UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PRISCILA HASSE PALHARIM

DEGRADAÇÃO DE PARABENOS EMPREGANDO BIORREATOR COM MEMBRANAS E PROCESSO OXIDATIVO BASEADO EM PERSULFATO

São Paulo

2019

PRISCILA HASSE PALHARIM

DEGRADAÇÃO DE PARABENOS EMPREGANDO BIORREATOR COM MEMBRANAS E PROCESSO OXIDATIVO BASEADO EM PERSULFATO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de maio de 2019

Assinatura do autor: Priscila H. Palharim

Assinatura do orientador: Antonio C. Teixeira

Catalogação-na-publicação

Palharim, Priscila Hasse
DEGRADAÇÃO DE PARABENOS EMPREGANDO BIORREATOR COM MEMBRANAS E PROCESSO OXIDATIVO BASEADO EM PERSULFATO / P. H. Palharim -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
129 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Parabenos 2.Biorreator com Membranas (MBR) 3.Persulfato ativado 4.Radiação UVA 5.Ferro de valência zero I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pela oportunidade de realização desta pesquisa. Agradeço também por todo conhecimento compartilhado e atenção durante esses dois anos de mestrado.

Aos integrantes do Grupo AdOx por toda ajuda teórica e experimental. À Arlen, por todos os ensinamentos e pela parceria durante os longos meses de processo MBR, em que aprendemos (e sofremos) muito juntas. À Cátia, por toda ajuda e incentivo a respeito do processo de persulfato ativado. À Patrícia, por toda ajuda desde o início do mestrado, tanto para as disciplinas cursadas quanto para suporte na etapa experimental. À Bruna, pelas conversas, dicas e incentivo.

Ao grupo do Centro Internacional de Reuso e Referência (CIRRA) por disponibilizar o espaço e o biorreator para realização dos experimentos. Em especial ao Professor José Carlos Mierzwa, por todo suporte e disponibilidade para esclarecer as diversas dúvidas. À Izabela, Gracyelly e Thaís, por toda a ajuda na operação do biorreator.

À minha família, em especial aos meus pais, por todo apoio, motivação e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao Murilo, que mesmo distante, esteve sempre presente em todos os momentos. Por todas as discussões que me ajudaram a criar um pensamento mais crítico sobre minha pesquisa. Por todo apoio emocional e companheirismo ao longo desse tempo.

Aos meus amigos Steffany e Rômulo, por todo apoio e pelos momentos de descontração.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

À todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho se realizasse.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém
viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê. ”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Os produtos de cuidado pessoal (PCP) são substâncias utilizadas para fins de saúde, beleza e higiene, enquadrando-se como contaminantes de caráter emergente. Dentre os PCP estão os parabenos (alquil-*p*-hidroxibenzoatos), considerados desreguladores endócrinos, encontrados em águas fluviais e efluentes de estações de tratamento em concentrações na faixa de ng L^{-1} a µg L^{-1}. A presença destes compostos nessas matrizes reforça a importância de processos alternativos de tratamento de efluentes, como o processo de biorreator com membranas (MBR) e o processo oxidativo avançado (POA) baseado em persulfato (PS) ativado. Aliando um reator biológico e membranas de separação, o MBR destaca-se como alternativa para obtenção de efluentes de boa qualidade, com remoção de contaminantes por sorção, biodegradação e/ou retenção física. Em contrapartida, o POA com persulfato ativado utiliza radicais sulfato como espécie oxidante para degradação de poluentes. Este trabalho objetivou avaliar a remoção de metilparabeno (MeP) e propilparabeno (PrP) pelo processo MBR, bem como estudar a degradação de tais compostos por persulfato ativado com radiação UVA (UVA/PS) ou ferro de valência zero (Fe^0/PS). Objetivou-se, outrossim, avaliar a remoção dos parabenos do permeado do MBR por esses POA. Os resultados mostraram que o processo MBR apresentou eficiência média de 95,9% na remoção de MeP e PrP ($[parabenos]_0$ = 0,5 mg L^{-1}) e eficiência média de 85% na remoção de PrP ($[PrP]_0$ = 10 mg L^{-1}). A degradação de MeP e PrP em mistura (50-500 µg L^{-1}, cada) por UVA/PS exibiu interferência de um parabeno sobre o outro. Assim, optou-se por investigar a degradação apenas de PrP (1 mg L^{-1}) via UVA/PS e Fe^0/PS. Para UVA/PS (120 min), quanto maior a irradiância e a concentração inicial de PS, menor o tempo de meia-vida, sendo possível atingir $t_{1/2}$ mínimo de 37,9 min, com remoção máxima de 77,3%. Para Fe^0/PS (15 min), obteve-se um mínimo de $t_{1/2}$ igual a 0,65 min, para $[PS]_0$ = 5,38 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 51,6 mg L^{-1}, com porcentagens de degradação superiores a 97% para todos os ensaios realizados. Nesses casos, a identificação de intermediários de degradação do PrP para os processos UVA/PS e Fe^0/PS permitiu comprovar a formação de benzoato de propila, benzoato de metila, ácido 4-hidroxibenzoico e MeP. Finalmente, no tratamento do permeado do MBR, obtiveram-se remoções de PrP de 24,5% para UVA/PS (120 min) e de 61,2% para Fe^0/PS (90 min), o que se deve ao efeito da matriz complexa.

Palavras-chave: Parabenos. Biorreator com Membranas (MBR). Persulfato ativado. Radiação UVA. Ferro de valência zero.

ABSTRACT

Personal care products (PCP) are substances used for health, beauty and hygiene purposes, and are classified as emerging contaminants. Parabens (alkyl-p-hydroxybenzoates), included among the PCPs, are considered endocrine disrupters and found in river waters and effluents from wastewater treatment plants, at concentrations ranging from ng L^{-1} to μg L^{-1}. The presence of these compounds in environmental matrices reinforces the importance of alternative effluent treatments, such as membrane bioreactors (MBR) and advanced oxidation processes (AOP) based on activated persulfate (PS). The MBR combines a biological reactor and membrane separation membranes, standing out as an alternative to obtain good quality effluents, with contaminants removed by sorption, biodegradation and/or physical retention. In contrast, the AOP based on activated persulfate uses sulfate radicals as oxidizing species for the degradation of pollutants. This work aimed to evaluate the removal of methylparaben (MeP) and propylparaben (PrP) by the MBR process, as well as to investigate the degradation of these compounds by using persulfate activated with UVA radiation (UVA/PS) or zero valence iron (Fe^0/PS). The results showed that the MBR process achieved 95.9% MeP and PrP removals ($[\text{parabens}]_0$ = 0.5 mg L^{-1}), and 85% PrP removal ($[\text{PrP}]_0$ = 10 mg L^{-1}). However, the degradation of MeP and PrP in the mixture (50-500 μg L^{-1}, each) by the UVA/PS process exhibited the interference of one paraben over the other. It was therefore decided to investigate the degradation of only PrP (1 mg L^{-1}) via UVA/PS and Fe^0/PS. For the UVA/PS process (120 min), the higher the irradiance and the initial PS concentration, the shorter the PrP half-life time, with a minimum $t_{1/2}$ of 37.9 min and maximum removal of 77.3%. For Fe^0/PS (15 min), a minimum $t_{1/2}$ equal to 0.65 min was achieved for $[\text{PS}]_0$ = 5.38 mmol L^{-1} and $[Fe^0]_0$ = 51.6 mg L^{-1}, with percent removals higher than 97% for all the experiments performed. In these cases, the identification of PrP degradation intermediates for the UVA/PS and Fe^0/PS processes allowed to prove the formation of propyl benzoate, methyl benzoate, 4-hydroxybenzoic acid, and MeP. Finally, regarding the post-treatment of the MBR permeate, lower PrP removals of 24.5% for the UVA/PS process (120 min), and 61.2% for Fe^0/PS (90 min) were obtained, which are due to the effect of the complex aqueous matrix.

Keywords: Parabens. Membrane Bioreactors (MBR). Activated persulfate. UVA radiation. Zero valence iron.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vias de entrada dos parabenos. 22
Figura 2 – Concentrações de parabenos detectados em diferentes etapas de estação de tratamento da China. 25
Figura 3 – Fatores que afetam o fouling em um sistema MBR. 29
Figura 4 – Configurações do sistema de biorreatores com membranas. a) Módulo de membranas externo. b) Módulo de membranas submerso. 30
Figura 5 – Etapas do projeto de pesquisa para a parte de biorreator com membranas. 47
Figura 6 − Aclimatação do lodo para efluente sintético. (a) Tanque com aeração. (b) Tanque sem aeração, com decantação do lodo. 49
Figura 7 – Fluxograma da unidade piloto MBR. 50
Figura 8 – Etapas do projeto de pesquisa para os estudos com persulfato ativado. 53
Figura 9 − Esquema do aparato experimental utilizado nos processos (a) UVA/PS e (b) Fe^0/PS. 55
Figura 10 – Procedimento para DLLME. 59
Figura 11 − Fluxograma do procedimento QuEChERS para análise de parabenos no lodo. 61
Figura 12 – Variação temporal da concentração de sólidos suspensos nas Fases 1 a 4 do processo MBR. 64
Figura 13 − Variação temporal dos parâmetros operacionais do sistema MBR para as Fases 2 a 4: (a) pressão transmembrana (PTM); (b) pH; (c) vazão de permeado; (d) temperatura. 67
Figura 14 − Membrana polimérica modificada com material acumulado na superfície e após limpeza. 68
Figura 15 − Variação temporal do fluxo para as Fases 2 a 4. 70
Figura 16 − Variação temporal da permeabilidade (P) e pressão transmembrana (PTM) para as Fases 2 a 4. 70
Figura 17 – Variação temporal de DBO_5 para as Fases 1 a 4. 72
Figura 18 – Variação temporal de DQO para as Fases 2 a 4. 74
Figura 19 – Variação temporal da remoção de (a) metilparabeno e (b) propilparabeno pelo sistema MBR. 78
Figura 20 − Variação temporal da degradação de PrP pelo sistema MBR. 79
Figura 21 – Porcentagens de degradação de MeP e PrP (em azul), segundo o projeto experimental Doehlert (Tabela 10), de acordo com o *número de lâmpadas* utilizadas: (a) e (b) três lâmpadas; (c) e (d) duas lâmpadas; (e) e (f) uma lâmpada. 83

Figura 22 − Resultados do estudo da degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,94 ± 0,07 mg L^{-1}) por meio do processo baseado em persulfato ativado por lâmpadas UVA (UVA/PS).....86
Figura 23 – (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno para o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por UVA/PS. 87
Figura 24 − Gráfico de Pareto para o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por UVA/PS. 87
Figura 25 − (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno para a porcentagem de degradação de PrP por UVA/PS. 89
Figura 26 − Gráfico de Pareto para a porcentagem de degradação de PrP por UVA/PS. 89
Figura 27 − Efeito de radicais sequestradores na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,99 ± 0,016 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo UVA/PS, com $[PS]_0$ = 6,125 mmol L^{-1} e 4 lâmpadas UVA. 91
Figura 28 − Efeito da matriz aquosa na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,96 ± 0,044 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo UVA/PS, com $[PS]_0$ = 6,125 mmol L^{-1} e 4 lâmpadas UVA. ..92
Figura 29 – (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno para o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por meio de Fe^0/PS.....97
Figura 30 − Gráfico de Pareto para o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por Fe^0/PS. 97
Figura 31 − Efeito de radicais sequestradores na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,97 ± 0,06 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo Fe^0/PS, com $[PS]_0$ = 5 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 40 mg L^{-1}. 99
Figura 32 − Efeito da matriz aquosa na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,96 ± 0,04 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo Fe^0/PS, com $[PS]_0$ = 5 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 40 mg L^{-1}. 100
Figura 33 − Rotas de degradação de PrP propostas para o estudo dos processos de persulfato ativado, sendo A: benzoato de propila; B: benzoato de metila; C: ácido benzoico; D: ácido 4-hidroxibenzoico. 102
Figura 34 − Inibição do crescimento da bactéria V. fischeri e porcentagens de degradação de PrP para o processo UVA/PS (duas repetições). 104
Figura 35 − Inibição do crescimento da bactéria V. fischeri e porcentagens de degradação de PrP para o processo Fe^0/PS (duas repetições). 104
Figura 36 − Predição da toxicidade a) aguda e b) crônica para o PrP e seus intermediários para peixes, Daphnia e algas verdes, conforme software ECOSAR (EPA, 2019). 106
Figura 37 − Degradação do permeado gerado no MBR, fortificado para $[PrP]_0$ = 0,92 ± 0,11 mg L^{-1} (duas repetições para UVA/PS), via a) UVA/PS e b) Fe^0/PS. 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos PCP. 18
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos parabenos de interesse. 20
Tabela 3 – Ocorrência de parabenos. 23
Tabela 4 – Condições operacionais e qualidade do efluente MBR. 31
Tabela 5 – Estudos utilizando processo MBR para remoção de fármacos e produtos de cuidado pessoal. 36
Tabela 6 − Estudos utilizando persulfato ativado por diferentes formas na degradação de parabenos. 44
Tabela 7 − Compostos químicos empregados neste trabalho. 46
Tabela 8 – Composição do efluente sintético empregado no sistema MBR. 48
Tabela 9 – Métodos de análises para avaliar parâmetros do sistema de MBR. 52
Tabela 10 – Planejamento Doehlert para a degradação da mistura de MeP e PrP pelo processo UVA/PS. 56
Tabela 11 – Planejamento Doehlert para a degradação de PrP pelo processo UVA/PS. 57
Tabela 12 – Planejamento Doehlert para a degradação de PrP pelo processo Fe^0/PS. 58
Tabela 13 − Validação do método de extração DLLME. 62
Tabela 14 − Comparação dos resultados do método de extração DLLME com outros trabalhos. 63
Tabela 15 − Remoção de nitrogênio e fósforo das Fases 2 e 3. 76
Tabela 16 – Resultados do planejamento experimental Doehlert para estudo da degradação de parabenos por meio do processo baseado em persulfato ativado por UVA (UVA/PS). 82
Tabela 17 − Resultados do planejamento experimental Doehlert para estudo da degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,94 ± 0,07 mg L^{-1}) por meio do processo baseado em persulfato ativado por lâmpadas UVA (UVA/PS). 85
Tabela 18 − Composição química das águas mineral e de torneira utilizadas nos experimentos. 93
Tabela 19 − Resultados do planejamento experimental Doehlert para estudo da degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,94 ± 0,033 mg L^{-1}) por meio do processo baseado em persulfato ativado Fe^0 (Fe^0/PS). 96
Tabela 20 – Velocidade específica de pseudo primeira-ordem e tempo de meia vida para a degradação de PrP via UVA/PS e Fe^0/PS. 107
Tabela 21 − Composição do permeado do sistema MBR. 108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Coeficiente angular
ACN	Acetonitrila
A/M	Relação alimento/microrganismo
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BeP	Benzilparabeno
BuP	Butilparabeno
CAS	*Chemical Abstracs Service*
CME	Concentração média experimental
CMT	Concentração média teórica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CV	Coeficiente de variação
DBO_5	Demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias
d_e	Diâmetro externo
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva
DEA	Demanda específica de aeração
d_i	Diâmetro interno
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda química de oxigênio
EC	*Effective Concentration*
E_{EO}	Energia elétrica por ordem de grandeza de remoção
EPS	*Extracellular polymeric substances*
EtP	Etilparabeno
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
i-PrP	Isopropilparabeno
J_T	Fluxo de permeado na temperatura medida
$J_{20\,°C}$	Fluxo de permeado ajustado para 20 ºC
k	Coeficiente cinético
LD	Limite de detecção
LD_{50}	Dose letal mediana
Log k_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água

LQ	Limite de quantificação
LOEC	*Lowest Observed Effect Concentration*
MBR	*Membrane biological reactor*
MeP	Metilparabeno
MO	Micro-ondas
$N\text{-}NH_3$	Nitrogênio amoniacal
NKT	Nitrogênio Kjeldahl total
N-Org.	Nitrogênio Orgânico
P	Permeabilidade
PAO	*Phosphorus Accumulating Organisms*
PCP	*Personal care products*
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Coeficiente de dissociação ácida
PrP	Propilparabeno
PS	Persulfato
PTM	Pressão transmembrana
Q_{ar}	Vazão de ar
Q_{lodo}	Vazão de lodo
$Q_{permeado}$	Vazão de permeado
QuEChERS	*Quick easy cheap effective rugged safe*
RDC	Resolução de diretoria colegiada
R^2	Coeficiente de terminação
SCCS	*Scientific Committee on Consumer Safety*
Sd	Desvio-padrão da curva analítica
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TRS	Tempo de retenção de sólidos
US	Ultrassom
U.S. EPA	*U. S. Environmental Protection Agency*
U.S. FDA	*U. S. Food and Drug Administration*
V	Volume do biorreator
θ	Idade do lodo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
2. OBJETIVOS 17
2.1. Objetivo Geral 17
2.2. Objetivos Específicos 17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
3.1. Produtos de Cuidado Pessoal (PCP) 18
3.1.1 Parabenos 19
3.1.2 Vias de entrada e ocorrência de parabenos no meio ambiente 20
3.1.3 Toxicidade dos parabenos 25
3.2 Biorreatores com Membranas (MBR) 27
3.2.1 Condições operacionais do sistema MBR 30
3.2.2 Remoção de nitrogênio e fósforo 32
3.2.3 Remoção de parabenos em sistemas MBR 34
3.3 Processos Oxidativos Avançados 38
3.3.1 Persulfato como agente oxidante 39
3.3.2 Remoção de parabenos com persulfato ativado 42
4. MATERIAIS E MÉTODOS 46
4.1. Compostos químicos 46
4.2. Degradação de Parabenos em Biorreator com Membranas 47
4.2.1. Preparo do efluente sintético 48
4.2.2. Aclimatação do lodo 48
4.2.3. Partida do sistema MBR 49
4.2.4. Monitoramento e controle do sistema MBR 51
4.3. Degradação de Parabenos por Persulfato de Sódio Ativado (PS) 53
4.3.1. Procedimento experimental 54
4.3.2. Planejamento Doehlert para a degradação de MeP e PrP por UVA/PS 55
4.3.3. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP por UVA/PS 56
4.3.4. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP por Fe^0/PS 57
4.3.5. Tratamento do permeado gerado no MBR por persulfato ativado 58
4.4. Técnicas analíticas 58
4.4.1. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) 58
4.4.2. Quantificação de parabenos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) 60

4.4.3. Quantificação de parabenos em amostras de lodo biológico 60
4.4.4. Identificação de intermediários por espectrometria de massas 61
4.4.5. Análise de toxicidade 61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 62
5.1. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva 62
5.2. Biorreator com Membranas (MBR) 64
5.2.1. Crescimento da biomassa: fases 1 a 4 64
5.2.2. Condições operacionais do MBR 66
5.2.3. Remoção de matéria orgânica 71
5.2.4. Remoção de nitrogênio e fósforo 75
5.2.5. Remoção de parabenos 77
5.3. Persulfato Ativado por UVA 81
5.3.1. Planejamento Doehlert para degradação MeP e PrP em mistura 81
5.3.2. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP via UVA/PS 84
5.3.2.1. Identificação dos radicais ativos 90
5.3.2.2. Efeito da matriz aquosa 92
5.3.3. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP via Fe^0/PS 95
5.3.3.1. Identificação dos radicais ativos 98
5.3.3.2. Efeito da matriz aquosa 100
5.3.4. Identificação de intermediários de degradação do PrP pelos processos UVA/PS e Fe^0/PS 101
5.3.5. Avaliação da toxicidade 103
5.4. Tratamento do permeado do sistema MBR via persulfato ativado 106
6. CONCLUSÃO 110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113
ANEXOS 123

1. INTRODUÇÃO

Os contaminantes de caráter emergente têm sido foco de diversas pesquisas nos últimos anos, visto que são substâncias diversas presentes no meio ambiente, das quais se tem pouca ou nenhuma informação a respeito. Os produtos de cuidado pessoal (PCP) se enquadram como contaminantes de caráter emergente, uma vez que podem ser encontrados no meio ambiente em concentrações na faixa de ng L^{-1} a µg L^{-1} e seus efeitos aos seres humanos e ao meio ambiente ainda são incertos (BRAUSCH e RAND, 2011; MONTES-GRAJALES *et al.*, 2017).

Os PCP abrangem diversas substâncias utilizadas diariamente pelo ser humano para fins de saúde, beleza e higiene, como loções, sabonetes, pasta de dentes, entre outros. Além disso, são divididos em cinco subgrupos, sendo estes os preservativos, bactericidas, fragrâncias, repelentes de insetos e filtros solares UV (LIU E WONG, 2013). No cenário mundial, o Brasil é o terceiro maior consumidor de produtos higiênicos, de perfumaria e cosméticos, representando 9,5% do consumo internacional. Dentre os PCP preservativos estão os parabenos, substâncias químicas formadas por alquil-*p*-hidroxibenzoatos e que são consideradas desreguladores endócrinos (OETTERER, 2015).

Diversos autores relataram a ocorrência de parabenos em águas fluviais, efluentes de estações de tratamento e, inclusive, em urina humana. Na urina, foram encontradas concentrações entre 0,01 e 48,5 µg L^{-1} (ROCHA *et al.*, 2018; XUE *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013), enquanto que, em águas fluviais, foram encontradas concentrações de até 52,1 µg L^{-1} (GALINARO *et al.*, 2015). Anjos (2017) menciona a ocorrência de parabenos em concentrações na faixa de 150 µg L^{-1} em efluente tratado de uma estação de tratamento de esgoto de Ilha Solteira (SP), enquanto Mayer (2013) encontrou concentrações de até 4 µg L^{-1} em efluente hospitalar de Santa Maria (RS).

O lançamento de parabenos em águas afeta diretamente os organismos aquáticos que estão em contato com o contaminante. A toxicidade de parabenos para diferentes organismos aquáticos (*Daphnia magna, Tetrahymena thermophila, Photobacterium leiognathi SB* e *Vibrio fischeri*) é relatada com valores de LOEC (do inglês, *lowest observed effect concentration*) entre 0,02 e 15 mg L^{-1} e valores de EC_{50} variando de 0,11 a 58 mg L^{-1} (BAZIN *et al*., 2010). Segundo Dobbins *et al.* (2009), a toxicidade dos parabenos a organismos aquáticos está inversamente relacionada com a lipofilicidade de cada composto. Testes de estrogenicidade, realizados por Bazin *et al.* (2010) revelam que o benzilparabeno é o composto que apresenta maior atividade estrogênica (entre metil, etil, isopropil, propil, isobutil, butil e benzilparabenos). No entanto, tal atividade é muito inferior à atividade

estrogênica dos hormônios para os quais a capacidade de desreguladores endócrinos já foi comprovada para organismos aquáticos.

Em virtude da presença de parabenos em águas residuais e de seu potencial como desregulador endócrino, percebe-se que há a necessidade de se realizar um estudo sobre processos alternativos para o tratamento de água. Exemplos de processos avançados que têm sido alvo de pesquisas são os tratamentos por biorreatores com membranas e os processos oxidativos avançados.

O processo de biorreator com membranas (MBR) é um sistema conjunto de degradação biológica e membranas de separação. O sistema é uma alternativa eficiente quando há a necessidade de produzir um efluente de melhor qualidade, além de possibilitar a redução da área destinada à alocação dos equipamentos, comparado ao tratamento convencional com lodo ativado (JUDD e JUDD, 2011; ASSAYIE *et al.*, 2017). A remoção de contaminantes de águas residuais por MBR pode ocorrer via mecanismos de sorção, biodegradação, retenção física pelas membranas, hidrólise e volatilização, sendo mais importantes os três primeiros. A sorção está relacionada com a lipofilicidade dos poluentes, em que compostos com alta hidrofilicidade apresentam tendência de baixa absorção na biomassa, como é o caso dos parabenos. Assim, a degradação de parabenos tende a ser guiada por biodegradação (BESHA *et al.*, 2017). Embora a remoção de diferentes fármacos por processo MBR seja reportada na literatura, até o momento não são relatados trabalhos para a remoção de parabenos.

Os processos oxidativos avançados (POA), por sua vez, convertem poluentes orgânicos por meio de reações com espécies oxidantes a gás carbônico, água e espécies inorgânicas (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014). Comparados com os processos físicos de tratamento de efluentes, os POA se diferem por mineralizarem parcialmente os poluentes, ao contrário de apenas os transferirem de fase. A maioria dos POA utiliza radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) como espécies oxidantes. Ultimamente, porém, o emprego de radicais sulfato ($SO_4^{\bullet -}$) para essa finalidade tem recebido destaque, por possuírem elevado potencial padrão de redução e custo de geração competitivo com o dos radicais hidroxila. Os radicais sulfato podem ser obtidos a partir de persulfato (usualmente de sódio), que possui baixo impacto ambiental e pode ser ativado termicamente, empregando catalisadores ou por radiação UV (TSITONAKI *et al.*, 2010; DENG e ZHAO, 2015; MATZEK e CARTER, 2016). O número de trabalhos reportados na literatura que estudaram o processo baseado em persulfato ativado para a degradação de parabenos é ainda baixo. Dentre estes, somente um foi dedicado à ativação com radiação UVA e nenhum com ferro de valência zero, tornando-se interessante uma avaliação destas fontes de ativação do persulfato para a degradação de parabenos.

Ademais, também não foram reportados, até o momento, trabalhos envolvendo a combinação de um processo MBR com processo oxidativo avançado para a degradação de parabenos. Neste contexto, este trabalho visa estudar a degradação de dois parabenos (metilparabeno e propilparabeno) pelos processos de biorreator com membranas e persulfato ativado com radiação UVA e ferro de valência zero, em separado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a remoção de metilparabeno (MeP) e propilparabeno (PrP) pelos processos de biorreator com membranas submersas e processo oxidativo avançado empregando persulfato ativado por radiação UVA e Fe^0.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência do processo de biorreator com membranas submersas utilizando efluente sintético, quanto à remoção de MeP e PrP;
- Acompanhar o desempenho do sistema MBR por meio da remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos e parâmetros operacionais do sistema;
- Avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado quanto à remoção da mistura de metilparabeno e propilparabeno, empregando persulfato ativado por radiação UVA a partir do estudo sistemático do efeito das variáveis inerentes ao processo (concentração inicial de persulfato, número de lâmpadas UVA e concentração inicial de parabenos), por meio de planejamento de experimentos;
- Avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado quanto à remoção de propilparabeno, empregando persulfato ativado por radiação UVA ou ferro de valência zero, a partir do estudo sistemático do efeito das variáveis inerentes de cada processo (concentração inicial de persulfato, número de lâmpadas UVA e concentração inicial de ferro de valência zero), por meio de planejamento de experimentos;
- Comparar os resultados obtidos pelos dois processos e avaliar a possibilidade de seu uso conjunto em processos combinados para pré- ou pós-tratamento de efluentes contaminados;
- Propor uma rota de degradação de propilparabeno a partir da identificação de intermediários formados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Produtos de Cuidado Pessoal (PCP)

Os produtos de cuidado pessoal (PCP, do inglês, *personal care products*) são um grupo de substâncias usadas para fins estéticos, de limpeza e saúde. Os compostos presentes neste grupo são considerados contaminantes de interesse emergente (MONTES-GRAJALES *et al.*, 2017). De acordo com a U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*), contaminantes emergentes são produtos ou substâncias químicas, novos e sem uma regulamentação, cujo impacto ao meio ambiente e à saúde humana ainda é pouco conhecido.

Estes efeitos ainda são alvo de pesquisa, com grande enfoque nos distúrbios reprodutivos e endócrinos causados pelos PCP aos organismos em contato com essas substâncias (MONTES-GRAJALES *et al.*, 2017). Os PCP incluem um grupo diverso de compostos orgânicos utilizados na composição de loções, sabonetes, pastas de dente, fragrâncias, protetores solares, maquilagens, entre outros (BRAUSCH e RAND, 2011). Os PCP podem ser classificados em bactericidas, preservativos, fragrâncias, repelentes de insetos e filtros solares UV, como discriminado na Tabela 1, que apresenta também os compostos representativos de cada subgrupo (LIU e WONG, 2013).

Tabela 1 – Classificação dos PCP.

Subgrupos	Compostos representativos
Preservativos	Parabenos
Bactericidas/desinfetantes	Triclocarbano Triclosano
Fragrâncias	Galaxolida (HHCB) Toxalida (AHTN)
Repelentes de insetos	N,N-dietil-meta-toluamida (DEET)
Filtros solares UV	2-etil-hexil-4-trimetoxicinamato (EHMC) 4-metil-benzilidina-cânfora (4MBC)

Fonte: Adaptado de Liu e Wong (2013).

Conforme dados de 2013, o Brasil é o terceiro maior consumidor de produtos higiênicos, de perfumaria e cosméticos, representando 9,5% do consumo mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e China. O país também lidera a segunda posição mundial na venda de produtos de cuidado pessoal para crianças. Além disso, até o ano de 2015, havia cerca de 2400 empresas operando no mercado de cosméticos e produtos de cuidado pessoal no Brasil, sendo vinte destas

grandes empresas com receita líquida de impostos de US$ 100 milhões (OETTERER, 2015). Desta forma, são preocupantes as altas quantidades utilizadas de tais produtos, visto que muitos deles são ambientalmente persistentes, bioativos e possuem potencial de bioacumulação (BRAUSCH e RAND, 2011).

3.1.1 Parabenos

Os parabenos, grupo de substâncias químicas formadas por alquil-*p*-hidroxibenzoatos, estão presentes em aproximadamente 22000 formulações cosméticas, atuando como preservativos antimicrobianos. Os sete principais tipos de parabenos são metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isopropilparabeno, butilparabeno, isobutilparabeno e benzilparaneno (ANDERSEN, 2008).

De acordo com Soni *et al.* (2002), os parabenos possuem diversas características que os qualificam como preservativos ideais. Entre elas, estão a alta atividade antimicrobiana, estabilidade ao longo da faixa de pH, solubilidade suficiente em água para produzir a concentração efetiva em fase aquosa, além de serem classificados como seguros para uso, uma vez que não causam irritação, sensibilidade e são considerados pouco tóxicos.

O número de carbonos da cadeia alquílica dos parabenos é o que determina a atividade antimicrobiana e sua solubilidade em água. Quanto maior o número de carbonos, maior a atividade antimicrobiana e menor a solubilidade em água, características que fazem do metilparabeno (MeP) e propilparabeno (PrP) os compostos do grupo mais frequentemente usados. As formulações contêm em média concentrações inferiores a 1% do parabeno selecionado, sendo usualmente combinados metiparabeno e propilparabeno nas concentrações de 0,3% e 0,1%, respectivamente (SONI *et al.*, 2001; SONI *et al.*, 2002).

Atualmente, ainda não há um consenso acerca da regulamentação do uso de parabenos em produtos de cuidado pessoal. No Brasil, a Anvisa realizou estudos considerando a toxicidade de cada substância, o grau de absorção e o uso concomitante de produtos cosméticos, e determinou os limites de usos para diferentes compostos na RDC nº 162/01, que, posteriormente, foi revogada pela RDC nº 29/12. Assim, a máxima concentração autorizada para o ácido 4-hidroxibenzóico, seus sais e ésteres (parabenos) é de 0,4% (expresso como ácido) individual e 0,8% (expresso como ácido) para misturas de sais ou ésteres (BRASIL, 2012).

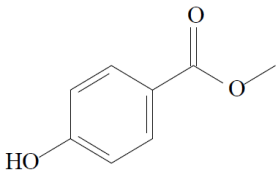
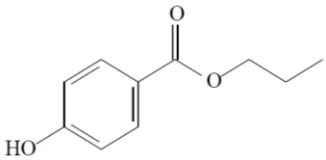
Nos Estados Unidos, o uso de parabenos é permitido sem limite de concentração. A U. S. FDA (*U. S. Food and Drug Administration*) está ciente dos possíveis efeitos de alguns parabenos e afirma que até o momento não há motivos para preocupação com o uso de produtos

contendo estes compostos. No entanto, a FDA continuará avaliando novas pesquisas na área a fim de notificar os consumidores caso o uso de parabenos se torne motivo de risco (FDA, 2018).

Já a União Europeia autoriza o uso de parabenos com concentração máxima de 0,4% (expresso como ácido) para éster individual e 0,8% (expresso como ácido) para uma mistura de ésteres, assim como regulamenta a Anvisa. Entretanto, o SCCS europeu (*Scientific Committee on Consumer Safety*) afirma que há informações limitadas a respeito da segurança do uso de isopropilparabeno, isobutilparabeno, fenilparabeno, benzilparabeno e pentilparabeno e, assim, não recomenda o uso destes compostos (EU, 2014).

Neste trabalho serão estudados o metil e propilparabeno, cujas estruturas moleculares e algumas características físico-químicas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos parabenos de interesse.

Estrutura	CAS	MM[a] (g mol^{-1})	Solubilidade[b]	pKa	Log k_{ow}[c]
 MeP	99-76-3	152,16	2,00	8,17	1,66
 PrP	94-13-3	180,21	0,30	8,35	2,71

[a] Massa molar; [b] em água a 25 ºC (g/100 mL); [c] coeficiente de partição octanol-água.
Fonte: Adaptado de Błedzka *et al.* (2014).

3.1.2 Vias de entrada e ocorrência de parabenos no meio ambiente

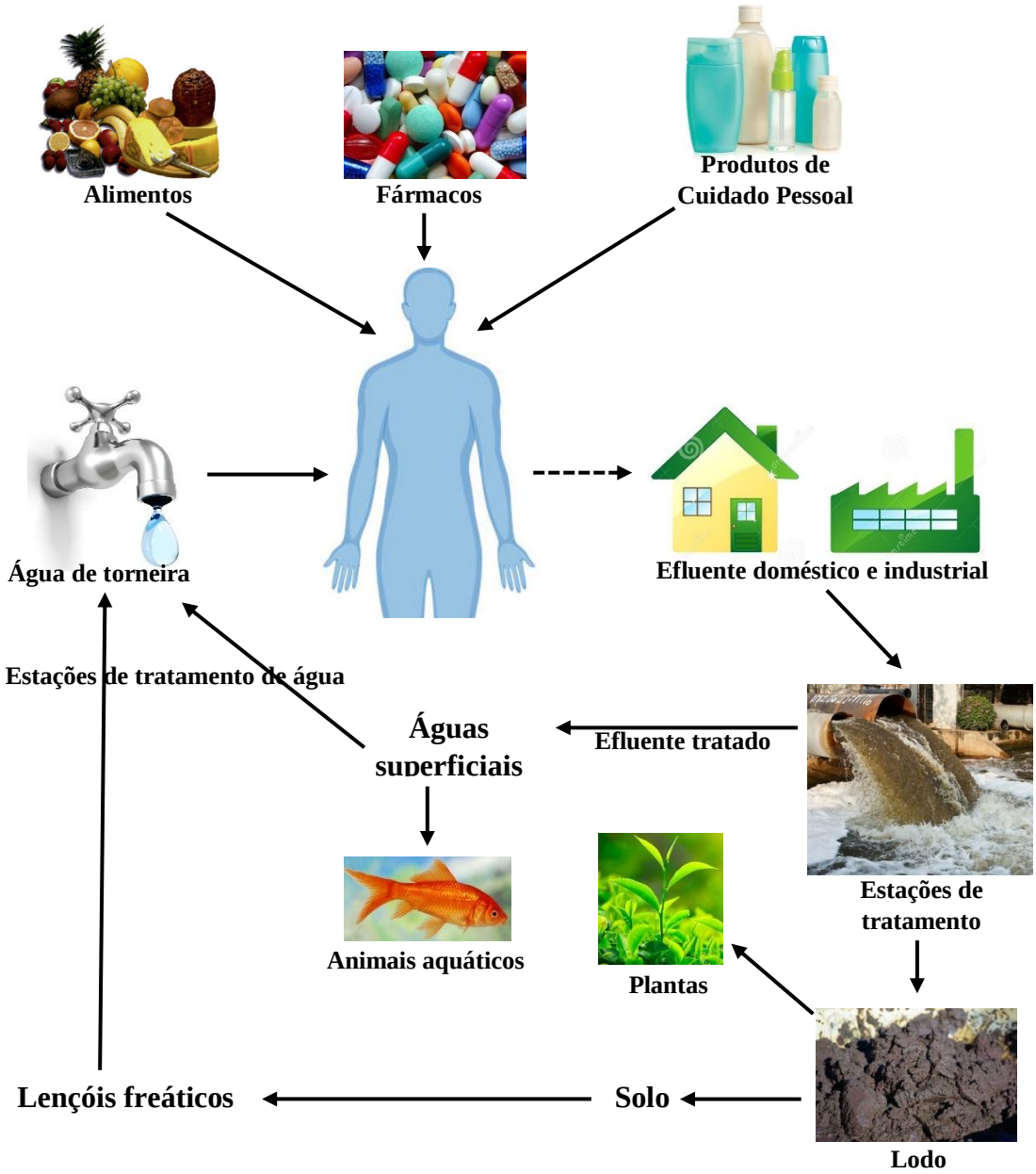
A principal fonte direta de exposição a parabenos para o ser humano são os produtos de cuidado pessoal que contêm estes compostos. Contudo, também é possível encontrar parabenos em alguns fármacos (injeções, soluções orais, pomadas vaginais e remédios oftalmológicos) e em alguns alimentos (gelatinas, geleias, frutas e vegetais processados, polpas de tomate, bebidas alcoólicas etc.), ambos em menor frequência e concentração, quando comparados com outros PCP (SONI *et al.*, 2002). Diferentemente dos fármacos que são administrados para uso interno, a maioria dos PCP é fabricada para uso tópico e, dessa forma, não são sujeitos a muitas

interações metabólicas, podendo entrar no meio ambiente na sua forma inalterada (BRAUSCH e RAND, 2011).

Após administrados pelo ser humano, tanto por via oral quanto dermatologicamente, os parabenos são parcialmente hidrolisados pelas esterases e seus metabólitos são eliminados pela urina. O principal metabólito é o ácido *p*-hidroxibenzóico e a fração de parabenos que não é hidrolisada é eliminada em sua forma livre (DARBRE e HARVEY, 2008; HOPPE e PAIS, 2017).

