestrador de radicais HO•. Por outro lado, a taxa de auto-decomposição do PDH (Equação 64) é fortemente dependente do pH, sendo elevada a pH elevado ($k = 2,29 \times 10^{-2}$ e $7,40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a pH 7,0 e 10,5, respectivamente (CHU, 2001)) e isso contribui em parte para as eficiências de degradação a níveis de pH 7,0 e 11,0 inferiores às observadas em pH 3,0. Portanto, a menor eficiência de degradação dos compostos-alvo a um valor de pH 11,0

pode ser atribuída à auto-decomposição do PDH, redução do potencial padrão de redução do radical $\text{HO}^\bullet$ e aos efeitos sequestradores do par $\text{OH}^-/\text{HO}_2^-$. Vale ressaltar que o efeito sequestrador do radical $\text{HO}^\bullet$ (Equação 30) em pH 11,0 é também confirmado pelo maior consumo de PDH, o qual variou de 21% (pH 3,0) a 37% (pH 11,0) da quantidade inicialmente adicionada (Figura 15b).



Para o processo UV-C/PS, foi também observado um fenômeno de inibição para as condições de pH 11,0. Neste processo, a diferença na eficiência de degradação variou de 94% (pH 3,0) a 55% (pH 11,0) (Figura 16a). Esta variação foi também coerente com o consumo de PS (Figura 16b).

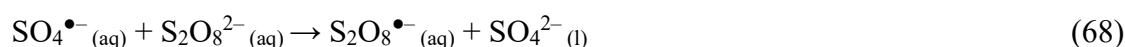
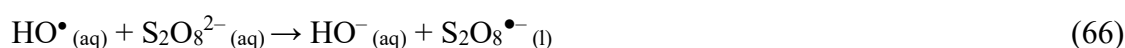
Figura 16 - Influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em efluente sanitário terciário e (b) consumo de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ durante o processo. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 400 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.



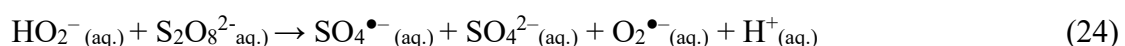
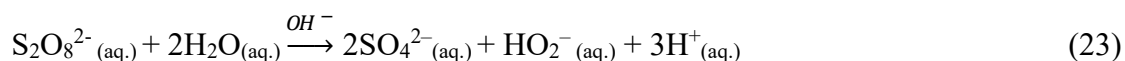
Fonte: A Autora, 2022.

O $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é o radical predominante em condições ácidas; ambos radicais ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^\bullet$) estão presentes em meio básico, sendo o radical $\text{HO}^\bullet$ a espécie predominante (LIANG; SU,

2009). À medida que o pH aumenta, a conversão de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ para $\text{HO}^\bullet$ torna-se cada vez mais evidente (Equação 65) (DOGLIOTTI; HAYON, 1967; NETA et al., 1977) e o radical $\text{HO}^\bullet$ gerado pode reagir com PS (Equação 66) (LIANG; SU, 2009). Além disso, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ produzido na reação de ativação UV-C do PS pode também ser sequestrado pelo próprio radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e/ou PS (Equações 67 e 68) (LIANG; SU, 2009).



Por outro lado, em meio básico, o potencial padrão de redução do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é menor ($E^\circ_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = +2,4 \text{ V}$) quando comparado ao meio ácido ($E^\circ_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = +2,5 \text{ a } 3,1 \text{ V}$). Somado a isso, em meio básico, a dissociação do PS é favorecida, formando também o íon HO_2^- (Equação 23) (IKE et al., 2018), o qual é reduzido pelo excesso de PS a radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 24) (IKE et al., 2018), espécie menos oxidante ($E^\circ_{\text{O}_2^{\bullet-}} = +0,94 \text{ V}$) quando comparado ao radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$.



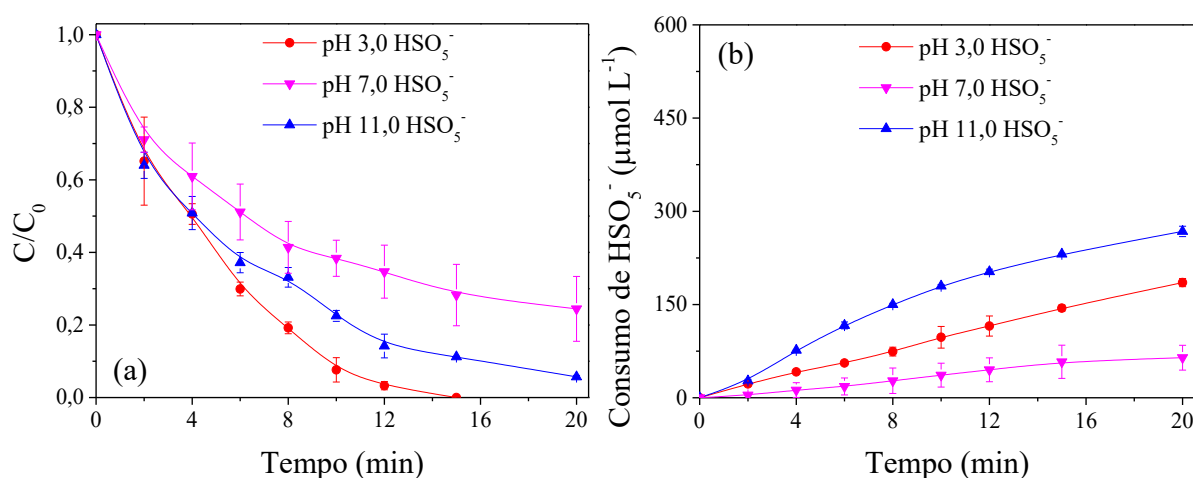
No geral, as condições ácidas e neutras foram favoráveis para a degradação da mistura dos compostos-alvo pelos processo UV-C/PDH e UV-C/PS. Vale ressaltar que a melhor degradação em pH 3,0 (Figuras 15a a 17a) é justificada pela redução da concentração de íons bicarbonatos (carbono inorgânico (mg L^{-1}): 33,90 (pH 7,0) e 0,00 (pH 3,0)) e da carga orgânica solúvel (precipitação de ácidos húmicos) (carbono orgânico (mg L^{-1}): 21,64 (pH 7,0) e 13,58 (pH 3,0)), os quais competem com os compostos-alvos pelos radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (RATHI; KUMAR; SHOW, 2021; WACŁAWEK et al., 2017).

Além disso, estes resultados foram consistentes com os resultados de fotólise UV-C dos composto-alvo, visto que uma forte inibição em pH 11,0 foi observada para o PPB ((91% (pH 3,0) a 61% (pH 11,0) no processo UV-C/PDH (Anexo VIIa) e 95% (pH 3,0) a 15% (pH 11,0) no processo UV-C/PS (Anexo VIIb) e isso é coerente com a baixa percentagem de degradação (10%) do PPB por fotólise direta UV-C em pH 11,0. Igualmente, a OXB não apresentou o

melhor perfil de degradação em pH 7,0 (Figuras 9), tendo sido observada uma inibição significativa de 55% (pH 11,0) para 44% (pH 7,0) no processo UV-C/PS (Anexo VIIc), o que também é consistente com os resultados de fotólise direta UV-C deste composto (10% de degradação em pH 7,0).

Um comportamento diferente sobre a influência de pH durante a degradação da mistura de FIP, OXB e PPB foi observado para o oxidante MPS para valores de pH 7,0 e 11,0. No processo UV-C/MPS, a porcentagem de degradação da mistura também variou com o pH inicial, porém, sendo obtida a seguinte sequência de eficiência de degradação: pH 3,0 > pH 11,0 > pH 7,0 (Figura 17a). Assim, a degradação foi significativamente inibida em condições neutras e a diferença na eficiência de degradação variou de 100% (pH 3,0) a 76% (pH 7,0) (Figura 17a).

Figura 17 – Influência do pH durante a degradação de PPB, FIP e OXB (a) considerando média de degradação deles pelo processo UV-C/ HSO_5^- em efluente sanitário terciário e (b) consumo de HSO_5^- durante o processo. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 400 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: A Autora, 2022.