Os parabenos eliminados pela urina fazem parte do efluente doméstico, o qual também contém parabenos provenientes do descarte de produtos (PCP e fármacos) pela água. Este efluente, juntamente com efluentes industrial e hospitalar, é encaminhado para as estações de tratamento de esgoto (quando existentes) onde, via de regra, não é empregado nenhum processo capaz de remover completamente estes compostos de caráter emergente. Portanto, há quantidades remanescentes de parabenos tanto no lodo das estações quanto no efluente tratado, que acaba entrando em contato com animais aquáticos e, possivelmente, retornando para o ser humano posteriormente (YANG *et al.*, 2017). A Figura 1 exemplifica as vias de entrada dos parabenos tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente.

Figura 1 – Vias de entrada dos parabenos.



Fonte: Adaptado de Błedzka *et al.* (2014).

Diante desta ampla exposição aos parabenos e da dificuldade de removê-los das águas, diversos autores vêm relatando sua ocorrência no meio ambiente, na faixa de ng L^{-1} a µg L^{-1}. Há uma vasta disponibilidade de artigos que apresentam as evidências destes compostos ao redor do mundo, ao contrário de publicações relatando em matrizes brasileiras. Entretanto, alguns pesquisadores vêm estudando a ocorrência de parabenos em matrizes do Brasil em trabalhos de mestrado e doutorado. A Tabela 3 apresenta um compilado da ocorrência de parabenos, inclusive em matrizes brasileiras.

Tabela 3 – Ocorrência de parabenos.

Referência	Matriz	Faixa de concentração (µg/L)
Galinaro *et al.* (2015)	Água do rio Mogi-Guaçu/SP	[MeP] = 2,50-27,50 [EtP] = 1,90-30,50 [PrP] = 1,40-52,10 [BuP] = n.d.-19,90
Goulart (2017)	Água do rio Barigui/PR	[MeP] = 0,037-0,955 [EtP] = n.d.-0,03 [PrP] = 0,029-0,064 [BuP] = n.d.-0,065 [BeP] = 0,011-1,269
Mayer (2013)	Efluente hospitalar de Santa Maria/RS	[MeP] = 0,98-3,90 [EtP] = n.d.-1,82 [PrP] = 1,23-3,89 [BuP] = n.d. [BeP] = n.d.-1,95
Mizukawa (2016)	Água dos rios Atuba, Palmital e Belém/PR	[MeP] = 0,01-2,59 [EtP] = 0,04-2,05 [PrP] = 0,04-1,58 [BuP] = 0,04-1,09
Santos *et al.* (2016)	13 rios da região metropolitana de Curitiba/PR	[MeP] = n.d.-2,875 [EtP] = n.d.-1,485 [PrP] = n.d.-0,486 [BuP] = n.d.-0,286
Li *et al.* (2015)	Estação avançada de tratamento de água de Beijing (China)	[MeP] = 0,211-1,002 [EtP] = 0,032-0,220 [PrP] = 0,287-0,605 [BuP] = 0,0166-0,0355 Afluente [MeP] = 0,00214-0,015 [EtP] = 0,0008-0,0007 [PrP] = 0,00004-0,00099 [BuP] = 0,00002-0,00012 Efluente
Lu *et al.* (2017)	Água de 35 piscinas ao ar livre na Província de Hunan (China)	[MeP] = 0,019-5,96 [EtP] = 0,0018-0,11 [PrP] = 0,0010-0,32 [i-PrP] = n.d.-0,44
Villaverde-de-Sáa *et al.* (2010)	Água de rio e águas residuárias tratadas (Espanha)	[MeP] = n.d.-0,054 [EtP] = 0,029-0,057 [PrP] = n.d.-0,105 [BuP] = n.d.-0,0064 [BeP] = n.d.-0,024
Zgoła-Grześkowiak *et al.* (2016)	Água de rios (Polônia)	[MeP] = 0,0087-0,466 [EtP] = n.d. [PrP] = 0,0024-0,144 [BuP] = 0,0051-0,0196 [BeP] = 0,0027-0,0086

Tabela 3 (cont.) – Ocorrência de parabenos.

Referência	Matriz	Faixa de concentração (µg/L)
Rocha *et al.* (2018)	Amostras de urina de crianças de 11 a 14 anos das cinco regiões geográficas do (Brasil)	[MeP] = 48,5 [EtP] = 0,44 [PrP] = 3,30
Xue *et al.* (2015)	Amostras de urina de crianças (Índia)	[MeP] = 0,017-119 [EtP] = 0,010-13,2 [PrP] = 0,040-0,037
Wang *et al.* (2013)	Amostras de urina de crianças (EUA e China)	[MeP] = 0,43 [EtP] = n.d. [PrP] = 0,01 EUA [MeP] = 0,71 [EtP] = 0,11 [PrP] = 0,20 China

*n.d. = não detectado ou abaixo do limite de quantificação.

Como se pode observar na Tabela 3, os parabenos estão presentes em diversas matrizes (águas superficiais, efluentes hospitalares e de estações de tratamento, águas de piscinas e urina humana). Para todas as matrizes apresentadas, o metil e o propilparabeno exibem as concentrações mais altas, devido ao fato de serem os parabenos mais comumente utilizados pela indústria. Os demais (etil, butil e benzilparabeno) também estão presentes em praticamente todas as amostras descritas na Tabela 3, porém em quantidades reduzidas. Goulart (2017), além de encontrar MeP e PrP em concentrações maiores, também os detectou em frequência maior, relatando MeP em 100% e PrP em 87% das amostras analisadas do Rio Barigui, no Paraná.

Li *et al.* (2015) identificaram a presença de quatro parabenos em diferentes pontos de uma estação avançada de tratamento de efluentes. Foram coletadas amostras do afluente, após a câmara de areia aerada, após o processo anaeróbico, após o processo anóxico, após o processo aeróbio, após o clarificador secundário, após o processo de ultrafiltração e após ozonização. Na Figura 2 são apresentadas as concentrações dos parabenos em todas as etapas da planta, em que se observa que, mesmo após processos avançados de tratamento, não foi possível obter remoção completa destes poluentes, ainda que as concentrações remanescentes sejam muito baixas.

Figura 2 – Concentrações de parabenos detectados em diferentes etapas de estação de tratamento da China.

Afluente
- [MeP]=211-1002 ng L^{-1}
- [EtP]=32,9-220 ng L^{-1}
- [PrP]=287-605 ng L^{-1}
- [BuP]=16,6-36,5 ng L^{-1}

Após câmera de areia aerada
- [MeP]=82,8-892 ng L^{-1}
- [EtP]=26,8-204 ng L^{-1}
- [PrP]=164-600 ng L^{-1}
- [BuP]=6,7-33,4 ng L^{-1}

Após processo anaeróbico
- [MeP]=5,05-38,8 ng L^{-1}
- [EtP]=0,5-1,11 ng L^{-1}
- [PrP]=3,42-10,5 ng L^{-1}
- [BuP]=n.d.-0,38 ng L^{-1}

Após processo anóxico
- [MeP]=3,23-35,9 ng L^{-1}
- [EtP]=0,58-1,02 ng L^{-1}
- [PrP]=1,54-7,63 ng L^{-1}
- [BuP]=n.d.-0,14 ng L^{-1}

Após processo aeróbio
- [MeP]=1,32-24,4 ng L^{-1}
- [EtP]=0,20-0,48 ng L^{-1}
- [PrP]=0,30-4,59 ng L^{-1}
- [BuP]=n.d.-0,12 ng L^{-1}

Após clarificador secundário
- [MeP]=3,06-23,8 ng L^{-1}
- [EtP]=0,38-0,80 ng L^{-1}
- [PrP]=0,86-4,78 ng L^{-1}
- [BuP]=n.d.-0,07 ng L^{-1}

Após ultrafiltração
- [MeP]=4,84-14,5 ng L^{-1}
- [EtP]=0,36-1,06 ng L^{-1}
- [PrP]=0,14-1,60 ng L^{-1}
- [BuP]=n.d.-0,20 ng L^{-1}

Após ozonização
- [MeP]=2,14-15 ng L^{-1}
- [EtP]=0,08-0,70 ng L^{-1}
- [PrP]=0,04-0,99 ng L^{-1}
- [BuP]=0,02-0,12 ng L^{-1}

*n.d. = não detectado.

Dentre os relatos da presença de parabenos na urina humana, destacam-se as elevadas concentrações evidenciadas pelos autores. Rocha *et al.* (2018) apresentam o primeiro estudo com amostras de urina de pessoas de diferentes regiões do Brasil. Os autores dividiram as amostras por grupos de crianças de 6 a 10 anos, 11 a 14 anos e por sexo. Nas amostras das crianças acima de 11 anos, a concentração dos três parabenos analisados foi maior quando comparada com as amostras do grupo com idade inferior a 10 anos. Analisando a divisão por sexo, os autores evidenciaram maior concentração de parabenos na urina das crianças de sexo feminino, provavelmente devido à uma questão cultural ([MeP] = 57,9 µg L^{-1}, [EtP] = 0,45 µg L^{-1}, [PrP] = 4,48 µg L^{-1} para feminino e ([MeP] = 26,5 µg L^{-1}, [EtP] = 0,38 µg L^{-1}, [PrP] = 1,76 µg L^{-1} para masculino).

Além do mais, pode-se visualizar pela Tabela 3 que a concentração de parabenos é superior para amostras de urina de brasileiros, comparada às de norte-americanos, chineses e indianos. Este fato chama a atenção, uma vez que o Brasil é o terceiro maior consumidor de produtos de cuidado pessoal, ficando atrás, justamente, dos Estados Unidos e da China. Outro ponto interessante é que nos Estados Unidos não há restrições para o uso de parabenos nos produtos, ao contrário do Brasil e, ainda assim, os estudos realizados no país apontam as maiores concentrações nas amostras de urina.

3.1.3 Toxicidade dos parabenos

Por muito tempo**,** os parabenos foram considerados inofensivos, sendo então utilizados indiscriminadamente como preservativos, principalmente em produtos de cuidado pessoal. Entretanto, nos últimos vinte anos, diversos autores vêm estudando a segurança e os efeitos

desses compostos, preocupação gerada especialmente devido ao seu potencial como desreguladores endócrinos. Os efeitos de desregulação endócrina incluem alterações das ações hormonais endógenas, assim como modificação da síntese hormonal, metabolismo e transporte. O sistema reprodutor, por exemplo, é muito vulnerável e, portanto, altamente afetado por compostos desreguladores endócrinos (BŁĘDZKA *et al.*, 2014; DARBRE e HARVEY, 2008).

Oishi (2001; 2002) administrou butil e propilparabeno para ratos de três semanas de idade e observou que a produção diária de esperma, bem como concentração de testosterona dos grupos que receberam as doses, tiveram redução significativa. Kank *et al.* (2002) aplicaram butilparabeno subcutaneamente em ratos durante os períodos de gestação e de lactação e observaram que houve diminuição expressiva na massa dos testículos, vesículas seminais e próstata dos filhotes masculinos da primeira geração. Além disso, a produção e a mobilidade de esperma também foram seriamente afetadas. Já para os filhotes femininos, ocorreu diminuição da massa do corpo no período pós-puberdade.

Em um artigo de revisão, Soni *et al.* (2002) relataram que a administração oral de parabenos por longo tempo em ratos indicou baixa toxicidade e nenhuma evidência de atividade carcinogênica. Em células de mamíferos em cultura, foi possível induzir danos cromossômicos, porém atividade similar não foi observada em ratos tratados oralmente. Os autores também realizaram uma revisão envolvendo os efeitos da toxidade aguda em diferentes espécies por diferentes rotas de entrada no corpo. Quando foi realizada a administração via subcutânea dos parabenos, a menor dose para LD_{50} encontrada para ratos foi de 125 mg kg^{-1}, enquanto que para administração via oral era necessária uma dose superior a 2000 mg kg^{-1}.

Hoppe e Pais (2017), por sua vez, revisaram estudos de toxicidade aguda e crônica de diferentes parabenos, realizados com ratos. Os principais efeitos apresentados foram lacrimação dos olhos, mucosa gástrica avermelhada, pulmão congestionado, diminuição no ganho de massa materno, irritação no local de aplicação, descoloração da pele e a morte dos animais quando utilizadas doses acima de 4,6 g kg^{-1}.

Em relação aos seres humanos, alguns estudos sugerem que a exposição frequente aos compostos de ação estrogênica, como os parabenos, que pode ocorrer por via epidérmica, inalação ou ingestão, pode aumentar a incidência de câncer de mama e interferir nas funções reprodutoras masculinas (DARBRE, 2003; HARVEY e DARBRE, 2004; DARBRE e HARVEY, 2008). Conforme Tavares e Pedriali (2001), o crescimento da linhagem celular cancerígena do tecido mamário pode ser resultado da interação entre os parabenos, que entraram nas células do tecido mamário, e os receptores do hormônio estrogênio.

Darbre *et al.* (2004) encontraram concentrações de parabenos na faixa de ng g^{-1} em amostras de tecidos retirados de regiões com câncer de mama. Entretanto, outros autores ainda questionam a relação destas substâncias com os efeitos endócrinos nos seres humanos, uma vez que não foi possível comprovar a evidência de parabenos em tecidos mamários saudáveis, sugerindo que estes não seriam capazes, sozinhos, de induzir o aparecimento câncer (HOPPE e PAIS, 2017).

Outra preocupação em relação aos parabenos é acerca de seu lançamento nas águas, principalmente através de esgoto doméstico, e desta forma, contato com os organismos aquáticos. Bazin *et al.* (2010) avaliaram a toxicidade (para quatro organismos-teste: *Daphnia magna*, *Tetrahymena thermophila*, *Photobacterium leiognathi* e *Vibrio fischeri*) e atividade estrogênica para cinco parabenos isoladamente (metil, etil, propil, butil e benzilparabenos). Estas análises mostraram que o benzilparabeno foi o composto mais tóxico para todos os organismos-teste e que a toxicidade tende a aumentar com o acréscimo do número de carbonos na cadeia principal. Os resultados de toxicidade do benzilparabeno para a *D. magna* apresentaram valores de $EC_{50,\ 48\ h}$ (dose letal para 50% dos microrganismos em 48 h de exposição) = 6 ± 0,7 mg L^{-1} e LOEC = 1,2 ± 0,5 mg L^{-1}; para *T. thermophila*: $EC_{50,\ 28\ h}$ = 5,7 ± 0,9 mg L^{-1} e LOEC = 0,48 mg L^{-1}; para *P. leiognathi SB*: $EC_{50,\ 30\ min}$ = 1,6 ± 0,3 mg L^{-1} e LOEC = 0,25 mg L^{-1}; e para a *V. fischeri*: $EC_{50,\ 30\ min}$ = 0,11 ± 0,4 mg L^{-1} e LOEC = 0,02 ± 0,01 mg L^{-1}. Para os testes de estrogenicidade, o benzilparabeno também se mostrou o composto com maior atividade. Contudo, os autores mencionam que o benzilparabeno possui atividade estrogênica muito inferior à atividade dos hormônios para os quais a capacidade de desreguladores endócrinos já foi comprovada para organismos aquáticos.

Dobbins *et al.* (2009) avaliaram a toxicidade de sete parabenos isoladamente (metil, etil, isopropil, propil, isobutil, butil e benzilparabenos) para dois microrganismos aquáticos. Os valores de $LC_{50,\ 48\ h}$ variaram de 4,0 a 24,56 mg L^{-1} para *D. magna* e de 3,3 a 160,0 mg L^{-1} para *Pimephales promelas,* ficando evidente que a *D. magna* se apresentou mais suscetível aos parabenos.

3.2 Biorreatores com Membranas (MBR)

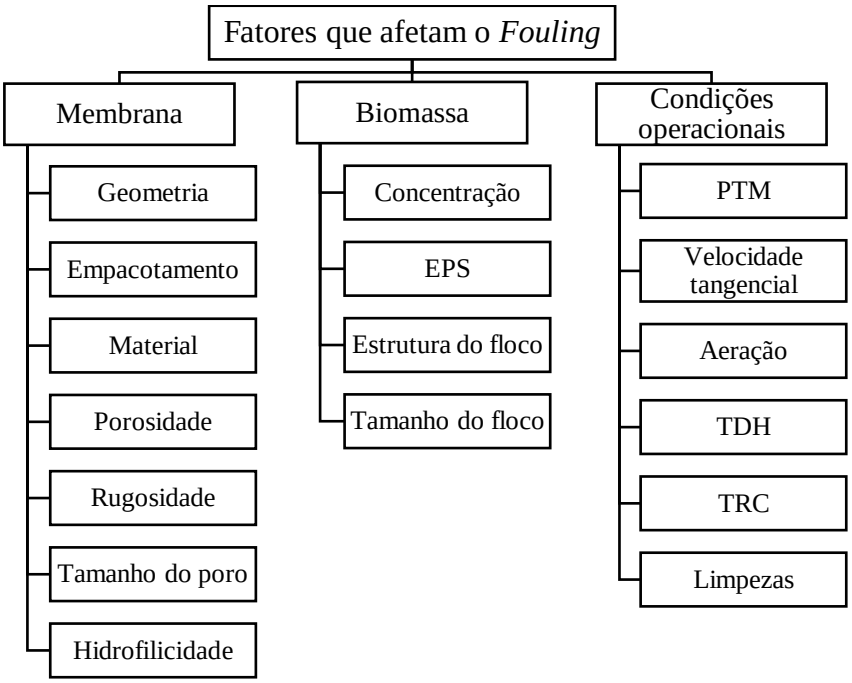
O processo de biorreator com membranas (MBR, do inglês *membrane biological reactor*) baseia-se na combinação do processo biológico com a tecnologia de separação por membranas. Em um processo MBR, a água tratada e microrganismos não são separados por

gravidade (como no lodo ativado), mas sim com o auxílio de membranas de filtração, com diâmetro de poro entre 0,05 a 0,1 µm. Assim, o diâmetro dos poros das membranas é pequeno suficiente para rejeitar flocos de lodo ativado, bactérias e até mesmo vírus ou partículas grandes. Neste sentido, o MBR produz água de elevada qualidade contendo sólidos suspensos praticamente não detectáveis, qualidade equivalente ao efluente do processo terciário de tratamento de água, ou seja, a combinação de lodo ativado e filtração. Portanto, a aplicação de um MBR resulta em menor área necessária para equipamentos de tratamento bem como em água tratada com qualidade para reuso (JUDD e JUDD, 2011; PARK *et al*., 2015).

Além disso, outra grande vantagem do sistema MBR em relação ao tratamento por lodo ativado é a possibilidade de trabalhar com concentrações elevadas de biomassa no interior do reator. No tratamento com lodo ativado, a concentração de biomassa e a sedimentabilidade do lodo são fatores determinantes para o dimensionamento do decantador, o que não se faz necessário no sistema MBR. Desta forma, as concentrações de biomassa no reator chegam a ser de 3 a 10 vezes superiores às do tratamento com lodo ativado (SILVA, 2009; PARK *et al*., 2015). Para sistemas MBR, teoricamente, não há concentração máxima de sólidos suspensos dentro do biorreator, no entanto, concentrações de 5 a 20 g L^{-1} estão na faixa típica utilizada (PARK *et al*., 2015).

A eficiência da filtração das membranas, entretanto, é limitada pelas condições de polarização de concentração e *fouling*. Este último é o principal problema do processo, decorrente de diversos fatores, relacionados com a membrana, biomassa e condições operacionais do sistema, como se pode observar pela Figura 3. Desta forma, o *fouling* pode causar diminuição do fluxo de permeado ou aumento da pressão transmembrana, resultando em queda no desempenho da membrana e aumento na frequência de limpezas e no consumo de energia (YANG, CHEN e ZHANG, 2006; GAO *et al.*, 2009; MARTÍN-PASCUAL *et al.*, 2016).

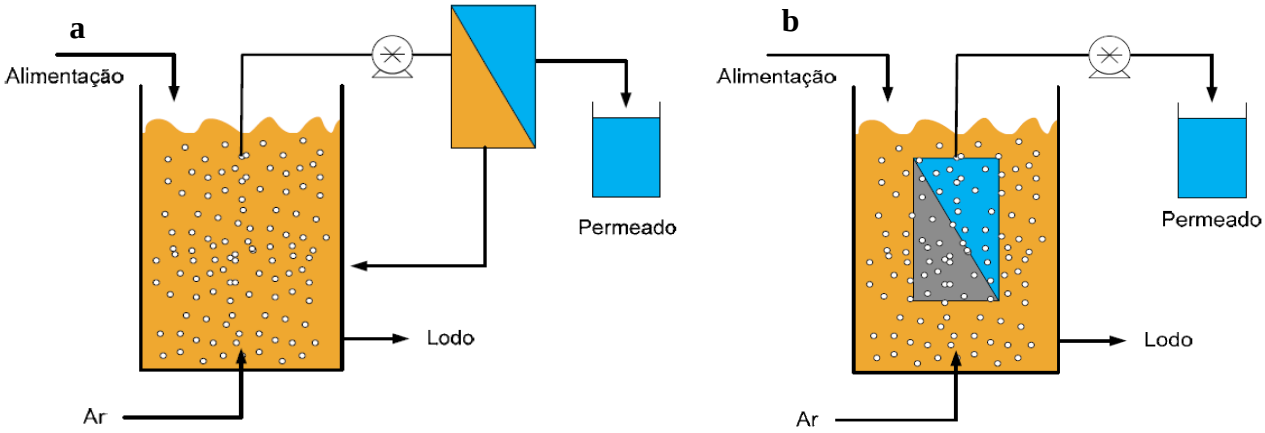
Figura 3 – Fatores que afetam o *fouling* em um sistema MBR.



Fonte: Silva (2009).
EPS: substâncias poliméricas extracelulares (do inglês *extracelular polymeric substances*); PTM: pressão transmembrana; TDH: tempo de detenção hidráulica; TRC: tempo de retenção celular.

A configuração dos biorreatores com membranas pode ser de módulo de membranas externo ou módulo de membranas submerso (Figura 4). No módulo externo, as membranas ficam dispostas externamente ao reator aerado e a separação da mistura é feita por filtração acionada por pressão. Já no módulo de membranas submerso, as membranas estão dentro do reator aerado, com sua superfície externa em contato com o conteúdo do reator biológico, e a separação é feita por vácuo aplicado no lado do permeado (JUDD e JUDD, 2011; SILVA, 2009; ASSAYIE *et al.*, 2017).

Figura 4 – Configurações do sistema de biorreatores com membranas. a) Módulo de membranas externo. b) Módulo de membranas submerso.



Fonte: Silva (2009).

O tipo de membranas utilizadas no processo MBR varia de acordo com o objetivo do tratamento, estando relacionado com o tamanho do poro. Assim, os quatro principais tipos de membranas empregadas usualmente para produzir um permeado de qualidade são as membranas de osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, sendo as duas últimas comumente usadas no processo MBR. As membranas de microfiltração atuam utilizando como força motriz a diferença de pressão hidráulica ou vácuo, com diâmetro dos poros usualmente entre 50 a 100 nm, capazes de remover turbidez, protozoários, algumas bactérias e vírus. As membranas de ultrafiltração, por sua vez, têm a diferença de pressão hidrostática como força motriz, diâmetro dos poros de 2 a 50 nm e removem macromoléculas, coloides, grande parte de bactérias, alguns vírus e proteínas (METCALF e EDDY, 2003; JUDD e JUDD, 2011).

3.2.1 Condições operacionais do sistema MBR

Controlar as condições operacionais do sistema MBR é de suma importância para um pleno funcionamento do biorreator, bem como para obter permeado de qualidade. A Tabela 4 apresenta os valores típicos e sua faixa de uso para as principais condições operacionais do sistema e parâmetros que devem ser avaliados no permeado.

Portanto, sistemas MBR são capazes de operar com elevadas concentrações de sólidos suspensos e longos tempos de retenção de sólidos (TRS). O TRS, também conhecido como idade do lodo (θ), representa o tempo médio de retenção celular ou tempo de permanência de uma partícula em suspensão no interior do biorreator, e apesar de seu valor típico ser de 20 dias (Tabela 4), pode ser "infinito" quando não ocorre descarte de lodo (VIANA, 2004). Estas duas condições operacionais permitem que os biorreatores possam ser operados com altas cargas volumétricas de DQO e baixas relações alimento/microrganismo (A/M). A relação A/M remete à quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa (SPERLING, 2002).

Tabela 4 – Condições operacionais e qualidade do efluente MBR.

Classificação	Valor típico	Faixa
Condições operacionais		
Carga de DQO (kg m^{-3} dia^{-1})	1,5	1,0-3,2
SST (mg L^{-1})	10000	5000-20000
SSV (mg L^{-1})	8500	4000-16000
Relação A/M (kg_{DQO} kg^{-1}_{SST} dia^{-1})	0,15	0,05-0,4
TRS (dia)	20	5-30
TDH (h)	6	4-9
Fluxo (L m^{-2} h^{-1})	20	15-45
Pressão de sucção (kPa)	10	4-35
OD (mg L^{-1})	2,0	0,5-2,0
Qualidade do efluente		
DBO_5 (mg L^{-1})	3	<5
DQO (mg L^{-1})	20	<30
NH_3 (mg N L^{-1})	0,2	<1
Nitrogênio total (mg N L^{-1})	8	<10
Sólidos solúveis (mg L^{-1})	0,1	<0,2

Fonte: Park *et al.* (2015).

DQO: demanda química de oxigênio; SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis; A/M: alimento/microrganismo; TRS: tempo de retenção de sólidos; TDH; tempo de detenção hidráulica; OD: oxigênio dissolvido; DBO_5: demanda bioquímica de oxigênio.

Embora a Tabela 4 apresente faixa de relação A/M entre 0,05 a 0,4 kg_{DQO} kg_{SST}^{-1} dia^{-1}, Sperling (2002) menciona que estes valores estão entre 0,3 a 0,8 kg_{DQO} kg_{SST}^{-1} dia^{-1}. Quanto

maior a relação A/M, ou seja, quanto maior a carga orgânica fornecida a um valor unitário de biomassa, menor será a eficiência na assimilação do substrato. Por outro lado, quanto mais baixa a relação A/M, ou seja, quanto menor a carga orgânica, maior será a avidez pelo alimento, acarretando em maior eficiência na redução da carga orgânica (SPERLING, 2002). Além disso, baixas relações A/M geram condições propícias para bactérias de crescimento lento, como bactérias nitrificantes (PARK *et al.*, 2015).

A operação de um MBR com elevadas cargas volumétricas de DQO indica que o reator dimensionado pode ser mais compacto, enquanto que opera com menores tempos de detenção hidráulica (TDH), comparado com processos convencionais de lodo ativado (PARK *et al.*, 2015). O tempo de detenção hidráulica equivale ao tempo que um determinado volume de lodo permanece no interior do biorreator. Apesar da faixa de TDH ser de 4 a 9 h (Tabela 4), autores já realizaram estudos com sistemas MBR aplicando desde 1 h (MAREL *et al*., 2009) até 72 h de TDH (PRADO *et al*, 2009).

Em relação à qualidade do efluente (permeado), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e demanda química de oxigênio (DQO) remetem à remoção de matéria orgânica pelo sistema MBR. Novamente, apesar de os valores de DBO_5 e DQO evidenciados pela Tabela 4 serem muito baixos, há relatos de autores que obtiveram permeado com concentrações elevadas de ambos os parâmetros, comparadas com a faixa ideal de trabalho. Cheng *et al*. (2015) obtiveram valores de DQO na faixa de 68 a 213 mg L^{-1} (96% de remoção) e valores de DBO_5 na faixa de 34 a 121 mg L^{-1} (92,5% de remoção), ambos para o permeado.

3.2.2 Remoção de nitrogênio e fósforo

A remoção de nitrogênio e fósforo do efluente a ser tratado se faz necessária, pois esses poluentes apresentam níveis relevantes de toxicidade, o que, por sua vez, torna indispensável a existência de regulamentações acerca de suas disposições no meio ambiente (JUDD e JUDD, 2011). De acordo com a Resolução nº 430 do CONAMA, o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal em efluentes de qualquer fonte poluidora é de 20 mg L^{-1} N (BRASIL, 2011). A Resolução nº 430, no entanto, não determina valores para máximos de nitrito, nitrato e fósforo no lançamento de efluentes. Ao contrário, a Resolução nº 357 do CONAMA, Classe I, determina o valor máximo de nitrato e nitrito em águas doces de 10 mg L^{-1} e 1 mg L^{-1}, respectivamente. A concentração máxima aceita de nitrogênio amoniacal total depende do pH das águas (quanto mais básico o meio, maior a tolerância), sendo permitidos valores de até 3,7 mg L^{-1} para pH inferior a 7,5. Ainda conforme esta Resolução, permitem-se 0,020 mg L^{-1} de

fósforo total para ambientes lênticos (águas paradas ou com pouco movimento), 0,025 mg L^{-1} para ambientes intermediários (com tempos de residência entre 2 e 40 dias) e 0,1 mg L^{-1} para ambientes lóticos (presença de água em movimento) (BRASIL, 2005).

A remoção de nitrogênio no processo biológico ocorre por nitrificação e desnitrificação, reações que dependem das configurações do biorreator para acontecer. O processo de nitrificação ocorre em dois estágios, sob condições aeróbias, representados pelas reações dadas pela Equações 1 e 2: no primeiro estágio, o íon amônio (NH_4^+) é oxidado a nitrito (NO_2^-) e, no segundo estágio, nitrito é oxidado a nitrato (NO_3^-). A Equação 3 apresenta a reação na forma geral (JUDD e JUDD, 2011).

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O \quad (1)$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- \quad (2)$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \quad (3)$$

O nitrito praticamente não é acumulado na maioria dos biorreatores, pois o segundo estágio acontece a uma taxa de reação mais rápida que o primeiro. O processo de nitrificação depende de concentrações suficientes de dióxido de carbono, amônia e oxigênio. Assim, é necessário oxigênio dissolvido no sistema em concentrações entre 1 a 1,5 mg L^{-1}. Além disso, o dióxido de carbono fornece carbono para o crescimento das bactérias autotróficas nitrificantes, as quais crescem mais lentamente que os organismos heterotróficos, necessitando maiores tempos de retenção de sólidos (TRS). Portanto, a nitrificação é o fator determinante para os TRS em sistemas aeróbicos. Ressalta-se, ainda, que, durante a nitrificação, há redução de alcalinidade (JUDD e JUDD, 2011).

O processo de desnitrificação, geralmente, é realizado por bioconversão heterotrófica em condições anóxicas e com a presença de carbono orgânico. A desnitrificação pode ocorrer tanto com bactérias heterotróficas quanto com autotróficas, entretanto, o processo heterotrófico é favorecido, pois promove maiores taxas de remoção, se comparadas às do processo autotrófico. Deste modo, bactérias heterotróficas utilizam nitrito e nitrato, em vez de oxigênio, como aceptor de elétrons na respiração, reduzindo-os a nitrogênio gasoso (N_2) (FONSECA, 1999; AHN, 2006). A reação de desnitrificação para compostos orgânicos biodegradáveis, representados por $C_{10}H_{19}O_3N$, é apresentada pela Equação 4 (METCALF e EDDY, 2003).

$$C_{10}H_{19}O_3N + 10NO_3^- \rightarrow 5N_2 + 10CO_2 + 3H_2O + NH_3 + 10OH^- \quad (4)$$

A remoção de fósforo pelo sistema MBR, no entanto, requer condições específicas de operação do sistema. Para tal, há necessidade de organismos conhecidos como organismos

acumuladores de fósforo (PAO, do inglês *phosphorus accumulating organisms*) no interior do biorreator, os quais necessitam de um ambiente combinado aeróbio e anaeróbio, o que não é comum em sistemas MBR. A remoção simultânea de N e P também é difícil de ser alcançada, devido à competição existente entre os PAO e as bactérias heterotróficas (desnitrificantes), uma vez que estas últimas consomem todo o substrato antes mesmo que ele possa ser utilizado pelos PAO, levando à inibição da liberação de fosfato (LEE, HAN e YUN, 2009; FERREIRA, 2014).

3.2.3 Remoção de parabenos em sistemas MBR

A remoção de micropoluentes de águas residuais, incluindo os parabenos, pelo processo MBR, pode ocorrer via mecanismos de sorção, biodegradação, retenção física pelas membranas, hidrólise e volatilização, sendo as três primeiras dominantes. Contudo, é difícil determinar por qual mecanismo, especificamente, a degradação ocorre, bem como as taxas de biodegradação e/ou sorção, devido à presença de um grande número de produtos de degradação desconhecidos (BESHA *et al.*, 2017).

A sorção é um fenômeno no qual as moléculas se associam à fase sólida e pode ser dividida em adsorção e absorção. A transferência de massa ocorre na interface entre as fases para a adsorção, sendo caracterizada pela constante de dissociação (pKa). Já na absorção, as moléculas adentram na fase sólida além da interface, sendo caracterizada pela lipofilicidade e hidrofobicidade, estimadas pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Poluentes com log K_{ow} < 2,5 possuem alta hidrofilicidade, apresentando tendência de baixa absorção na biomassa, como é o caso do MeP (log K_{ow} = 1,66). Poluentes com log K_{ow} entre 2,5 e 4,0 exibem tendência moderada de absorção, como por exemplo o PrP (log K_{ow} = 2,71). Por fim, aqueles com log K_{ow} > 4,0 são considerados altamente hidrofóbicos, com alto potencial de absorção (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; BESHA *et al.*, 2017).

A biodegradação é uma das transformações mais importantes, caracterizada pela degradação dos compostos pelos microrganismos. Este processo depende de condições do sistema, tais como qualidade e idade do lodo e população microbiana presente no processo, entre outros fatores. Ademais, a biodisponibilidade também é um fator importante e está relacionada com o log K_{ow}. Neste aspecto, poluentes que possuem log K_{ow} < 2,5 possuem elevada biodisponibilidade, com maior tendência para biodegradação (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; BESHA *et al.*, 2017).

A retenção física pelas membranas depende do tipo de membrana utilizado e, consequentemente, do diâmetro de poro. Como já mencionado, as membranas de micro e

ultrafiltração, mais comumente utilizadas em sistemas MBR, permitem a completa retenção física dos sólidos suspensos e bactérias, além de possuir outras particularidades inerentes a cada tipo (LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006). Embora seja esperado que a remoção dos parabenos tenda a acontecer por biodegradação ou sorção, a aplicação industrial do sistema MBR é interessante devido à capacidade de remoção tanto dos micropoluentes em questão quanto dos demais poluentes presentes nos afluentes das estações de tratamento.

Durante esta revisão bibliográfica, não foi encontrado nenhum trabalho reportando a remoção de parabenos por sistema MBR (até fevereiro de 2019), assim, o presente trabalho é o primeiro estudo a respeito. São relatados apenas trabalhos utilizando diferentes reatores biológicos para a remoção de parabenos. Londoño e Peñuela (2015a) avaliaram a degradação de metilparabeno em um reator de leito de lodo expandido granular e Londoño e Peñuela (2015b) utilizaram um reator batelada sequencial para a avaliação da remoção de metilparabeno e ibuprofeno, ambos com efluente sintético. Os dois trabalhos encontraram eficiência de remoção superior a 96% e constataram que o principal mecanismo de remoção foi a biodegradação, com porcentagens muito baixas de sorção dos compostos no lodo. Apesar das elevadas porcentagens de remoção, um pós-tratamento baseado em processos oxidativos avançados pode ser interessante para remoção completa dos contaminantes e polimento do efluente.

Contudo, são relatados na literatura diversos trabalhos aplicando sistemas MBR para a remoção de fármacos e outros produtos de cuidado pessoal, como mostra a Tabela 5. Percebe-se que a remoção de um vasto número de contaminantes de caráter emergente já tem sido estudada em sistemas MBR, com relatos de remoções elevadas (acima de 90%) para antibióticos, remoções na faixa de 50% para fragrâncias (que se enquadram no grupo de PCPs) e remoções muito baixas (~10%) para antiepilépticos. Além disso, é comum o estudo da degradação de contaminantes em concentrações ambientais, ou seja, na faixa de ng L^{-1} a µg L^{-1}, aplicando tanto efluentes reais quanto sintéticos, fortificados ou não com contaminantes.

Com relação aos parâmetros do sistema MBR, são utilizados biorreatores com volumes diversos, tanto em escala piloto quanto em estudos de casos, aplicando-se o MBR em plantas de tratamento de efluentes. As membranas usualmente aplicadas são membranas comerciais de micro ou ultrafiltração, de placa plana ou fibra oca. Os tempos de detenção hidráulica (TDH) dos estudos analisados variam de 7,2 h a 3 dias, enquanto os tempos de retenção de sólidos (TRS) variam de 30 dias a infinito (sem descarte de lodo). Quanto à remoção de matéria orgânica, percebe-se que as remoções de DBO_5, DQO e TOC são elevadas, geralmente acima de 90%.

Tabela 5 – Estudos utilizando processo MBR para remoção de fármacos e produtos de cuidado pessoal.

Referência	Contaminantes	Concentração inicial	Condições	Principais resultados
Cheng *et al.* (2015)	Antibióticos imipenem e cilastatin	4,97 ng L^{-1} de imipenem e 3,77 ng L^{-1} de cilastatin	- Matriz: efluente de indústria farmacêutica (Taiwan) - Membranas: Poreflon (membrana de microfiltração com poros de 0,2 µm) - V_{reator} = 217 m^3 - pH 6,6-8 - TDH = 10,4 h	- Remoção de 100 e 99,9% para imipenem e cilastatin, respectivamente; - Concentração de SST variou de 4-21 mg L^{-1}; - DQO = 2668-5812 mg L^{-1} no afluente; DQO = 68-213 mg L^{-1} no permeado, com remoção de 96%; - DBO_5 = 482-1126 mg L^{-1} no afluente; DBO_5 = 34-121 mg L^{-1} no permeado, com remoção de 92,5%.
Dolar *et al.* (2012)	20 PPCPs (analgésicos, drogas psiquiátricas, histaminas, antibióticos, sulfonamidas, β bloqueadores, agentes antiplaquetários)	0,017-2,02 µg L^{-1}	- Matriz: efluente municipal bruto - Sistema MBR-OR (MBR com osmose reversa) - Membranas: Kubota (poros de 0,4 µm) - Tratamento de 4,3 m^3 dia^{-1} - TDH = 12,5 h - TRS = 45 dias	- Sistema MBR promoveu degradações de 49 a 95%, enquanto que OR removeu acima de 99%; - Principais mecanismos de degradação foram biotransformação/biodegradação e adsorção pelo lodo.
Galán *et al.* (2012)	9 sulfonamidas	< 11 ng L^{-1}	- Matriz: efluente municipal - Membranas: Koch (membrana de ultrafiltração de fibra oca, com poro de 0,05 µm) - V_{reator} = 3600 L - TDH = 7,2 h - TRS = 30-40 dias - Membranas: Kubota (membrana de microfiltração de placa plana com poro de 0,4 µm) - V_{reator} = 3750 L - TDH = 10-20 h - TRS = 60-75 dias	- MBR com membranas Koch promoveu degradações entre 39,1 a 100%, enquanto que o MBR com membranas Kubota promoveu degradações entre 20,6 a 100%; - SST = 2,7 g L^{-1} para membranas Koch e SST = 14,5 g L^{-1} para membranas Kubota; - DQO = 651 mg L^{-1} no afluente, com remoção de 97 e 94% para Koch e Kubota, respectivamente; - DBO_5 = 363 mg L^{-1} no afluente, com remoção de 99% para ambas as membranas; - NH_4^+ = 40 mg L^{-1} no afluente, com remoções de 97 e 80% para Koch e Kubota, respectivamente; - Principais mecanismos de degradação foram biodegradação e adsorção.

Tabela 5 (cont.) – Estudos utilizando processo MBR para remoção de fármacos e produtos de cuidado pessoal.

Referência	Contaminantes	Concentração inicial	Condições	Principais resultados
Prado *et al.* (2009)	Tetraciclina	100 g dia^{-1}	- Matriz: efluente suíno fortificado com tetraciclina - Membranas: de fluoreto de polivinilideno, com poro de 0,4 µm - V_{reator} = 2000 L - TDH = 3 dias - TRS = 30 dias - Relação A/M = 0,088 kg_{DQO} kg^{-1}_{SST} dia^{-1}	- Remoção de tetraciclina atingiu 89%; - A adsorção no lodo estava correlacionada com o TRS (quanto maior o TRS, maior adsorção); - Compostos hidrofóbicos são removidos principalmente por adsorção; - DQO = 6072 mg L^{-1} no afluente, com remoção de 88%.
Radjenovic *et al*. (2007)	22 PPCPs (analgésicos e anti-inflamatórios, agentes anti-úlcera, drogas psiquiátricas, antibióticos, β bloqueadores, diuréticos, agentes hipoglicêmicos, reguladores lipídicos)	10-100 ng L^{-1}	- Matriz: efluente municipal (Espanha) - Membranas: Kubota (membranas planas de poro de 0,4 µm) - V_{reator} = 21 L - TDH = 14 h - TRS = infinito (sem descarte de lodo)	- Remoção variou de 0% (carbamazepina) até 99,8% (ibuprofeno); - Não foi possível determinar uma relação entre a estrutura molecular dos compostos e o mecanismo de degradação; - DQO = 508,2 mg L^{-1} no afluente, com remoção de 90,4%; - COT = 67,7 mg L^{-1} no afluente, com remoção de 83,9%; - NH_4^+ = 49,13 mg L^{-1} no afluente, com remoção de 97,9%.
Reif *et al.* (2008)	12 PPCPs (antiepiléticos, tranquilizantes, analgésicos, antibióticos e fragrâncias)	10-20 µg L^{-1}	- Matriz: efluente sintético - Membranas: Zenon ZW-10 (membranas de fibra oca com poro de 0,04 µg L^{-1}) - V_{reator} = 220 L - TDH = 12-24h - TRS = 44-72 dias - SST = 2,5-12 g L^{-1}	- Remoção de 9% para carbamazepina, ~50% para fragrâncias e para ~91% antibióticos; - Remoção de 95 e 99% para DQO e amônia, respectivamente; - Mudanças no TDH não afetaram a qualidade do permeado; - A adição dos PPCPs não afetou a performance do sistema.

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são baseados na produção *in situ* de espécies altamente oxidantes que conseguem converter compostos orgânicos fortemente prejudiciais em, principalmente, dióxido de carbono e água, como representado esquematicamente pela Equação 5. Diferentes tecnologias estão incluídas entre os POA, tais como fotocatálise heterogênea, reações Fenton e foto-Fenton, sonoquímica, oxidação eletroquímica, ozonização (O_3), peroxidação foto-assistida (UV/H_2O_2), entre outros processos (OPPENLÄNDER, 2003; OTURAN e AARON, 2014).

$$POAs \rightarrow HO^{\bullet} / SO_4^{\bullet -} \xrightarrow{poluentes} CO_2 + H_2O + íons\ inorgânicos \quad (5)$$

A grande vantagem da aplicação de um POA se dá por grande parte destes processos mineralizarem os poluentes, ao contrário dos processos físicos de separação, que apenas os transferem de fase. Os POA podem ser aplicados diretamente na remoção de poluentes de interesse ou em conjunto com tratamento biológicos, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade dos compostos e degradá-los completamente, mesmo que presentes em baixas concentrações (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014).

Ademais, outro benefício dos POA é a possibilidade de aumento de escala. Apesar da maioria dos estudos com POA dar-se em escala laboratorial, Miklos *et al.* (2018), em seu artigo de revisão crítica, indicam que alguns destes processos apresentam viabilidade de aplicação em escala comercial. Os autores realizaram a comparação de diferentes processos pelos valores de energia elétrica por ordem de grandeza de remoção de poluentes (E_{EO}), retirados de distintos artigos. O parâmetro E_{EO} corresponde à energia elétrica em kWh necessária para degradar um contaminante em uma ordem de grandeza por m^3 de efluente tratado.

Baseado nos valores de mediana de E_{EO}, Miklos *et al.* (2018) classificaram os POA em três grupos. No primeiro grupo estão inclusos os processos baseados em O_3, O_3/H_2O_2, O_3/UV, UV/H_2O_2, UV/persulfato, UV/cloro e feixe de elétrons, com valores da mediana de $E_{EO} < 1$ kWh m^{-3} e que representam uma faixa realística para aplicação em escala real. O segundo grupo engloba processos como foto-Fenton, plasma e POA eletroquímicos, que implicam em um alto gasto de energia (E_{EO} = 1-100 kWh m^{-3}), mas que podem fornecer soluções atrativas para aplicação em larga escala. Já no terceiro grupo, estão processos que ainda não são considerados energeticamente eficientes ($E_{EO} > 100$ kWh m^{-3}), como ultrassom, UV/fotocatálise e micro-ondas.

Grande parte dos POA é baseada na geração de radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$), cujo potencial padrão de redução está entre 2,8 V EPH (pH 0) e 1,95 EPH (pH 14), sendo um dos agentes oxidantes mais reativos para o tratamento de água e efluentes. Além disso, o radical $HO^{\bullet}$ é altamente não seletivo e reage rapidamente com inúmeras espécies com constantes de taxa de reação de segunda ordem entre 10^8-10^{10} L $mol^{-1}s^{-1}$ (DENG e ZHAO, 2015).

Por outro lado, recentemente, POA baseados em radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) vêm sendo aplicados em diversas pesquisas. Os radicais sulfato são formados a partir de persulfato ($S_2O_8^{2-}$, PS) ativado, que por si só já apresenta elevado potencial padrão de redução (2,01 V EPH). Após a ativação, são formados os radicais $SO_4^{\bullet-}$, com potencial padrão de redução de 2,6 V EPH, similar ao dos radicais hidroxila. Durante as reações com compostos orgânicos, os radicais $HO^{\bullet}$ se adicionam às ligações C=C e sistemas aromáticos, ou abstraem hidrogênio de ligações C–H, enquanto que os radicais $SO_4^{\bullet-}$ tendem a remover elétrons das moléculas orgânicas, que são posteriormente transformadas em cátions de radicais orgânicos, apresentando, assim, comportamento mais seletivo comparado aos radicais $HO^{\bullet}$ (TSITONAKI *et al.*, 2010; DENG e ZHAO, 2015; MATZEK e CARTER, 2016).

3.3.1 Persulfato como agente oxidante

O persulfato (PS) é usualmente encontrado nas formas de sais de sódio, potássio e amônio. Entretanto, a forma mais usada é o persulfato de sódio, por possuir elevada solubilidade em água (73 g/100 g água, segundo FMC (2001)) (TSITONAKI *et al.*, 2010). O PS apresenta diversas vantagens, dentre elas custo moderado, elevada estabilidade, alta solubilidade, assim como o fato de ser sólido em temperatura ambiente, o que facilita o transporte e estocagem. Além disso, o persulfato de sódio pode ser ativado por diferentes formas, enquanto seu custo (US$ 1-1,5/kg, $Na_2S_2O_8$ 98%) é competitivo com outros oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (US$ 0,5-1/kg, H_2O_2 50%) (IOANNIDI *et al.*, 2018; LIN, LIANG e CHEN, 2011).

Outra vantagem do uso de persulfato, nas diferentes formas, é que ele possui baixo impacto ambiental, uma vez que os radicais sulfato são transformados em ânions sulfato após a reação, que, por sua vez, são permitidos em altas concentrações no meio ambiente (GRAÇA, 2017). Conforme a Resolução nº 357 do CONAMA, Classe I, é permitida concentração máxima de 250 mg L^{-1} de sulfato em águas doces (BRASIL, 2005).

O persulfato pode ser ativado termicamente (35 a 130 ºC), por radiação ultravioleta (UV), ultrassom (US), micro-ondas (MO), condições alcalinas (pH > 10), peróxido de hidrogênio e metais de transição (catalisadores) como ferro, cobalto, cobre, zinco e manganês.

O ânion persulfato, ao ser ativado, gera radicais sulfato altamente reativos, como mostra a Equação 6. Os radicais $SO_4^{\bullet -}$ também reagem com água em qualquer pH, formando radicais hidroxila (Equação 7) que, em meio neutro, participam igualmente das reações com os radicais sulfato (TSITONAKI *et al.*, 2010; MATZEK e CARTER, 2016).

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{calor/UV/\ US/MO/catalisador} 2\ SO_4^{\bullet -} \quad (6)$$

$$SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HO^{\bullet} + H^+ \quad (7)$$

No presente trabalho são utilizadas duas fontes de ativação do PS, sendo estas lâmpadas UVA e ferro de valência zero (Fe^0). A ativação por radiação UVA é descrita pela Equação 6, em que ocorre a cisão da ligação O-O da molécula de PS para formar radicais sulfato. Contudo, a eficiência de ativação depende do coeficiente de absorção molar do oxidante (GRAÇA, 2017). Usualmente são utilizadas lâmpadas UVC na ativação do PS, as quais emitem em 254 nm e para este comprimento de onda, o PS apresenta coeficiente de absorção molar de $\varepsilon_{254} = 20$ L mol^{-1} cm^{-1} (MARK *et al.*, 1990). Em contrapartida, alguns autores vêm conduzindo estudos com a aplicação de lâmpadas UVA, com a justificativa de menor custo e menor impacto ambiental, comparado ao das lâmpadas UVC (IOANNIDI *et al.*, 2018). Lâmpadas UVA emitem em aproximadamente 354 nm, para o qual o PS possui coeficiente de absorção molar de $\varepsilon_{354} \cong 0{,}25$ L mol^{-1} cm^{-1} (HERRMANN, 2007). Neste sentido, há a necessidade de aplicar uma quantidade superior do oxidante para gerar radicais suficientes para degradação dos contaminantes-alvo, quando as lâmpadas UVA são utilizadas (GRAÇA, 2017).

A ativação do PS utilizando catalisadores como ferro geralmente é promovida por ferro de valência dois (Fe^{2+}). O mecanismo para esta ativação é evidenciado pela Equação 8, em que ocorre a transferência de um elétron de Fe^{2+} para $S_2O_8^{2-}$, originando radicais sulfato, Fe^{3+} e SO_4^{2-}. Entretanto, nesta reação, ocorre conversão instantânea de Fe^{2+} a Fe^{3+}, e assim, o oxidante Fe^{2+} pode perder sua função como ativador do PS. Portanto, a fim de manter a ativação do PS por Fe^{2+} por períodos de tempo estendidos, o ferro deve se manter presente no sistema. Para tal, é necessário realizar acidificação da solução para pH próximo de 3, em que o Fe^{3+} se torna solúvel, ou utilizar ligantes de ferro (como EDTA), para manter o ferro em solução em pH neutro (LIANG, LIANG E CHEN, 2009; GRAÇA *et al.*, 2018).

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} \quad (8)$$

Frente a estas desvantagens, como alternativa ao uso de Fe^{2+}, pode-se utilizar ferro de valência zero para a ativação de PS. O Fe^0 sofre oxidação e é convertido a Fe^{2+}, que é fonte de

ativação do PS por três diferentes formas (Equações 9 a 11): liberação direta de Fe^{2+} por PS; liberação indireta de Fe^{2+} na água com oxigênio dissolvido; liberação indireta de Fe^{2+} na água na ausência de oxigênio. Desta forma, Fe^{2+} pode ativar o PS para gerar radicais sulfato livres, conforme a Equação 8 (AL-SHAMSI e THOMSON, 2013).

$$Fe^0 + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2e^- \quad (9)$$

$$2Fe^0 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \quad (10)$$

$$Fe^0 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2 \quad (11)$$

A remediação *in situ* via oxidação com persulfato ativado pode ser preferencial aos processos com peróxido de hidrogênio devido ao radical sulfato ser mais seletivo e poder ser transportado por longas distâncias ainda na sub-superfície, para remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas, persistindo por semanas (YAN, LIU e HUANG, 2013; MATZEK e CARTER, 2016).

Além das formas de ativação do persulfato, fatores como concentração de PS, pH da solução e íons interferentes, presentes nas águas, também influenciam estas reações. As razões molares típicas de contaminante:persulfato usualmente variam de 1:20 a 1:250; no entanto, estudos já alcançaram remoção efetiva de contaminantes empregando razões molares de 1:2 (OH *et al.*, 2009; RAO *et al.*, 2014; MATZEK e CARTER, 2016). A influência do pH sobre o processo depende do contaminante e tipo de ativação utilizada, entretanto, no geral são observadas elevadas taxas de degradação em meio neutro (pH 6-8). Íons interferentes, tais como bicarbonato e cloreto, podem apresentar influência negativa ou positiva no processo de degradação, também dependendo do tipo de contaminante e ativação (MATZEK e CARTER, 2016).

Dhaka *et al.* (2017) avaliaram a degradação de MeP por UVC/persulfato e concluíram que a degradação foi maior para meio neutro e inibida com a adição de íons cloreto, fosfato e bicarbonato. Da mesma forma, Ioannidi *et al.* (2018) observaram melhores remoções de PrP com UVA/persulfato em meios neutros e diminuição da remoção com a adição de metanol, *t*-butanol, ácido húmico, bicarbonato ou cloreto na matriz aquosa. Bekris *et al.* (2017) utilizaram catalisadores para a ativação de persulfato e também constataram os mesmos efeitos de pH e presença de íons na matriz para a degradação de PrP que os autores mencionados anteriormente.

Em contrapartida às vantagens do uso do persulfato ativado na degradação de poluentes, alguns autores mencionam que este apresenta custo superior ao do peróxido de hidrogênio. Vale ressaltar que ele também requer ativação e que a reação só acontece com a presença do ativador.

Além disso, as taxas de degradação com persulfato ativado caem com o uso de matrizes reais, as quais são mais complexas que águas puras. Matrizes que contêm compostos de elevada massa molar, sais e materiais particulados não estão associadas a altas eficiências de remoção dos contaminantes presentes nas matrizes (REISNER, 2016).

3.3.2 Remoção de parabenos com persulfato ativado

Uma vasta gama de trabalhos pode ser encontrada sobre a degradação de parabenos utilizando processos de fotocatálise, ozonização, oxidação eletroquímica e reações com Fenton. Entretanto, ainda são poucos os estudos relacionados ao uso de persulfato ativado (Frontistis *et al.*, 2017). Até o presente momento, foram realizados estudos para avaliar a degradação de metil, etil e propilparabeno utilizando calor (CHEN *et al.*, 2017; FRONTISTIS *et al*., 2017), radiação UV (DHAKA *et al.*, 2017; DHAKA *et al.*, 2018; IOANNIDI *et al*., 2018) e catalisadores (BEKRIS *et al*., 2017; METHENITI *et al.*, 2017) como fontes ativadoras. Os trabalhos publicados estão sumariados na Tabela 6.

De acordo com a Tabela 6, os autores mencionados utilizaram concentração inicial de parabenos variando de 420 a 5000 µg L^{-1} e concentração inicial de PS entre 10 e 950 mg L^{-1}. Os processos de degradação foram conduzidos por tempo mínimo de 2 min e máximo de 240 min. Todos os autores avaliaram a influência do pH da solução, concluindo que as reações são dependentes do pH, com maior degradação em meio neutro a ácido. Os autores que realizaram investigação acerca da influência de matrizes reais e de sequestradores, como cloreto, carbonato e matéria orgânica, concluíram que estes parâmetros acarretam supressão do processo de degradação dos parabenos.

Além disso, é possível observar que os autores mencionados na Tabela 6 obtiveram elevadas porcentagens de degradação de parabenos pelo processo de persulfato ativado por catalisadores, calor ou radiação UV. Estes resultados tornam este processo uma alternativa para a degradação de tais contaminantes de caráter emergente. O número de publicações para estes contaminantes, contudo, ainda é baixo, sendo uma área de interesse para futuros estudos, com condições variadas.

O uso de catalisadores para a ativação do persulfato é uma alternativa eficiente, no entanto, requer um processo posterior de remoção deste catalisador do meio de trabalho. Já a ativação por calor e radiação UV pode gerar alto consumo de energia, sendo necessária otimização das condições operacionais do tratamento a fim de garantir alta eficiência de

degradação e custo moderado. Assim, tendo em vista a quantidade de publicações com cada tipo de ativador, o tipo que possui menor enfoque de estudo é utilizando radiação UVA.

A ativação do persulfato com UVA só é relatada por Ioannidi *et al.* (2018). Os autores mencionam que, apesar da radiação UVA proporcionar menor eficiência na degradação, comparada com a radiação UVC, visto que o persulfato absorve principalmente em 254 nm (mesmo comprimento de onda de emissão das lâmpadas UVC), as lâmpadas UVA permitem comparação com o uso de luz solar, apresentando uma vantagem frente às lâmpadas usualmente aplicadas. Em contrapartida, a ativação do persulfato com catalisadores somente foi estudada por Bekris *et al*. (2017) e Metheniti *et al.* (2017), os quais utilizaram grafeno e xerogéis de carbono contendo ferro, respectivamente. A ativação do persulfato por ferro de valência zero não é relatada pelos autores, que utilizaram catalisadores como ativador para a degradação de parabenos. Entretanto, o Fe^0 apresenta vantagem frente ao Fe^{2+}, visto que a reação não é instantânea para o primeiro, e assim o oxidante mentem sua função de ativador do PS durante todo o tempo de reação (LIANG, LIANG E CHEN, 2009; GRAÇA *et al.*, 2018).

Percebe-se que a aplicação de radiação UVA e catalisadores como formas de ativação do PS ainda pode ser mais bem explorada. Portanto, há interesse no estudo da degradação de parabenos (MeP e PrP) pelo processo de persulfato ativado com radiação UVA e catalisadores de ferro de valência zero. Neste sentido, neste trabalho visa-se explorar as variáveis inerentes de cada processo a fim de se obter condições mais adequadas para a degradação de parabenos presentes em água Milli-Q e, posteriormente, aplicação desses processos para remoção de parabenos do permeado gerado em MBR.

Tabela 6 − Estudos utilizando persulfato ativado por diferentes formas na degradação de parabenos.

Referência	Parabeno	$[parabeno]_0$	Condições	Principais resultados
Bekris *et al.* (2017)	PrP	500 a 5000 µg L^{-1}	- Ativação: catalisador heterogêneo grafeno - Matriz: água ultrapura, água superficial e água mineral - $[PS]_0$ = 10-1000 mg L^{-1} - Tempo = 120 min - pH 3-9 - [catalisador] = 75-1000 mg L^{-1} - Sistema: batelada	- A taxa de degradação de PrP aumenta com o aumento da concentração de catalisador até 500 mg L^{-1}, em que se observou a maior taxa; - Degradação acima de 90% em 15 min nas condições ótimas ([PrP] = 1 mg L^{-1}, $[PS]_0$ = 20 mg L^{-1}, [catalisador] = 500 mg L^{-1}, pH 6,5, água ultrapura); - Ânions encontrados na água superficial (Cl^-) e bicarbonatos apresentaram efeito mínimo no processo de degradação, enquanto que a matéria orgânica inibiu fortemente a reação. A adição de metanol e butanol também impactou negativamente a reação em concentrações elevadas.
Chen *et al.* (2017)	MeP e etilparabeno (EtP)	20 µmol L^{-1}	- Ativação: 20-60 ºC - Matriz: água ultrapura e efluente de planta de tratamento de água - $[PS]_0$ = 0,2-2 mmol L^{-1} - Tempo = 240 min - pH 5-9 - Sistema: batelada	- Degradação foi melhorada com o aumento da temperatura (94,8% para MeP e 95,3% para EtP, a 60 ºC, $[PS]_0$ = 1 mmol L^{-1}, pH 7) ou concentração de persulfato (86% para MeP e 89,1% para EtP, com $[PS]_0$ = 2 mmol L^{-1}, 50 ºC, pH 7); - Eficiência das oxidações mostrou-se dependente do pH, diminuindo na ordem de pH: 5 > 7 > 9; - Degradações seguiram comportamento de pseudo primeira-ordem; - Utilizando o efluente como matriz, as degradações foram de 67,1% para MeP e 73,4% para EtP ($[PS]_0$ = 4 mmol L^{-1}, 50 ºC, pH 7); - Identificação de produtos de degradação.
Dhaka *et al.* (2017)	MeP	19,9-65,7 µmol L^{-1}	- Ativação: lâmpada UVC - Matriz: água natural e água residual - $[PS]_0$ = 0,5-4 mmol L^{-1} - Tempo = 90 min - pH 3-11 - Sistema: batelada - Temperatura ambiente	- Degradação de 98,9% nas condições ótimas ($[MeP]_0$ = 32,8 µmol L^{-1}, $[PS]_0$ = 1 mmol L^{-1}, pH 6,5); - Degradação aumentou consideravelmente com o aumento da concentração de PS e mostrou-se dependente do pH (maior degradação em pH neutro); - Os ânions Cl^-, HPO_4^{2-} e HCO_3^-, presentes na matriz, apresentaram efeitos inibitórios na degradação de MeP; - Degradações seguiram comportamento de pseudo primeira-ordem; - Identificação de produtos de degradação.

Tabela 6 (cont.) – Estudos utilizando persulfato ativado por diferentes formas na degradação de parabenos.

Referência	Parabeno	$[parabeno]_0$	Condições	Principais resultados
Frontistis *et al.* (2017)	EtP	500 e 1500 µg L^{-1}	- Ativação: 40 e 60 ºC - Matriz: água pura e água residual do tratamento secundário da Universidade de Patras (Grécia) - $[PS]_0$ = 400 e 500 mg L^{-1} - Tempo = 2 e 30 min - pH 3 e 9 - Sistema: batelada	- Degradação de 99% nas condições ótimas ($[EtP]_0$ = 1,5 mg L^{-1}, $[PS]_0$ = 500 mg L^{-1}; 60 ºC, pH 3, água pura, 30 min); - Todos os efeitos individuais foram estatisticamente significativos, exceto o pH da solução e as interações de segunda ordem de [EtP] com a temperatura e tempo de reação; - A eficiência do processo foi reduzida ao utilizar água residual, devido à presença de matéria orgânica ou sais inorgânicos que competem com o EtP pelas espécies reativas de oxigênio; - Identificação de produtos de degradação e medida de toxicidade.
Metheniti *et al.* (2017)	PrP	420-1690 µg L^{-1}	- Ativação: catalisador heterogêneo de xerogéis de carbono contendo ferro (CX/Fe) - Matriz: água ultrapura, superficial de efluente secundário, mineral e de rio - $[PS]_0$ = 25-750 mg L^{-1} - Tempo = 60 min - pH 3-9 - [CX/Fe] = 63 mg L^{-1} - Sistema: batelada	- A degradação aumenta com o aumento da concentração de PS até 500 mg L^{-1}, enquanto que a concentração 750 mg L^{-1} não apresenta mais efeito na degradação; - Constante de reação de 0,0668 min^{-1} nas condições ótimas ($[PrP]_0$ = 420 µg L^{-1}, $[SP]_0$ = 500 mg L^{-1}, pH 3, [CX/Fe] = 63 mg L^{-1}, água ultrapura); - Utilizando como matrizes água ultrapura e água mineral é possível alcançar aproximadamente 98% de degradação, enquanto que para as águas de rio e de efluente secundário obteve-se aprox. 75 e 65%, respectivamente; - Materiais de CX/Fe podem ser facilmente separados da solução após o tratamento;
Ioannidi *et al.* (2018)	PrP	100-800 µg L^{-1}	- Ativação: radiação UVA - Matriz: água mineral e superficial de efluente secundário - $[PS]_0$ = 0-500 mg L^{-1} - Tempo = 60 min - pH 3,2-9,2 - Sistema: batelada - Temperatura ambiente (≤27 ºC)	- Degradação de 100% para $[PrP]_0$ = 200 µg L^{-1}, $[PS]_0$ = 500 mg L^{-1}, pH 6 e t = 30 min; - Degradação é favorável com o aumento da concentração de PS, diminuição de [PrP] e pH neutro; - A presença de metanol, *t*-butanol, ácido húmico, bicarbonato ou cloreto na matriz causa diminuição na degradação de PrP ou não ocorre degradação.
Dhaka *et al.* (2018)	EtP	15-60,1 µmol L^{-1}	- Ativação: radiação UVC - Matriz: água ultrapura - $[PS]_0$ = 0,25-2,5 mmol L^{-1} - Tempo = 90 min - pH 3-11 - Sistema: batelada - Temperatura ambiente	- Degradação de 98,1% para $[EtP]_0$ = 30 µmol L^{-1}, $[PS]_0$ = 1 mmol L^{-1}, pH 6,5 e t = 90 min; - Nas matrizes modificadas, ácido húmico retardou significativamente a degradação enquanto o cloreto e o carbonato suprimiram-na; - UV/PS mostrou-se mais eficiente e econômico para a degradação de EtP quando comparado com os outros processos analisados no estudo (UV/peróxido de hidrogênio e UV/peroximonosulfato).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho consistiu de duas partes: avaliação da remoção de MeP e PrP, em mistura, pelo processo de MBR, com efluente sintético (Figura 5); e avaliação da remoção de MeP e PrP, em mistura, pelo processo de persulfato ativado por radiação UVA e de PrP, individualmente, pelo processo de persulfato ativado por lâmpadas UVA e Fe^0 (Figura 8).

4.1. Compostos químicos

Os compostos químicos utilizados neste trabalho são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 − Compostos químicos empregados neste trabalho.

Composto	Fórmula molecular	Pureza	Procedência
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	P.A.	Synth
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	P.A.	Synth
Ácido etanoico	CH_3COOH	P.A.	Synth
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	PA 95-98%	Synth
Acetona	C_3H_6O	P.A.	Synth
Acetonitrila	C_2H_3N	HPLC	Merck
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	P.A.	Reatec
Cloreto de sódio	NaCl	P.A.	Synth
Diclorometano	CH_2Cl_2	P.A.	Química Moderna
Ferro de valência zero	Fe^0	−	J.T. Baker
Fosfato dibásico de sódio	Na_2HPO_4	P.A.	Synth
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$	P.A.	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	P.A.	Vetec
Metanol	CH_3OH	HPLC	Merck
Metilparabeno	$C_8H_8O_3$	≥ 99%	Sigma Aldrich e grau técnico
Persulfato de sódio	$Na_2S_2O_8$	P.A.	Merck
Propilparabeno	$C_{10}H_{12}O_3$	≥ 99%	Sigma Aldrich e grau técnico
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	P.A.	Synth
Sulfato de cobre II	$CuSO_4$	P.A.	Riedel-de Haën
Sulfato de magnésio	$MgSO_4$	P.A.	Synth

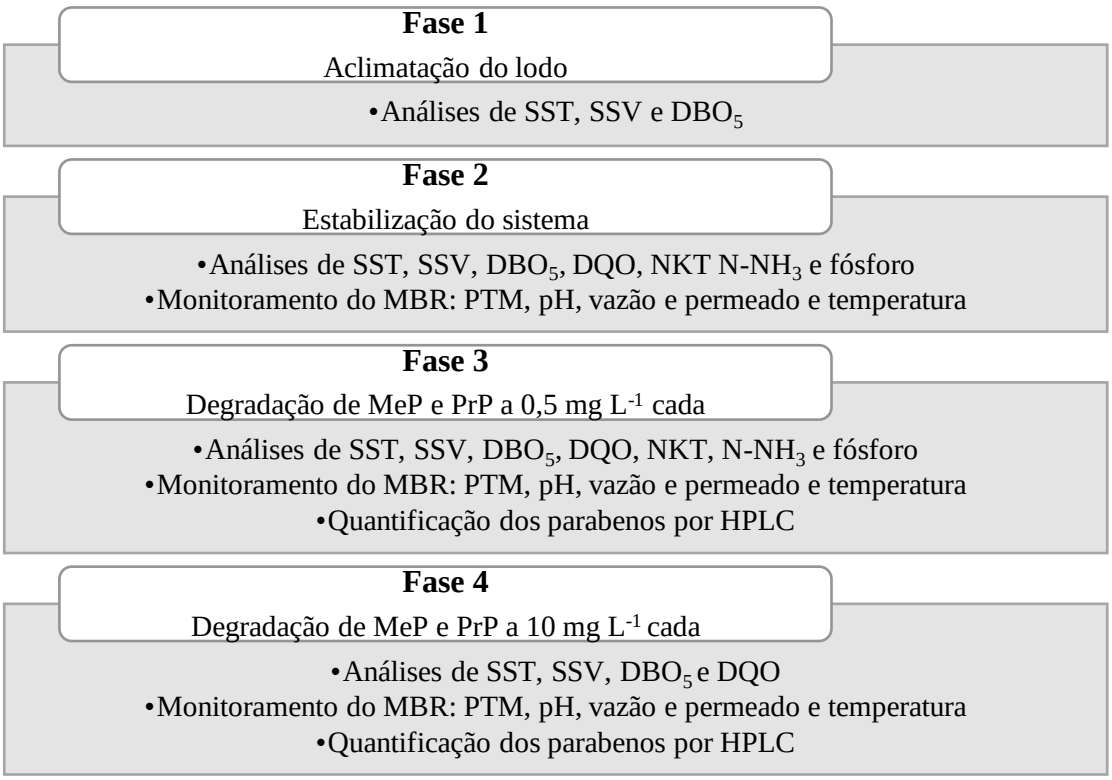
Tabela 7 (cont.) − Compostos químicos empregados neste trabalho.

Composto	Fórmula molecular	Pureza	Procedência
Sulfato de manganês monohidratado	$MnSO_4.H_2O$	P.A.	Synth
Sulfato de zinco heptahidratado	$ZnSO_4.7H_2O$	P.A.	Qeel Química
Tiossulfato de sódio	$Na_2S_2O_3$	P.A.	Dubon
Ureia	$(NH_2)_2CO$	P.A.	Synth

4.2. Degradação de Parabenos em Biorreator com Membranas

A avaliação da remoção de MeP e PrP pelo sistema MBR ocorreu em quatro fases, como esquematizado na Figura 5. A **Fase 1** consistiu na aclimatação do lodo de efluente real para efluente sintético. A **Fase 2** correspondeu à partida e estabilização do sistema no biorreator (MBR). A **Fase 3** se deu pela adição dos parabenos em concentração inicial de 500 µg L^{-1} e avaliação de sua remoção pelo processo MBR. E a **Fase 4** baseou-se na degradação dos parabenos em concentração inicial de 10 mg L^{-1}.

Figura 5 – Etapas do projeto de pesquisa para a parte de biorreator com membranas.



SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis; DBO_5: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio; NKT: nitrogênio Kjeldahl total; $N\text{-}NH_3$: nitrogênio amoniacal; PTM: pressão transmembrana; HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência, MeP: metilparabeno; PrP: propilparabeno.

4.2.1. Preparo do efluente sintético

O efluente sintético foi utilizado com o intuito de evitar instabilidades causadas no sistema com o uso de esgoto real e, assim, melhor avaliar a eficiência do sistema na remoção de parabenos. A composição do efluente sintético usado neste trabalho foi adaptada de Biošić *et al.* (2017), para obter 500 mg L^{-1} de DBO_5. As concentrações das fontes de carbono (sacarose), nitrogênio (ureia) e fósforo (fosfato dibásico de sódio) foram determinadas de forma a que se atingisse a relação de DBO_5:N:P de 100:5:1. Os micronutrientes necessários para a manutenção da microbiota dentro do reator foram baseados em Xu *et al.* (2014) (Tabela 8).

Tabela 8 – Composição do efluente sintético empregado no sistema MBR.

	Componente	**Fórmula molecular**	**Concentração (mg L^{-1})**
Macronutrientes	Cloreto de sódio	$NaCl$	1000
	Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	50
	Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	30
	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1200
	Fosfato dibásico de sódio	Na_2HPO_4	44
	Ureia	$(NH_2)_2CO$	51
Micronutrientes	Sulfato de manganês monohidratado	$MnSO_4.H_2O$	10
	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$	1,5
	Sulfato de cobre II	$CuSO_4$	2
	Sulfato de zinco heptahidratado	$ZnSO_4.7H_2O$	7,5

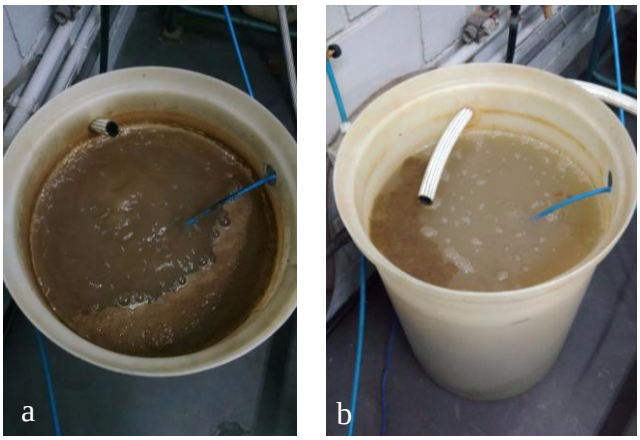
4.2.2. Aclimatação do lodo

Para dar partida no sistema MBR, foi realizada a aclimatação do lodo (Fase 1). Deste modo, foram coletados 60 L de lodo de um MBR já em operação no Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA) da Universidade de São Paulo (USP), alimentado com efluente da moradia estudantil e do restaurante universitário da USP. O lodo foi aclimatado para o efluente sintético em um tanque com aeração (Figura 6), com capacidade de 85 L, recebendo alimentação em tempos determinados e operando em batelada. Uma vez por dia era desligada a aeração do tanque, e após a sedimentação do lodo, o clarificado era retirado e descartado.

O volume retirado era reposto com uma mistura de efluentes real e sintético, cuja concentração aumentou gradualmente: iniciou-se a reposição com 1/3 de efluente sintético e

2/3 de efluente real, até chegar a 100% de efluente sintético (relativo ao volume reposto). O período de aclimatação perdurou até que a concentração de sólidos solúveis totais (SST) aumentasse e/ou estabilizasse.

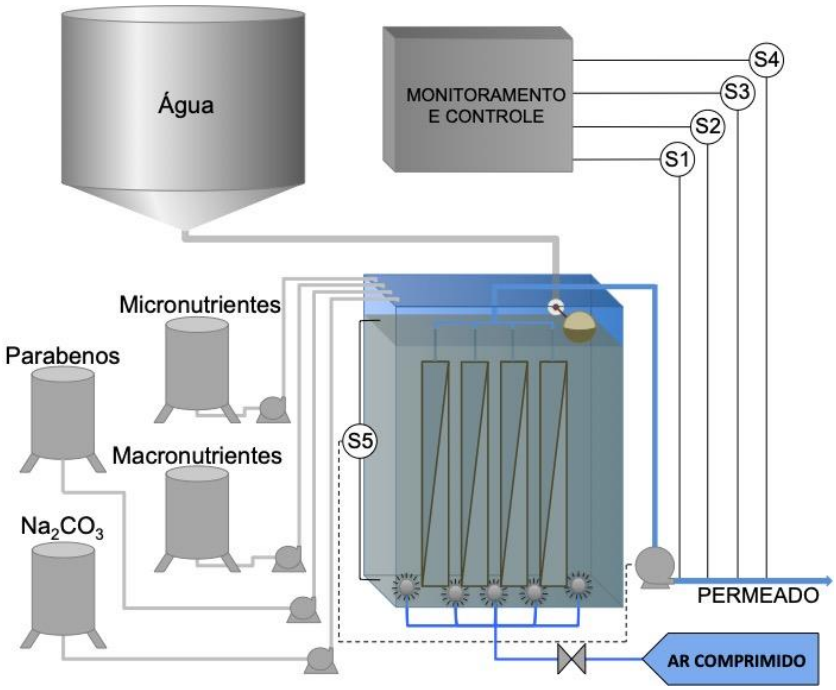
Figura 6 − Aclimatação do lodo para efluente sintético. (a) Tanque com aeração. (b) Tanque sem aeração, com decantação do lodo.



4.2.3. Partida do sistema MBR

As Fases 2 a 4 foram realizadas em uma unidade piloto de MBR, instalada no CIRRA (Figura 7). Essa unidade possui sistema de aquisição, processamento e registro de dados em tempo real de parâmetros do sistema por meio de *data logger* (Novus), sensor e bomba dosadora (Etatron, modelo E. Co.pH) para controle de pH, sensor de temperatura (Naka, modelo 8611), sensor de pressão (Gulton, modelo GTO 1000) e sensor de vazão (Burket, modelo 8611). Uma solução de carbonato de sódio (0,5 mol L^{-1}) foi usada para manter o pH do conteúdo do reator acima de 6,0. O biorreator foi construído com placas de acrílico com espessura de 10 mm, possuindo volume de 144 L.

Figura 7 – Fluxograma da unidade piloto MBR.



S1: sensor de pressão; S2: sensor de temperatura; S3: sensor de vazão; S4: sensor de pH; S5: sensor de nível.

Foram usadas membranas planas modificadas com nanopartículas de argila, sintetizadas por Barbosa (2017), no CIRRA. As membranas são de ultrafiltração, com espessura variando de 110 a 130 µm, poros de 0,01 µm, área de 709 cm^2 e dimensões de 22,5 × 31,5 × 0,5 cm. Um cassete de membranas foi usado para agrupar e manter as membranas submersas verticalmente dentro do biorreator. O cassete foi confeccionado em acrílico, com 50 cm de altura, 30 cm de comprimento e 22 cm de largura e recebeu 21 placas de membranas. No fundo do cassete foram colocados os difusores de ar de pedra porosa para fornecer oxigênio ao lodo e prevenir o acúmulo de depósito na superfície das membranas, minimizando os efeitos do *fouling*. A vazão de ar foi mantida em 15 L min^{-1}.