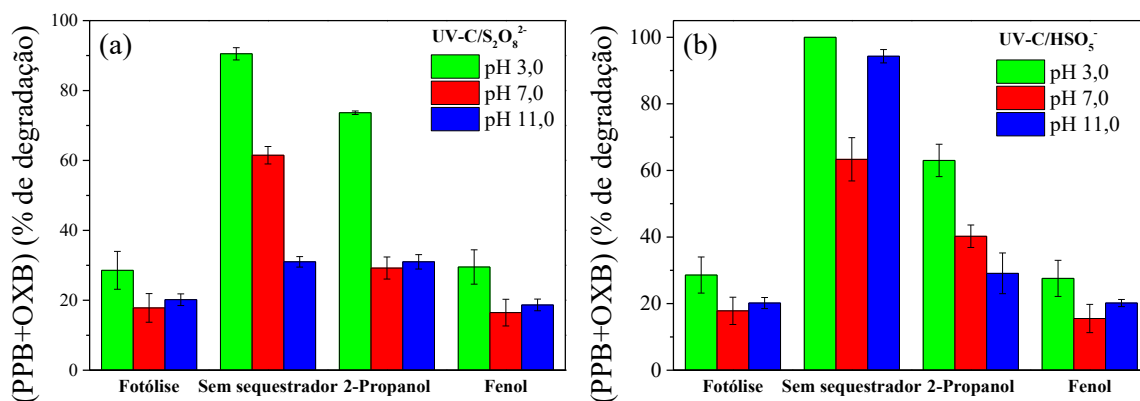
Embora os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tenham sido convertidos em radicais $\text{HO}^{\bullet}$ a pH mais elevado, esta teoria não parece ser suficiente para explicar a maior eficiência de degradação dos compostos-alvo em pH 11,0 no processo UV-C/MPS. À medida que o pH do sistema reacional aumenta, o coeficiente de absorção do MPS (ϵ_{MPS}) aumenta ($\epsilon_{\text{MPS}} = 13,8\text{--}149,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; pH 6–12). Consequentemente, a fotólise do MPS também aumenta resultando no aumento da concentração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$ (GUAN et al., 2011; HERRMANN, 2007). O aumento da fotólise do MPS foi também confirmado pelo consumo de MPS, o qual aumentou de 16%

(pH 7,0) para 67% (pH 11,0) da concentração inicialmente adicionada (Figura 17b). Por outro lado, as moléculas de OXB e PPB apresentam estruturas fenólicas e, considerando as constantes de dissociação (pK_a) dessas moléculas (9,65 (LI et al., 2016b) e 8,24 (FANG et al., 2013) para OXB e PPB, respectivamente), OXB^- e PPB^- seriam as espécies majoritária em pH 11,0 ($pH > pK_a$). Os íons fenolatos (estruturas presentes em OXB^- e PPB^-) têm uma constante de velocidade de reação mais elevada quando comparadas com as respectivas moléculas neutras (LEE; GUNTEN, 2012), o que justifica a maior eficiência de degradação obtida em pH 11,0. Estes resultados são consistentes com os obtidos em trabalhos anteriores (GUAN et al., 2011; SHARMA et al., 2015). Sharma et al. (2015) observaram que a remoção de bisfenol A (50 mg L^{-1}) pelo processo UV-C/MPS aumentou com um aumento do pH inicial da mistura de reação de 97% (pH = 7,0) para 99% (pH = 12,0). Vale ressaltar que um mecanismo de reação não-radicalar do processo de remoção do fenol foi confirmado através da remoção severamente suprimida do fenol pela L-histidina, que pode reagir tanto com MPS como com o oxigênio singlete ($^1O_2$) (LI et al., 2019). Uma vez que o MPS apresenta um potencial padrão de redução menor ($E^0 = +1,82$ V), os autores concluíram que $^1O_2$ foi a espécie reativa predominante responsável pela remoção rápida de fenol em pH 9,0 (LI et al., 2019).

5.7 Testes de sequestradores de espécies radicalares

Conforme descrito, os radicais $SO_4^{\bullet-}$ e $HO^{\bullet}$ podem ser gerados durante a aplicação dos POA avaliados e uma vez que sua especiação pode ser afetada pelo pH, agentes sequestradores desses radicais (2-propanol e fenol) foram testados visando identificar a espécie radicalar responsável pela degradação majoritária da mistura de PPB e OXB (Figura 18). Nesses testes, o FIP foi excluído no cálculo da média das concentrações dos compostos-alvo, visto que sua concentração ficou abaixo do respectivo LQ (1,3 $\mu g L^{-1}$) após 20 min de irradiação UV-C na ausência de oxidantes (Figura 9). Vale ressaltar que o processo UV-C/PDH também não foi envolvido nos testes com sequestradores, pois a fotólise do PDH gera os radicais $HO^{\bullet}$.

Figura 18 – Efeito dos sequestradores 2-propanol e fenol na degradação de PPB e OXB considerando a mistura deles pelos processos (a) UV-C/S₂O₈²⁻ e (b) UV-C/HSO₅⁻ em efluente sanitário terciário após 20 min de irradiação. Condições iniciais: [CPE]= 100 µg L⁻¹ (para cada composto); [S₂O₈²⁻] = [HSO₅⁻] = 400 µmol L⁻¹ ; [2-propanol] = [fenol] = 10 mmol L⁻¹.



Fonte: A Autora, 2022.

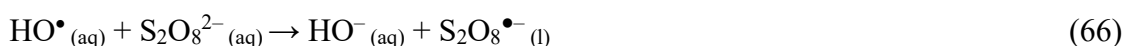
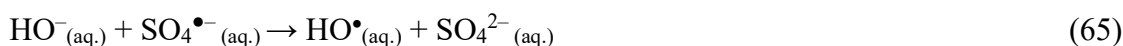
No geral, foi observada uma inibição das eficiências de degradação na presença de sequestradores, sendo mais expressiva na presença do fenol (Figura 18). A degradação ocorrida na presença de 2-propanol é atribuída ao radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e à fotólise direta UV-C, visto que esse composto sequestra os radical $\text{HO}^{\bullet}$ com maior intensidade ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (LIANG; SU, 2009)). Assim, a degradação ocorrida pelo radical $\text{HO}^{\bullet}$ é a diferença entre a degradação ocorrida na ausência de sequestradores e aquela na presença do 2-propanol. Por outro lado, o fenol sequestra tanto o radical $\text{HO}^{\bullet}$ quanto $\text{SO}_4^{\bullet-}$ na mesma ordem de grandeza ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 8,8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$; $k_{\text{HO}^{\bullet}} = 6,6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (LIANG; SU, 2009)) e, portanto, a degradação ocorrida na sua presença pode ser atribuída à fotólise direta UV-C. Neste contexto, a taxa de degradação ocorrida pelo radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pode ser determinada subtraindo a porcentagem de degradação obtida por fotólise direta UV-C da porcentagem obtida na presença de 2-propanol. As taxas de degradação da mistura de PPB e OXB via espécies radicalares ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$) e fotólise direta UV-C estão representados na tabela 8.

Tabela 8 – Taxas de degradação da mistura de PPB e OXB via fotólise direta UV-C, HO• e SO₄•⁻ em diferentes valores de pH

pH	Espécie radicalar	Taxa de degradação dos compostos-alvo (%)	
		UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/HSO ₅ ⁻
3,0	HO•	18	36
	SO ₄ • ⁻	44	35
	Fotólise	29	29
7,0	HO•	33	23
	SO ₄ • ⁻	11	22
	Fotólise	18	18
11,0	HO•	0	65
	SO ₄ • ⁻	11	9
	Fotólise	20	20

Fonte: A Autora, 2022.

No processo UV-C/PS, a degradação majoritária ocorreu via radical SO₄•⁻ em pH 3,0 e HO• em pH 7,0 (Figura 18a e Tabela 8). Estes resultados são consistentes com a especiação desses radicais em função de pH, visto que o radical SO₄•⁻ é a espécie predominante em condições ácidas (LIANG; SU, 2009) enquanto que em pH neutro, ocorre a conversão de radicais SO₄•⁻ em HO• (Equação 69). Já em pH 11,0, a degradação majoritária ocorreu via fotólise direta UV-C devido ao excesso de íons HO⁻ que favorecem a conversão de radicais SO₄•⁻ em radicais HO• (Equação 65) que, por sua vez, são sequestrados pelo PS (Equação 66) (LIANG; SU, 2009). Além disso, em pH 11,0 ocorre a reação de recombinação entre os radicais SO₄•⁻ (Equações 67) (LIANG; SU, 2009).



No processo UV-C/MPS, a degradação majoritária ocorreu via radicais SO₄•⁻ e HO• em valores de pH 3,0 e 7,0, pois não houve diferença significativa nas taxas de degradação

atribuídas a essas espécies (Figura 18b e tabela 8). Este resultado era esperado, visto que as taxas de formação de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$ ($1,0 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a partir da fotólise UV-C do MPS são praticamente iguais até pH 9,0 (GUAN et al., 2011). Em pH 11,0. A degradação majoritária ocorreu via radical $\text{HO}^{\bullet}$ (Figura 18c e tabela 8) e este resultado era também esperado. Conforme descrito, à medida que o pH aumenta, o coeficiente de absorção molar do MPS aumenta, gerando mais radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$ (GUAN et al., 2011). Porém, os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ não prevalecem em pH 11,0 devido ao excesso de íons HO^- que favorecem sua conversão em radicais $\text{HO}^{\bullet}$ (Equação 65). Assim, a concentração de radicais $\text{HO}^{\bullet}$ aumenta devido à cooperação da fotólise de MPS e conversão de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ em $\text{HO}^{\bullet}$.

6 CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que a combinação de diferentes fontes de peróxido (peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e monopersulfato de potássio (KHSO_5)) com a radiação UV-C é uma boa alternativa de tratamento complementar em estações de tratamento de esgoto, visto que a presença dessas fontes no sistema reacional causou um sinergismo na eficiência de degradação da mistura dos compostos fipronil, oxibenzona e propilparabeno em efluente sanitário terciário. O estudo dos parâmetros operacionais, principalmente a concentração dos oxidantes H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e HSO_5^- foi fundamental para a eficiência de degradação dos compostos-alvo em pH 7,0 (natural do efluente sanitário terciário) e melhores resultados foram obtidos utilizando $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada oxidante. Foram obtidas degradações superiores a 75%, representando um sinergismo na ordem de 30% em relação ao uso isolado da radiação. Maior desempenho foi apresentado pelo processo UV-C/ H_2O_2 , inverso do que foi observado durante a degradação do naproxeno (composto que reage preferencialmente por transferência de elétrons) e isso permite inferir que a degradação dos compostos-alvo é favorecida por reações de abstração de átomos hidrogênio (mecanismo característico de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$)).

Foi também observado que o pH do meio reacional afetou fortemente as eficiências de degradação da mistura e maiores taxas foram obtidas em pH 3,0 ($(92 \pm 0,4)\%$ (UV-C/ H_2O_2), $(94 \pm 5,0)\%$ (UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e concentrações abaixo do limite de quantificação (LQ) ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para o FIP e $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para OXB e PPB) (UV-C/ HSO_5^-)). Por outro lado, as condições básicas na presença do oxidante HSO_5^- favoreceram a degradação da mistura, quando comparado ao meio neutro. A espécie radicalar responsável pela degradação majoritária da mistura também variou conforme o pH do meio. No processo UV-C/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, as espécies $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{HO}^\bullet$ foram respectivamente predominantes em pH 3,0 e neutro e, escassas em pH 11,0. Por outro lado, ambas espécies foram predominantes em pH 3,0 e 7,0 no processo UV-C/ HSO_5^- , enquanto que o excesso de íons OH^- e a maior fotólise de HSO_5^- em meio básico favoreceram a predominância da espécie $\text{HO}^\bullet$ em pH 11,0.

Por fim, os resultados apresentados neste trabalho foram promissores, mostrando que diferentes processos combinando a radiação artificial com diferentes oxidantes são alternativas eficientes para o tratamento de matrizes aquosas ambientais contendo contaminantes de preocupação emergente. Porém, foi também observado que em pH natural, a média das concentrações dos compostos-alvo não ficou abaixo de LQ. Portanto, este trabalho sugere que

a mistura de H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ seja uma melhor opção para aumentar a eficiência de degradação, evitando-se a extensão de tempo de tratamento e utilização de HSO_5^- , reagente que é mais caro em relação ao H_2O_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, demanda maior energia para sua ativação e pode reduzir o pH do meio.

REFERÊNCIAS

- AAJOUD, A.; RAVANEL, P.; TISSUT, M. Fipronil metabolism and dissipation in a simplified aquatic ecosystem. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 5, p. 1347–1352, 2003. <https://doi.org/10.1021/jf025843j>
- ABBAS, S. et al. Metabolism of Parabens (4-Hydroxybenzoic Acid Esters) by Hepatic Esterases and UDP-Glucuronosyltransferases in Man. **Drug Metabolism and Pharmacokinetics**, v. 25, n. 6, p. 568–577, 1 jan. 2010. <https://doi.org/10.2133/dmpk.DMPK-10-RG-013>
- ABIDI, J. et al. A boron-doped diamond anode for the electrochemical removal of parabens in low-conductive solution: From a conventional flow cell to a solid polymer electrolyte system. **Journal of Pest Science**, v. 92, n. 3, p. 314–319, 2019. <https://doi.org/10.1002/celc.201901909>
- ABOU-DAHECH, M. et al. A Mini-Review on Limitations Associated with UV Filters. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 104212, 19 ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104212>
- AHMADI, M.; GHANBARI, F.; MADIHI-BIDGOLI, S. Photoperoxi-coagulation using activated carbon fiber cathode as an efficient method for benzotriazole removal from aqueous solutions: Modeling, optimization and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 322–323, p. 85–94, 15 maio 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.025>
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6EM00268D>
- ALMEIDA, C. et al. Determination of trace levels of benzophenone-type ultra-violet filters in real matrices by bar adsorptive micro-extraction using selective sorbent phases. v. 1311, p. 1–10, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.007>
- AMILDON RICARDO, I. et al. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, n. April, p. 763–770, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.169>
- AN, D. et al. UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-Saturated granular activated carbon. **Water Research**, v. 73, p. 304–310, 15 abr. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.040>
- ASIF, M. B. et al. Elucidating the performance of an integrated laccase- and persulfate-assisted process for degradation of trace organic contaminants (TrOCs). **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 6, n. 4, p. 1069–1082, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9EW01022J>
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- BALMER, M. E. et al. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 953–962, 2005. <https://doi.org/10.1021/es040055r>
- BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 344–356, 1957. <https://doi.org/10.1039/tf9575300344>
- BAZIN, I. et al. Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) in the Environment : Data for Environmental Toxicity Assessment. v. 16, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.020>
- BEKRIS, L. et al. Graphene: A new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation

- of parabens in water. **Water Research**, v. 126, p. 111–121, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.020>
- BELUQUE, T. **Efeitos da inibição da Cox-2 no sistema**, 2014.
- BERNAL-ROMERO DEL HOMBRE BUENO, M. DE LOS Á.; BOLUDA-BOTELLA, N.; PRATS RICO, D. Removal of emerging pollutants in water treatment plants: adsorption of methyl and propylparaben onto powdered activated carbon. **Adsorption**, v. 25, n. 5, p. 983–999, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00120-7>
- BIOÉTICA AMBIENTAL. **Relatório de Ensaio 46109/2022.0.A**. Uberlândia-MG: [s.n.].
- BLAIR, B. D. et al. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 2116–2123, 1 nov. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.057>
- BLÜTHGEN, N. et al. Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*). **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 207–217, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.015>
- BOBERG, J. et al. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. **Reproductive Toxicology**, v. 30, n. 2, p. 301–312, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2010.03.011>
- BOOPATHY, R. Presence of Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) in sewage treatment plant. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 144–148, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.093>
- BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518–1532, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.018>
- BUDD, R. et al. Monitoring Fipronil and Degradates in California Surface Waters, 2008–2013. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, p. 1233–1240, 2015. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.01.0018>
- BUXTON, G. V. et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- CAMPOS, D. et al. Toxicity of organic UV-filters to the aquatic midge *Chironomus riparius*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 143, p. 210–216, 1 set. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.005>
- CANOSA, P. et al. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. **Journal of Chromatography A**, v. 1124, n. 1–2, p. 3–10, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.045>
- CELEIRO, M. et al. Assessment of advanced oxidation processes for the degradation of three UV filters from swimming pool water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 351, p. 95–107, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.023>
- CELEIRO, M. et al. Photodegradation behaviour of multiclass ultraviolet filters in the aquatic environment: Removal strategies and photoproduct identification by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1596, p. 8–19, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.065>
- CHEN, L. et al. Degradation of acetamiprid in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, n. June, p. 1137–1146, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.107>
- CHESNEY, A. R. et al. Peroxymonosulfate Rapidly Inactivates the Disease-Associated Prion Protein. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 13, p. 7095–7105, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06294>
- CHRISTENSEN, H.; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. **Journal of Physical Chemistry**, v.