Esta vazão de ar foi previamente calculada de acordo com a demanda específica de aeração (DEA) para membranas do tipo placa plana. Conforme Judd e Judd (2011), a DEA está entre 0,18 e 0,60 m^3 ar m^{-2} membrana $hora^{-1}$, correspondendo ao fluxo de ar necessário para remover depósitos da superfície das membranas por cisalhamento. Utilizando-se a Equação 12, foi calculada a vazão de ar para 2,9 m^2 de membrana e com um valor de 0,3 m^3 ar m^{-2} membrana h^{-1} de DEA. Nessa equação, Q_{ar} corresponde à vazão de ar e $A_{membrana}$, à área total das membranas. Assim, obteve-se uma vazão nominal de ar de 14,9 L min^{-1}.

$$DEA = \frac{Q_{ar}}{A_{membrana}} \quad (12)$$

O sistema de alimentação do reator conta com um tanque de água, com capacidade de armazenagem para 1000 L, que alimenta o reator por gravidade. Existem também três tanques com tampas, onde são armazenadas soluções concentradas de efluente sintético, micronutrientes e poluentes, que alimentam o reator mediante bombas dosadoras. O nível do reator é controlado por uma boia que está instalada na parte superior do tanque. Além disso, a unidade conta com sensor de nível posicionado dentro do biorreator. Quando o nível do tanque abaixa, o sensor desliga a bomba do permeado e de alimentação, evitando que as membranas fiquem expostas ao ar. A sucção do permeado é feita por uma bomba peristáltica. As Fases 2 e 3 do sistema foram operadas com ciclos de 8 minutos de sucção e 2 minutos de pausa a fim de proporcionar o relaxamento de sucção das membranas. A Fase 4 foi operada com ciclos de 5 minutos de sucção e 5 min de pausa.

4.2.4. Monitoramento e controle do sistema MBR

O monitoramento da unidade piloto foi feito avaliando-se diferentes parâmetros de controle, como concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), temperatura e pH. Os ensaios de sólidos SST e SSV foram realizados em duplicata com base no método 2540 do APHA (2012). As amostras do lodo para as análises de sólidos foram coletadas em média quatro vezes por semana. O desempenho das membranas foi avaliado por variação da pressão transmembrana (PTM), vazão de permeado e frequência de operações de limpeza química, com o objetivo de se evitar a formação de depósitos irreversíveis e, consequentemente, a diminuição da permeabilidade.

Para controle da PTM, quando seu valor passava de 20 kPa, eram realizadas limpezas químicas de contra-lavagem para recuperação de fluxo, com solução de 200 mg L^{-1} de hipoclorito de sódio a pH 11, deixando atuar a solução por 2 horas antes que a operação do sistema fosse retomada. Quando a PTM atingia 35 kPa era realizada a limpeza do material depositado sobre a superfície das membranas, com transferência do lodo do biorreator para um tanque mantido sob aeração. Cada membrana passava por limpeza externa para retirada do biofilme gerado e então as membranas eram deixadas em solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L^{-1}, por 2 horas. Na sequência, era realizado o enxágue das membranas com água e o lodo era novamente transferido para o biorreator, para retomada da operação.

Além disso, foram feitas coletas e análises de amostras para avaliar parâmetros como demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), demanda química de oxigênio (DQO), amônia, nitrogênio e fósforo. As amostras de afluente e de efluente (permeado) foram coletadas e

analisadas segundo métodos padronizados, apresentadas na Tabela 9. A quantificação da remoção dos parabenos (Fases 3 e 4) foi realizada por meio de HPLC, como descrito no item 4.4.2.

Tabela 9 – Métodos de análises para avaliar parâmetros do sistema de MBR.

Parâmetros do sistema	**Método de análise**
DBO_5	APHA (2017), 5210
DQO	APHA (2012), 5220 B
Nitrogênio Kjeldahl total (NKT)	APHA (2012), 4500-N_{org} B
Nitrogênio amoniacal (N-NH_3)	APHA (2012), 4500-NH_3 B/C
Nitrogênio orgânico (N-Org)	APHA (2012), 4500
Fósforo total	APHA (2012), 4500-PE

A partir destes parâmetros de controle, calculou-se o fluxo (J_T), fluxo corrigido para a temperatura de 20 °C ($J_{20\,°C}$) e a permeabilidade (P), conforme as Equações 13 a 15.

$$J_T = \frac{Q_{permeado}}{A_{membrana}} \tag{13}$$

$$J_{20\,°C} = \frac{J_T}{1{,}025^{T-20}} \tag{14}$$

$$P = \frac{J_{20\,°C}}{PTM} \tag{15}$$

Em que $Q_{permeado}$ representa a vazão de permeado; $A_{membrana}$ é a área total das membranas; T é a temperatura medida; e PTM, a pressão transmembrana. Ademais, também foi calculado o tempo de detenção hidráulica, ou seja, o tempo que o efluente permanece no biorreator para ser tratado (TDH), descrito pela Equação 16. Enquanto que a relação alimento/organismo (relação A/M) e a idade do lodo (θ) foram calculadas pelas Equações 17 e 18.

$$TDH = \frac{V}{Q_{permeado}} \tag{16}$$

$$A/M = \frac{Q_{permeado} \times DQO}{V \times SST} \tag{17}$$

$$\theta = \frac{V}{Q_{lodo}} \tag{18}$$

Em que *V* corresponde ao volume do biorreator (144 L); DQO, à concentração de demanda química de oxigênio; SST, à concentração de sólidos suspensos totais; e Q_{lodo}, à vazão

do lodo. A vazão do lodo foi calculada pelo volume descartado no intervalo de tempo até o próximo descarte.

4.3. Degradação de Parabenos por Persulfato de Sódio Ativado (PS)

A avaliação da remoção de MeP e PrP pelo processo de persulfato ativado baseou-se em quatro etapas, conforme exibido na Figura 8: planejamento Doehlert para a degradação de MeP e PrP, em mistura, por UVA/PS; planejamento Doehlert para a degradação de PrP por UVA/PS; planejamento Doehlert para a degradação de PrP por Fe^0/PS; tratamento do permeado do MBR utilizando as condições ótimas de UVA/PS e Fe^0/PS.

Figura 8 – Etapas do projeto de pesquisa para os estudos com persulfato ativado.

UVA/PS
Degradação de MeP e PrP em mistura

- Planejamento Doehlert com três variáveis: $[parabenos]_0$, $[PS]_0$ e número de lâmpadas
- Quantificação dos parabenos por HPLC

UVA/PS
Degradação de PrP a 1 mg L^{-1}

- Planejamento Doehlert com duas variáveis: $[PS]_0$ e número de lâmpadas
- Identificação dos radicais ativos, efeito da matriz aquosa, análises de toxicidade, identificação de intermediários
- Quantificação do PrP por HPLC

Fe^0/PS
Degradação de PrP a 1 mg L^{-1}

- Planejamento Doehlert com duas variáveis: $[PS]_0$ e $[Fe^0]_0$
- Identificação dos radicais ativos, efeito da matriz aquosa, análises de toxicidade, identificação de intermediários
- Quantificação do PrP por HPLC

UVA/PS e Fe^0/PS
Tratamento do permeado do MBR

- Melhor condição do planejamento Doehlert de cada processo
- Quantificação do PrP por HPLC

$[PS]_0$: concentração inicial de persulfato de sódio; HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência; $[Fe^0]_0$: concentração inicial de ferro de valência zero.

4.3.1. Procedimento experimental

Os experimentos de degradação pelo processo UVA/PS foram conduzidos em um sistema fechado de batelada com recirculação de líquido, composto por reator cilíndrico (L = 100 mm, d_i = 19 mm, d_e = 22 mm; Hellma Analytics®, 120-QS) com capacidade de 30 mL (Figura 9 (a)). A solução tratada (V_{total} = 250 mL) foi mantida em um frasco de vidro, sob agitação contínua e envolvido em papel de alumínio (protegido da luz), sendo alimentada ao reator por uma bomba peristáltica, à vazão de 3,56 L h^{-1}. Para controle da temperatura foi utilizado um banho termostatizado acoplado ao tanque de agitação, mantido a menos de 20 °C, de forma a evitar a ativação do persulfato pela ação da temperatura. A fonte de radiação foi composta por 1 a 4 lâmpadas UVA (lâmpadas fluorescentes Sylvania F15W/350 BL T8, com emissão máxima em 354 nm), posicionadas a 10,5 cm do reator em quartzo.

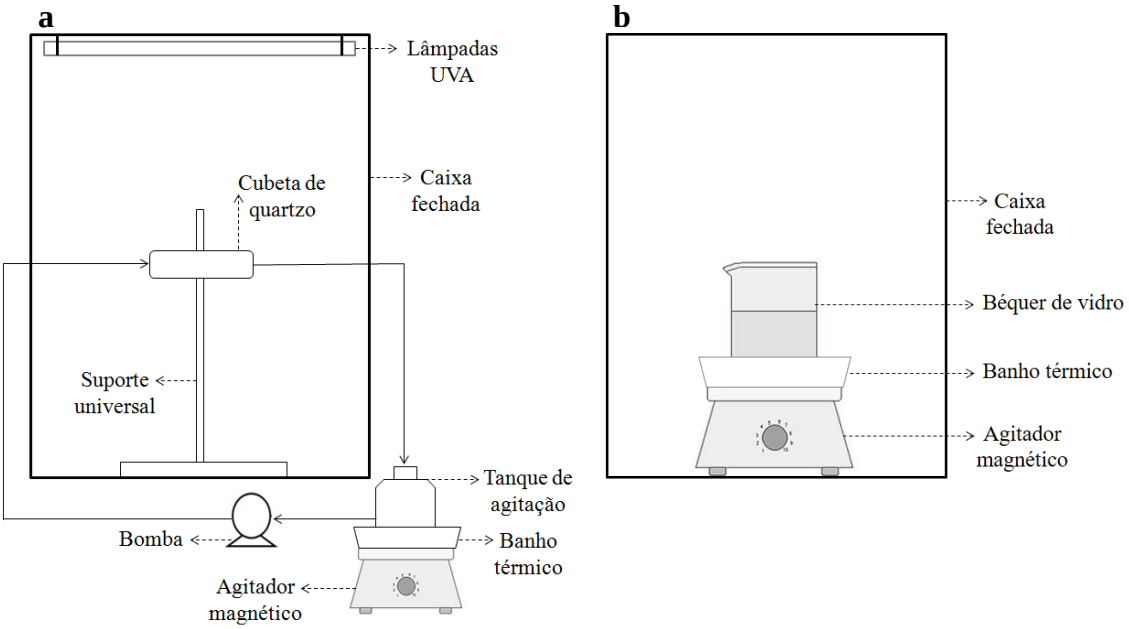
Os espectros de emissão para os diferentes números de lâmpadas utilizados no planejamento foram obtidos com o auxílio de um espectrorradiômetro (Luzchem, SPR-4002), posicionado a 10,5 cm das lâmpadas (Anexo 2). O número de lâmpadas e a irradiância total, calculada a partir dos espectros de emissão, apresentam relação linear e, portanto, é indiferente apresentar os dados em qualquer uma das duas variáveis.

Foram coletadas amostras nos tempos de 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min, às quais adicionaram-se 10% de metanol a fim de parar a reação. Para os experimentos em que era necessário realizar a técnica analítica de concentração de amostras por DDLME (experimentos com concentração inicial de parabenos na faixa de µg L^{-1}), foram coletados 5 mL de amostra em cada tempo. Para os experimentos sem a necessidade de realização de DLLME foi coletado 1 mL de amostra.

Os experimentos de degradação pelo processo Fe^0/PS foram conduzidos em um sistema aberto composto por um béquer de vidro de 400 mL, sob agitação contínua e protegido da luz (Figura 9 (b)). Para controle da temperatura foi utilizado um banho termostatizado acoplado ao béquer, mantido a menos de 20 °C. A solução de trabalho (V_{total} = 250 mL) era preparada com a concentração desejada de parabeno e PS, e a massa de Fe^0 era pesada separadamente, conforme o teor a ser utilizado. Contava-se o tempo de reação a partir do momento em que o Fe^0 era adicionado à solução de trabalho e esta era colocada sob agitação. Em decorrência da degradação do poluente ser muito rápida, foram realizados experimentos de 15 min, com coleta de 1 mL de amostra em 0, 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 e 15 min, às quais foram adicionados 10% de metanol para parar a reação.

Todos os experimentos foram conduzidos com pH livre, uma vez que estudos anteriores indicaram porcentuais de degradação maiores em meio neutro a ácido, o mesmo obtido nos presentes experimentos sem necessidade de correção (DHAKA *et al., 2018;* IOANNIDI *et al.*, 2018). O pH inicial das soluções variou de 2,1 a 3,6, ocorrendo leve decréscimo do mesmo ao longo da reação, com pH mínimo de 1,97. A quantificação da remoção dos parabenos foi realizada por meio de HPLC, como descrito no item 4.4.2. Ao fim das reações (120 ou 15 min), também foram coletadas alíquotas de 15 mL, de cada ensaio, para posterior análise de toxicidade. Em função do microrganismo usado nos ensaios ser sensível ao metanol, foi utilizado 10% de tiossulfato de sódio para parar a reação e realizado ajuste do pH para neutro.

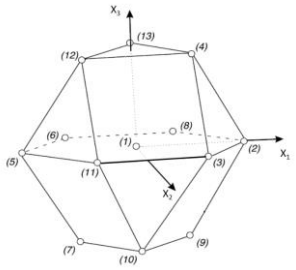
Figura 9 − Esquema do aparato experimental utilizado nos processos (a) UVA/PS e (b) Fe^0/PS.



4.3.2. Planejamento Doehlert para a degradação de MeP e PrP por UVA/PS

A primeira etapa da avaliação do processo com persulfato ativado se deu pela aplicação de um planejamento experimental do tipo Doehlert (SAUTOUR *et al.*, 2001), para a degradação da mistura de MeP e PrP por UVA/PS. Avaliaram-se os efeitos de três variáveis: concentração inicial de parabenos (50-500 µg L^{-1}, para cada parabeno), concentração inicial de persulfato (0,05-0,5 mmol L^{-1}) e número de lâmpadas UVA (1-3), totalizando 13 ensaios, mais uma repetição do ponto central. A Tabela 10 apresenta os valores codificados e experimentais do planejamento Doehlert, bem como o cubo-octaedro com a disposição dos treze experimentos, em que X_1, X_2 e X_3 representam $[\text{parabenos}]_0$, $[PS]_0$ e *número de lâmpadas*, respectivamente.

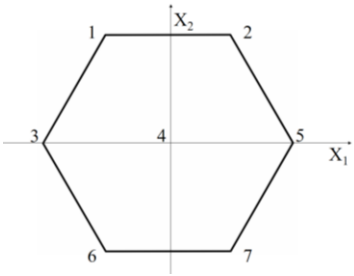
Tabela 10 – Planejamento Doehlert para a degradação da mistura de MeP e PrP pelo processo UVA/PS.

Representação esquemática	Ensaio	Valores codificados			Valores experimentais		
		X_1	X_2	X_3	$[parabenos]_0$ (µg L^{-1})	$[PS]_0$ (mmol L^{-1})	Nº de lâmpadas
	1	0	0	0	275	0,275	2
	2	+1	0	0	500	0,275	2
	3	+0,5	+0,866	0	388	0,500	2
	4	+0,5	+0,289	+0,816	388	0,350	3
	5	−1	0	0	50	0,275	2
	6	−0,5	−0,866	0	163	0,050	2
	7	−0,5	−0,289	−0,816	163	0,200	1
	8	+0,5	−0,866	0	388	0,050	2
	9	+0,5	−0,289	−0,816	388	0,200	1
	10	0	+0,577	−0,816	275	0,425	1
	11	−0,5	+0,866	0	163	0,500	2
	12	−0,5	+0,289	+0,816	163	0,350	3
	13	0	−0,577	−0,816	275	0,125	3
	14	0	0	0	275	0,275	2

4.3.3. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP por UVA/PS

A segunda etapa da avaliação do processo com persulfato ativado se deu pela aplicação de um planejamento experimental do tipo Doehlert, para a degradação PrP por UVA/PS. A concentração inicial de PrP foi mantida fixa (1 mg L^{-1}, cf. item 5.3.2) e assim, foram avaliados os efeitos de duas variáveis: concentração de persulfato (2,75-7,25 mmol L^{-1}) e número de lâmpadas (2-4), totalizando em 7 ensaios, mais duas repetições do ponto central. A Tabela 11 apresenta os valores codificados e experimentais do planejamento Doehlert, bem como o hexágono com a disposição dos sete experimentos, em que X_1 e X_2 representam $[PS]_0$ e o *número de lâmpadas*, respectivamente.

Tabela 11 – Planejamento Doehlert para a degradação de PrP pelo processo UVA/PS.

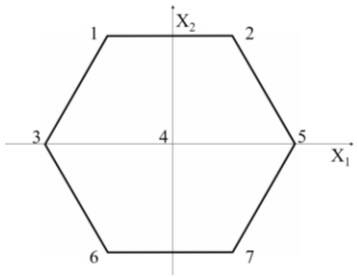
Representação esquemática	Ensaio	Valores codificados		Valores experimentais	
		X_1	X_2	$[PS]_0$ (mmol L^{-1})	Nº de lâmpadas
	1	−0,5	0,866	3,87	4
	2	0,5	0,866	6,125	4
	3	−1	0	2,75	3
	4	0	0	5	3
	4	0	0	5	3
	4	0	0	5	3
	5	1	0	7,25	3
	6	−0,5	−0,866	3,87	2
	7	0,5	−0,866	6,125	2

4.3.4. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP por Fe^0/PS

Na terceira etapa da avaliação do processo com persulfato ativado, empregou-se um planejamento experimental do tipo Doehlert, para a degradação PrP por Fe^0/PS. A concentração inicial de PrP foi mantida fixa (1 mg L^{-1}, cf. item 5.3.2) e assim, foram avaliados os efeitos de duas variáveis: concentração inicial de persulfato (2,75-7,25 mmol L^{-1}) e teor de ferro de valência zero (40, 40 e 60 mg L^{-1}), totalizando em 7 ensaios, mais duas repetições do ponto central. A Tabela 12 apresenta os valores codificados e experimentais do planejamento Doehlert, bem como o hexágono com a disposição dos sete experimentos, em que X_1 e X_2 representam $[PS]_0$ e $[Fe^0]_0$, respectivamente.

A área superficial das partículas de ferro foi medida pelo método de adsorção de nitrogênio utilizando o analisador de área superficial (BET) Micromeritics, modelo ASAP 2020. A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura utilizando microscópio Zeiss Auriga 40 acoplado à espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS).

Tabela 12 – Planejamento Doehlert para a degradação de PrP pelo processo Fe^0/PS.

Representação esquemática	Ensaio	Valores codificados		Valores experimentais	
		X_1	X_2	$[PS]_0$ (mmol L^{-1})	$[Fe^0]_0$ (mg L^{-1})
	1	–0,5	0,866	3,87	60
	2	0,5	0,866	6,125	60
	3	–1	0	3,75	40
	4	0	0	5	40
	4	0	0	5	40
	4	0	0	5	40
	5	1	0	7,25	40
	6	–0,5	–0,866	3,87	20
	7	0,5	–0,866	6,125	20

4.3.5. Tratamento do permeado gerado no MBR por persulfato ativado

O tratamento do permeado gerado no MBR foi avaliado por meio do processo com persulfato ativado usando lâmpadas UVA e Fe^0. As condições utilizadas nos ensaios foram as mesmas do ensaio do planejamento Doehlert para PrP que resultou na melhor degradação, como detalhado posteriormente. Portanto, para a degradação do permeado pelo processo de UVA/PS, foram utilizadas as condições do ensaio 2: $[PS]_0$ = 6,125 mmol L^{-1} e quatro lâmpadas. Em contrapartida, para a degradação do permeado pelo processo de Fe^0/PS, foram empregadas as condições do ensaio 4 (ponto central): $[PS]_0$ = 5 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 40 mg L^{-1}. As amostras foram analisadas por HPLC.

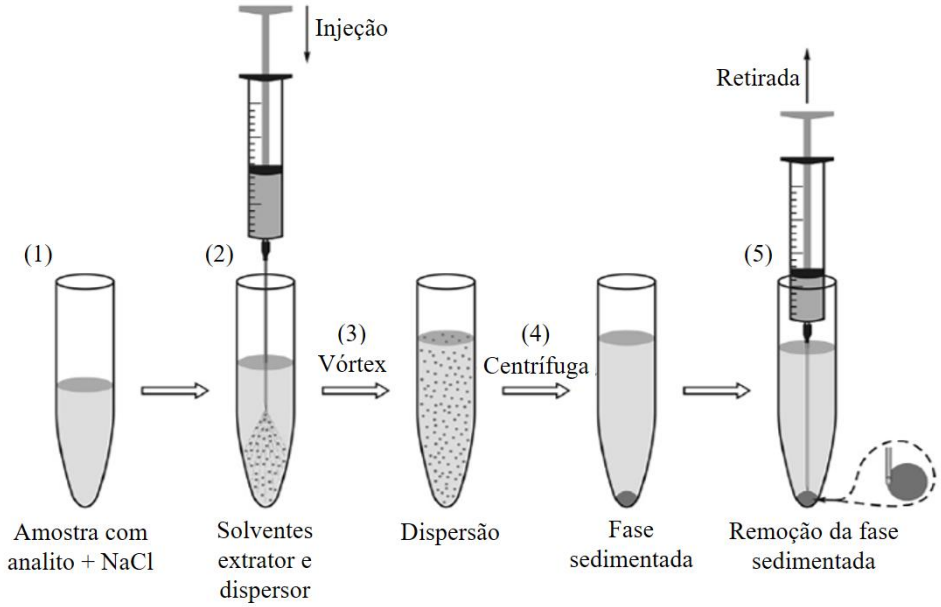
4.4. Técnicas analíticas

4.4.1. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

Quando necessário, foi utilizada a técnica analítica de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) para concentrar os analitos, permitindo sua detecção e quantificação por HPLC. A DLLME, adaptada de Anjos (2017), consiste em (Figura 10): (1) adição de 0,3 g de NaCl a 5 mL de amostra em tubo Falcon de 15 mL e agitação manual até completa dissolução; (2) adição de 600 µL de acetona (solvente dispersor) e 400 µL de diclorometano (solvente extrator), juntos, de forma a produzir um jato dos solventes na amostra; (3) agitação em vórtex por 2 min; (4) centrifugação a 2000 rpm por 3 min; (5) coleta, com auxílio de uma

microsseringa, da amostra sedimentada (± 470 µL); (6) análise da amostra coletada no passo (5) por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Figura 10 – Procedimento para DLLME.



Fonte: Adaptado de Zgoła-Grzeskowiak e Grzeskowiak (2011).

A validação do método analítico DLLME foi realizada por meio dos parâmetros das curvas analíticas: linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), exatidão e precisão, de acordo com as recomendações do Instituto Nacional de Meteorologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2003). Os limites de detecção e quantificação e a exatidão foram calculados pelas Equações 19 a 21. A precisão foi calculada em termos do coeficiente de variação (CV), conforme a Equação 22.

$$LD = 3 \times Sd/a \quad (19)$$

$$LQ = 3 \times LD \quad (20)$$

$$Exatidão = \frac{CME}{CMT} \times 100 \quad (21)$$

$$CV = \frac{DP}{CME} \times 100 \quad (22)$$

Em que *Sd* equivale ao desvio-padrão da curva analítica; *a*, ao coeficiente angular da curva analítica; *CME*, à concentração média experimental; *CMT*, à concentração média teórica; e *DP*, ao desvio-padrão. Consideraram-se três repetições.

4.4.2. Quantificação de parabenos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

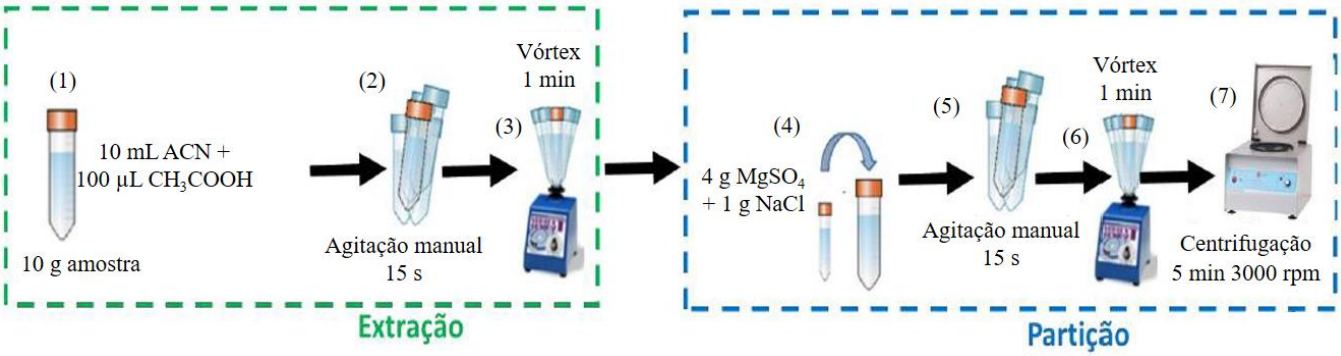
A determinação da concentração dos parabenos foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, modelo LC20) equipado com uma coluna RP18 **(**modelo Superspher 100, dimensão 250 mm × 4,6 mm; 5 µm) e um detector UV-Vis (SPD20A). A fase móvel consistiu de (A) água e (B) metanol, por gradiente binário, a uma vazão de 1,5 mL min^{-1}, temperatura de 35 ºC e volume de injeção de 10 µL. O gradiente binário utilizado foi: 0,01 min 10%; 5 min 40%; 12 min 70%; 13,8 min 40%; 15 min 10% de metanol. O comprimento de onda de detecção dos parabenos foi de 254 nm e os tempos de retenção foram de aproximadamente 10 min para MeP e 13 min para PrP. Com este método analítico, obteve-se limite de detecção de 0,016 mg L^{-1} para o MeP e de 0,024 mg L^{-1} para PrP, quando analisados diretamente, sem a realização prévia de DLLME.

4.4.3. Quantificação de parabenos em amostras de lodo biológico

A quantificação de MeP e PrP presentes no lodo do reator biológico com membranas (MBR) foi realizada conforme a técnica de QuEChERS (do inglês, *quick easy cheap effective rugged safe*), adaptado de Sanchez (2017), esquematizado na Figura 11. Previamente à realização da técnica, a amostra de lodo líquido foi centrifugada por 5 min a 3000 rpm, para separar a água do lodo, por decantação, e obter lodo úmido. Assim, a técnica de QuEChERS consiste nas etapas de extração (1-3) e partição (4-7): (1) adição de 10 g de lodo úmido, 10 mL de acetonitrila e 100 µL de ácido etanoico em tubo Falcon de 50 mL; (2) agitação manual por 15 s; (3) agitação em vórtex por 1 min; (4) adição de 4 g de sulfato de magnésio e 1 g de cloreto de sódio ao tubo Falcon com amostra; (5) agitação manual por 15 s; (6) agitação em vórtex por 1 min; (7) centrifugação a 3000 rpm por 5 min; (8) coleta da amostra sobrenadante contendo o analito; (9) filtração da amostra com filtro para seringa de 0,45 µm; (10) análise por HPLC.

Ressalta-se que a etapa de adição de sais (4) produz o efeito *salting-out* e tem por objetivo melhorar a recuperação de analitos polares, visto que a adição de sais diminui a solubilidade dos compostos polares na fase aquosa, assim como a quantidade de água na fase orgânica e vice-versa (PRESTES *et al.*, 2009).

Figura 11 − Fluxograma do procedimento QuEChERS para análise de parabenos no lodo.



Fonte: Adaptado de Sanchez (2017).

4.4.4. Identificação de intermediários por espectrometria de massas

Os produtos de degradação (intermediários) foram identificados por cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas híbrido de *ion trap*/*time of flight* (tempo de vôo) (Shimadzu HPLC/MS-IT-TOF), equipado com uma fonte de ionização por *electrospray* (ESI), operado em modo negativo e em configuração *tandem* (MS/MS).

A mesma fase móvel do sistema HPLC foi usada, embora eluída com uma taxa de fluxo de 0,2 mL min^{-1}. A secagem da amostra foi realizada com nitrogênio gasoso com pureza mínima de 99%, pressão de 180 kPa e 1,5 L min^{-1}. A sonda de *electrospray* (ESI) foi operada a 4,5 kV. A interface da *curved desolvation line* (CDL) foi operada a 200 °C. A fragmentação das moléculas em modo de massa em tandem (MSn) foi realizada por dissociação induzida por colisão com Ar (> 99,99%), com uma energia de dissociação induzida por colisão (CID) de 50%. O erro entre as razões massa/carga experimentais e calculadas (m/z) foi menor que 1 mg L^{-1} para todos os compostos identificados.

4.4.5. Análise de toxicidade

Os ensaios de toxicidade foram baseados na inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* após o contato com a amostra. Para a realização das análises, seguiu-se o protocolo de teste Microtox® e foi utilizado um analisador Microtox M500. As amostras a serem analisadas passaram por ajuste prévio de pH para a faixa de 6 a 8. A cultura de *V. fischeri* estava armazenada a –10 °C e passou por reativação empregando 1 mL de solução de reconstituição composta de 0,01% de cloreto de sódio. O resultado de toxicidade é dado em termos de porcentagem de inibição da luminescência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva

Os parâmetros selecionados para validação do método de extração DLLME, juntamente com seus resultados, podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 − Validação do método de extração DLLME.

Analito	R^2	LD[a] (µg L^{-1})	LQ[b] (µg L^{-1})	Exatidão (%)	CV[c] (%)	R[d] (%)
MeP	0,998	2,83	8,49	5 µg L^{-1}: 98,91 100 µg L^{-1}: 96,5 500 µg L^{-1}: 94,1	5 µg L^{-1}: 5,4 100 µg L^{-1}: 5,1 500 µg L^{-1}: 3,7	96,5
PrP	0,999	3,54	10,61	15 µg L^{-1}: 103,1 100 µg L^{-1}: 101,0 500 µg L^{-1}: 99,6	15 µg L^{-1}: 4,1 100 µg L^{-1}: 2,5 500 µg L^{-1}: 3,7	101,2

[a]Limite de detecção; [b]Limite de quantificação; [c]Coeficiente de variação; [d]Recuperação.

Os parâmetros avaliados foram calculados pelas curvas analíticas (Anexos 1 e 2). Para tal, utilizaram-se soluções-padrão de MeP e PrP, individualmente, as quais foram submetidas à técnica de DLLME e, posteriormente, foram construídas as curvas analíticas. A linearidade do método foi avaliada pelo coeficiente de determinação das curvas analíticas (R^2), o qual, conforme a Tabela 13, indica forte correlação (BRITO *et al.*, 2003).

A exatidão e a precisão do método foram verificadas para três concentrações dentro da faixa de trabalho (baixa, média e alta) e todas em triplicata. Para a exatidão, esperam-se valores próximos ou superiores a 100%, enquanto que, para a precisão, avaliada através do coeficiente de variação (CV), esperam-se valores inferiores a 10%. O coeficiente de variação foi obtido por meio da razão entre o desvio-padrão e a concentração média experimental, como descrito pela Equação 11. Portanto, conforme a Tabela 13, admite-se que os valores de exatidão e precisão estão dentro do esperado para MeP e PrP. Os parâmetros de LD, LQ e porcentagem de recuperação também se apresentam dentro do esperado e são comparados com trabalhos de outros autores, que utilizaram DLLME (com modificações), na Tabela 14.

Tabela 14 − Comparação dos resultados do método de extração DLLME com outros trabalhos.

Método	**Analito**	**Faixa de trabalho (µg L^{-1})**	**LD[a] (µg L^{-1})**	**LQ[b] (µg L^{-1})**	***V*amostra (mL)**	***t*extração (min)**	***R*[c] (%)**	**Fonte**
DLLME-HPLC-UV[d]	MeP	5-500	2,8	8,5	5	2	96,5	Este trabalho
	PrP	15-500	3,5	10,6			101,2	
DLLME-LDS-DAD[e]	MeP	1-50	0,8	2,4	5	2	30,3	Galinaro *et al.* (2015)
	PrP		0,5	1,3			68,0	
DLLME/ HPLC-UV[d]	MeP	1-500	$4,6\times10^{-2}$	$1,5\times10^{-1}$	5	1	25,0	Çabuk, Akyüz e Ata (2012)
	PrP		$2,2\times10^{-2}$	$7,0\times10^{-2}$			67,0	
DLLME/ HPLC-UV[d]	PrP	50-800	62,6	187,8	10	2,5	70,8	Gomes (2016)
DLLME-GC-FID[f]	MeP	$50\text{-}3\times10^{4}$	15,0	50,0	10	10	25,0	Farajzadeh, Djozan e Bakhtiyari (2010)
	PrP	$20\text{-}3\times10^{4}$	5,0	20,0			72,0	
DLLME/ HPLC-UV[d]	MeP	5-100	$1,7\times10^{-2}$	$5,0\times10^{-2}$	5	2	94,9	Anjos (2017)
	PrP		$2,0\times10^{-3}$	$5,0\times10^{-3}$			95,4	

[a]Limite de detecção; [b]Limite de quantificação; [c]Recuperação; [d]Microextração líquido-líquido combinada com cromatografia líquida com detecção UV; [e]Microextração líquido-líquido combinada com cromatografia líquida de solvente de baixa densidade com detector de arranjo de diodos (DAD); [f]Microextração líquido-líquido combinada com cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID).

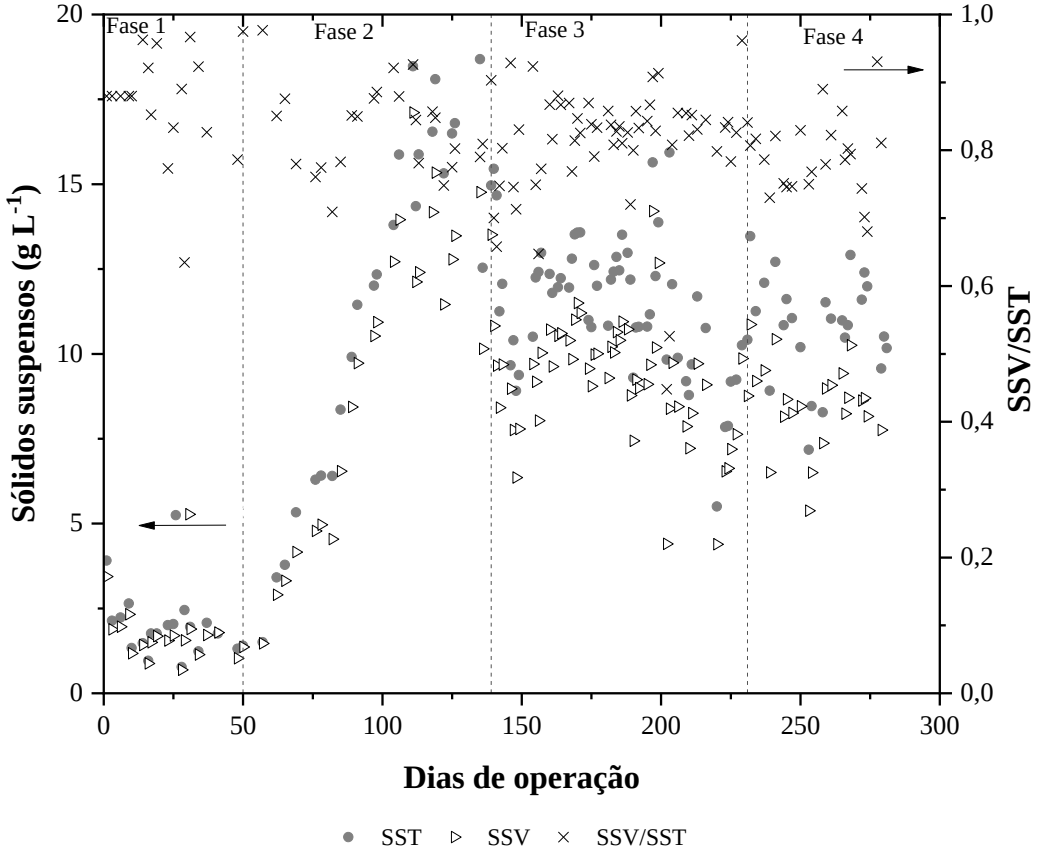
De acordo com a Tabela 14, percebe-se que os resultados da DLLME realizada neste trabalho estão coerentes com a literatura. Além disso, os valores de recuperação da amostra são superiores quando comparados com os de outros trabalhos. Desta forma, conforme os parâmetros avaliados para validação do método, pode-se afirmar que na faixa de concentração estudada, o método analítico desenvolvido para concentrar e quantificar os analitos MeP e PrP é adequado.

5.2. Biorreator com Membranas (MBR)

5.2.1. Crescimento da biomassa: fases 1 a 4

O crescimento da biomassa foi avaliado pela concentração de sólidos suspensos totais e voláteis, assim como pela razão SSV/SST. A operação subdividiu-se em quatro fases, como mostra a Figura 12.

Figura 12 – Variação temporal da concentração de sólidos suspensos nas Fases 1 a 4 do processo MBR.



A Fase 1, de aclimatação do lodo ao efluente sintético, perdurou até que houvesse um aumento e/ou estabilização da concentração de sólidos suspensos voláteis no lodo, como ilustra a Figura 12. Percebe-se que, nos primeiros dias de aclimatação, ocorreu uma queda brusca na concentração de SST e SSV, uma vez o lodo começou a ser alimentado gradualmente com efluente sintético. Esse efluente possui composição diferente do efluente com o qual o lodo estava sendo alimentado anteriormente (efluente da moradia estudantil e do restaurante universitário da USP). Observa-se que, ao longo da Fase 1, não foi possível obter valores superiores de SST e SSV, comparados ao início desta fase, devido ao sistema de alimentação

ser do tipo batelada e ser realizado a cada 24 h. Em outras palavras, a carga orgânica aplicada ao tanque de aclimatação, no período de 24 h, não favorecia o crescimento dos microrganismos, uma vez que a quantidade de nutrientes disponíveis era baixa (METCALF e EDDY, 2003).