- 86, n. 9, p. 1588–1590, 1982. <https://doi.org/10.1021/j100206a023>
- CHU, W. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v. 44, n. 5, p. 935–941, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00556-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00556-7)
- CLARIZIA, L. et al. Applied Catalysis B: Environmental Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 209, p. 358–371, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- CORY, W. C. et al. Naproxen and Its Phototransformation Products: Persistence and Ecotoxicity to Toad Tadpoles (*Anaxyrus terrestris*), Individually and in Mixtures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 2008–2019, 2019. <https://doi.org/10.1002/etc.4514>
- CUERDA-CORREA, E. M. et al. Degradation of Parabens in Different Aqueous Matrices by Several O₃-Derived Advanced Oxidation Processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5161–5172, 2016a. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00740>
- CUERDA-CORREA, E. M. et al. Ultraviolet-Photoassisted Advanced Oxidation of Parabens Catalyzed by Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide. Improving the System. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5152–5160, 11 maio 2016b. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04560>
- CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLES, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. **Water**, v. 12, n. 1, p. 102, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- DA COSTA FILHO, B. M. et al. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71–78, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.019>
- DA SILVA, C. P.; EMÍDIO, E. S.; DE MARCHI, M. R. R. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 24, p. 19706–19715, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5174-3>
- DAN, J. et al. Degradation of sulfachloropyridazine by UV-C/persulfate: kinetics, key factors, degradation pathway. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 6, n. 9, p. 2510–2520, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0EW00239A>
- DANOVARO, R. et al. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. **Environmental Health Perspectives**, v. 116, n. 4, p. 441–447, 2008. <https://doi.org/10.1289/ehp.10966>
- DANTAS, R. F. et al. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 143–147, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.017>
- DARBRE, P. D. et al. Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours. **JOURNAL OF APPLIED TOXICOLOGY**, v. 24, n. 1, p. 5–13, 2004. <https://doi.org/10.1002/jat.958>
- DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- DINARDO, J. C.; DOWNS, C. A. Dermatological and environmental toxicological impact of the sunscreen ingredient oxybenzone/benzophenone-3. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 17, n. 1, p. 15–19, 2018. <https://doi.org/10.1111/jocd.12449>
- DOGLIOTTI, L.; HAYON, E. Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, n. 8, p. 2511–2516, 1967. <https://doi.org/10.1021/j100867a019>
- DOROTA, B.; GROMADZIŃSKA, J.; WOJCIECH, W. Parabens . From environmental studies to human health. **Environment International**, v. 67, p. 27–42, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.02.007>

- DU, E. et al. Insight into the degradation of two benzophenone-type UV filters by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Water (Switzerland)**, v. 10, n. 9, 2018. <https://doi.org/10.3390/w10091238>
- DUAN, X. et al. Comparison of sulfate radical with other reactive species. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 38, p. 100867, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100867>
- ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034–1042, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3)
- FANG, H. et al. Advanced oxidation kinetics and mechanism of preservative propylparaben degradation in aqueous suspension of TiO₂ and risk assessment of its degradation products. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 2704–2712, 2013. <https://doi.org/10.1021/es304898r>
- FARRÉ, M. et al. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1–2, p. 187–197, 14 dez. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01154-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01154-2)
- FENOLL, J. et al. Fipronil decomposition in aqueous semiconductor suspensions using UV light and solar energy. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 3, p. 981–988, 1 maio 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.015>
- FERREIRA, T. P. et al. Determination of Fipronil and Fipronil - Sulfone in Surface Waters of the Guandu River Basin by High - Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 108, n. 2, p. 225–233, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03369-3>
- GHANBARI, F.; MORADI, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 499–506, 1 mar. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.018>
- GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41–62, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>
- GHAUCH, A. et al. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 1012–1025, 1 jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.133>
- GOMES JÚNIOR, O. et al. Degradation mechanism of fipronil and its transformation products, matrix effects and toxicity during the solar/photo-Fenton process using ferric citrate complex. **Journal of Environmental Management**, v. 269, n. April, p. 110756, 1 set. 2020.
- GONÇALVES, B. R. **Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110756>
- GONZÁLEZ-MARIÑO, I. et al. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 23, n. 12, p. 1756–1766, 2009. <https://doi.org/10.1002/rcm.4069>
- GOU, Y. et al. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. **Chemosphere**, v. 270, p. 129481, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>
- GUAN, Y. et al. Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 21, p. 9308–9314, 2011. <https://doi.org/10.1021/es2017363>

- GUARATINI, T. et al. Fotoprotetores derivados de produtos naturais: perspectivas de mercado e interações entre o setor produtivo e centros de pesquisa. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 717–721, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300015>
- GUNASEKARA, A. S. et al. Environmental fate and toxicology of fipronil. **Journal of Pesticide Science**, v. 32, n. 3, p. 189–199, 2007. <https://doi.org/10.1584/jpestics.R07-02>
- HERRMANN, H. On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O[•]/OH, SO_x[•]- and Cl in aqueous solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 30, p. 3935–3964, 2007. <https://doi.org/10.1039/B618565G>
- HOKANSON, D. R.; LI, K.; TRUSSELL, R. R. A photolysis coefficient for characterizing the response of aqueous constituents to photolysis. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 10, n. 3, p. 428–437, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11783-015-0780-3>
- HU, P.; LONG, M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 103–117, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>
- IKE, I. A. et al. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 651–669, 15 abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>
- INMETRO, I. N. DE M. Q. E T. **Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008, revisão 08**, 2020.
- INTICHER, J. J. et al. Advanced treatment of water contaminated with atrazine, difenoconazole and fipronil mixture, its by-products and bio-toxicity levels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105883, 1 out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105883>
- JEWELL, C. et al. Hydrolysis of a series of parabens by skin microsomes and cytosol from human and minipigs and in whole skin in short-term culture. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 225, n. 2, p. 221–228, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2007.08.002>
- JONKERS, N. et al. Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 4, p. 834–843, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0275-5>
- KANG, Y. M.; KIM, M. K.; ZOH, K. D. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. **Chemosphere**, v. 204, p. 148–155, 1 ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.015>
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, p. 1293–1308, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1854-x>
- KIEJZA, D. et al. Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern – A review. **Science of the Total Environment**, v. 790, p. 148195, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148195>
- KIM, S.; CHOI, K. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. **Environment International**, v. 70, p. 143–157, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.015>
- KOSJEK, T.; HEATH, E.; KRBAVČIČ, A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 679–685, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.12.001>
- KRZEMINSKI, P. et al. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic

- resistance spread: A review. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 1052–1081, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.130>
- LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, n. 1–2, p. 122–129, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.070>
- LEE, Y.; GUNTEN, U. VON. Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. **Water Research**, v. 46, n. 19, p. 6177–6195, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.006>
- LEE, Y. M. et al. Kinetics and degradation mechanism of Benzophenone-3 in chlorination and UV/chlorination reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, n. November 2019, p. 124780, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124780>
- LEE, Y. M.; LEE, G.; ZOH, K. D. Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and UV/persulfate reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. August 2020, p. 123591, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123591>
- LEYVA, E. et al. A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism. **Current Organic Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 2–17, 2017. <https://doi.org/10.2174/1385272821666171019145520>
- LI, C. X. et al. Insights on the pH-dependent roles of peroxymonosulfate and chlorine ions in phenol oxidative transformation. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, n. January, p. 570–575, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.057>
- LI, H. et al. Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 154–163, 2016a. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.058>
- LI, W. et al. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 29–38, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.060>
- LI, Y. et al. Photochemical transformation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite in surface freshwater and seawater. **Chemosphere**, v. 153, p. 494–499, 2016b. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.080>
- LIANG, C. et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1540–1543, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>
- LIANG, C.; SU, H. W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 11, p. 5558–5562, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie9002848>
- LIANG, C.; WANG, Z. S.; BRUELL, C. J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. **Chemosphere**, v. 66, n. 1, p. 106–113, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.026>
- LIN, K. Y. A.; CHEN, B. J. Prussian blue analogue derived magnetic carbon/cobalt/iron nanocomposite as an efficient and recyclable catalyst for activation of peroxymonosulfate. **Chemosphere**, v. 166, p. 146–156, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.072>
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Removal of Emerging Contaminants by Fenton and UV-Driven Advanced Oxidation Processes. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 8, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2534-z>
- LUO, J. et al. The individual and Co-exposure degradation of benzophenone derivatives by UV/H₂O₂ and UV/PDS in different water matrices. **Water Research**, v. 159, p. 102–110, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.019>

- LUO, Y. et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- MACHULEK, A. et al. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**, 2012. <https://doi.org/10.5772/30995>
- MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 6, p. 990–1003, 1 ago. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.005>
- MANASFI, T. et al. Degradation of Organic UV filters in Chlorinated Seawater Swimming Pools: Transformation Pathways and Bromoform Formation. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 23, p. 13580–13591, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02624>
- MAO, F.; HE, Y.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of benzophenone-type UV filters in aquatic environments: A review. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 5, n. 2, p. 209–223, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8EW00539G>
- MARCHESE, S. et al. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 58, n. 5–6, p. 263–269, 2003.
- MARSON, E. O. et al. Effect of Iron Complex Source on MWWTP Effluent Treatment by Solar Photo-Fenton: Micropollutant Degradation, Toxicity Removal and Operating Costs. **Molecules**, v. 27, n. 17, p. 5521, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27175521>
- MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>
- MATTHAIU, V. et al. Utilization of raw red mud as a source of iron activating the persulfate oxidation of paraben. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 311–319, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.020>
- MATTHAIU, V. et al. Valorization of steel slag towards a Fenton-like catalyst for the degradation of paraben by activated persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. May 2018, p. 728–739, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.198>
- MAZIVILA, S. J. et al. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1–10, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00072>
- MCMAHEN, R. L. et al. Comparison of fipronil sources in North Carolina surface water and identification of a novel fipronil transformation product in recycled wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 880–887, 1 nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.085>
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>
- MICHEL, N. et al. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe. **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 171–179, 15 out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.210>
- MONDAL, S. K.; SAHA, A. K.; SINHA, A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1203–1214, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.091>

- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Emerging contaminants in aquatic matrices from Brazil: Current scenario and analytical, ecotoxicological and legislative aspects. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
- NASCIMENTO, L. F.; SANTOS, E. P.; AGUIAR, A. P. Fotoprotetores Orgânicos: Pesquisa, Inovação e a Importância da Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 190–223, 2014.
- NETA, P. et al. Rate Constants and Mechanism of Reaction of SO₄ with Aromatic Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 1, p. 163–164, 1977. <https://doi.org/10.1021/ja00443a030>
- NGUYEN, V. et al. The degradation of paraben preservatives : Recent progress and sustainable approaches toward photocatalysis. **Chemosphere**, v. 276, p. 130163, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130163>
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>
- OKANOUCHI, N. et al. Determination of benzophenones in river-water samples using drop-based liquid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 24, n. 5, p. 627–630, 2008. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.627>
- PALHARIM, P. H.; GRAÇA, C. A. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Comparison between UVA- and zero-valent iron-activated persulfate processes for degrading propylparaben. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 22214–22224, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08141-4>
- PAN, X. et al. Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light. **Chemosphere**, v. 196, p. 95–104, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.152>
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. Bellingham, Washington: CENGAGE Learning, 2010.
- PENG, X. et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **Science of the Total Environment**, v. 397, n. 1–3, p. 158–166, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.059>
- RAHIM POURAN, S.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>
- RAMOS, S. et al. Science of the Total Environment Advances in analytical methods and occurrence of organic UV- filters in the environment — A review. **Science of the Total Environment**, v. 526, p. 278–311, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>
- RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, n. September 2020, p. 124413, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- RAYAROTH, M. P. et al. Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133002, 15 fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133002>
- RICARDO, I. A. et al. 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, p. 102973, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102973>
- SANDILANDS, E. A.; BATEMAN, D. N. Non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Medicine**

- (United Kingdom), v. 44, n. 3, p. 185–186, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2015.12.022>
- SATO, E. et al. Clindamycin phosphate scavenges hydroxyl radical. **International Journal of Dermatology**, v. 46, n. 11, p. 1185–1187, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1365-4632.2007.03338.x>
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. [s.l.] McGraw Hill Higher Education, 2003.
- SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 80, n. 1, p. 266–271, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2018.06.033>
- SHAHEEN, J. F.; SIZIRICI, B.; YILDIZ, I. Fate, transport, and risk assessment of widely prescribed pharmaceuticals in terrestrial and aquatic systems: A review. **Emerging Contaminants**, v. 8, p. 216–228, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2022.04.001>
- SHARMA, J. et al. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics , influence of co-existing chemicals and degradation pathway. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 276, p. 193–204, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.021>
- SILVA, G. D. et al. Contrasting the performance of photo-Fenton at neutral pH in the presence of different organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 798–807, 1 mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.01.005>
- SINDELAR, H. R.; BROWN, M. T.; BOYER, T. H. Evaluating UV/H₂O₂, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources. **Chemosphere**, v. 105, p. 112–118, 1 jun. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.040>
- SINGH, N. S. et al. A comprehensive review of environmental fate and degradation of fipronil and its toxic metabolites. **Environmental Research**, v. 199, n. November 2020, p. 111316, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111316>
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2017.
- SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 7, p. 985–1015, 1 jul. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2005.01.020>
- STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. April 2018, p. 17–36, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>
- STONE, W. W.; GILLIOM, R. J.; RYBERG, K. R. Pesticides in U.S. Streams and Rivers: Occurrence and Trends during 1992 – 2011. **Environ. Sci. Technol.**, v. 48, n. 19, p. 11025–11030, 2014. <https://doi.org/10.1021/es5025367>
- STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00339-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00339-8)
- TARAZONA, I. et al. Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid – liquid microextraction followed by gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 29, p. 4771–4778, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.05.047>
- TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p.

Caderno Temático, v. 03, p. 83, 2004.

TERRACCIANO, A. et al. Oxidative degradation of nitroguanidine (NQ) by UV-C and oxidants: Hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. **Chemosphere**, v. 292, p. 133357, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133357>

THANGAMANI, R. et al. Advance electrochemical oxidation of fipronil contaminated wastewater by graphite anodes and sorbent nano hydroxyapatite. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n. 7, p. 866–880, 2019. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1520365>

TOVAR-SÁNCHEZ, A. et al. Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters. **PLoS ONE**, v. 8, n. 6, 2013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065451>

UCUN, O. K. et al. Degradation of 3, 5-Dichlorophenol by UV- C Photolysis and UV-C- Activated Persulfate Oxidation Process in Pure Water and Simulated Tertiary Treated Urban Wastewater. **Environmental Technology**, v. 42, n. 25, p. 3877–3888, 2020. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1732478>

USP TECHNOLOGIES. **Titanium Oxalate (Spectrophotometric)**. <https://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>. Accessed 22 June 2020, 2015.

VEGA, L. P.; PEÑUELA, G. A. High Frequency Sonochemical Degradation of Benzophenone-3 in Water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 144, n. 8, p. 04018058, 2018. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001406](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001406)

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. October 2017, p. 103–112, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>

WACŁAWEK, S. et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. July, p. 44–62, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>

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

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, 2012. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. November 2017, p. 1502–1517, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>

WANG, L. et al. Comparative study of UV / H₂O₂ and UV / PMS processes for treating pulp and paper wastewater. **Water Science & Technology**, v. 86, n. 8, p. 2032–2044, 2022. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.326>

WANG, Z. et al. Pilot-scale study on photodegradation of benzophenone-3 and benzophenone-8 ultraviolet filters enriched synthetic effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, n. July, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102327>

WESTON, D. P.; LYDY, M. J. Toxicity of the insecticide fipronil and its degradates to benthic macroinvertebrates of urban streams. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 2, p. 1290–1297, 2014. <https://doi.org/10.1021/es4045874>

WONG, R. S. Y. Role of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Cancer Prevention and Cancer Promotion. **Advances in Pharmacological Sciences**, v. 2019, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/3418975>

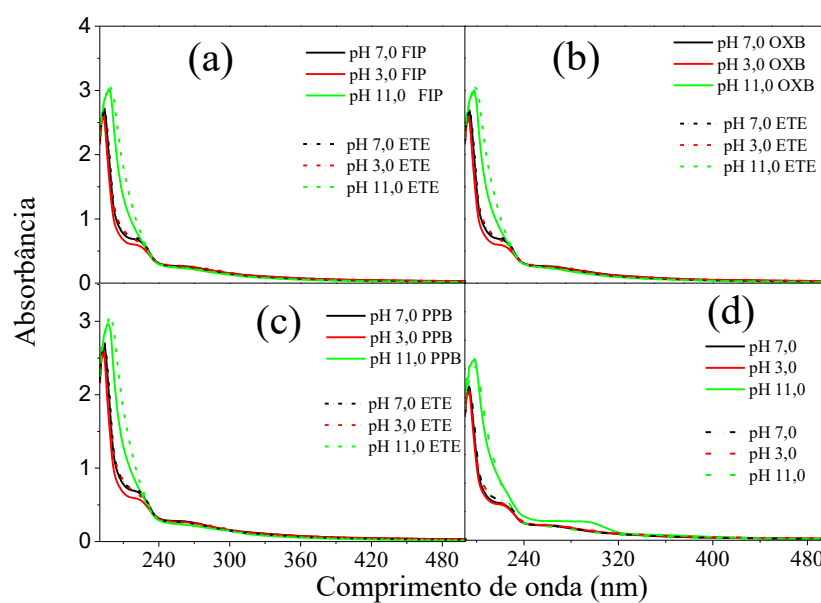
YANG, Q. et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering**