Desta forma, para dar início à Fase 2, esperou-se até a estabilização da concentração de SST, que ocorreu em 50 dias. Nesta etapa, o lodo foi transferido do tanque de aclimatação para o biorreator com membranas, dando início à fase de aclimatação do lodo ao reator, almejando-se aumento de SST e SSV, bem como condições operacionais estáveis do sistema. Neste contexto, conforme a Figura 12, nota-se um aumento contínuo da concentração de SST e SSV na Fase 2, com valores entre 1,5 a 18,6 g L^{-1} para SST. Este aumento é devido à alimentação contínua no biorreator.

O biorreator operou com concentrações dentro da faixa típica para sistemas MBR, que podem variar de 5 a 20 g L^{-1}, conforme Stephenson *et al.* (2000). A relação média de SSV/SST foi de 0,88 e 0,83 para as Fases 1 e 2, respectivamente, indicando que a biomassa em atividade presente no lodo era constituída por 88 e 83% dos sólidos presentes no lodo, para as respectivas fases. Wang, Huang e Yuan (2005) operaram um MBR anóxico/aeróbico e obtiveram crescimento de sólidos de 8 a 17 g L^{-1}, com razão de SSV/SST igual a 0,74, o que indica que o presente estudo está de acordo com a literatura.

Observa-se que, no fim da Fase 2, ocorreu instabilidade no sistema, acarretando em decréscimo na relação SSV/SST. Este fato é atribuído à elevada concentração de SST no interior no biorreator, que segundo Gao *et al.* (2009), causa uma baixa capacidade de o sistema permear. Nessas condições, o lodo deposita-se na superfície das membranas mais facilmente se a concentração de SST aumenta. Além disso, o acúmulo de material inerte (substâncias inorgânicas), a digestão de biomassa morta e a presença de outros materiais residuais acarretam aumento de SST e, ao mesmo tempo, declínio da razão SSV/SST, o que afeta a eficiência do MBR (GAO *et al.*, 2009).

Em virtude disso, houve necessidade de se fazer descarte de lodo, como recomendado por Gao *et al.* (2009). O volume de lodo removido do sistema foi determinado por meio de balanço de massa, envolvendo a concentração de SST observada e desejada. Após os primeiros descartes de lodo, verificou-se que o sistema, nas condições impostas, operava melhor com concentração de SST na faixa de 8 a 12 g L^{-1}. Portanto, a partir da Fase 3 foram realizados descartes regulares de lodo (usualmente uma vez por semana), resultando em uma média de (32,2 ± 7,1) L de lodo por descarte. Desta forma, o sistema operou com idade do lodo de 31 dias.

A Fase 3, em que foram adicionados MeP e PrP a 500 µg L^{-1}, iniciou com um período de instabilidade que foi superada após aproximadamente 160 dias de operação. A relação média de SSV/SST desta fase foi de 0,81, o que mostra que a adição de parabenos em concentrações na faixa de µg L^{-1} não influenciou negativamente a concentração de sólidos suspensos. No fim da fase (aos 218 dias de operação), entretanto, ocorreu um incidente no sistema MBR, com perda de um volume considerável de lodo, resultando na queda da concentração de SST. Contudo, após poucos dias de operação foi possível atingir a concentração ideal de SST novamente e pôde-se dar início à Fase 4.

A Fase 4 foi realizada com o intuito de averiguar a capacidade de remoção de parabenos em concentração superior, quando comparada à Fase 3. Assim, adicionaram-se MeP e PrP a 10 mg L^{-1}, cada. Conforme a Figura 12, verifica-se que o aumento da concentração dos poluentes não acarretou em queda significativa na relação média de SSV/SST, a qual foi de 0,78. Além disso, a concentração de SST variou de 7,1 a 13,4 g L^{-1}, estando dentro da faixa de trabalho determinada previamente.

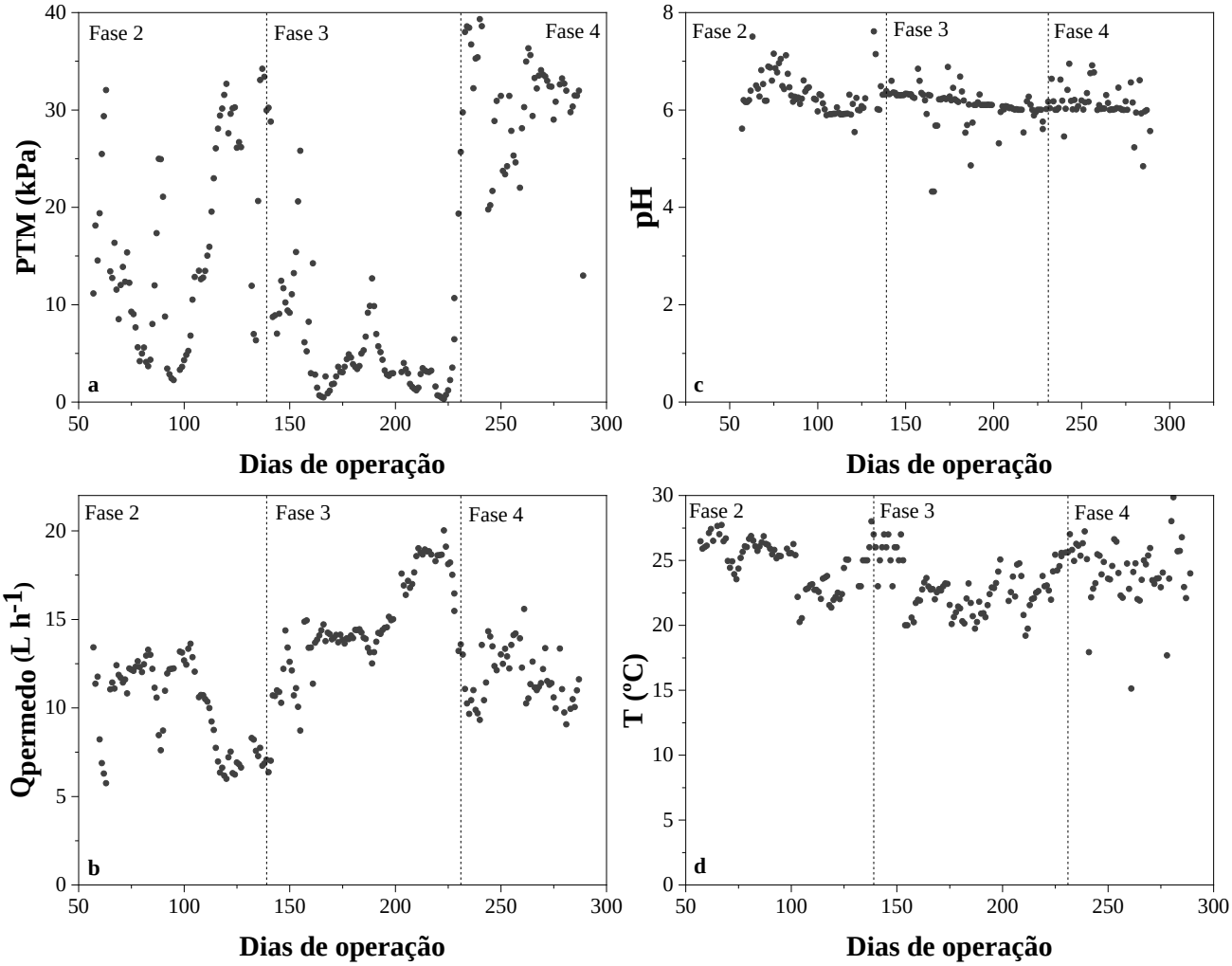
5.2.2. Condições operacionais do MBR

O sistema MBR (Fases 2 a 4) foi monitorado a partir dos seguintes parâmetros: pressão transmembrana (PTM), pH, vazão de permeado ($Q_{permeado}$) e temperatura, reunidos na Figura 13. A vazão de permeado foi normalizada para a temperatura de referência (25 °C), por meio da Equação 23.

$$Q_{permeado} = \frac{Q_T \times \mu_T}{\mu_{25\,°C}} \tag{23}$$

Em que Q_t equivale à vazão obtida diretamente pela coleta dos dados do sistema; μ_T, à viscosidade da água à temperatura no interior do reator; e $\mu_{25\,°C}$, à viscosidade da água à temperatura de referência.

Figura 13 − Variação temporal dos parâmetros operacionais do sistema MBR para as Fases 2 a 4: (a) pressão transmembrana (PTM); (b) pH; (c) vazão de permeado; (d) temperatura.



Conforme a Figura 13 (a), a PTM apresentou grande variabilidade na Fase 2, atingindo valores de até 34 kPa. Esta fase refere-se justamente ao período de partida e estabilização do MBR, durante a qual foram priorizadas as limpezas em vez de descarte de lodo. Neste sentido, optou-se por realizar primeiramente limpezas químicas de contra lavagem com hipoclorito de sódio e, caso ainda houvesse necessidade, era realizada a limpeza do material acumulado na superfície externa das membranas (Figura 14). Em contrapartida, nas Fases 3 e 4, o controle da PTM e da concentração de SST se deu praticamente apenas pelo descarte contínuo de lodo, sendo (32,2 ± 7,1) L por descarte e usualmente uma vez por semana.

Figura 14 − Membrana polimérica modificada com material acumulado na superfície e após limpeza.

Percebe-se que, durante a Fase 3, o sistema passou a apresentar maior estabilidade da PTM após 160 dias de operação (Figura 13 (a)), mesmo período em que se obteve estabilidade na relação SSV/SST (Figura 12). Contudo, no fim desta fase observa-se um ligeiro aumento na PTM, que coincide com o período que ocorreu o incidente no sistema MBR, como mencionado no item 5.2.1. A PTM elevada se manteve durante toda a Fase 4, apesar do descarte constante de lodo e realização de algumas limpezas químicas de contra lavagem. Ressalta-se que logo após o incidente, foram adicionados os parabenos em concentração alta (10 mg L^{-1}), iniciando-se a Fase 4, o que também pode ter contribuído para a desestabilização do sistema e consequentemente da PTM.

A vazão de permeado (Figura 13 (b)) variou de 5,7 a 13,4 L h^{-1} para a Fase 2, de 6,4 a 17,6 L h^{-1} para a Fase 3 e de 9,1 a 13,9 L h^{-1} para a Fase 4. Percebe-se que a oscilação na vazão foi pronunciada para a Fase 2, coerente com a instabilidade observada na PTM, nesta mesma fase. Neste sentido, quando ocorreu aumento da PTM, houve diminuição da vazão de permeado, o que é devido principalmente à ocorrência de *fouling*. O *fouling* pode ser decorrente de diversos fatores, tais como concentração de sólidos, aeração do sistema, temperatura, características da membrana e condições hidráulicas do reator (YANG, CHEN e ZHANG, 2006; GAO *et al.*, 2009; MARTÍN-PASCUAL *et al.*, 2016). Da mesma forma, quando o sistema operou com baixa PTM, a vazão de permeado foi maior, como pode ser observado na Fase 3.

Nota-se que nos últimos dias de operação da Fase 3 ocorreu aumento na vazão de permeado. Isso se deve ao fato de que, anteriormente a esses dias, ocorreram problemas operacionais relacionados à capacidade de permeação do sistema (203 dias de operação). Tais problemas eram referentes ao entupimento por material biológico na linha dos sensores, o que impedia a passagem de permeado. Após a limpeza da linha, o sistema foi capaz de produzir

vácuo mais eficientemente e desta forma, aumentar a vazão de permeado, mesmo sem modificar o *set point* da vazão. A Figura 13 (b) também evidencia que a vazão de permeado da Fase 4 foi inferior à da Fase 3, devido ao sistema estar operando com valores de PTM superiores.

O pH do sistema manteve-se na faixa de 6 a 7 durante praticamente todo o período de operação das Fases 2 a 4 (Figura 13 (c)). Esta faixa de pH é considerada ideal para sistemas MBR para se obter um bom desempenho biológico quanto à remoção de nitrogênio total e carbono orgânico total (BESHA *et al.*, 2011). Já a temperatura do conteúdo do reator variou de 17 a 28 ºC, para as Fases 2 a 4 (Figura 13 (d)), devido às mudanças climáticas. Apesar das mudanças de temperatura, as mesmas estavam dentro do intervalo aceitável para proporcionar um desempenho estável do sistema MBR, que conforme Hai *et al.* (2011), situam-se entre 10 a 35 °C. Além disso, ressalta-se que operar um MBR a temperaturas baixas implica no aumento da viscosidade do fluido e, consequentemente, na redução da permeabilidade das membranas (METCALF e EDDY, 2003).

Além dos parâmetros obtidos diretamente do sistema MBR, foram calculados os valores temporais de fluxo (normalizado para 20 ºC, utilizando a Equação 14) e permeabilidade, exibidos nas Figuras 15 e 16, respectivamente. O fluxo (Figura 15) possui o mesmo comportamento já descrito para a vazão de permeado, visto que envolve esta vazão e a área total das membranas. O fim da Fase 2 apresenta queda brusca nos valores de fluxo devido à elevada concentração de SST e aumento da PTM, como já mencionado anteriormente para a vazão. Com a maior estabilidade do sistema, o fluxo da Fase 3 aumenta gradualmente, estando coerente com a Figura 13 (b). Da mesma forma, com o aumento da PTM na Fase 4, a Figura 15 exibe queda do fluxo, com ligeira instabilidade em seus valores.

Figura 15 − Variação temporal do fluxo para as Fases 2 a 4.

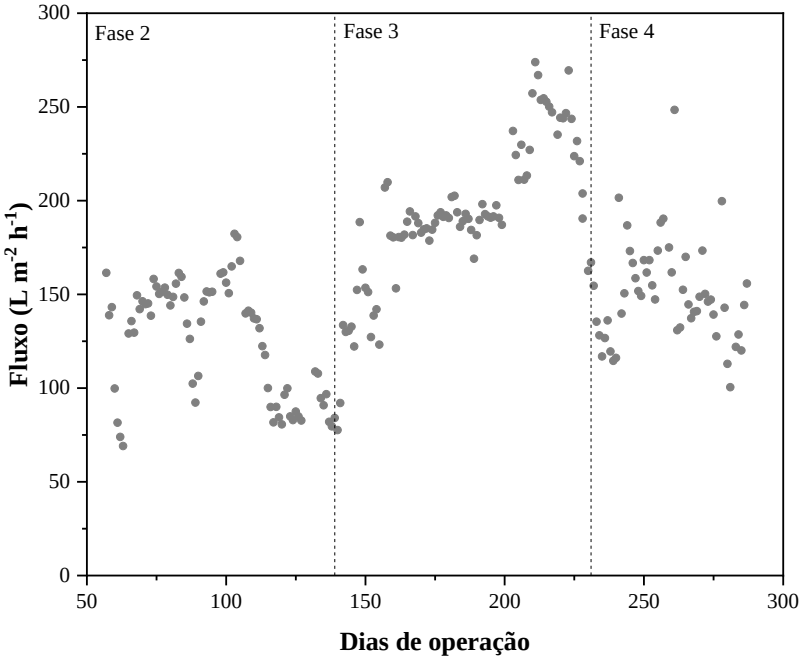
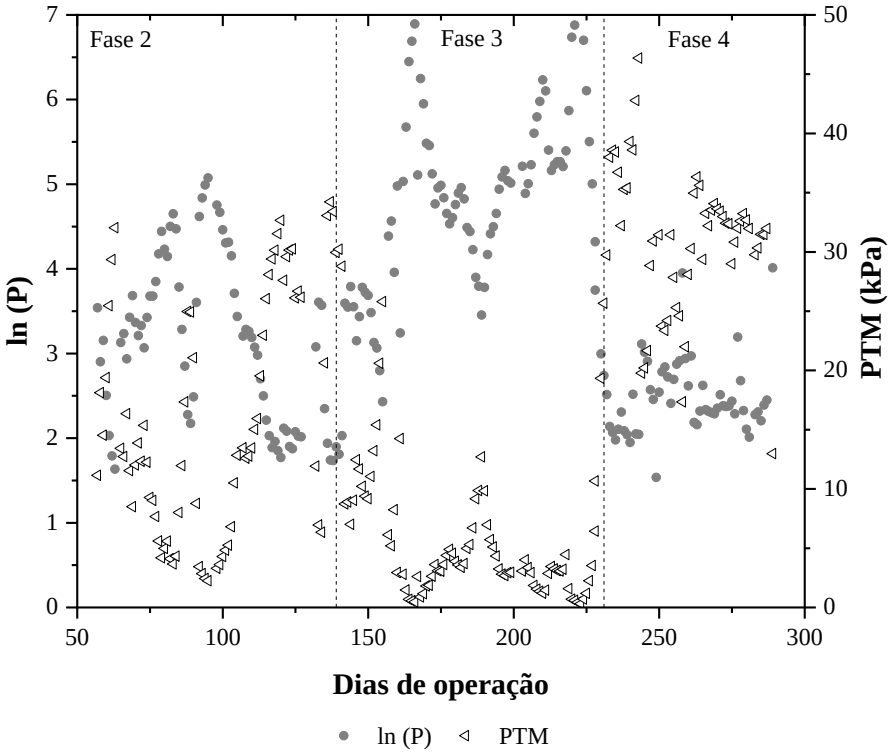


Figura 16 − Variação temporal da permeabilidade (P) e pressão transmembrana (PTM) para as Fases 2 a 4.



A permeabilidade das membranas, exibida na Figura 16, está diretamente relacionada com a PTM, em que baixos valores desta remetem a elevada permeabilidade. A permeabilidade média para as Fases 2, 3 e 4 foi de 37,0; 188,9 e 13,5 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}, respectivamente. A Fase

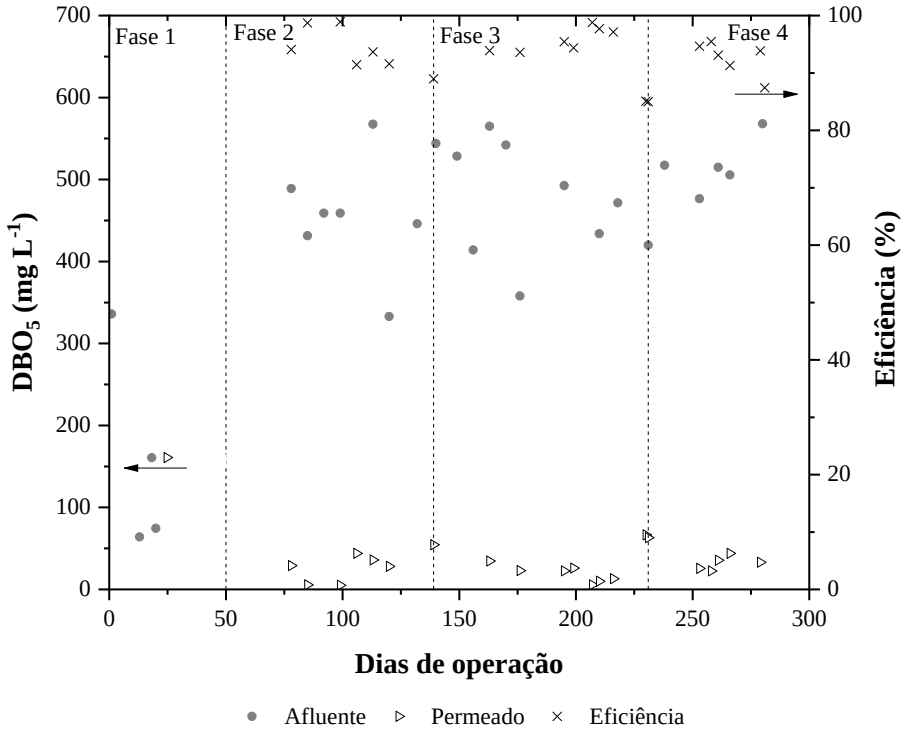
3 apresentou maior permeabilidade comparada às demais visto que a PTM e fluxo estavam mais estáveis nesta. A baixa permeabilidade observada na Fase 4 é decorrente da instabilidade do sistema e possivelmente também à formação de depósitos. Conforme Wang *et al.* (2009), substâncias poliméricas extracelulares acumulam-se na superfície e nos poros das membranas e podem acarretar em redução da permeabilidade das membranas.

As membranas utilizadas no presente trabalho foram produzidas e testadas por Barbosa (2017) em um sistema MBR alimentado por efluente real. Na fase de aumento da biomassa (SST=2-15 mg L^{-1}), a autora obteve permeabilidade de 22 ± 12 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}, estando coerente com o resultado obtido na Fase 2 do presente trabalho (37 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}), fase de aumento da biomassa também. Para a fase com SST em equilíbrio do MBR, Barbosa (2017) relata que as membranas apresentaram permeabilidade variando de 22 a 4000 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} (SST=8-16 mg L^{-1}). Pode-se comparar tais valores com os da Fase 3 do presente trabalho (devido à estabilidade do sistema), em que as membranas apresentaram valores de permeabilidade entre 6,1 a 972,3 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} (média de 188,9 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}). Percebe-se que os valores atingidos neste trabalho são ligeiramente inferiores ao da autora, o que pode estar relacionado com o tempo de vida das membranas e condições aplicadas ao sistema.

5.2.3. Remoção de matéria orgânica

A qualidade do permeado obtido, em relação à eficiência de remoção de matéria orgânica pelos microrganismos presentes no biorreator, foi avaliada em termos de DBO_5 e DQO. As análises de DBO_5 e DQO oferecem uma medida indireta do teor de matéria orgânica (JUDD e JUDD, 2011). A Figura 17 apresenta a variação temporal de DBO_5 para as quatro fases de operação.

Figura 17 – Variação temporal de DBO_5 para as Fases 1 a 4.



A análise de DBO_5 para o afluente da Fase 1 teve como objetivo verificar se o valor real de DBO_5 estava coerente com o valor nominal estipulado para esse parâmetro (500 mg L^{-1}), baseado em estudos anteriores no mesmo biorreator. Como se pode observar pela Figura 17, o primeiro ponto de DBO_5 se refere ao efluente real, enquanto que os próximos já são relativos ao efluente sintético, resultando em um valor médio de 69,2 mg L^{-1} para a Fase 1, bem abaixo do esperado. Assim, foi necessário aumentar a concentração da fonte de carbono do sistema (sacarose) para a Fase 2, resultando em um valor médio de 455,0 mg L^{-1} para DBO_5 da Fase 2, 483,3 mg L^{-1} para a Fase 3 e 500,4 mg L^{-1} para a Fase 4 (afluente). Este valor, para as Fases 2 e 3, ainda foi menor do que o valor nominal estipulado, no entanto, como o sistema estava operando perfeitamente nestas condições, foi mantida a concentração de sacarose adicionada. O período sem análises de DBO_5 se deve à indisponibilidade momentânea dos equipamentos de medida. A variabilidade observada nos valores do afluente deve-se ao preparo da solução e baixa solubilidade de alguns reagentes utilizados, ocorrendo sedimentação no fundo do tanque de afluente.

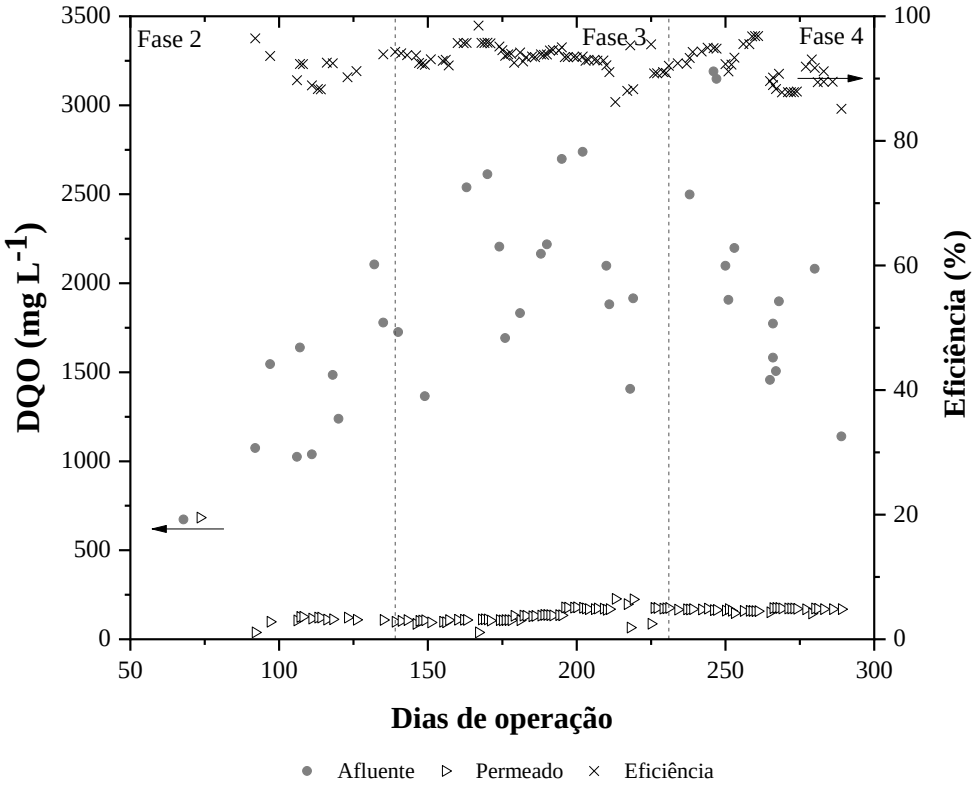
O permeado apresentou DBO_5 média de 24,6 mg L^{-1}, 28,4,2 mg L^{-1} e 37,3 mg L^{-1} para as Fases 2, 3 e 4, respectivamente, indicando eficiência de 94,7% e 93,8% e 92,2% na remoção de matéria orgânica biologicamente degradável nas respectivas fases. Tal remoção de DBO_5 elevada é esperada para sistemas MBR, que usualmente apresentam valores acima de 90%

(JUDD e JUDD, 2011). Cicek (2003), em seu trabalho de revisão sobre diferentes MBR e suas aplicações, apresenta dados de remoção de DBO_5 com valores superiores a 99% para tais reatores, aplicados tanto em escala piloto como industrial, para o tratamento de esgoto doméstico.

Apesar da elevada taxa de remoção de DBO_5, esperam-se valores inferiores a 10 mg L^{-1} para sistemas MBR (METCALF e EDDY, 2003; JUDD e JUDD, 2011). A partir da Figura 17 nota-se que foi possível atingir baixas concentrações de DBO_5, como mencionado na literatura, apenas para algumas análises do permeado. Sabe-se que quanto maior a carga de DBO_5 no afluente, os microrganismos irão exigir mais oxigênio para metabolizar a matéria orgânica e assim mais ar deve ser suprido a fim de manter a concentração de oxigênio dissolvido nos limites desejados. Os limites da concentração de oxigênio dissolvido são estimados a partir da demanda específica de aeração (DEA) (razão entre vazão de oxigênio e área da membrana), que está entre 0,18 e 0,60 m^3 ar m^{-2} membrana h^{-1} (JUDD e JUDD, 2011). Portanto, isso indica que pode ter havido deficiência de aeração (SNYDER e WYANT, 2019). Entretanto, a vazão de ar aplicada (15 L min^{-1}) estava em conformidade com a DEA, como descrito no item 4.2.3. Ainda assim, podem ter ocorrido depósitos de material biológico nos aeradores, diminuindo a vazão de ar aplicada. Além disso, quando o lodo estava mais denso (com concentração de SST acima de aproximadamente 10 mg L^{-1}), era possível perceber que a aeração não era suficiente para toda a área do biorreator.

A remoção de matéria orgânica em relação à DQO, para as Fases 2 a 4, é apresentada na Figura 18.

Figura 18 – Variação temporal de DQO para as Fases 2 a 4.



Os valores médios de DQO para o afluente e permeado da Fase 2 foram de 1436,7 e 108,7 mg L^{-1}, respectivamente, correspondendo à remoção de 91,5% (Figura 18). Assim como para a análise de DBO_5, a DQO também apresentou uma grande variabilidade no afluente, justificado pelos mesmos motivos. A DQO do afluente das Fases 3 e 4 (2071,9 mg L^{-1}) foi maior comparada à observada na fase anterior, provavelmente devido ao preparo das soluções e adição dos contaminantes. O permeado, entretanto, manteve-se estável para todas as análises de DQO, resultando em valores médios de 108,7; 133,1 e 166,2 mg L^{-1}, para as Fases 2, 3 e 4, respectivamente.

Apesar da variabilidade na concentração do afluente, a eficiência na remoção de DQO manteve-se elevada e estável, com taxas de remoção de 91,5; 93,4 e 91,8%, para as Fases 2 a 4, respectivamente. Os resultados obtidos são coerentes com os de outros trabalhos empregando sistemas MBR, como o de Chen *et al*. (2003) e Bezerra e Matsumoto (2011), que obtiveram eficiências de remoção de DQO de 97 e 95%, respectivamente. Mais uma vez, é confirmada a elevada capacidade do sistema de remover matéria orgânica. A alta eficiência de remoção de matéria orgânica, avaliada por DBO_5 e DQO é característica dos sistemas MBR, justificada também por estes operarem com altos tempos de detenção hidráulica (TDH). No presente

trabalho, o TDH foi equivalente à aproximadamente 12 h e, de acordo com Sperling (2002), a remoção de matéria orgânica já é elevada em sistemas com apenas 3 h de TDH.

A remoção de matéria orgânica e eficiência do sistema também estão relacionadas ao parâmetro de relação alimento/microrganismo (A/M), ou seja, com a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa. Quanto maior a carga orgânica fornecida a um valor unitário de biomassa (elevada relação A/M), menor será a eficiência na assimilação do substrato. Em contrapartida, quanto menor a carga orgânica (baixa relação A/M) maior será a avidez pelo alimento, acarretando em maior eficiência na redução da carga orgânica. Realizar o controle deste parâmetro visa garantir a remoção uniforme do substrato (SPERLING, 2002).

Os valores médios de relação A/M para o presente trabalho foram de 0,43 e 0,63 kg_{DQO} kg_{SST}^{-1} dia^{-1} para as Fases 3 e 4, respectivamente. Sperling (2002) menciona que os valores de relação A/M estão entre 0,3 a 0,8 kg_{DQO} kg_{SST}^{-1} dia^{-1}, embora Judd e Judd (2011) referenciem valores abaixo de 0,2 kg_{DQO} kg_{SST}^{-1} dia^{-1} para sistemas MBR. Nesse contexto, o conceito de elevada e baixa relação A/M ainda não é bem estabelecido e depende do sistema e condições aplicadas ao mesmo (VERONESE, 2013).

Operar um sistema com alta relação A/M implica na queda da qualidade do permeado, refletida nos valores de DBO_5 e DQO (eficiência de remoção é diminuída), habilidade de decantação e *fouling*, por exemplo (PARK *et al*, 2015). Analisando-se os valores de DBO_5 e DQO para o permeado, percebe-se ligeiro decréscimo da Fase 3 para a Fase 4, ao passo que a relação A/M aumenta neste mesmo período. Veronese (2013) avaliou a relação entre DQO e a relação A/M para um sistema MBR, concluindo que há uma relação inversamente proporcional entre estas variáveis, como observado no presente trabalho. Assim, é possível que a carga de alimento disponível por unidade de massa estava elevada na Fase 4, implicando em queda no desempenho pleno do sistema.

5.2.4. Remoção de nitrogênio e fósforo

A qualidade do permeado também foi avaliada em termos da remoção de nitrogênio, nas formas de nitrogênio total Kjeldahl (NKT), amoniacal e orgânico, bem como em termos da conversão de fósforo, como mostra a Tabela 15.

Tabela 15 − Remoção de nitrogênio e fósforo das Fases 2 e 3.

Parâmetro	Fase 2			Fase 3		
	Afluente (mg L^{-1})	**Permeado (mg L^{-1})**	**Eficiência (%)**	**Afluente (mg L^{-1})**	**Permeado (mg L^{-1})**	**Eficiência (%)**
NKT	27,02 ± 1,39	7,14 ± 1,39	73,7	30,80 ± 3,96	23,52 ± 2,38	23,6
N-NH_3	2,05 ± 0,40	3,55 ± 0,40	–[1]	3,08 ± 0,40	2,80 ± 0,50	9,1
N-Org	24,97 ± 1,78	3,59 ± 1,78	85,6	27,72 ± 3,56	20,72 ± 0,50	25,3
Fósforo	1,11 ± 0,03	0,10 ± 0,01	90,7	2,62 ± 0,62	1,14 ± 1,00	53,5

[1]Eficiência não calculada, uma vez que o valor medido na saída foi maior do que na entrada.

A análise de NKT foi realizada como forma de calcular o valor de N-Org, uma vez que NKT se refere à soma de N-NH_3 e N-Org. Isto porque o NKT é determinado da mesma forma que o N-Org, porém não envolve a retirada de amônia antes do processo de digestão, sendo possível, desta forma, apenas realizar a diferença entre NKT e N-NH_3 para determinar o N-Org (METCALF e EDDY, 2003). No processo MBR deste trabalho ocorre apenas nitrificação, já que não há uma câmara anóxica no biorreator, para ocorrer desnitrificação também. Na nitrificação, o N-Org é convertido a N-NH_3, que então é oxidado a nitrito, por um grupo de bactérias autotróficas e, posteriormente, este é oxidado a nitrato, por outro grupo de bactérias autotróficas (METCALF e EDDY, 2003).

Como pode ser observado pela Tabela 15, houve elevada remoção de N-Org para a Fase 2, indicando que o mesmo foi convertido a N-NH_3. A diferença entre a concentração de N-Org do afluente e permeado (21,38 mg L^{-1} para Fase 2), somada à concentração de N-NH_3 no afluente (2,05 mg L^{-1} para a Fase 2), é equivalente à possível quantidade disponível (23,43 mg L^{-1}) para ser convertida em nitrito e nitrato. Assim, a baixa concentração de N-NH_3 no permeado, mesmo que superior à do afluente, revela que a fração de nitrogênio disponível foi convertida a nitrito e nitrato. Entretanto, essa conversão não ocorreu de forma completa, uma vez que ainda há N-NH_3 remanescente no permeado. A quantidade convertida a nitrito e nitrato não pode ser discriminada, pois não foi realizada nenhuma análise para avaliar tais grupos.

Em contrapartida, a conversão de N-Org a N-HN_3, para a Fase 3, não foi tão elevada quanto à fase anterior, já que 74,7% do N-Org inicial permaneceram no permeado. Desta forma, uma menor quantidade de N-NH_3 estava disponível para ser convertida a nitrito e nitrato. Isto pode ser resultado da adição dos poluentes no biorreator, inibindo o processo de nitrificação (METCALF e EDDY, 2003). Novamente, a presença de N-NH_3 no permeado indica reação

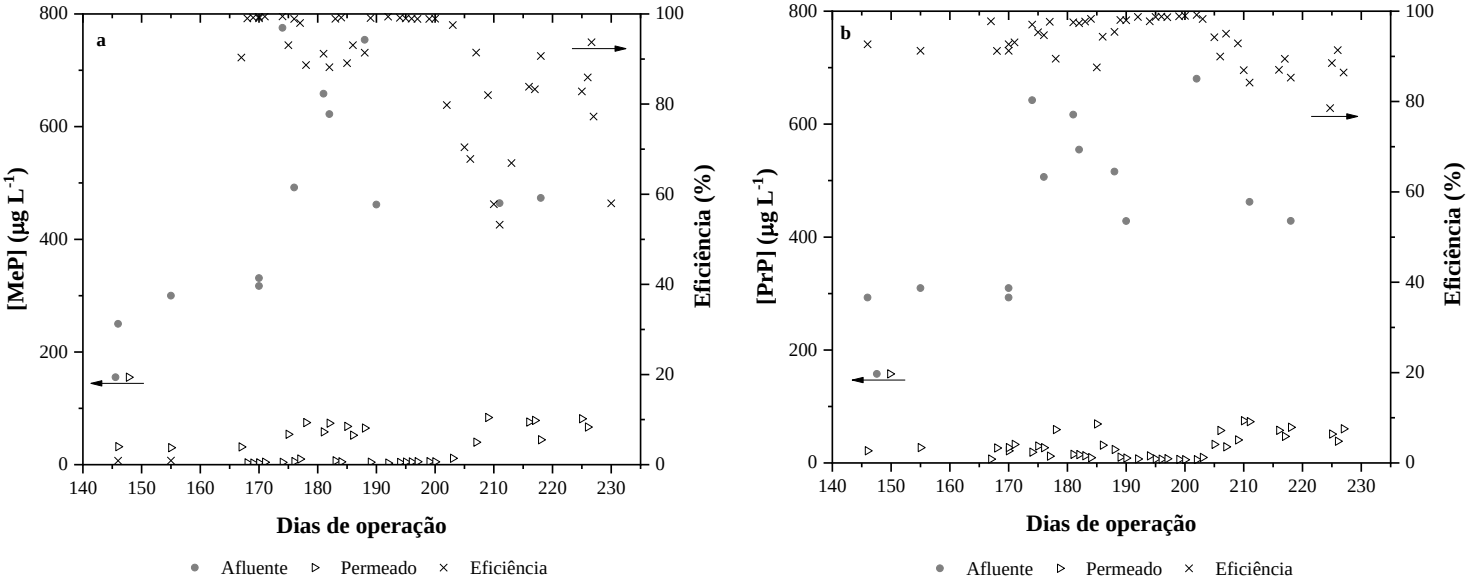
incompleta. Chen *et al*. (2003) obtiveram valores de 75 e 90% para remoção de nitrogênio total e NKT, resultado superior ao do presente trabalho. No entanto, no presente trabalho MBR apresentou pleno funcionamento e estabilidade, não sendo influenciado pela eficiência de remoção de nitrogênio e fósforo. Ressalta-se que a avaliação da remoção de nitrogênio e fósforo foi realizada apenas para controle do sistema, pois o objetivo principal do trabalho é voltado à remoção de parabenos. Desta forma, tendo em vista também a dificuldade da realização das análises de nitrogênio e fósforo, as mesmas não foram feitas para a Fase 4.

Finalmente, a remoção de fósforo (Tabela 15) foi elevada para ambas as fases, o que não era esperado, uma vez que o reator utilizado não foi configurado para remover fósforo. A remoção de fósforo acontece com a presença de organismos acumuladores de fósforo, os quais necessitam de ambiente combinado aeróbio e anaeróbico, o que não é comum em sistemas MBR (LEE, HAN e YUN, 2009). Analisando-se os valores de concentração de fósforo no afluente e permeado, nota-se que ambos são muito baixos, podendo estar no limite de erro analítico. Além disso, esta fração de fósforo removida pode ter ficado acumulada no lodo, o que não representa capacidade do sistema em removê-lo.

5.2.5. Remoção de parabenos

A Fase 3 de operação do sistema MBR consistiu na avaliação da remoção de parabenos (MeP e PrP) com concentração de inicial de 500 µg L^{-1}, como pode ser observado pela Figura 19.

Figura 19 – Variação temporal da remoção de (a) metilparabeno e (b) propilparabeno pelo sistema MBR.



A Figura 19 revela que, para ambos os parabenos, ocorreu um tempo para o lodo adaptar-se à concentração inicial adicionada ao biorreator (500 µg L^{-1}). A elevada variabilidade na concentração do afluente deve-se ao preparo da solução e à solubilidade dos compostos. Para obter total solubilidade dos parabenos, foi necessário solubilizá-los em metanol, utilizando aproximadamente 100 mL desse solvente para cada vez que era preparada a solução de afluente.

O permeado apresentou valores médios de 21,8 e 19,1 µg L^{-1} de MeP e PrP, respectivamente, até 203 dias de operação, indicando remoção média de 95,9% para ambos os parabenos. Entretanto, após este período, a concentração dos poluentes no permeado aumentou para uma média de 67,1 e 51,1 µg L^{-1} de MeP e PrP, respectivamente, indicando remoção média de 85,7 e 89,3%, nesta ordem. Este acréscimo na concentração dos parabenos no permeado coincide com a data em que ocorreu um episódio de problemas de permeação, como já descrito anteriormente. Além disso, aos 218 dias de operação ocorreu outro incidente no biorreator (também mencionado previamente), os quais, juntos, podem ter resultado em queda na eficiência do sistema MBR e possivelmente, alteração (possivelmente seleção) dos microrganismos responsáveis pela degradação de parabenos.

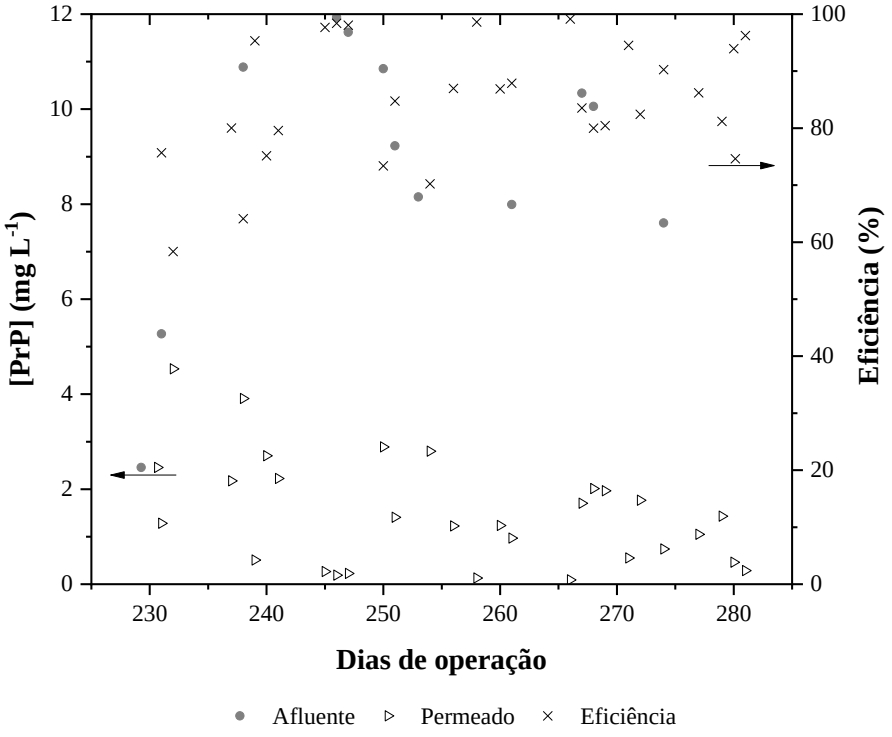
Foram realizadas análises no lodo, semanalmente e, para todos as análises, a concentração de MeP estava abaixo do limite de detecção, enquanto que a de PrP estava abaixo do limite de quantificação, mesmo após realização da técnica analítica de DLLME. Esta diferença na quantidade de cada parabeno no lodo, por mais que não seja mensurável, está relacionada com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) de cada um. O PrP, por possuir

log K_{ow} = 2,71, apresenta tendência moderada de absorção no lodo, enquanto que o MeP, com log K_{ow} = 1,66, apresenta tendência de baixa absorção, como observado (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; BESHA *et al.*, 2017).

A retenção física dos parabenos nas membranas não foi avaliada, visto que a maioria dos fármacos e produtos de cuidado pessoal geralmente não são retidos nas membranas de micro e ultrafiltração, já que a massa molar desses compostos (200 a 800 Da) é muito inferior à massa molar de corte das membranas (acima de milhares de Da) (TAHERAN *et al*, 2016). Nesse sentido, pode-se dizer que o principal mecanismo de remoção de parabenos na Fase 3 foi por biodegradação.

Em virtude das elevadas taxas de degradação de parabenos atingidas na Fase 3, deu-se prosseguimento para a Fase 4, com o intuito de investigar o comportamento do sistema MBR frente a concentrações elevadas de parabenos. Entretanto, após algumas dificuldades em relação à estabilidade do MeP, definiu-se estudar apenas a degradação de PrP. Desta forma, a Fase 4 de operação do sistema MBR baseou-se na remoção de PrP com concentração inicial de 10 mg L^{-1}, como exibe a Figura 20.

Figura 20 − Variação temporal da degradação de PrP pelo sistema MBR.



Conforme a Figura 20, a concentração de PrP no afluente apresentou variabilidade devido à solubilidade do composto em água. Assim como na fase anterior, foi utilizado metanol

para solubilizá-lo, mas ainda assim havia dificuldade em mantê-lo estável em água, especialmente devido à elevada concentração. Portanto, a concentração média no afluente foi de 9,9 mg L^{-1}, estando coerente com o esperado. Assim como no afluente, a concentração de PrP oscilou no permeado, acarretando em uma média de 1,3 mg L^{-1}, o que indica 85% de remoção.

Apesar de o sistema apresentar decréscimo na porcentagem de degradação, quando comparado com o início da Fase 3, é importante ressaltar que no fim desta fase a remoção de PrP era de 89,3%, após provável alteração dos microrganismos responsáveis pela degradação. Desta forma, pode-se afirmar que aumentar a concentração de PrP não acarretou em mudança significativa no comportamento de degradação. Além disso, também se pode dizer que mesmo com o sistema operando com PTM elevada, comparada às fases anteriores (Figura 13 (a)), isso não influenciou a degradação de PrP.

As análises no lodo indicam concentração de PrP de 2,6 mg L^{-1}, o que significa que houve absorção de PrP no lodo. Como já discutido anteriormente, o log K_{ow} do PrP é igual a 2,71, apresentando tendência moderada de absorção no lodo. Portanto, 26% da concentração inicial de PrP ficaram retidos no lodo, 14,5% no permeado e 59,5% são biodegradados, sendo este o principal mecanismo de degradação do PrP nas condições impostas, como também verificado na fase anterior.

Nenhum trabalho envolvendo remoção de parabenos por sistema MBR é reportado na literatura. Entretanto, alguns autores avaliaram a degradação de parabenos por processos biológicos, servindo como comparação para o presente estudo. Londoño e Peñuela (2015a) avaliaram a degradação de MeP em um reator de leito de lodo expandido granular, utilizando efluente sintético. Os autores estudaram a influência da concentração inicial de MeP, em que aplicaram de 300, 500 e 1000 mg L^{-1} do composto, atingindo 94, 84 e 88% de remoção, respectivamente. Além disso, estes autores afirmam que a absorção de MeP no lodo foi insignificante e, portanto, o porcentual de remoção foi atribuído principalmente ao processo biológico.

Londoño e Peñuela (2015b), por sua vez, utilizaram um reator batelada sequencial, com lodo ativado, para a avaliação da remoção de MeP e ibuprofeno, também com efluente sintético. As concentrações de MeP utilizadas foram 300, 500 e 1000 mg L^{-1}, sendo alcançadas remoções acima de 97% para todos os casos. Novamente, os autores concluíram que o processo de remoção foi guiado pela biodegradação.

Por conseguinte, o sistema MBR utilizado no presente trabalho apresentou plena capacidade de remoção de parabenos, tanto em concentrações na faixa de µg L^{-1} quanto na faixa

de mg L^{-1}. Na segunda condição estudada percebe-se que é interessante a aplicação de um processo posterior ao MBR, a fim de proporcionar maior degradação dos parabenos e também polimento do efluente. Assim, será realizado um estudo das melhores condições do processo oxidativo avançado baseado em persulfato ativado para a degradação de PrP a 1 mg L^{-1} em água Milli-Q, visto que a concentração média de permeado foi de 1,3 ± 1,0 mg L^{-1}. Uma vez determinadas as melhores condições, as mesmas serão aplicadas para tratamento do permeado gerado pelo no MBR.

5.3. Persulfato Ativado por UVA

5.3.1. Planejamento Doehlert para degradação MeP e PrP em mistura

Os resultados do planejamento experimental Doehlert, realizado para avaliar a degradação de MeP e PrP, em mistura, pelo processo oxidativo de persulfato ativado por radiação UVA, são apresentados na Tabela 16. Para melhor compreender as respostas obtidas, foram construídos gráficos para cada nível da variável *número de lâmpadas* (1, 2 e 3), seguindo o desenho esquemático do planejamento experimental utilizado (Tabela 10). Os gráficos são referentes às porcentagens de degradação de cada parabeno, após 120 min de tratamento, e podem ser observados na Figura 21. A partir das réplicas do ponto central, o desvio-padrão médio para a concentração foi de 0,012 e 0,008 mg L^{-1} para MeP e PrP, respectivamente. Os resultados dos ensaios de degradação de MeP e PrP *versus* tempo são apresentados no Anexo 3.

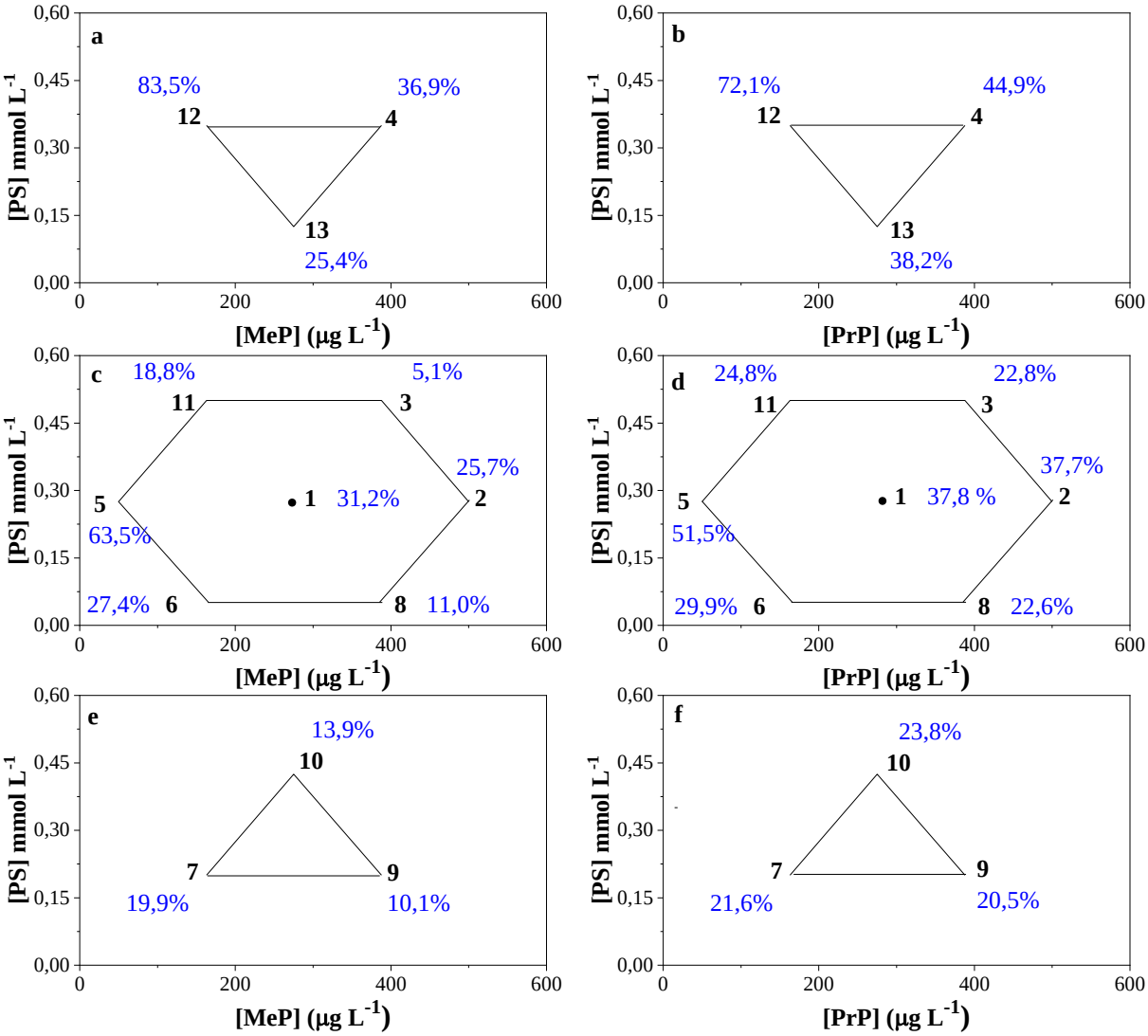
Tabela 16 – Resultados do planejamento experimental Doehlert para estudo da degradação de parabenos por meio do processo baseado em persulfato ativado por UVA (UVA/PS).

	Valores codificados			Valores experimentais			% degradação	
Ensaio	X_1	X_2	X_3	**[parabeno]$_0$ (µg L^{-1})**	**[PS]$_0$ (mmol L^{-1})**	**Nº lâmp.**	**MeP**	**PrP**
1	0	0	0	275	0,275	2	32,4	38,2
2	+1	0	0	500	0,275	2	25,7	37,7
3	+0,5	+0,866	0	388	0,500	2	5,1	22,8
4	+0,5	+0,289	+0,816	388	0,350	3	36,9	44,9
5	–1	0	0	50	0,275	2	63,5	51,5
6	–0,5	–0,866	0	163	0,050	2	27,4	29,9
7	–0,5	–0,289	–0,816	163	0,200	1	19,9	21,6
8	+0,5	–0,866	0	388	0,050	2	11,0	22,6
9	+0,5	–0,289	–0,816	388	0,200	1	10,1	20,5
10	0	+0,577	–0,816	275	0,425	1	13,9	23,8
11	–0,5	+0,866	0	163	0,500	2	18,8	24,8
12	–0,5	+0,289	+0,816	163	0,350	3	83,5	72,1
13	0	–0,577	+0,816	275	0,125	3	25,4	38,2
14	0	0	0	275	0,275	2	29,9	37,3

Observa-se, pela Tabela 16 e Figura 21, que a maioria dos experimentos está em conformidade com o esperado quanto à variação da porcentagem de remoção em função do aumento das concentrações iniciais de parabeno e persulfato, com exceção de algumas situações em que ocorreu mínima diminuição na degradação de parabeno, como mostram as Figuras 21(d) e 21(e) (ensaios 11 e 3; 1 e 2; 7 e 9). Nesses casos, para a mesma concentração de PS, a porcentagem de degradação do parabeno deveria sofrer decréscimo com o aumento a concentração do poluente. Isto se deve ao fato de que, nesta situação, há a mesma quantidade de radicais sulfato para um número maior de moléculas poluentes (GMUREK *et al.*, 2015).

Durante a análise dos resultados obtidos pela análise HPLC, percebeu-se que para alguns deles, o comportamento do MeP se apresentou anormal. De fato, para alguns ensaios, a concentração de MeP aumentou durante o tempo do experimento e no fim diminuiu. Após alguns testes realizando a degradação dos parabenos individualmente, notou-se que o PrP era degradado a MeP durante a reação, o que pode gerar dúvidas nos resultados obtidos. Gmurek *et al.* (2015) avaliaram a degradação de seis parabenos, individualmente e em mistura, pelos processos de fotólise (UVC) e fotólise com peróxido de hidrogênio (UVC/H_2O_2), mas não reportaram nenhuma anormalidade nos ensaios realizados com a mistura de parabenos.

Figura 21 – Porcentagens de degradação de MeP e PrP (em azul), segundo o projeto experimental Doehlert (Tabela 10), de acordo com o *número de lâmpadas* utilizadas: (a) e (b) três lâmpadas; (c) e (d) duas lâmpadas; (e) e (f) uma lâmpada.



Entretanto, os autores podem não ter observado a influência de um parabeno sobre outro durante a reação, pois as condições utilizadas pelos mesmos podem ter proporcionado degradação mais rápida de modo que, provavelmente, tal influência só pode ser observada em processos mais lentos, como o deste trabalho.

Diz-se que o processo foi lento devido à obtenção de porcentuais de degradação razoavelmente baixos (5,1-83,5% para MeP e 20,5-72,1% para PrP) ao fim de 2 h de reação, para ambos os parabenos (Figura 21). Dhaka *et al.* (2018) avaliaram a degradação de etilparabeno através do processo de persulfato ativado por lâmpadas UVC e obtiveram degradação acima de 95% em 90 minutos de reação. Neste caso, há maior ativação do PS utilizando-se radiação UVC, pois estas possuem emissão em 254 nm, para o qual o persulfato

apresenta maior coeficiente de absorção molar, ao contrário da radiação UVA utilizada no presente trabalho, com emissão em 354 nm (ε_{254}=20 L mol^{-1} cm^{-1}; ε_{354}≅0,25 L mol^{-1} cm^{-1}) (HERRMANN, 2007), ocorrendo maior produção de radicais sulfato (DHAKA *et al.*, 2018). Embora as lâmpadas UVA apresentem menor impacto quanto à ativação de PS, quando comparadas às UVC, as primeiras permitem comparação mais próxima da ativação por luz solar. Ioannidi *et al.* (2018) avaliaram a degradação de PrP (100-800 µg L^{-1}) por PS ativado por LED que emitem em UVA e obtiveram degradações acima de 90%, em 60 minutos de reação, utilizando concentrações de PS cerca de 10 vezes superiores às utilizadas no presente trabalho.

Desta forma, baseado nestes autores, sabe-se que é possível atingir altos porcentuais de degradação de parabenos utilizando persulfato ativado, inclusive por lâmpadas UVA. Ressalta-se que seria interessante avaliar a degradação dos parabenos individualmente, a fim de excluir qualquer interferência da degradação do PrP sobre a quantificação de MeP, como ocorreu no planejamento experimental realizado.

5.3.2. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP via UVA/PS

Como se objetiva aplicar um processo oxidativo ao permeado do MBR e a Fase 4 deste último foi analisada apenas para PrP, determinou-se a aplicação de um planejamento Doehlert para o processo baseado em PS somente para este parabeno. À vista disso, o planejamento foi aplicado para duas variáveis, mantendo a concentração inicial de PrP fixa. Tal concentração foi determinada conforme a concentração média de saída do permeado (1,3 ± 1,0 mg L^{-1}).

Assim, foi empregado um planejamento Doehlert com concentração inicial de PrP de 1 mg L^{-1}, avaliando-se os efeitos das variáveis: *concentração inicial de PS* e *número de lâmpadas*. Como a concentração de PrP utilizada nestes ensaios é superior às aplicadas anteriormente, fez-se necessário aumentar a faixa de concentração de PS (determinada por testes preliminares) e aumentar o número de lâmpadas (respeitando o limite de quatro lâmpadas disponíveis). Além disso, também foi realizado um planejamento Doehlert utilizando persulfato ativado por ferro de valência zero, a fim de comparar duas fontes de ativação. Em virtude de os processos apresentarem diferentes tempos de degradação, adotou-se o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) como resposta comparável entre ambos os processos, além da remoção porcentual do parabeno.

Previamente à realização dos procedimentos experimentais foram determinados os espectros de emissão para duas, três e quatro lâmpadas UVA (Anexo 4), posicionadas a 10,5 cm do espectrorradiômetro. Os espectros obtidos mostram que a maior parte da radiação é emitida entre 315 e 400 nm, com emissão máxima em 354 nm. As irradiâncias foram calculadas

integrando-se os espectros nesse intervalo de comprimentos de onda, resultando em 6,8; 11,0 e 13,8 W m^{-2} para duas, três e quatro lâmpadas, respectivamente.

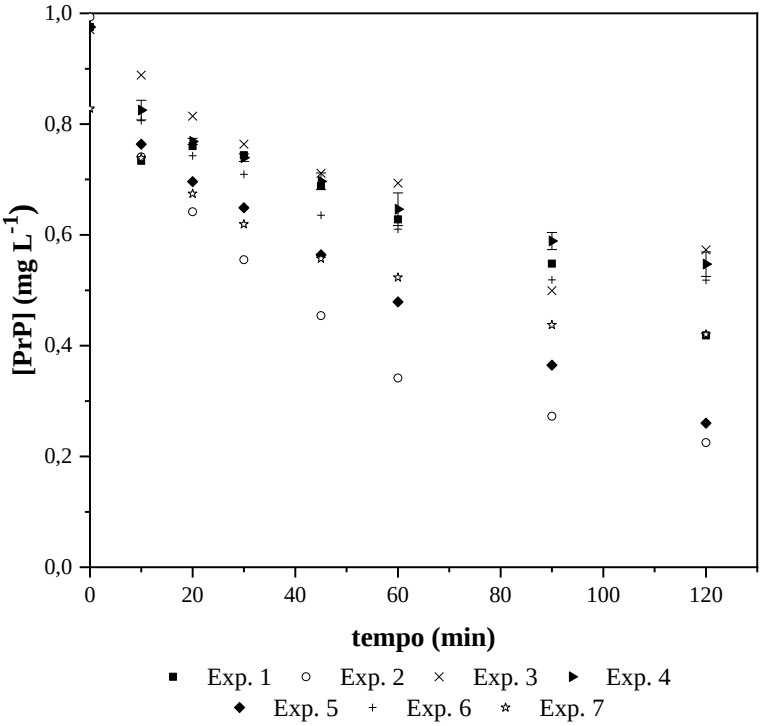
Os resultados do processo de degradação de PrP por persulfato ativado por lâmpadas UVA, em termos da porcentagem de degradação e $t_{1/2}$, são apresentados na Tabela 17, enquanto que o comportamento da degradação de acordo com o tempo é exibido na Figura 22. Para o cálculo de $t_{1/2}$ (Equação 24) foi utilizado o coeficiente cinético (k) para ajuste de pseudo primeira-ordem para os dados de concentração em função do tempo até 60 min de reação (tempo para o qual o comportamento indica pseudo primeira-ordem), para todos os ensaios, sendo os respectivos coeficientes de determinação dos ajustes (R^2) apresentados na Tabela 17. A partir das réplicas do ponto central, o desvio-padrão médio para a concentração de PrP foi de 0,014 mg L^{-1}, enquanto que para a porcentagem de degradação e $t_{1/2}$, os desvios-padrão médios foram de 1,46% e 9,23 min, respectivamente

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \tag{24}$$

Tabela 17 − Resultados do planejamento experimental Doehlert para estudo da degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,94 ± 0,07 mg L^{-1}) por meio do processo baseado em persulfato ativado por lâmpadas UVA (UVA/PS).

	Valores codificados		**Valores experimentais**				
Ensaio	X_1	X_2	**$[PS]_0$ (mmol L^{-1})**	**Nº lâmp.**	**% degradação 120 min**	**$t_{1/2}$ (min)**	**R^2**
1	−0,5	0,866	3,87	4	57,8	87,0	0,902
2	0,5	0,866	6,125	4	77,3	37,9	0,970
3	−1	0	2,75	3	41,0	106,6	0,908
4	0	0	5	3	46,7	83,5	0,906
4	0	0	5	3	42,1	101,9	0,928
4	0	0	5	3	44,4	93,7	0,958
5	1	0	7,25	3	74,2	55,5	0,963
6	−0,5	−0,866	3,87	2	37,9	133,3	0,990
7	0,5	−0,866	6,125	2	49,9	90,0	0,954

Figura 22 − Resultados do estudo da degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,94 ± 0,07 mg L^{-1}) por meio do processo baseado em persulfato ativado por lâmpadas UVA (UVA/PS).



De acordo com a Tabela 17 e a Figura 22, é possível verificar que elevadas porcentagens de degradação são equivalentes aos menores tempos de meia-vida e mesmo após 120 min de reação não é possível atingir degradações próximas a 100%. Conforme a Tabela 17, percebe-se que houve bom ajuste cinético para todos os ensaios, com valores de R^2 acima de 0,9. Além disso, observa-se que o porcentual máximo de degradação atingido foi de 77,3% (ensaio 2), remetendo a 37,9 min para remoção de 50% da concentração inicial de PrP. Pode-se inferir que a degradação de PrP é acentuada quando se utilizam os níveis superiores do planejamento experimental, ao passo que as menores degradações ocorrem nos níveis inferiores. Este fato pode ser verificado por meio dos gráficos de superfície de resposta, de contorno e de Pareto, representados pelas Figuras 23 (a), 23 (b) e 24, respectivamente. A tabela de ANOVA é apresentada no Anexo 5.

Figura 23 – (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno para o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por UVA/PS.

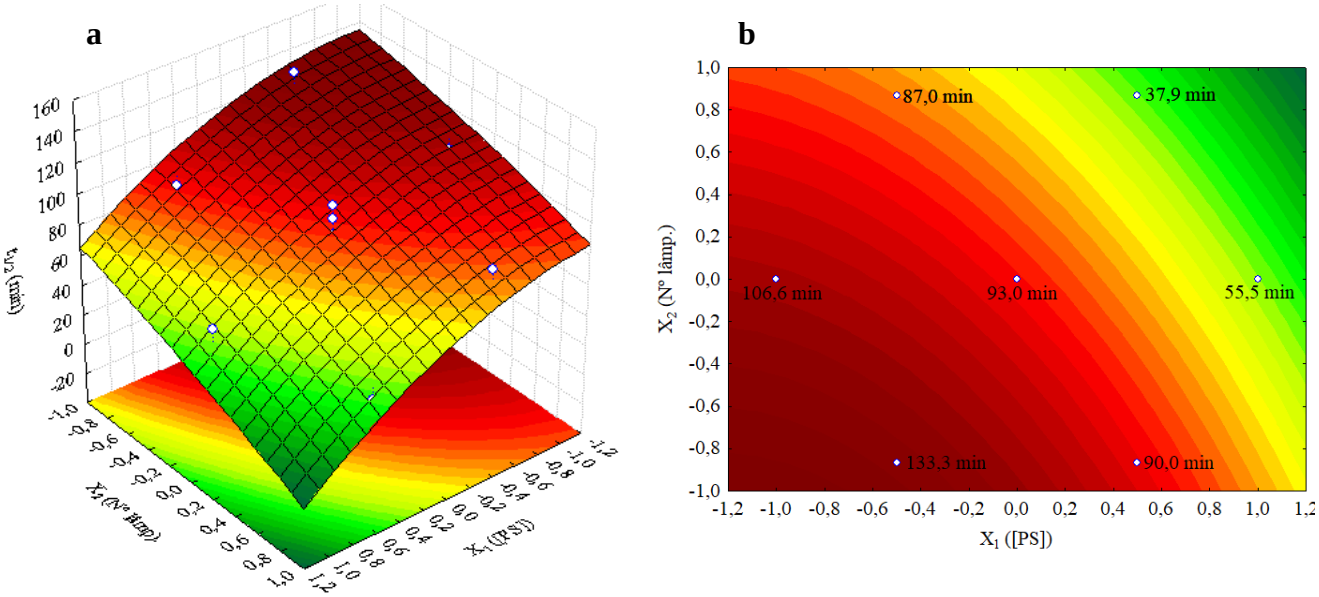
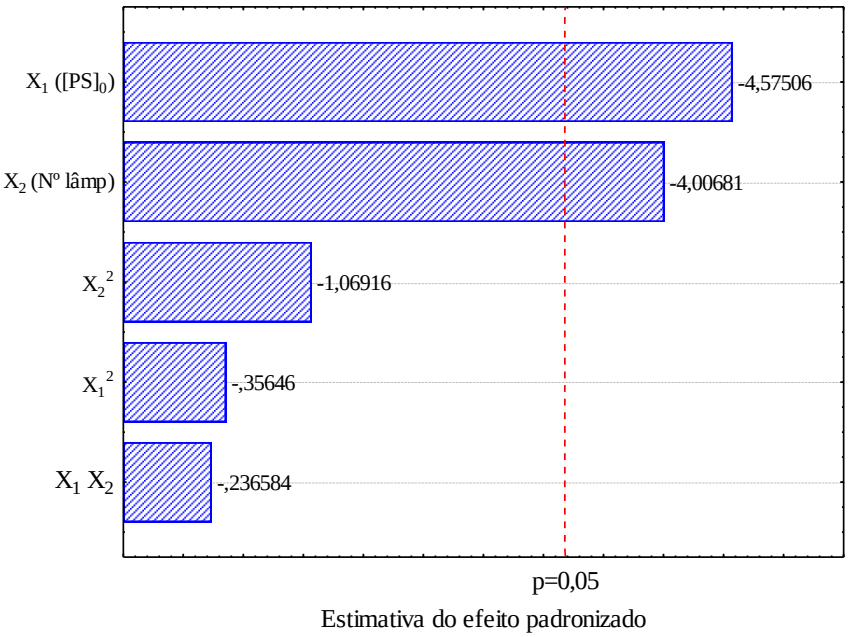


Figura 24 − Gráfico de Pareto para o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por UVA/PS.



A Figura 23 evidencia que os níveis superiores das variáveis *número de lâmpadas* UVA e concentração inicial de PS resultam em $t_{1/2}$ inferiores e, consequentemente, maiores porcentuais de degradação. Isto ocorre devido à produção acentuada de radicais reativos (radicais sulfato e hidroxila). O mesmo comportamento é relatado por diferentes autores, como

Ioannidi *et al.* (2018) e Bekris *et al.* (2017), quanto à degradação de parabenos por persulfato ativado. O modelo de superfície ajustado é apresentado pela Equação 25, com R^2 de 0,927, em que X_1 e X_2 são os valores codificados da *concentração inicial de PS* e do *número de lâmpadas*, respectivamente.

$$t_{1/2} = 93{,}04 - 32{,}46X_1 - 28{,}43X_2 - 11{,}99\,{X_1}^2 - 3{,}99{X_2}^2 - 3{,}36X_1X_2 \quad (25)$$

A Figura 24 utiliza a distribuição de *t de Student* com três graus de liberdade e 95% de confiança (α = 2,5), sendo $t_{3,\,2{,}5\%}$ = 3,182. Assim, a Figura 24 indica que tanto a *concentração inicial de persulfato* quanto o *número de lâmpadas* UVA apresentam efeitos estatisticamente significativos sobre a resposta $t_{1/2}$ com 95% de confiança, sendo o efeito de $[PS]_0$ mais importante. Ambos os parâmetros apresentaram efeito negativo, o que aponta que um aumento no valor absoluto das duas variáveis implica em menores valores do tempo de meia vida, como já verificado pela Figura 23. Entretanto, o uso de concentrações excessivas de persulfato deve ser evitado devido aos custos associados com o oxidante adicional e devido ao descarte de resíduos contendo ânions sulfato oriundos dos radicais sulfato. Os ânions sulfato podem acarretar em sabor à agua potável, em concentrações acima de 250 mg L^{-1}. Ademais, persulfato em excesso pode implicar sequestro de espécies ativas, como discutido anteriormente, aumentando o tempo de meia vida do poluente (IOANNIDI *et al.*, 2018).

Neste sentido, foi realizado um ensaio extra de degradação de PrP com o intuito de verificar se o aumento da concentração de PS resultaria em um decréscimo na porcentagem de degradação. Para tal, utilizaram-se 4 lâmpadas, 10 mmol L^{-1} de PS e 1 mg L^{-1} de PrP. Os resultados indicaram 94,8% de degradação em 120 min de tratamento, bem como em $t_{1/2}$ de 28,4 min. Desta forma, percebe-se que nas condições impostas o PS não age como sequestrador de radicais, sendo interessante utilizá-lo em concentrações superiores às aplicadas no planejamento experimental, a fim de acelerar a degradação do poluente e obter remoções maiores.

A análise estatística dos dados relativos à porcentagem de degradação é apresentada pela superfície de resposta, gráfico de contorno e gráfico de Pareto, exibidos pelas Figuras 25 e 26. A Tabela de ANOVA é apresentada no Anexo 6.

Figura 25 − (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno para a porcentagem de degradação de PrP por UVA/PS.

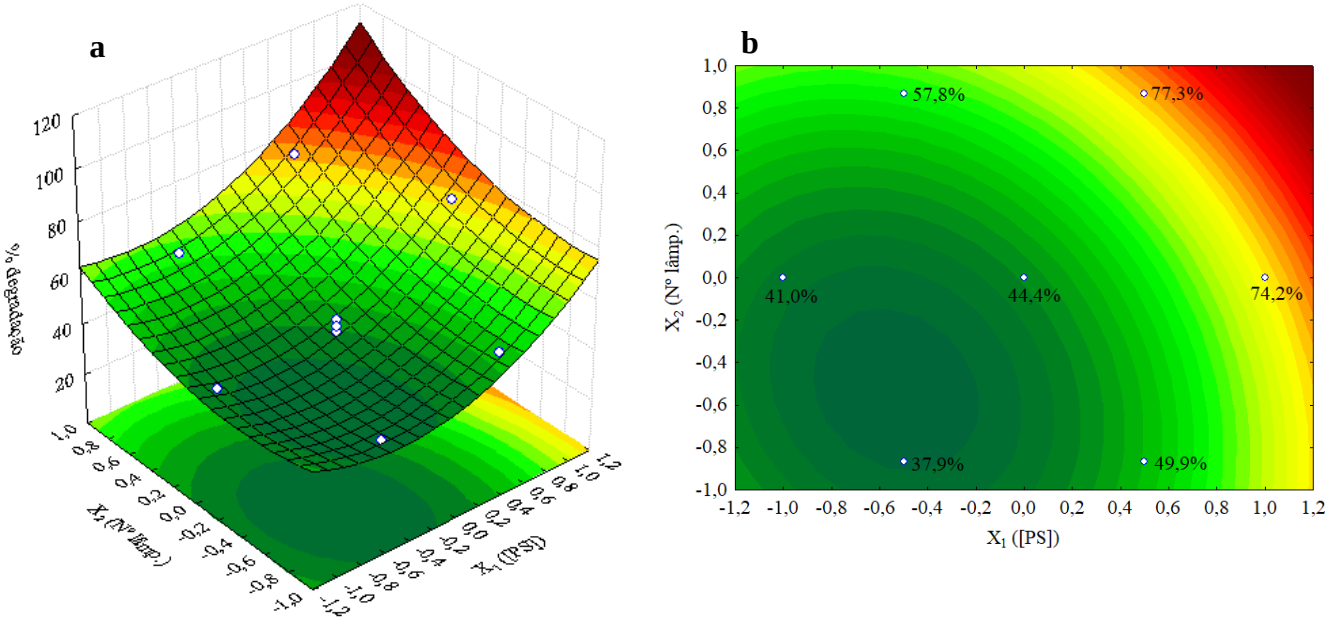
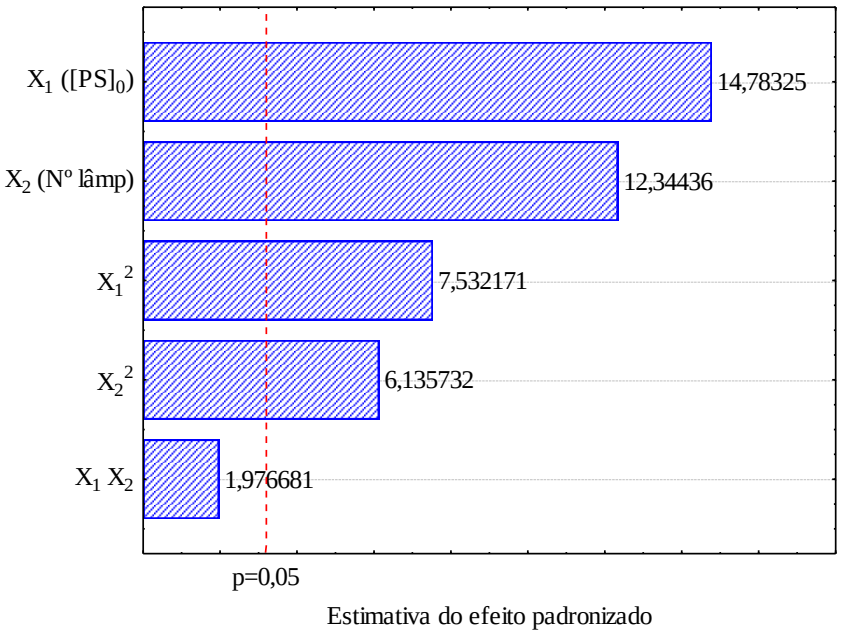


Figura 26 − Gráfico de Pareto para a porcentagem de degradação de PrP por UVA/PS.



A análise estatística baseada na porcentagem de degradação de PrP (Figura 25) revela que os níveis superiores das variáveis *número de lâmpadas* UVA e concentração inicial de PS resultam em porcentagens de degradação superiores e, consequentemente, menores $t_{1/2}$, como visto anteriormente pela análise baseada em $t_{1/2}$. Os ensaios que apresentam maiores porcentagens de degradação são equivalentes aos ensaios 2 e 5, justamente os que foram realizados com o maior *número de lâmpadas e maior concentração inicial de PS*,

respectivamente. O modelo de superfície ajustado é apresentado pela Equação 26, com R^2 de 0,993, em que X_1 e X_2 são os valores codificados da *concentração inicial de PS* e do *número de lâmpadas*, respectivamente.