- Journal**, v. 378, n. June, p. 122149, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- YAO, Y. et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides (CoxMn_{3-x}O₄) for Fenton-Like reaction in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 296, p. 128–137, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.014>
- YE, Z. et al. Photoelectro-Fenton as post-treatment for electrocoagulated benzophenone-3-loaded synthetic and urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 1393–1402, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.181>
- YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Sorption of fipronil and its metabolites on soils from South Australia. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 36, n. 5, p. 545–558, 2001. <https://doi.org/10.1081/PFC-100106184>
- ZHANG, Q. et al. Evaluation of ecotoxicological effects of benzophenone UV filters: Luminescent bacteria toxicity, genotoxicity and hormonal activity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 338–347, 1 ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.027>
- ZHANG, Y. et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 526–534, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.085>
- ZHOU, J. et al. Transformations of chloro and nitro groups during the peroxymonosulfate-based oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol. **Chemosphere**, v. 134, n. 2, p. 446–451, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.027>
- ZHOU, Z. et al. UV-activated peroxymonosulfate for haloacetamides degradation : Kinetics and reaction pathways UV-activated peroxymonosulfate for haloacetamides degradation : Kinetics and reaction pathways. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–9, 2020.
- ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; ARISTIZÁBAL-CIRO, C.; PEÑUELA, G. A. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-and methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 380–388, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.09.004>
- ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; SOLTAN, J.; PEÑUELA, G. A. Application of ultrasound for degradation of benzophenone-3 in aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 77–86, 2016. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0842-x>

ANEXOS

Anexo I

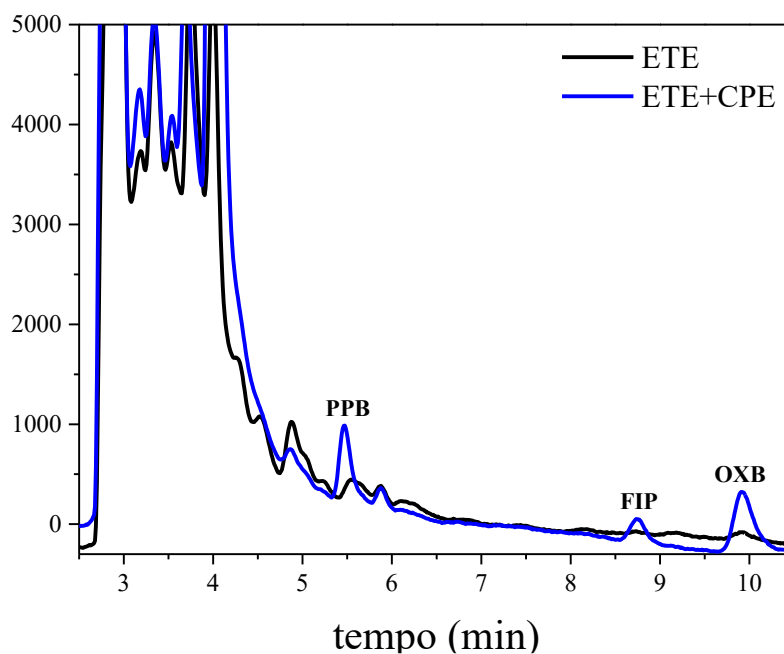
Espectros de absorção molecular na região UV-Visível de uma solução de (a) FIP, (b) OXB, (c) PPB e (d) mistura dos compostos em efluente da ETE em diferentes valores de pH. Condições iniciais: $[FIP] = [PPB] = [OXB] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: A Autora, 2022.

ANEXO II

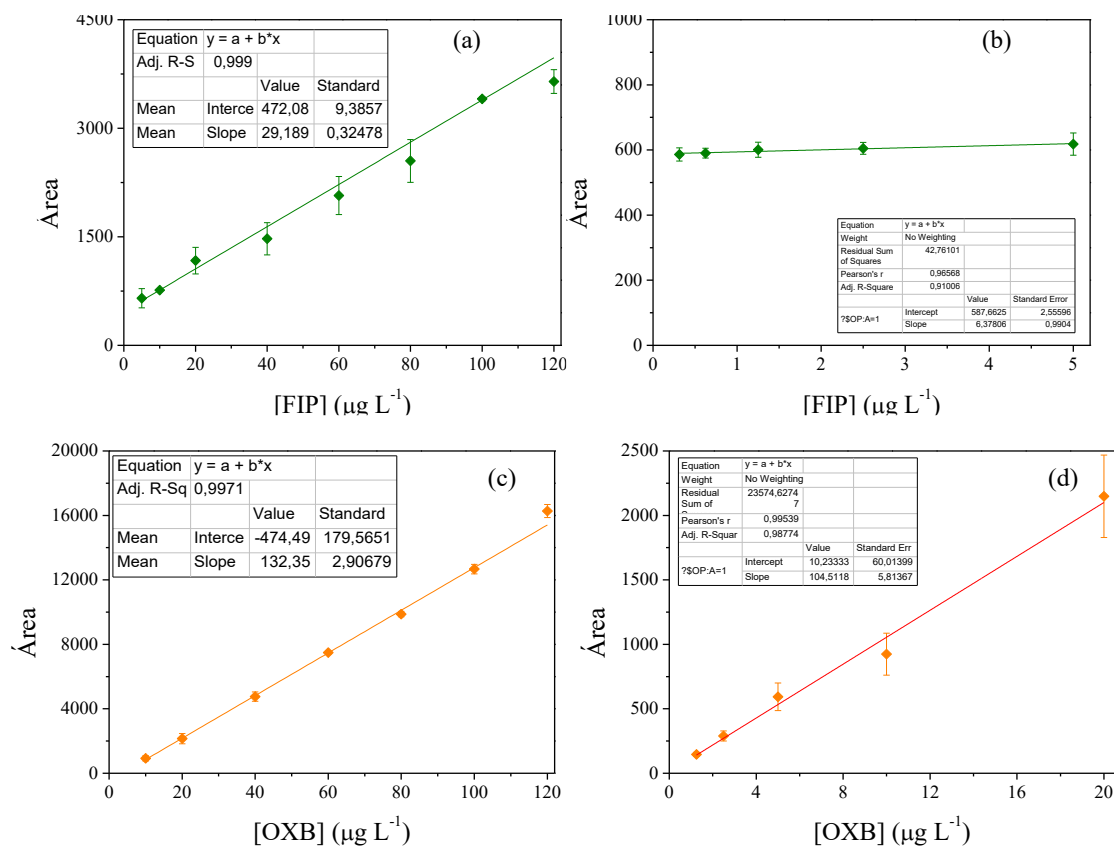
Cromatogramas do efluente da ETE e da solução contendo os compostos FIP, OXB e PPB nesse efluente, utilizando a fase móvel 75% MeOH : 25% HAc (% v/v) em um comprimento de onda (λ) de 279 nm. Condições iniciais: $[CPE] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$ (natural da matriz).

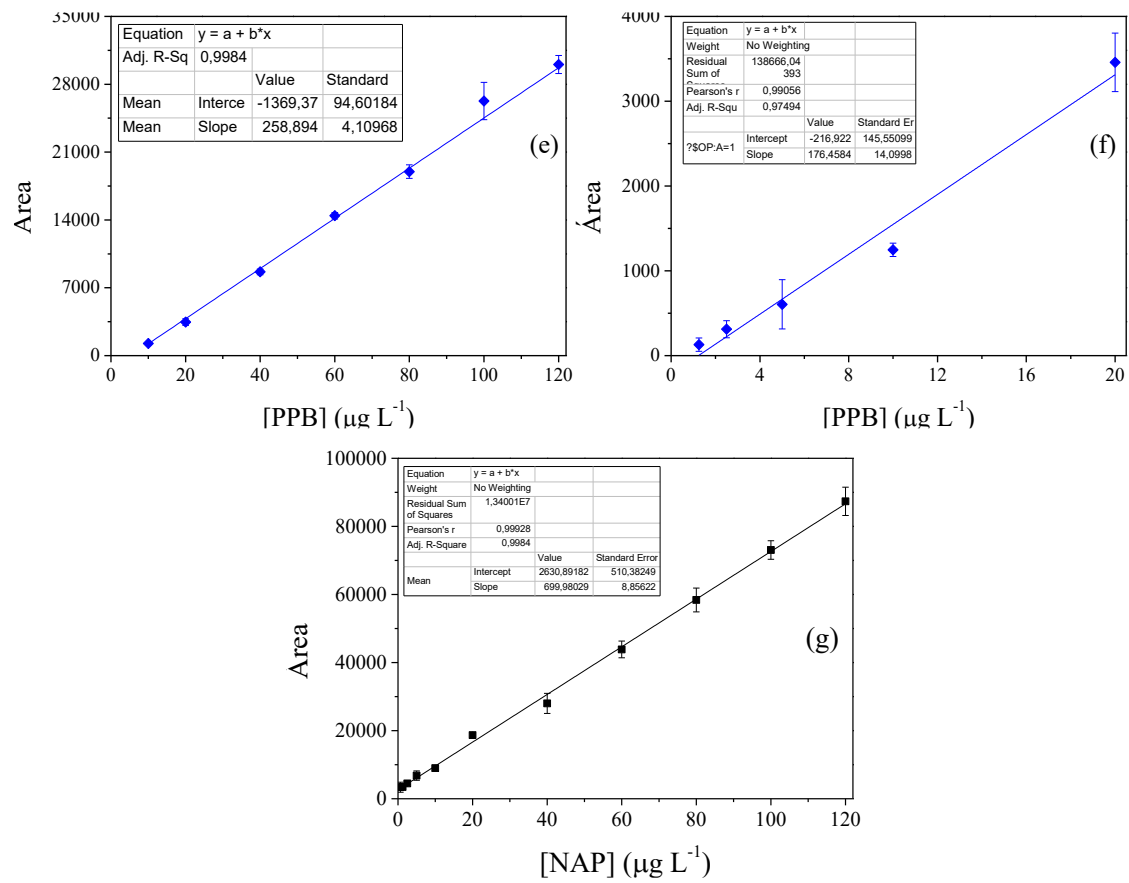


Fonte: A Autora, 2022.