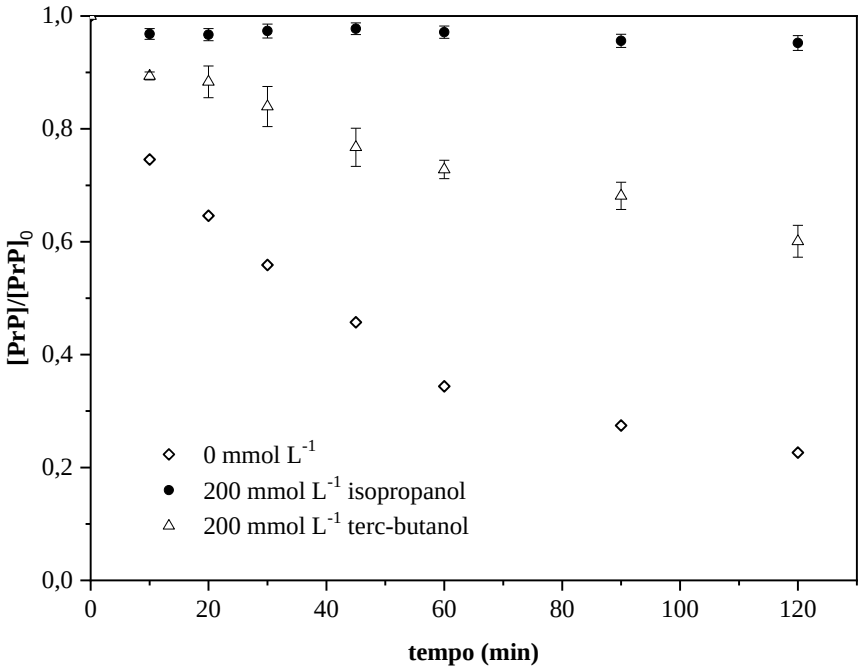
$$\%\, degradação = 44{,}41 + 16{,}34X_1 + 13{,}64X_2 + 13{,}16\, {X_1}^2 + 10{,}72{X_2}^2 + 4{,}37X_1X_2 \qquad (26)$$

Os coeficientes lineares e quadráticos dos modelos de superfície ajustados baseados no $t_{1/2}$ e na porcentagem de degradação apresentam sinal oposto devido a estes dois parâmetros serem opostos (objetivam-se maiores porcentagens de degradação e menores $t_{1/2}$). Assim como para a análise baseada em $t_{1/2}$, a Figura 26 utiliza $t_{3,\,2{,}5\%}$ = 3,182. Portanto, tanto a *concentração inicial de persulfato* quanto o *número de lâmpadas* UVA (efeitos linear e quadrático) apresentam efeitos estatisticamente significativos sobre a resposta $t_{1/2}$ com 95% de confiança, sendo o efeito de $[PS]_0$ mais importante.

5.3.2.1. Identificação dos radicais ativos

Com o intuito de verificar a espécie oxidativa dominante no processo de degradação de PrP via persulfato ativado com lâmpadas UVA, foram realizados experimentos na presença de isopropanol e terc-butanol, ambos em concentração de 200 mmol L^{-1}, conforme indicações de experimentos prévios. As condições utilizadas foram as mesmas do experimento do planejamento Doehlert que resultou em menor tempo de meia vida, neste caso (ensaio 2, Tabela 17). Os resultados são apresentados na Figura 27.

Figura 27 − Efeito de radicais sequestradores na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,99 ± 0,016 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo UVA/PS, com $[PS]_0$ = 6,125 mmol L^{-1} e 4 lâmpadas UVA.



Conforme a Figura 27, a presença de ambos os álcoois retardou o processo de degradação de PrP, resultando em um efeito mais acentuado para o isopropanol. O isopropanol sequestra tanto radicais $HO^{\bullet}$ como $SO_4^{\bullet-}$, com elevadas constantes de reação ($1{,}9\times10^9$ L mol^{-1} s^{-1} e $4{,}0\times10^7$ L mol^{-1} s^{-1}, respectivamente, segundo BUXTON *et al.*, 1988 e NETA, HUIE e ROSS, 1988). O terc-butanol, por sua vez, é um ótimo sequestrador de radicais $HO^{\bullet}$, mas não de $SO_4^{\bullet-}$, com constantes de reação de $3{,}8\text{-}7{,}6\times10^8$ L mol^{-1} s^{-1} e $4\text{-}9{,}1\times10^5$ L mol^{-1} s^{-1}, respectivamente (HAN *et al.*, 2015).

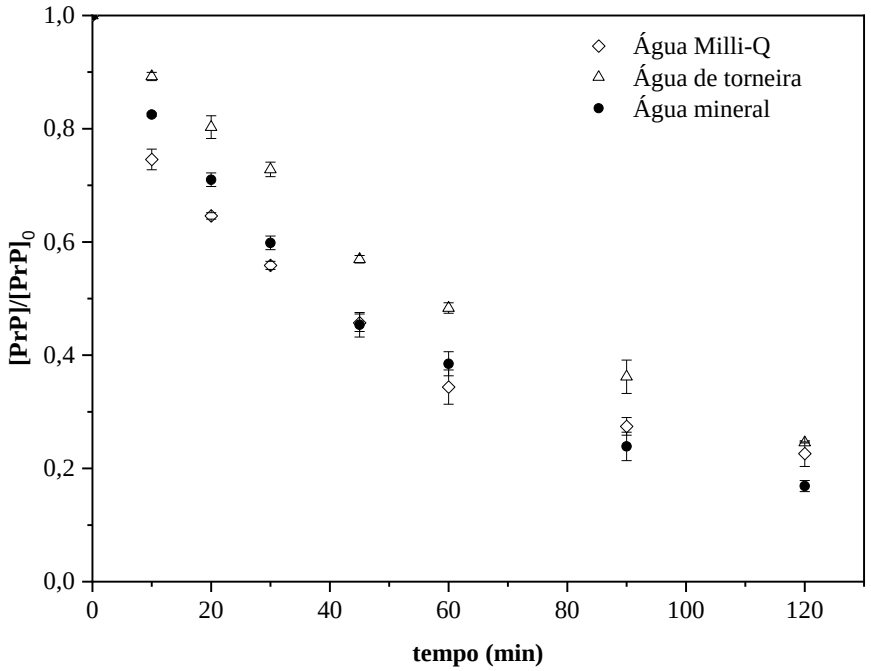
Foi realizado um ajuste cinético dos dados de concentração de PrP em função do tempo na presença de sequestradores, a um modelo de pseudo primeira-ordem, em que se obtiveram valores de k iguais a 0,0183 min^{-1} (R^2 = 0,970); 0,0049 min^{-1} (R^2 = 0,925) e 0,00045 min^{-1} (R^2 = 0,964) para as degradações sem sequestrador, na presença de terc-butanol e isopropanol, respectivamente. Percebe-se que a velocidade específica de degradação do PrP é fortemente afetada, sendo equivalente a 73,2% de inibição para terc-butanol e 97,5% para isopropanol. Assim, pode-se concluir que a degradação de PrP via UVA/PS, nas condições empregadas, ocorre por reações induzidas por ambos os radicais, embora o radical $SO_4^{\bullet-}$ favoreça mais este processo.

Ioannidi *et al.* (2018) também reportaram, em seu estudo de degradação de PrP por UVA-LED/PS, que os dois radicais contribuem para o processo, em especial o radical $SO_4^{\bullet-}$. Os autores avaliaram os efeitos dos radicais utilizando metanol e terc-butanol. Chen *et al.* (2017) aplicaram etanol e terc-butanol em excesso para avaliar os radicais dominantes na degradação de metil e etilparabeno via persulfato ativado por temperatura. Novamente, os resultados mostraram que ambos os radicais participam da degradação dos parabenos, porém a contribuição do radical $SO_4^{\bullet-}$ mostrou-se mais evidente.

5.3.2.2. Efeito da matriz aquosa

O efeito da matriz aquosa sobre a degradação de PrP pelo processo UVA/PS foi avaliado utilizando diferentes amostras de água: deionizada (Milli-Q), de torneira e mineral, para o ensaio do planejamento Doehlert que apresentou menor tempo de meia vida (ensaio 2, Tabela 17). A Figura 28 exibe o resultado de degradação de PrP para as diferentes matrizes.

Figura 28 − Efeito da matriz aquosa na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,96 ± 0,044 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo UVA/PS, com $[PS]_0$ = 6,125 mmol L^{-1} e 4 lâmpadas UVA.



De acordo com a Figura 28, percebe-se que as matrizes *água de torneira e mineral* resultaram em um retardamento na degradação de PrP, sendo levemente mais acentuado para a água de torneira. Entretanto, após 90 min de reação a água mineral apresenta efeito contrário,

contribuindo para a degradação de PrP. Desta forma, faz-se necessário analisar a composição destas matrizes a fim de averiguar esta diferença no comportamento de degradação. Conforme Bekris *et al.* (2017), águas reais e residuais contêm matéria orgânica, diferentes ânions orgânicos (principalmente bicarbonatos, sulfatos, cloretos, nitritos e nitratos) e cátions que podem interferir no processo de degradação, agindo como sequestradores de radicais. A Tabela 18 apresenta a composição das águas mineral e de torneira.

Tabela 18 − Composição química das águas mineral e de torneira utilizadas nos experimentos.

Composição	**Água de torneira[1] (mg L^{-1})**	**Água mineral[2] (mg L^{-1})**
Bicarbonato	−	23,280
Brometo	−	0,030
Cálcio	5,200	2,300
Cloreto	6,622	2,680
Estrôncio	−	0,021
Fluoreto	0,779	0,080
Fosfato	−	0,130
Magnésio	−	1,090
Nitrato	0,679	1,640
Potássio	−	2,140
Sódio	2,800	6,380
Sulfato	1,115	2,260
Carbono orgânico total	4,260	−
Carbono inorgânico	1,146	−

[1]Análise por cromatografia iônica realizada no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) – Departamento de Engenharia Química da USP; [2]Informações do rótulo da garrafa de água mineral.

Com base na Tabela 18, observa-se que o cloreto e carbono orgânico total presentes na água de torneira podem ter sido os principais responsáveis pelo retardamento na degradação de PrP, visto que estes constituintes podem competir com ambos os radicais formados no processo UVA/PS (METHENITI *et al.*, 2017). O efeito negativo da matéria orgânica na remoção de contaminantes já é comprovado por outros autores como Metheniti *et al.* (2017). Em seu estudo, os autores verificaram que a matriz aquosa que mais inibiu o processo de degradação foi a que continha maior concentração de carbono orgânico total. Para comprovação do efeito deste, os

autores realizaram testes com ácido húmico, cloreto e bicarbonato, em que verificaram que o primeiro inibiu mais o processo de degradação.

A presença de cloreto na matriz aquosa também acarreta em efeito de sequestrador de radicais. Assim, parte dos radicais $SO_4^{\bullet-}$ e $HO^{\bullet}$ são consumidos com a adição de cloreto, como mostram as Equações 27 e 28, resultando na supressão da degradação de PrP. Além disso, um grande número de espécies reativas de cloro pode ser gerado, de acordo com as Equações 29 a 32. Embora seus potenciais-padrão de redução sejam menores que o dos radicais $SO_4^{\bullet-}$ (2,6 V EPH), estas espécies secundárias podem também contribuir para o processo de degradação de parabenos, quando em concentrações elevadas (ANIPSITAKIS *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2017; METHENITI *et al.*, 2017). Entretanto, para as condições utilizadas, só foi observado o efeito de supressão da degradação de PrP. Além disso, dependendo das condições experimentais, outras reações consecutivas podem ocorrer levado à formação de radicais adicionais contendo cloro, como $ClO_2^{\bullet}$, $ClO^{\bullet}$ e $HOCl^{\bullet-}$ (LUTZE *et al.*, 2015).

$$SO_4^{\bullet-} + Cl^- \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^{\bullet} \quad (27)$$

$$HO^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrow HOCl^{\bullet-} \quad (28)$$

$$HOCl^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrow Cl^{\bullet} + H_2O \quad (29)$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \longrightarrow Cl_2^{\bullet-} \quad (30)$$

$$Cl_2^{\bullet-} + Cl_2^{\bullet-} \longrightarrow Cl_2 + 2Cl^- \quad (31)$$

$$Cl_{2\,(aq)} + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (32)$$

A água mineral, por sua vez, contém concentração significativa de bicarbonato (Tabela 18), também conhecido como sequestrador de radicais. Entretanto, conforme a Figura 28, o efeito de retardamento da reação é pouco pronunciado e, ao contrário do que se esperava, o processo de degradação é melhorado após 90 min de reação. O baixo efeito negativo observado antes de 90 min pode ser efeito da interação entre bicarbonato e os radicais presentes no processo. No entanto, ressalta-se que o pH de trabalho estava na faixa de 2,1 a 3,6, para o qual a presença de bicarbonato não é favorecida, uma vez que o equilíbrio das espécies de carbonato está deslocado para CO_2. Por outro lado, Metheniti *et al.* (2017) avaliaram a presença de bicarbonato na degradação de PrP por PS ativado, com solução de trabalho em meio ácido, e também observaram decréscimo no porcentual de degradação. Os autores mencionam que a solução não foi purgada previamente à realização dos experimentos a fim de acelerar a liberação de CO_2 para a atmosfera e, consequentemente, é possível que ainda houvesse concentrações de bicarbonato as quais, ainda que baixas, são capazes de promover o decréscimo na degradação.

A melhora na degradação de PrP após 90 min de reação, por mais que seja sutil, também é relatada pela literatura. Para estes resultados divergentes, alguns autores sugerem que a adição de carbonatos e bicarbonatos aos sistemas de persulfato ativado podem gerar espécies reativas de carbonato capazes de catalisar as reações de propagação, resultando em mais radicais sulfato e desta forma, melhorando a degradação do contaminante (BENNEDSEN *et al.*, 2012; GRAÇA *et al.*, 2017).

5.3.3. Planejamento Doehlert para a degradação de PrP via Fe^0/PS

Com o intuito de avaliar o processo de degradação de PrP por persulfato ativado por fonte diferente de radiação UVA, foi realizado um novo planejamento experimental Doehlert utilizando-se ferro de valência zero (Fe^0) como ativador do persulfato. A morfologia das partículas de ferro empregadas no processo foi analisada por MEV (Anexo 7), indicando que as partículas apresentavam tamanho entre 16,2 e 204,6 µm. A área superficial específica BET dessas partículas era de 3,1 m^2 g^{-1}.

Os resultados dos procedimentos experimentais são apresentados na Tabela 19, em porcentagem de degradação, $t_{1/2}$ e coeficiente de determinação (R^2) para o ajuste cinético de pseudo primeira-ordem. Para o cálculo de $t_{1/2}$ foi utilizado o coeficiente cinético (k) para ajuste de pseudo primeira-ordem (Equação 24) para os dados de concentração em função do tempo até 6 min de reação (tempo para o qual o comportamento indica pseudo primeira-ordem). A partir das réplicas do ponto central, o desvio-padrão médio para a concentração de PrP foi de 0,0088 mg L^{-1}, enquanto que para a porcentagem de degradação e $t_{1/2}$, os desvios-padrão médios foram de 1,46% e 0,034 min, respectivamente

Tabela 19 − Resultados do planejamento experimental Doehlert para estudo da degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,94 ± 0,033 mg L^{-1}) por meio do processo baseado em persulfato ativado Fe^0 (Fe^0/PS).

Ensaio	**Valores codificados**		**Valores experimentais**		**% degradação 15 min**	**$t_{1/2}$ (min)**	**R^2**
	X_1	**X_2**	**$[PS]_0$ (mmol L^{-1})**	**$[Fe^0]_0$ (mg L^{-1})**			
1	−0,5	0,866	3,87	60	98,1	0,98	0,994
2	0,5	0,866	6,125	60	98,6	0,88	0,986
3	−1	0	2,75	40	98,1	2,25	0,937
4	0	0	5	40	98,6	0,82	0,959
4	0	0	5	40	98,5	0,80	0,994
4	0	0	5	40	98,6	0,75	0,995
5	1	0	7,25	40	97,5	1,18	0,985
6	−0,5	−0,866	3,87	20	98,6	1,99	0,996
7	0,5	−0,866	6,125	20	97,8	1,25	0,997

As reações com ferro como fonte ativadora mostraram-se mais rápidas, comparadas às realizadas com lâmpadas UVA. Assim, decidiu-se realizar experimentos de somente 15 min. Desta forma, utilizou-se o tempo de meia vida como forma de comparação dos resultados dos dois planejamentos experimentais. A Tabela 19 mostra que foi possível alcançar porcentagens de degradação superiores a 97% para todos os ensaios realizados, com $t_{1/2}$ mínimo de 0,75 min (ensaio 4 – ponto central) e máximo de 2,25 min (ensaio 3). Além disso, todos os ensaios apresentam bons ajustes cinéticos de pseudo primeira-ordem, como indicado pelos valores de R^2. A superfície de resposta e os gráficos de contorno e de Pareto correspondentes são apresentados nas Figuras 28 e 29. A Tabela ANOVA é apresentada no Anexo 8.

Figura 29 – (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno para o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por meio de Fe^0/PS.

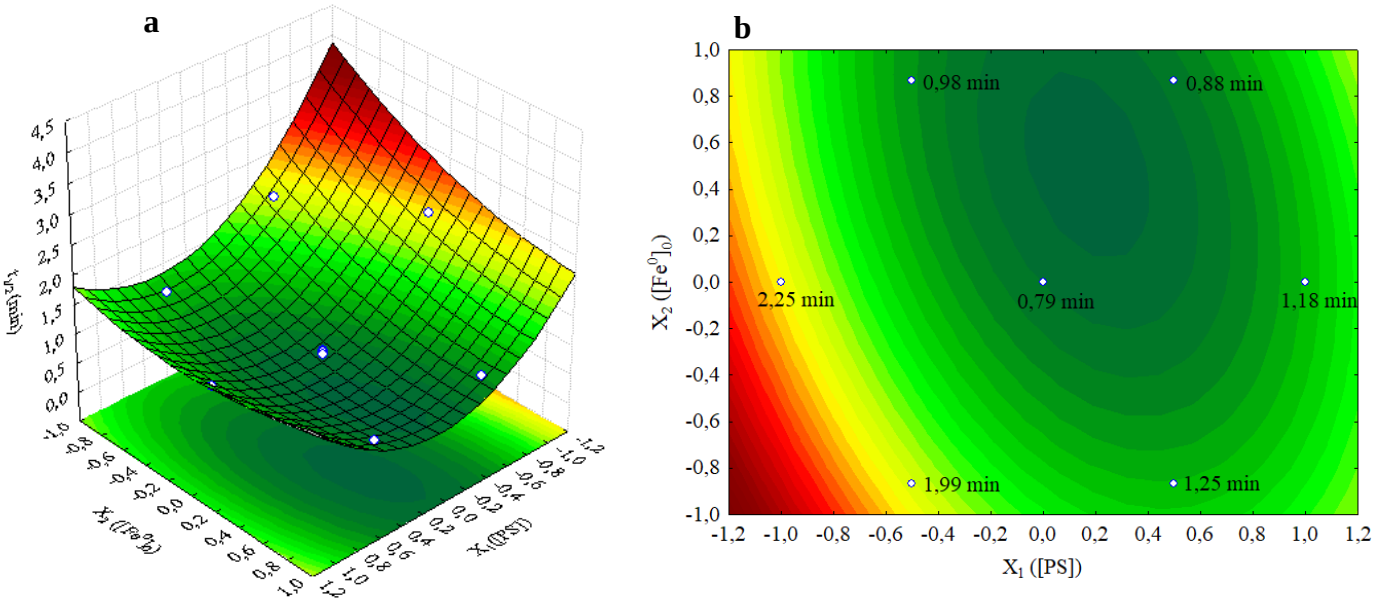
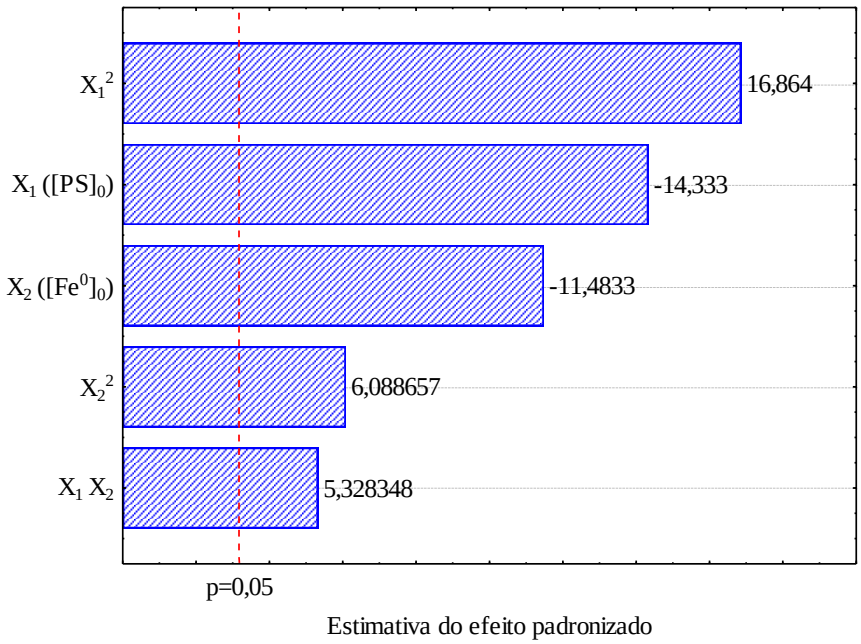


Figura 30 − Gráfico de Pareto para o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de PrP por Fe^0/PS.



A Figura 29 mostra que o aumento da concentração inicial de PS e Fe^0 até determinados valores resulta em um decréscimo no valor de $t_{1/2}$ e, seguido de aumento. Assim, o ponto mínimo predito pela superfície de resposta ocorre nos valores codificados X_1 = 0,168 e X_2 = 0,503, que correspondem a valores reais de $[PS]_0$ = 5,38 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 51,6 mg L^{-1},

sendo próximos ao ponto central do planejamento experimental (ensaio 4), o qual apresentou menor $t_{1/2}$ entre os experimentos realizados. O modelo de superfície de resposta ajustado é apresentado pela Equação 33, com R^2 de 0,995, em que X_1 e X_2 correspondem à concentração de PS e ao teor de Fe^0, respectivamente.

$$t_{1/2} = 0{,}793 - 0{,}496\, X_1 - 0{,}397 X_2 + 0{,}922\, {X_1}^2 + 0{,}333 {X_2}^2 + 0{,}369\, X_1 X_2 \quad (33)$$

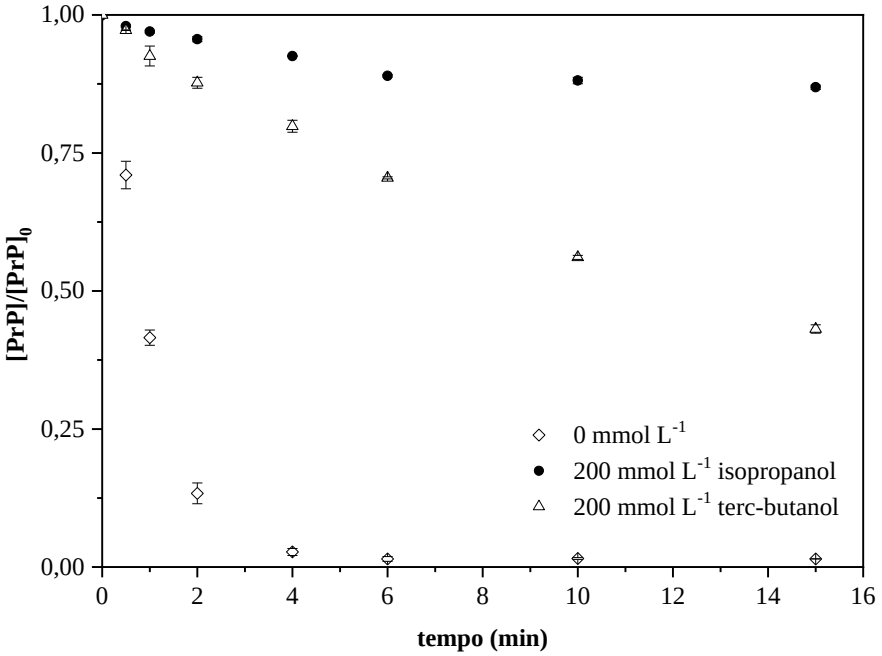
O gráfico de Pareto (Figura 30) (com $t_{3,\ 2,5\%}$ = 3,182) indica que todas as variáveis aplicadas apresentaram efeitos estatisticamente significativos sobre a resposta $t_{1/2}$, com 95% de confiança. Dentre estas, as variáveis com efeito mais significativo são a concentração inicial de PS (efeitos linear e quadrático) e o teor de Fe^0 (efeito linear).

Bekis *et al.* (2017) e Metheniti *et al.* (2017) aplicaram catalisadores de grafeno e ferro contendo xerogéis de carbono magnético, respectivamente, como agentes ativadores de PS. Ambos os trabalhos avaliaram o efeito da concentração de PS e do ativador, concluindo que com o aumento destas variáveis, ocorre melhora no processo de degradação de parabenos e consequentemente, decréscimo no $t_{1/2}$. Entretanto, após uma determinada concentração de ambas as variáveis, não é possível verificar efeito positivo no processo de degradação, como também observado no presente trabalho. Neste contexto, percebe-se que acima de uma determinada concentração, o PS pode agir como sequestrador de radicais enquanto que o Fe^0 pode estar em excesso (BEKIS *et al.*, 2017; METHENITI *et al.*, 2017). Quanto o PS é ativado por Fe^0, ocorre formação de íons Fe^{2+}em solução, que por sua vez, pode gerar Fe^{3+} (usualmente em meio básico ou na presença de complexos ligantes de ferro), como evidenciado pelas Equações 8 a 10 (AL-SHAMSI e THOMSON, 2013).

5.3.3.1. Identificação dos radicais ativos

Para a identificação dos radicais ativos no processo de degradação de PrP com PS ativado por Fe^0 foram aplicados os álcoois isopropanol e terc-butanol, ambos em concentração de 200 mmol L^{-1}. As condições utilizadas nos ensaios foram aquelas relativas ao ponto do planejamento Doehlert para Fe^0/PS que resultou em menor $t_{1/2}$ (ensaio 4 – ponto central). Os resultados do efeito dos radicais sequestradores são apresentados na Figura 31.

Figura 31 − Efeito de radicais sequestradores na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,97 ± 0,06 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo Fe^0/PS, com $[PS]_0$ = 5 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 40 mg L^{-1}.



De acordo com a Figura 31, percebe-se que a presença tanto de isopropanol quanto de terc-butanol resultou em uma diminuição da velocidade de reação, sendo mais evidenciado para o primeiro. Como já verificado anteriormente, no estudo dos radicais sequestradores para a degradação de PrP empregando o processo UVA/PS (item 5.3.2.1), o isopropanol é capaz de sequestrar os radicais $HO^{\bullet}$ e $SO_4^{\bullet-}$ a altas taxas de reação enquanto que o terc-butanol é um excelente sequestrador de radicais $HO^{\bullet}$, apenas (BUXTON *et al*., 1988; NETA, HUIE e ROSS, 1988).

Foi realizado um ajuste cinético dos dados de concentração de PrP em função do tempo, na presença de sequestradores, ao modelo de pseudo primeira-ordem, em que se obtiveram valores de k iguais a 0,875 min^{-1} (R^2 = 0,983); 0,0569 min^{-1} (R^2 = 0,998) e 0,0199 min^{-1} (R^2 = 0,971) para as degradações sem sequestrador, na presença de terc-butanol e isopropanol, respectivamente. Percebe-se que a taxa degradação do parabeno é fortemente inibida, sendo equivalente a 93,5% de inibição para terc-butanol e 97,7% para isopropanol.

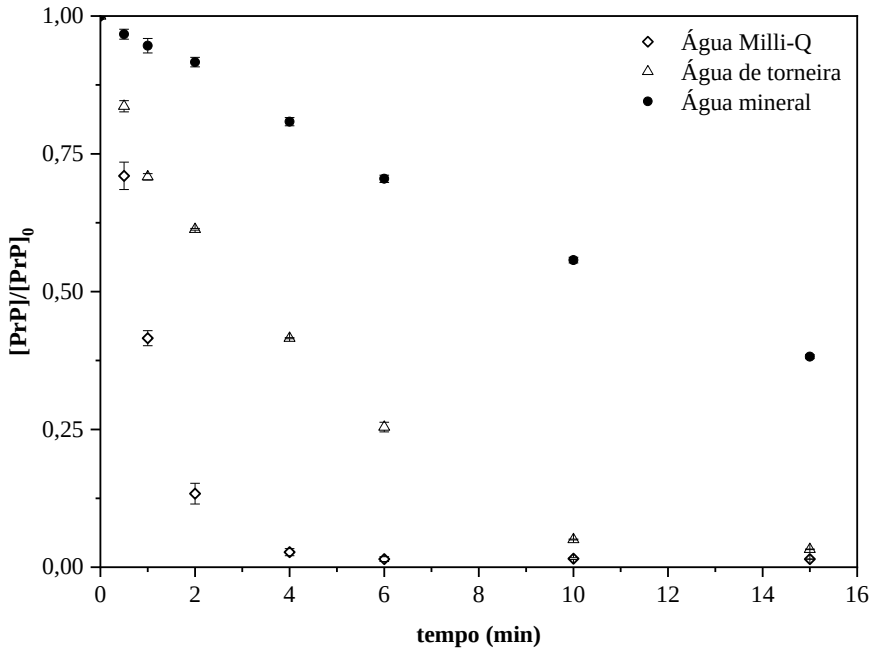
Assim, verifica-se que, nas condições aplicadas, os dois radicais participam do processo de degradação do PrP. Entretanto, o radical $SO_4^{\bullet-}$ favorece mais o processo, uma vez que o terc-butanol, responsável principalmente pelo sequestro de radicais $HO^{\bullet}$, resultou em um retardamento menor da degradação de PrP, comparado com o isopropanol. Mesmo assim, em comparação com o processo UVA/PS, pode-se verificar que a degradação via Fe^0/PS gera uma maior quantidade de radicais hidroxila em comparação com o primeiro, visto que há uma maior

inibição da degradação com a presença de terc-butanol para este processo. Como já mencionando previamente, outros autores, como Ioannidi *et al.* (2018) e Chen *et al.* (2017) também observaram o mesmo comportamento para radicais ativos em seus estudos.

5.3.3.2. Efeito da matriz aquosa

Como feito anteriormente, avaliou-se o efeito da matriz aquosa na degradação de PrP utilizando além da água deionizada (Milli-Q), águas de torneira e mineral. Os ensaios foram realizados aplicando as condições do ensaio do planejamento Doehlert com Fe^0/PS que resultou em menor $t_{1/2}$ (ensaio 4 – ponto central). O resultado do efeito das matrizes aquosas é exibido na Figura 32.

Figura 32 − Efeito da matriz aquosa na degradação de PrP ($[PrP]_0$ = 0,96 ± 0,04 mg L^{-1}, duas repetições) pelo processo Fe^0/PS, com $[PS]_0$ = 5 mmol L^{-1} e $[Fe^0]_0$ = 40 mg L^{-1}.



Conforme a Figura 32, tanto a matriz *água mineral* quanto *água de torneira* resultaram em expressivo retardamento no processo de degradação de PrP por Fe^0/PS, sendo mais evidenciado para a primeira matriz. Analisando-se a composição destas águas (Tabela 18), verifica-se que a presença de bicarbonato pode ter influenciado negativamente na degradação de PrP utilizando água mineral, uma vez que o mesmo é considerado sequestrador de radicais.

A reação entre bicarbonato e radicais hidroxila ($k_{bicarbonato,HO\bullet}$ = 8,5×10^6 mol L^{-1} s^{-1}) ocorre com velocidade ligeiramente superior em comparação à reação entre bicarbonato e

radicas sulfato ($k_{bicarbonato,SO4^{\bullet-}}$ = 1,6×10^6 mol L^{-1} s^{-1} (STEFEN, 2018). Soma-se a isto o fato de que no processo de Fe^0/PS há maior produção de radicais HO$^\bullet$, quando comparado ao processo UVA/PS, o que corrobora o efeito discutido. A interação entre bicarbonato e radicais HO$^\bullet$ e $SO_4^{\bullet-}$ é descrita pelas Equações 34 e 35, em que ocorre formação de radicais carbonato, os quais também agem como sequestradores de radicais.

$$HCO_3^- + SO_4^{\bullet-} \longrightarrow CO_3^{\bullet-} + SO_4^{2-} + H^+ \quad (34)$$

$$HCO_3^- + HO^\bullet \longrightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O \quad (35)$$

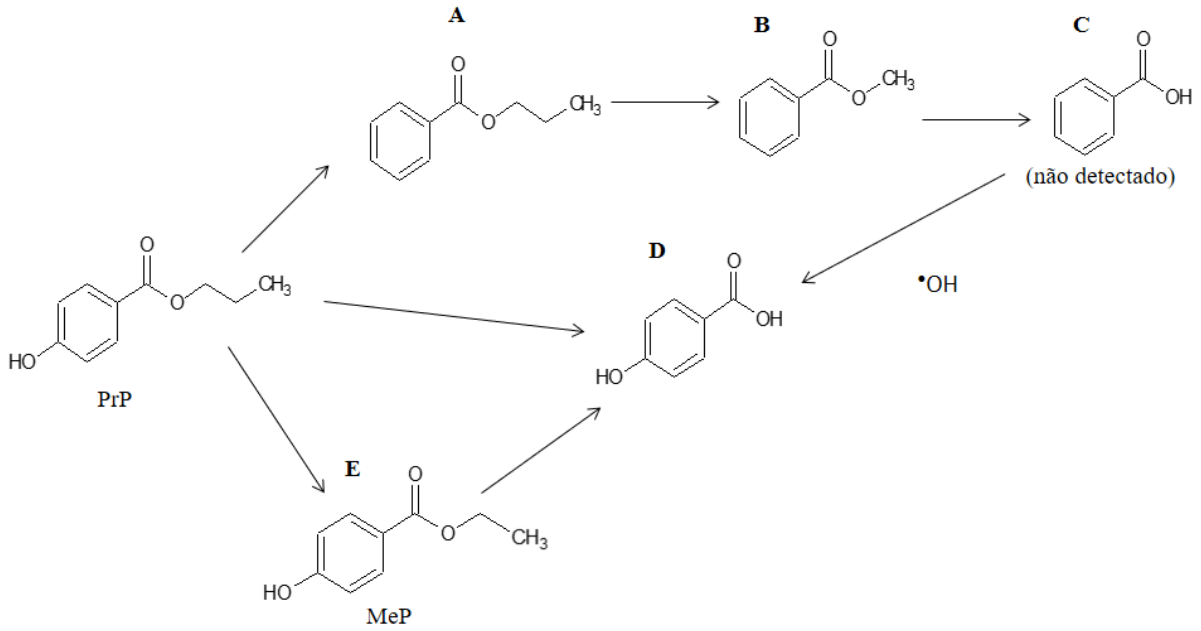
Entretanto, como já mencionado no item 5.3.2.2, o pH de trabalho estava na faixa de 2,1 a 3,6, para o qual a presença de bicarbonato não é favorecida e o equilíbrio das espécies de carbonato está deslocado para CO_2. Embora a presença de bicarbonato não seja favorecida em meio ácido, Metheniti *et al*. (2017) também reportaram decréscimo na degradação de PrP por PS ativado com solução em meio ácido e na presença de bicarbonato. Desta forma, mesmo em concentrações baixas de bicarbonato, possivelmente este ainda age como sequestrador de radicais ativos.

Bekris *et al.* (2017) avaliaram o efeito de bicarbonato na degradação de PrP com concentração inicial de 1 mg L^{-1}, utilizando grafeno como ativador de PS. No estudo, os autores utilizaram concentrações de bicarbonato de 250, 500 e 1000 mg L^{-1} e verificaram que ocorre redução da velocidade de reação devido ao sequestro de espécies oxidativas. Ionnidi *et al.* (2018) também investigaram o efeito de diferentes matrizes aquosas para a degradação de PrP com concentração inicial de 200 µg L^{-1}, como persulfato ativado por LED UVA. Novamente, os autores verificaram que o bicarbonato e cloreto agem como sequestradores.

5.3.4. Identificação de intermediários de degradação do PrP pelos processos UVA/PS e Fe^0/PS

As análises de intermediários foram realizadas com amostras de diferentes porcentagens de degradação, para os dois processos aplicados, de UVA/PS e Fe^0/PS, a fim de obter um melhor entendimento da formação de intermediários ao longo do tempo. Para isto, fez-se uso de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas *ion trap*/*time of flight* (tempo de voo) (Shimadzu HPLC/MS-IT-TOF). O mecanismo de degradação proposto é ilustrado na Figura 33. Os cromatogramas com a identificação dos intermediários são apresentados nos Anexos 9 a 11.

Figura 33 − Rotas de degradação de PrP propostas para o estudo dos processos de persulfato ativado, sendo A: benzoato de propila; B: benzoato de metila; C: ácido benzoico; D: ácido 4-hidroxibenzoico.



As estruturas dos intermediários propostos foram baseadas não somente nos picos moleculares e no padrão de clivagem da espectrometria de massas, mas também em estruturas já propostas em outros estudos de degradação de PrP por meio de processos similares (AN *et al.*, 2018). A partir das análises de intermediários (Figura 33) é possível afirmar que ambos os processos baseados em persulfato ativado promovem desidroxilação e desalquilação das cadeias laterais de PrP. A partir destes processos ocorre a formação dos produtos **A** e **B**, com m/z de 164 e 136, correspondendo a benzoato de propila e benzoato de metila, respectivamente. Estes mecanismos de degradação foram também reportados por Tay *et al.* (2010), Gmurek *et al.* (2015) e An *et al.* (2018) com rotas de degradação de PrP propostas por outros processos de oxidação, como ozonização, UVC/H_2O_2 e ferrato (VI), respectivamente.

Há também a possibilidade de hidroxilação do anel aromático pela reação com radicais HO•, como relatado por Tay *et al.* (2010) e Gmurek *et al.* (2015), o que explicaria a formação do produto **D** a partir de intermediários gerados a partir do produto **B**, como o intermediário **C** (não identificado). Os intermediários **C e D**, com m/z iguais a 122 e 128, são equivalentes ao ácido benzoico e ao ácido 4-hidroxibenzoico, respectivamente. Outra forma de obter o produto **D** é a desalquilação direta do PrP.

O produto **E** corresponde ao MeP e não foi detectado por HPLC/MS-IT-TOF, mas foi identificado no cromatograma por meio das análises em HPLC/UV. Assim, injetou-se o padrão

de MeP a fim de comparar os picos e observou-se que realmente ocorreu formação de MeP ao longo da reação de degradação de PrP.