ANEXO III

Curvas analíticas para quantificação dos compostos-alvo nas faixas de concentrações altas ((a) FIP, (c) OXB e (e) PPB) e baixas ((b) FIP, (d) OXB e (f) PPB) e (g) NAP em efluente sanitário terciário a pH natural da matriz (7,0).

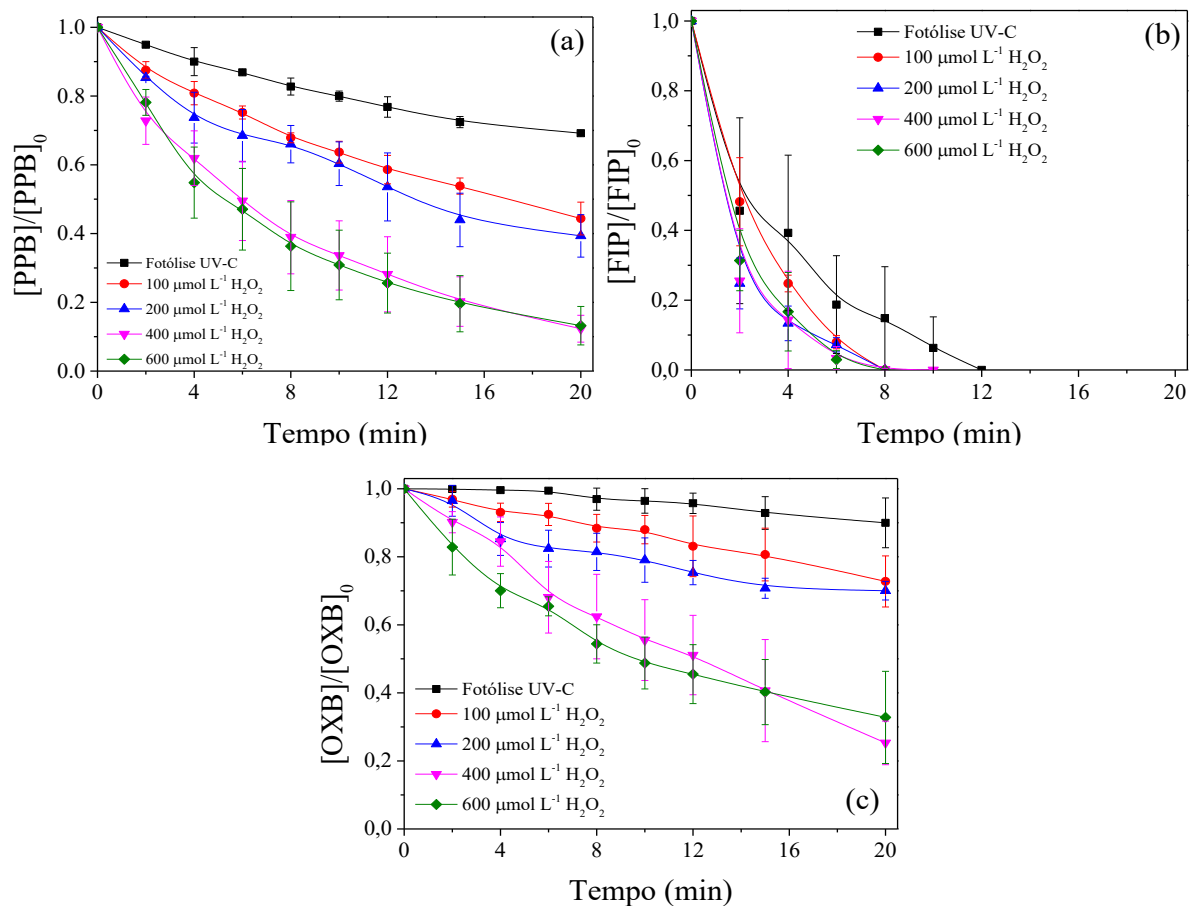




Fonte: A Autora, 2022.

ANEXO IV

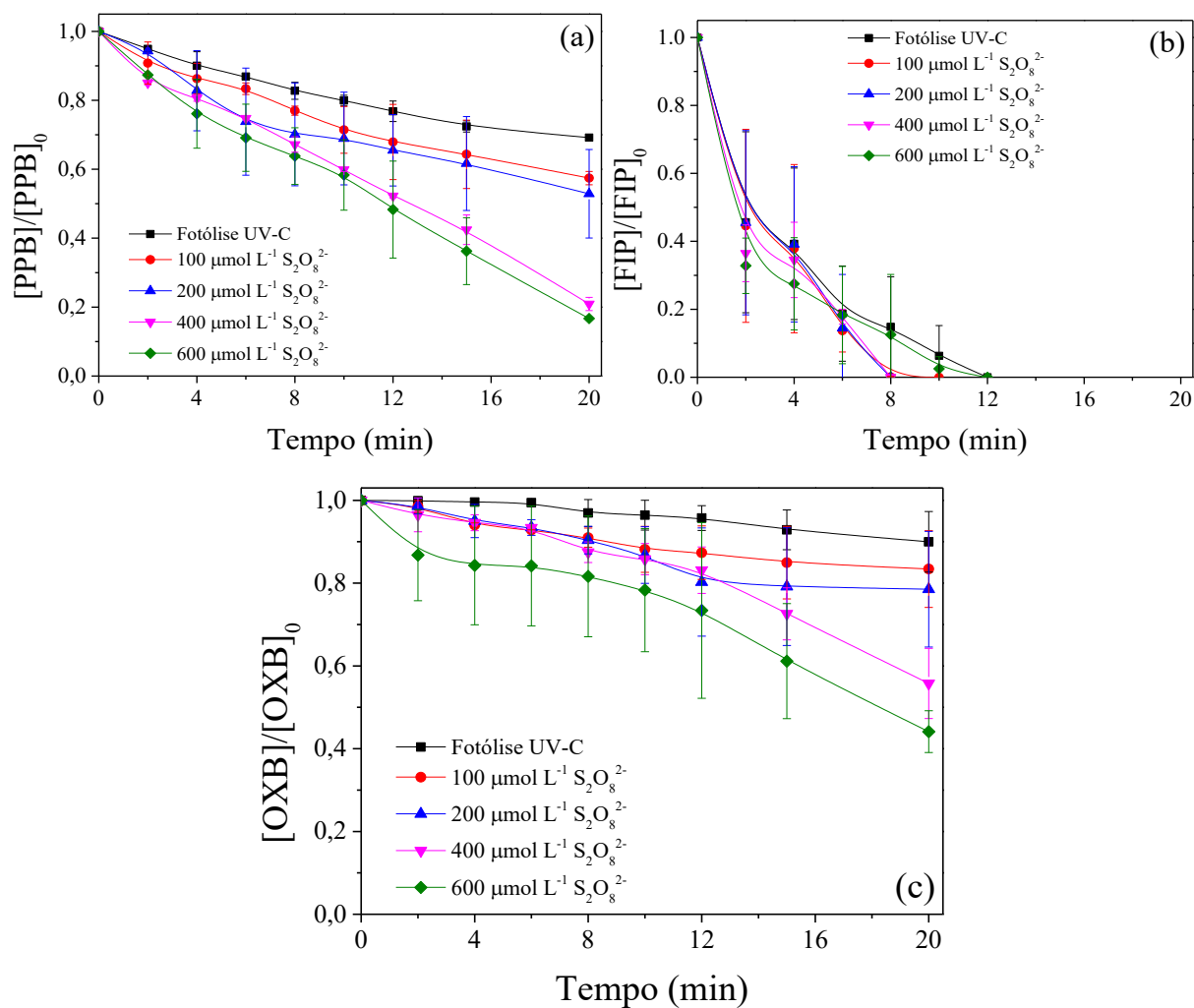
Influência da concentração de H_2O_2 no perfil de degradação de (a) PPB, (b) FIP e (c) OXB pelo processo UV-C/ H_2O_2 em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[CPE] = 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: A Autora, 2022.

ANEXO V

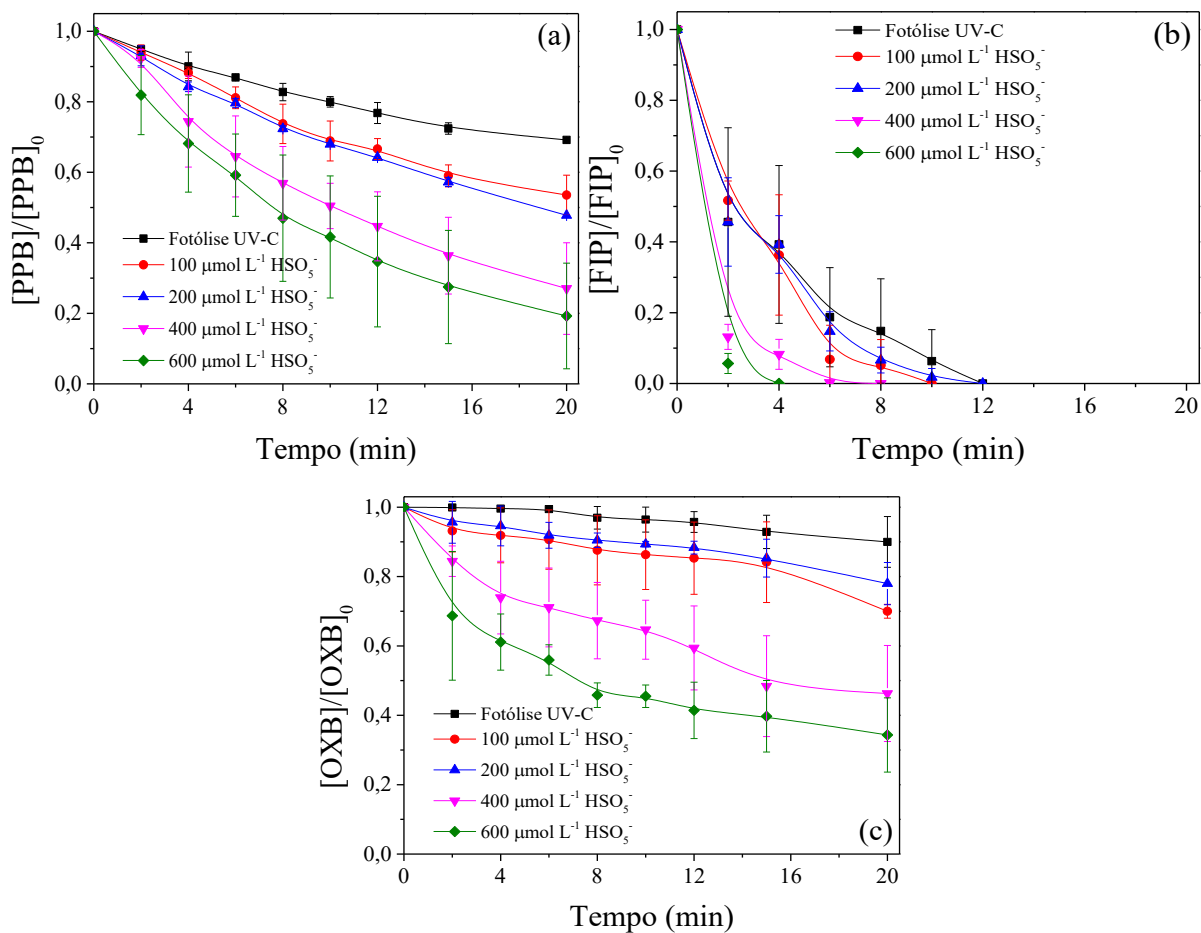
Influência da concentração de $S_2O_8^{2-}$ durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP e (c) OXB pelo processo UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[CPE] = 100 \mu g L^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: A Autora, 2022.

ANEXO VI

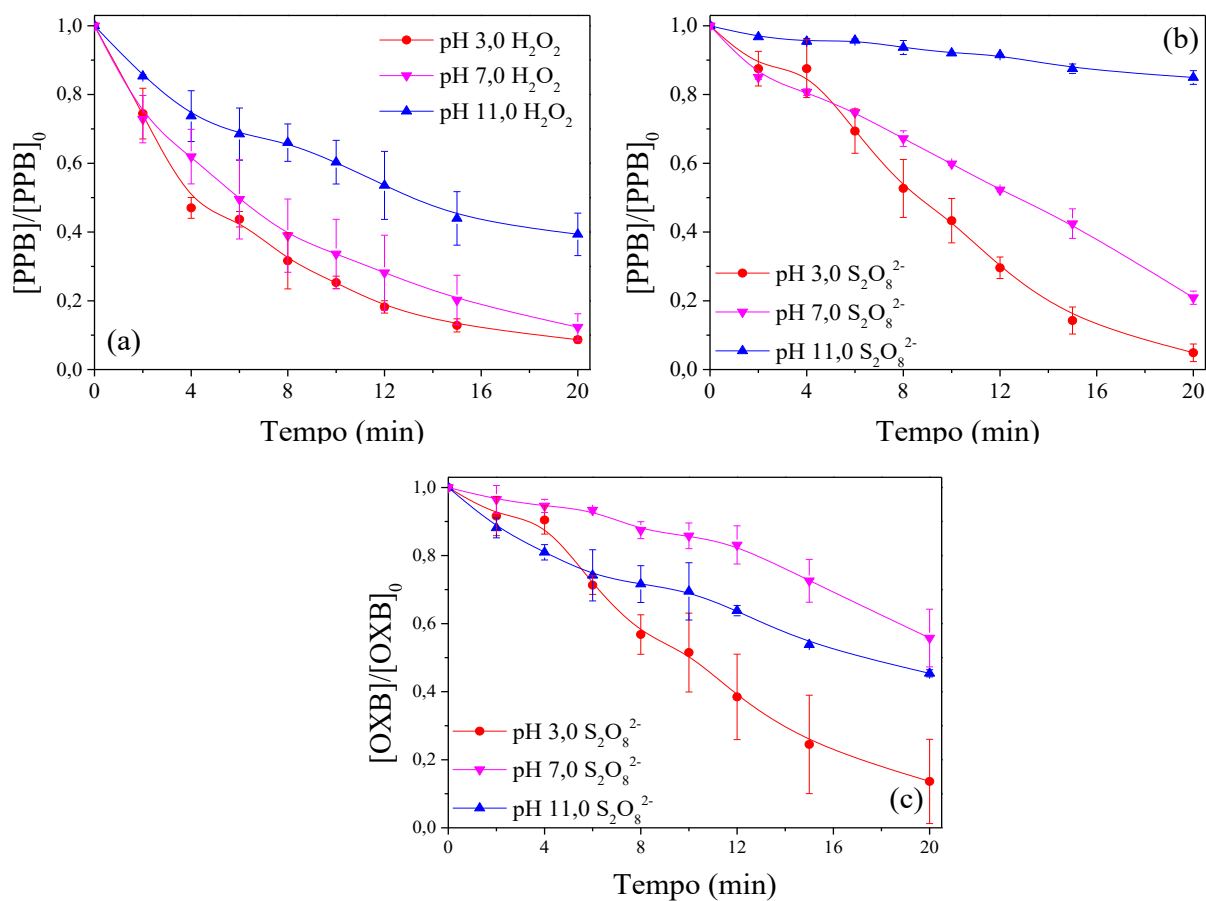
Influência da concentração de HSO_5^- durante a degradação de (a) PPB, (b) FIP e (c) OXB pelo processo UV-C/ HSO_5^- em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: $[\text{CPE}] = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (para cada composto) e pH (natural da matriz) = 7,0.



Fonte: A Autora, 2022.

ANEXO VII

Influência do pH durante a degradação de PPB ((a) UV-C/H₂O₂ e (b) UV-C/S₂O₈²⁻) e (c) OXB (UV-C/S₂O₈²⁻) em efluente sanitário terciário. Condições iniciais: [CPE] = 100 µg L⁻¹ (para cada composto) e [H₂O₂] = [S₂O₈²⁻] = 400 mol L⁻¹.



Fonte: A Autora, 2022.