5.3.5. Avaliação da toxicidade

A avaliação da toxicidade foi realizada pela inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* para as seguintes amostras: solução inicial de PrP 1 mg L^{-1}; solução de PS 8 mmol L^{-1}; solução de PrP 1 mg L^{-1} + PS 7,25 mmol L^{-1} (maior concentração de PS utilizada nos ensaios); soluções após degradação via persulfato ativado por UVA e por Fe^0 (tempo final de todos os ensaios). Todas as amostras tiveram seu pH ajustado para neutro.

Foram também realizados testes de toxicidade com soluções de PrP para diferentes concentrações, variando de 0,5 a 100 mg L^{-1}, com o intuito de determinar o EC_{50} deste parabeno para a bactéria *V. fischeri*. O valor de EC_{50} (do inglês, *effective concentration*) representa a concentração de amostra que causa efeito agudo (imobilidade, por exemplo), a 50% dos organismos-teste no tempo de exposição e nas condições do ensaio (COSTA *et al.*, 2008). Para o presente trabalho, o valor de EC_{50} para o PrP está na faixa de 3,8 a 4 mg L^{-1} para a bactéria em questão, com tempo de contato de 30 min. Terasaki *et al.* (2009) obtiveram valores de EC_{50} (para *V. fischeri*) na faixa de 0,24 a 0,28 mg L^{-1} para o PrP, resultados inferiores ao do presente trabalho, o que representa toxicidade superior. Os autores ainda mencionam que a toxicidade dos parabenos tende a aumentar com o acréscimo de moléculas de carbonos na sua cadeia lateral.

As Figuras 34 e 35 exibem o resultado da inibição luminescência da bactéria *V. fischeri* para os ensaios de degradação de PrP via UVA/PS e Fe^0/PS, respectivamente, justamente com as respectivas porcentagens de degradação.

Figura 34 − Inibição do crescimento da bactéria *V. fischeri* e porcentagens de degradação de PrP para o processo UVA/PS (duas repetições).

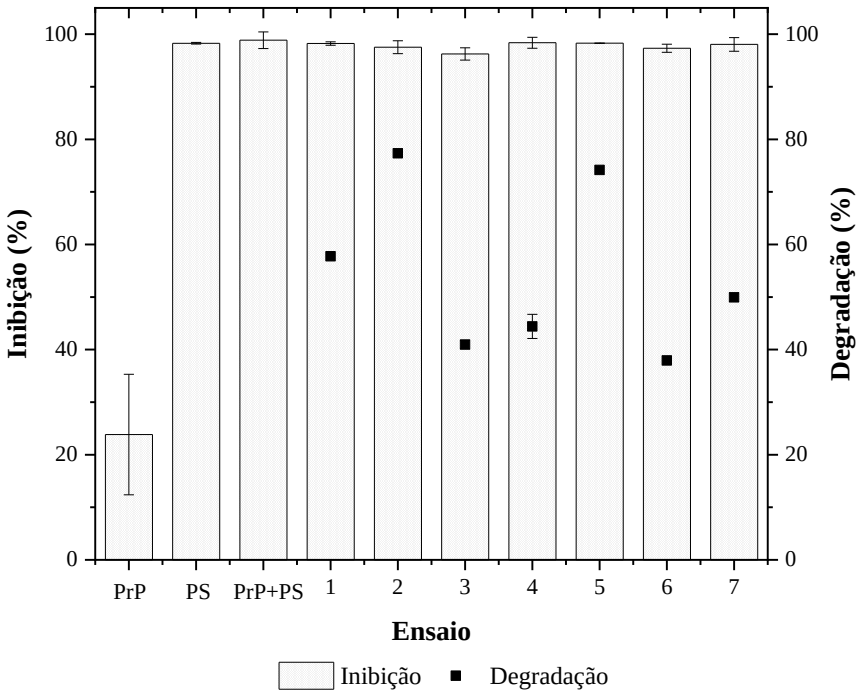
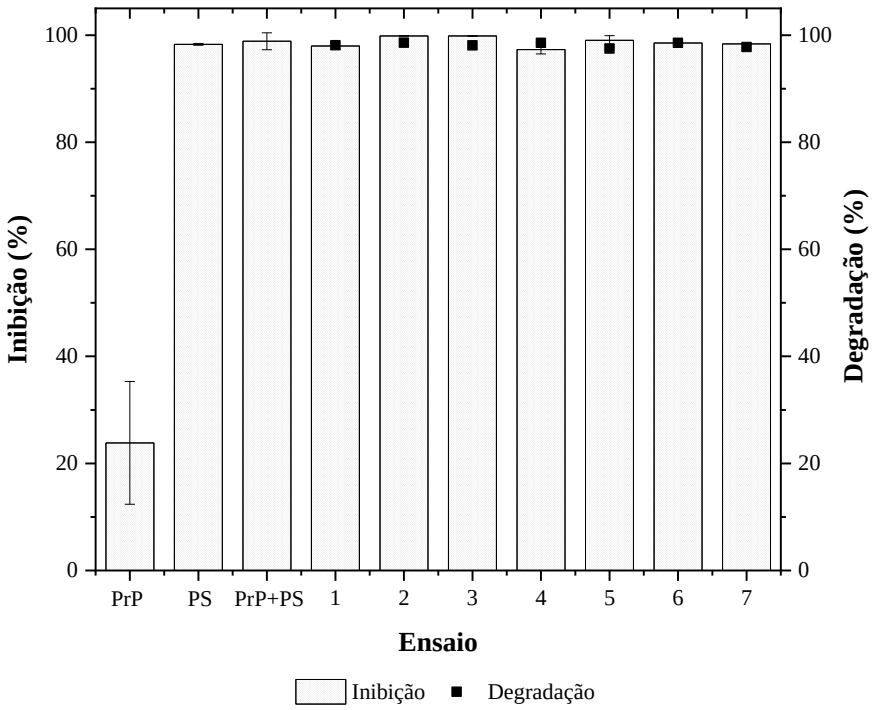


Figura 35 − Inibição do crescimento da bactéria *V. fischeri* e porcentagens de degradação de PrP para o processo Fe^0/PS (duas repetições).



Conforme as Figuras 34 e 35, a solução de PrP (1 mg L^{-1}) apresentou 24% de efeito inibitório à bactéria *V. fischeri* (tempo de contato de 30 min), o que significa que a amostra já

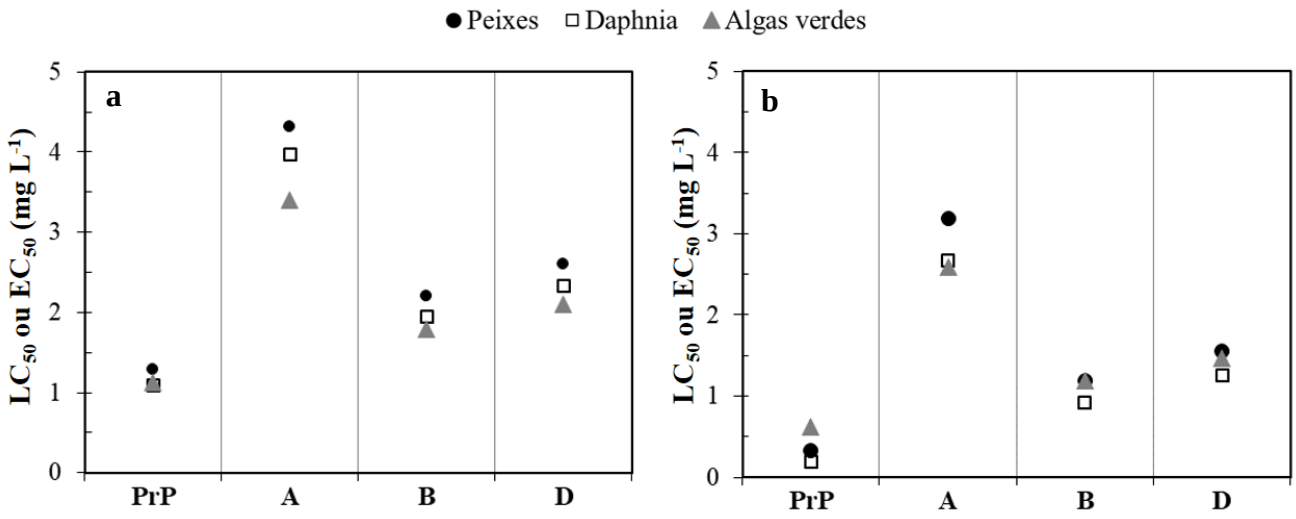
é considerada tóxica. De acordo com Persoone *et al.* (2003), amostras que levam a uma inibição da luminescência para esta bactéria entre 20 e 50% se enquadram na Classe II, apresentando efeito agudo leve, enquanto que amostras com inibição acima de 50% estão na Classe III, oferecendo efeito agudo. Em contrapartida, as soluções de PS 8 mmol L^{-1} e PrP + PS, com PS na concentração máxima utilizada, apresentaram elevado efeito inibitório, de 98% e 99%, respectivamente.

Desta forma, como a solução de PS já inibe a luminescência da bactéria, acaba por mascarar o resultado das soluções de degradação. Frontistis *et al.* (2017) também avaliaram o efeito inibitório à *V. fischeri* para a degradação de etilparabeno 500 µg L^{-1} por PS ativado por calor e, ao contrário do presente trabalho, não relataram nenhum efeito inibitório do PS sozinho à bactéria. Entretanto, a concentração inicial de PS utilizada pelos autores foi de 400 mg L^{-1} (1,75 mmol L^{-1}), isto é, 4,5 vezes inferior à concentração de PS testada no ensaio de toxicidade deste trabalho. Desta forma, é possível que o aumento da concentração de PS acarrete em maiores porcentuais de inibição à *V. fischeri*, sendo necessário aplicar alguma técnica para inibir o efeito do PS na solução tratada. Esta necessidade se torna um desafio para análise de toxicidade com soluções contendo PS em concentrações superiores, visto que não foram encontrados estudos realizando tal procedimento.

Com o intuito de verificar a toxicidade do PrP após o processo de degradação para outras culturas, foi realizada a predição de toxicidade utilizando o software ECOSAR (do inglês, *Ecological Structure Activity Relationships*) para os intermediários **A**, **B** e **D** do PrP, benzoato de propila, benzoato de metila e ácido 4-hidroxibenzóico, respectivamente (item 5.3.4). O *software* ECOSAR estima as toxicidades aguda e crônica de compostos químicos a organismos aquáticos como peixes, invertebrados e plantas utilizando reações entre sua estrutura e atividade (*Structure Activity Relationships*, SARs) (EPA, 2019).

As toxicidades aguda e crônica destes compostos foram verificadas para três níveis tróficos de organismos aquáticos (peixes, *Daphnia* e algas verdes), como exibido na Figura 36. Para peixes e *Daphnia*, a toxicidade aguda foi estimada em termos de LC_{50} (do inglês, *letal concentration*) ou concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição (COSTA *et al.*, 2008), enquanto que para algas verdes foi em termos de EC_{50}.

Figura 36 − Predição da toxicidade a) aguda e b) crônica para o PrP e seus intermediários para peixes, *Daphnia* e algas verdes, conforme software ECOSAR (EPA, 2019).



Como se pode observar pela Figura 36, todos os intermediários possuem tanto toxicidade aguda quanto crônica inferior à predita para o PrP, para todos os organismos considerados. Além disso, verifica-se que o produto de degradação **A** apresenta menor efeito tóxico para as três espécies analisadas, enquanto que os demais intermediários (**B** e **D**) são mais tóxicos que o primeiro. An *et al.* (2018) investigaram a toxicidade do PrP e de seus intermediários após processo de oxidação com Fe (VI) utilizando o software ECOSAR e, assim como no presente trabalho, também verificaram que os intermediários apresentam menor efeito tóxico aos peixes, *Daphnia* e algas verdes que a solução inicial de PrP.

A toxicidade aguda é classificada conforme o Anexo VI da Diretriz 67/548/EEC, a qual dita que amostras com $LC_{50} < 1$ mg L^{-1} são consideradas muito tóxicas enquanto que amostras com LC_{50} entre 1 e 10 mg L^{-1} são tóxicas (*Commission of the European Communities*, 1996). Conforme a Figura 36 (a), tanto o PrP quanto seus intermediários apresentam valores superiores a 1 mg L^{-1} e inferiores a 5 mg L^{-1} para toxicidade aguda, o que indica que todos são tóxicos aos peixes e *Daphnia* (espécies aquáticas com resultados em LC_{50}).

5.4. Tratamento do permeado do sistema MBR via persulfato ativado

Após a realização do planejamento experimental Doehlert para avaliar os efeitos das variáveis operacionais pertinentes à degradação de PrP via UVA/PS e Fe^0/PS, utilizando água Milli-Q, as condições otimizadas foram aplicadas ao tratamento do permeado do sistema MBR. A solução de permeado foi fortificada para 1 mg L^{-1}, visto que ambos os planejamentos para

processos com persulfato ativado basearam-se em PrP com concentração inicial nominal de 1 mg L^{-1}. Portanto, para o sistema UVA/PS foram utilizadas 4 lâmpadas UVA e 6,125 mmol L^{-1} de PS, em sistema de reator fechado em batelada com recirculação, disposto a 10,5 cm das lâmpadas. Para o sistema Fe^0/PS utilizaram-se 40 mg L^{-1} de Fe^0 e 5 mmol L^{-1} de PS, em sistema de reator aberto, sem recirculação. A Figura 37 exibe o resultado de degradação para cada um dos processos, enquanto que a Tabela 20 apresenta as velocidades específicas de degradação, para ajuste ao modelo de pseudo primeira-ordem, bem como o tempo de meia vida do PrP para cada processo. O ensaio de degradação para Fe^0/PS foi realizado por 90 min, diferentes dos estudos em água Milli-Q (15 min) visto que em tempo inferior a porcentagem de degradação foi muito baixa.

Figura 37 − Degradação do permeado gerado no MBR, fortificado para $[PrP]_0$ = 0,92 ± 0,11 mg L^{-1} (duas repetições para UVA/PS), via a) UVA/PS e b) Fe^0/PS.

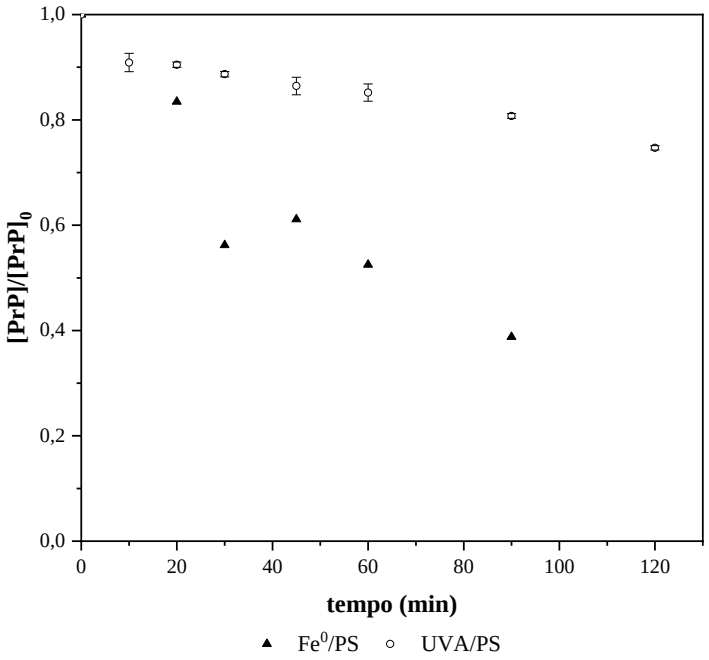


Tabela 20 – Velocidade específica de pseudo primeira-ordem e tempo de meia vida para a degradação de PrP via UVA/PS e Fe^0/PS.

Processo	***k* (min^{-1})**	R^2	$t_{1/2}$ **(min)**
UVA/PS	0,00251	0,986	276,1
Fe^0/PS	0,0106	0,999	65,4

Conforme a Figura 37, observa-se que foi possível obter 24,5% de degradação do PrP presente no permeado pelo processo UVA/PS (120 min) e 61,2% para o processo Fe^0/PS

(90 min). Tais porcentagens de degradação são inferiores às porcentagens observadas para os respectivos processos (77,3% e 98,5% para UVA/PS e Fe^0/PS, respectivamente) nas mesmas condições, porém em água Milli-Q. Foi realizada uma estimativa do tempo de meia-vida do PrP para ambos os tratamentos e, pela Tabela 20, observa-se um bom ajuste cinético para ambos os casos. Os valores de $t_{1/2}$ para a degradação do PrP presente no permeado via ambos os processos baseados em persulfato são consideravelmente superiores com os $t_{1/2}$ obtidos com esses processos em água Milli-Q. Em água Milli-Q nas mesmas condições, a degradação via UVA/PS e Fe^0/PS resultou em $t_{1/2}$ de 93,0 e 0,79 min, respectivamente. No entanto, tal diferença pode estar relacionada com a composição da matriz aquosa (permeado), indicada na Tabela 21.

Tabela 21 − Composição do permeado do sistema MBR.

Componente	**Concentração[1] (mg L^{-1})**
Al	2,6
B	3,3
Fe	<1,0
Mn	<1,0
Si	<1,0
Sr	4,3
F^-	1,01
Cl^-	462
Br^-	n.d.[2]
NO_3^-	1,66
PO_4^{3-}	7,75
SO_4^{2-}	6,64
[2]DBO_5	37,3
[2]DQO	166,2

[1]Análise por cromatografia iônica realizada no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) – Departamento de Engenharia Química da USP; [2]n.d. = não detectado; [2]Análises realizadas no presente trabalho.

De acordo com a Tabela 21, a concentração de cloreto no permeado é muito elevada, quando comparada à dos demais componentes presentes na matriz. Como discutido anteriormente (item 5.3.2.2), a presença de cloreto na matriz aquosa pode tanto resultar em efeito de sequestrador de radicais, suprimindo o processo de degradação, ou contribuir positivamente na degradação do contaminante (CHEN *et al.*, 2017). Neste caso, fica evidente

que os ânions cloreto reagiram com os radicais $HO^{\bullet}$ e $SO_4^{\bullet -}$ (Equações 27 e 28), acarretando em menor quantidade disponível destes radicais para a degradação de PrP.

O efeito negativo dos ânions cloreto é relatado por trabalhos envolvendo tanto a degradação de parabenos quanto a de outros contaminantes. Chen *et al.* (2017) observaram decréscimo na degradação de metil e etilparabeno quando utilizaram cloreto no processo de persulfato ativado termicamente. Bennedsen *et al.* (2012) investigaram o efeito de cloretos e carbonatos em reações envolvendo persulfato ativado e novamente observaram efeito negativo no processo de degradação.

Além disso, a matéria orgânica presente no permeado também pode ter influenciado o processo de degradação do PrP no permeado. Por mais que a remoção de matéria orgânica pelo sistema MBR tenha sido elevada (acima de 90% de remoção para as análises de DBO_5 e DQO), a concentração residual de DBO_5 (média máxima de 37,3 mg L^{-1}) e DQO (média máxima de 166,2 mg L^{-1}) ainda foi acima dos valores esperados. Frontistis *et al.* (2017), Matheniti *et al.* (2017) e Chen *et al.* (2017) avaliaram o efeito da presença de matéria orgânica na degradação de parabenos, utilizando matrizes reais contendo matéria orgânica ou água Milli-Q contendo ácido húmico, e todos os autores verificaram que a matéria orgânica suprime fortemente a degradação dos compostos. Xie *et al.* (2015) reportaram que as taxas de reação (segunda-ordem) de $SO_4^{\bullet -}$ e $HO^{\bullet}$ com matéria orgânica natural foram de $2{,}35\times10^{7}$ mol L^{-1} s^{-1} e $3{,}0\times10^{8}$ mol L^{-1} s^{-1}, respectivamente.

Ademais, conforme a Figura 37, percebe-se que o processo de UVA/PS apresenta maior inibição para o permeado, comparado com o processo de Fe^0/PS. A partir de medidas espectrofotométricas e conhecendo o coeficiente de absorção molar e a concentração inicial de PS, foi possível calcular o fator de absorção entre PS e permeado, resultando em 45%. Este valor indica que, no tempo zero de reação, o PS absorve cerca de 45% dos fótons, enquanto que o permeado absorve 55% dos fótons. Desta forma, verifica-se que o permeado filtra grande parte dos fótons emitidos, o que torna um fator importante para a menor degradação de PrP por UVA/PS (OPPENLÄNDER, 2003).

Portanto, com base nestes resultados, conclui-se que a aplicação de um processo oxidativo baseado em persulfato ativado como pós-tratamento ainda requer explorar novas e melhores condições para aplicação desses tratamentos à matriz oriunda do MBR. Em contrapartida, o emprego de MBR para a degradação de parabenos em concentrações na faixa de µg L^{-1}, ou seja, concentrações ambientais, resultou em aproximadamente 96% de remoção desses poluentes, sendo possível, neste caso, realizar a aplicação do POA como forma de polimento de efluente.

6. CONCLUSÃO

O sistema MBR apresentou elevada remoção de matéria orgânica, avaliada indiretamente pelas análises de BDO_5 e DQO. Para DBO_5, o permeado ofereceu concentrações médias de 24,6; 28,4,2 e 37,3 mg L^{-1} para as Fases 2, 3 e 4, respectivamente, indicando eficiências de remoção de 94,7; 93,8 e 92,2%. Já as concentrações médias de DQO no permeado foram de 108,7; 133,1 e 166,2 mg L^{-1} para as Fases 2, 3 e 4, respectivamente, apontando eficiências de remoção de 91,5; 93,4 e 91,8%.

Além disso, o MBR se mostrou eficiente na remoção de parabenos de efluente sintético, tanto em concentrações iniciais na faixa de µg L^{-1} quanto de mg L^{-1}. Do início da Fase 3 até 203 dias de operação, em que se adicionaram MeP e PrP com concentração inicial nominal de 500 µg L^{-1} (para cada), o permeado apresentou valores médios de 21,8 e 19,1 µg L^{-1} de MeP e PrP, respectivamente, indicando remoções de 95,9% para ambos os parabenos. Ao fim da Fase 3 a remoção caiu para uma média de 85,7 e 89,3% para MeP e PrP, respectivamente, sendo equivalente às concentrações de 67,1 e 51,1 µg L^{-1} para os respectivos compostos no permeado.

Para a Fase 4, em que se avaliou a remoção apenas de PrP, com concentração inicial nominal de 10 mg L^{-1}, a concentração média de PrP no permeado foi equivalente a 1,3 ± 1,0 mg L^{-1}, remetendo a 85% de remoção. As análises no lodo do MBR indicaram que para a Fase 3 houve ligeira absorção dos compostos no lodo, com concentração de MeP abaixo do limite de detecção e PrP abaixo do limite de quantificação. Em contrapartida, as análises do lodo para a Fase 4 resultaram em 2,6 mg L^{-1} de PrP no lodo, apontando 26% da concentração inicial retida no lodo. Além disso, para a Fase 4, constatou-se que 14,5% do PrP estavam no permeado e 59,5% foram removidos, sendo a biodegradação o principal mecanismo de degradação para as Fases 3 e 4.

Por conseguinte, o sistema MBR utilizado no presente trabalho apresentou plena capacidade de remoção de parabenos, tanto em concentrações na faixa de µg L^{-1} quanto de mg L^{-1}. Na segunda condição aplicada percebe-se que é interessante a aplicação de um processo posterior ao MBR, a fim de proporcionar maior remoção do parabeno, como forma de polimento do efluente.

Para o estudo de degradação de MeP e PrP, em mistura, via persulfato ativado com lâmpadas UVA, variou-se a concentração inicial dos parabenos (50-500 µg L^{-1}, cada), o número de lâmpadas UVA (1, 2 e 3) e a concentração inicial de PS (0,05-0,5 mmol L^{-1}). A degradação apresentou-se lenta e, desta forma, observou-se formação de MeP a partir do PrP. Portanto, fez-

se necessário modificar as condições utilizadas no processo, realizando a degradação dos parabenos individualmente.

Assim, na segunda etapa foi investigado o comportamento de degradação apenas de PrP, com concentração inicial fixa de 1 mg L^{-1}, via persulfato ativado com lâmpadas UVA e partículas de Fe^0. Para as degradações utilizando lâmpadas UVA como ativador, observou-se que quanto maior *o número de lâmpadas* UVA e maior a concentração inicial de PS, maior era a degradação de PrP, e menor o tempo de meia-vida. Neste sentido, o porcentual máximo de degradação atingido foi de 77,3% (ensaio 2), remetendo a $t_{1/2}$ igual a cerca de 40 minutos.

A avaliação dos radicais ativos no processo UVA/PS para a degradação de PrP a 1 mg L^{-1}, realizada com a presença de isopropanol e terc-butanol na solução, mostrou que ambos os álcoois retardaram o processo de degradação, resultando em efeito mais acentuado para o isopropanol. Este resultado indica que, nas condições empregadas, a degradação ocorre por reações induzidas pelos radicais $HO^{\bullet}$ $SO_4^{\bullet -}$, embora o radical $SO_4^{\bullet -}$ favoreça mais este processo. A avaliação do efeito da matriz aquosa foi conduzida aplicando *água de torneira e mineral*, com resultados exibindo retardamento na degradação para ambas as matrizes, sendo levemente mais acentuado para a *água de torneira*.

A degradação de PrP com Fe^0 como fonte ativadora mostrou-se mais rápida, comparada à realizada com lâmpadas UVA. Os resultados mostram que o aumento da concentração de PS e Fe^0 até determinados valores resulta em um decréscimo no valor de $t_{1/2}$, seguido de aumento. Foi possível alcançar porcentagens de degradação superiores a 97% para todos os ensaios realizados, com $t_{1/2}$ mínimo de 0,75 min (ensaio 4 – ponto central) e máximo de 2,25 min (ensaio 3).

A investigação dos radicais ativos para o processo de Fe^0/PS indicou que a presença tanto de isopropanol quanto de terc-butanol resultou em uma diminuição da taxa de degradação, sendo mais evidenciado para o primeiro. Novamente, conclui-se que ambos os radicais $HO^{\bullet}$ e $SO_4^{\bullet -}$ contribuem para a degradação, porém o último apresenta maior contribuição. A análise do efeito da matriz aquosa revelou que tanto a matriz *água mineral* quanto *água de torneira* resultaram em expressivo retardamento no processo de degradação de PrP por Fe^0/PS, sendo mais evidenciado para a primeira matriz. A *água mineral* resulta em maior efeito devido à presença de bicarbonato em sua concentração, considerado sequestrador de radicais.

A identificação de intermediários de degradação para os processos UVA/PS e Fe^0/PS permitiu comprovar a formação de quatro intermediários, sendo estes benzoato de propila, benzoato de metila, ácido 4-hidroxibenzoico e MeP. A avaliação da toxicidade utilizando a

bactéria *V. fischeri* resultou em EC_{50} na faixa de 3,8 a 4 mg L^{-1}, com tempo de contato de 30 min.

Por fim, realizou-se o tratamento do permeado do sistema MBR utilizando a melhor condição do processo UVA/PS (ensaio 2: 4 lâmpadas UVA e 6,125 mmol L^{-1} de PS) e Fe^0/PS (ensaio 4: 40 mg L^{-1} de Fe^0 e 5 mmol L^{-1} de PS). Obtiveram-se 24,5% de degradação do PrP presente no permeado pelo processo UVA/PS (120 min) e 61,2% para o processo Fe^0/PS (90 min).

Em suma, o sistema MBR apresentou elevada capacidade de remoção de parabenos, e nesse sentido o presente estudo é pioneiro. O sistema de persulfato ativado, por sua vez, apesar de ter sua eficiência condicionada pela matriz aquosa, também se mostrou eficiente na remoção de parabenos, tanto com ativação por ferro de valência zero quanto por radiação UVA. Portanto, com base nestes resultados, conclui-se que a aplicação de um processo oxidativo baseado em persulfato ativado como pós-tratamento ainda requer explorar novas e melhores condições para aplicação desses tratamentos à matriz oriunda do MBR. Em contrapartida, o emprego de MBR para a degradação de parabenos em concentrações na faixa de µg L^{-1}, ou seja, concentrações ambientais, resultou em aproximadamente 96% de remoção desses poluentes, sendo possível, neste caso, realizar a aplicação do POA como forma de polimento de efluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1709–1721, 2006.

AN, J.; XIA, C.; HE, J.; FENG, H. Oxidation of propyl paraben by ferrate (VI): kinetics, products, and toxicity assessment. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 53, n. 10, p. 873–882, 2018.

ANDERSEN, F. A. Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, and benzylparaben as used in cosmetics products. **International Journal of Toxicology**, v. 27, p. 1–82, 2008.

ANIPSITAKIS, G. P., DIONYSIOU, D. D., GONZALEZ, M. A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. **Environmental Science and Technololy**, v. 40, n. 3, p. 1000–1007, 2006.

ANJOS, M. L. **Avaliação do processo de remoção de fármacos e parabenos de esgoto doméstico em sistema de tratamento baseado em lagoas de lemnas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Sorrateira.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto : revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

BARBOSA, I. M. **Avaliação do uso de membranas de ultrafiltração modificadas com nanopartículas de argila para tratamento de esgotos.** 2017. Tese (Doutorado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BEKRIS, L.; FRONTISTIS, Z.; TRAKAKIS, G.; SYGELLOU, L.; GALIOTIS, C.; MANTZAVINOS, D. Graphene: A new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation of parabens in water. **Water Research**, v. 126, p. 111–121, 2017.

BENNEDSEN, L. R.; MUFF, J.; SØGAARD, E. G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. **Chemosphere**, v. 86, n. 11, p. 1092–1097, 2012.

BESHA, A. T.; GEBREYOHANNES, A. Y.; TUFA, R. A.; BEKELE, D. N.; CURCIO, E.; GIORNO, L. Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2395–2414, 2017.

BEZERRA, L. F.; MATSUMOTO, T. Avaliação da remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias em biorreator de membranas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p.253-260, 2011.

BŁEDZKA, D.; GROMADZIŃSKA, J.; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International**, v. 67, p. 27–42, 2014.

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

BRASIL, **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 24 jun. 2018.

BRASIL. Resolução RDC nº 29, de 1º de junho de 2012. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre **"Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes"**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/fotos/assets/uploads/regulatorios/e2f34-Rdc-29.pdf>. Acesso em: 21 de mai. 2018.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment : Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, p. 1518–1532, 2011.

BRITO, N. M.; DE AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O ‑) in aqueous Solution. **Atomic Energy**, v. 17, p. 513–886, 1988.

CALAFAT, A. M.; YE, X.; WONG, L. Y.; BISHOP, A. M.; NEEDHAM, L. L. Urinary concentrations of four parabens in the U.S. Population: NHANES 2005-2006. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 5, p. 679–685, 2010.

CHEN, T. K.; NI, C. H.; LIN, J. High-strength nitrogen removal of opto-eletronic industrial wastewater in membrane bioreactor ‑ a pilot study. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 1191-1198, 2003.

CHEN, Y.; DENG, P.; XIE, P.; SHANG, R.; WANG, Z.; WANG, S. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. **Chemosphere**, v. 168, p. 1628–1636, 2017.

CICEK, N. A review of membrane bioreactor and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 45, p. 637–649, 2003.

Commission of the European Communities. 1996. Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances. Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

ÇABUK, H.; AKYÜZ, M.; ATA, S. A simple solvent collection technique for a dispersive liquid-liquid microextraction of parabens from aqueous samples using low-density organig solvent. **Journal of Separation Science**, v. 35, p. 2645–2652, 2012.

EU, European Union, 2014. **Commission Regulation (EU) No 358/2014** of 9 April 2014 amending Annexes II and V to Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council on cosmetic products. Disponível em: < http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:JOL_2014_107_R_0002&from=EN>. Acesso em: 12 jun. 2018.

DAVIDIVOU, K.; MCRITCHIE, C.; ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOU, I.; CHATZISYMEON, E. Photocatalytic degradation of saccharin under UV-LED and blacklight irradiation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, p. 269-276, 2018.

DARBRE, P. D. Underarm cosmetics and breast cancer. **Journal of Applied Toxicology**, v. 23, p. 89–95, 2003.

DARBRE, P. D.; ALJARRAH, A.; MILLER, W. R.; COLDHAM, N. G.; SAUER, M. J.; POPE, G. S. Concentrations of parabens in human breast tumours. **Journal of Applied Toxicology**, v. 24, n. 1, p. 5–13, 2004.

DARBRE, P. D.; HARVEY, P. W. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. **Journal of Applied Toxicology**, v. 28, p. 608–620, 2008.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 442–228, 2011.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167–176, 2015.

DHAKA, S.; KUMAR, R.; KHAN, M. A.; PAENG, K. J.; KURADE, M. B.; KIM, S. J.; JEON, B. H. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 11–19, 2017.

DHAKA, S.; KUMAR, R.; LEE, S. hun; KURADE, M. B.; JEON, B. H. Degradation of ethyl paraben in aqueous medium using advanced oxidation processes: Efficiency evaluation of UV-C supported oxidants. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 505–513, 2018.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) Predictive Model**. Disponível em: < https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosar-predictive-model>. Acesso em 21 fev. 2019.

FARAJZADEH, M. A.; DJOZAN, D.; BAKHTIYARI, R. F. Use of a capillary tube for collecting an extraction solvent lighter than water after dispersive liquid–liquid microextraction and its application in the determination of parabens. **Talanta**, v.81, p. 1360–1367, 2010.

FDA. **Parabens in Cosmetics.** Disponível em: <https://www.fda.gov/Cosmetics/ProductsIngredients/Ingredients/ucm128042.htm>. Acesso em: 21de mai. 2018.

FERREIRA, A. L. T. S. **Remoção biológica simultâneda de fósforo e nitrogênio de esgoto sanitário em reatores sequenciais em batelada**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

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

FONSECA, A. D. **Denitrification in Membrane Bioreactors**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência), Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.

FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOU, I.; MANTZAVINOS, D. Degradation of ethyl paraben by heat-activated persulfate oxidation: statistical evaluation of operating factors and transformation pathways. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1073–1084, 2017.

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

GAO, D.-W.; FU, Y.; TAO, Y.; WU, W.-M.; AN, R.; LI, X.-X. Current research and development of controlling membrane fouling of MBR. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 13, p. 2993–2998, 2009.

GMUREK, M.; ROSSI, A. F.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R.; LEDAKOWICK, S. Photodegradation of single and mixture of parabens – kinetic, by-products identification and cost-efficiency analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 303-314, 2015.

GOMES, F. E. R. **Análise do propilparabeno e butilparabeno em amostras de água da Bacia do Rio Pardo e estudos da sua degradação por fotólise e fotoeletrocatálise e avaliação da toxicidade e atividade estrogênica.** 2016. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.

GOULART, F. A. B. **Contaminantes emergentes em um país emergente: estudo de caso no Rio Barigui.** 2017. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

GRAÇA, C. A. L. **Degradation of persistent pesticides via advanced oxidation and reductive processes.** 2017. Tese (Doutorado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

HAI, F. I.; TESSMER, K.; NGUYEN, L. N.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. **Journal Of Membrane Science**, v. 383, p.144–151, 2011.

HAN, D.; WAN, J.; MA, Y.; WANG, Y.; LI, Y.; LI, D.; GUAN, Z. New insights into the role of organic chelating agents in Fe (II) activated persulfate processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 425–433, 2015.

HARVEY, P. W.; DARBRE, P. Endocrine disrupters and human health: Could oestrogenic chemicals in body care cosmetics adversely affect breast cancer incidence in women? A review of evidence and call for further research. **Journal of Applied Toxicology**, v. 24, n. 3, p. 167–176, 2004.

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, p. 3935-3964, 2007.

HOPPE, A. C.; PAIS, M. C. N. Avaliação da toxicidade de parabenos em cosméticos. **Revinter**, v. 10, n. 3, p. 49–70, 2017.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

IOANNIDI, A.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D. Destruction of propyl paraben by persulfate activated with UV-A light emitting diodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2992–2997, 2018.

JUDD, S.; JUDD, C. **The MBR Book: principles and applications of membrane bioreactors fo water and wastewater treatment.** 2. ed. Oxford: Elsevier, 2011.

KANK, K-S.; CHE, J-H.; RYU D-Y.; KIM, T-W.; LI, G-X.; LEE, Y.-S. Decreased sperm number and motile activity on the f1 offspring maternally exposed to butyl p-hydroxybenzoic acid (butyl paraben): Editorial comment. **The Journal of Veterinary Medical Science**, v. 64, n. 3, p. 227–235, 2002.

LE-CLECH, P.; CHEN, V.; FANE, T. A. G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 17–53, 2006.

LEE, H.; HAN, J.; YUN, Z. Biological nitrogen and phosphorus removal in UCT-type MBR process. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 11, p. 2093–2099, 2009.

LI, W.; SHI, Y.; GAO, L.; LIU, J.; CAI, Y. 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.

LIN, Y. T.; LIANG, C.; CHEN, J. H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. **Chemosphere**, v. 82, n. 8, p. 1168–1172, 2011.

LIU, J. L.; WONG, M. H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environment International**, v. 59, p. 208–224, 2013.

LONDOÑO, Y. A.; PEÑUELA, G. A. Anaerobic biological treatment of methylparaben in an expanded granular sludge bed (EGSB). **Water Science & Technology**, v. 71, n. 11, p. 1604–1610, 2015a.

LONDOÑO, Y. A.; PEÑUELA, G. A. Biological Removal of Different Concentrations of Ibuprofen and Methylparaben in a Sequencing Batch Reactor (SBR). **Water Air and Soil Pollution**, v. 226, n. 12, p. 393, 2015b.

LU, J.; MAO, H.; LI, H.; WANG, Q.; YANG, Z. Occurrence of and human exposure to parabens, benzophenones, benzotriazoles, triclosan and triclocarban in outdoor swimming pool water in Changsha, China. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 1064–1069, 2017.

LUTZE, H. V., KERLIN, N., SCHMIDT, T. C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: formation of chlorate, interconversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. **Water Research**, v. 72, p. 349–360, 2015.

MARTÍN-PASCUAL, J.; REBOLEIRO-RIVAS, P.; MUÑIO, M. M.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.; POYATOS, J. M. Membrane fouling of a hybrid moving bed membrane bioreactor plant to treat urban wastewater. **Chemical Engineering and Processing**, v. 104, p. 112–119, 2016.

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

MAYER, F. M. **Parabenos em efluente hospitalar: quantificação e identificação de metabólitos e subprodutos de oxidação avançada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engeneering: Treatment and reuse.** 4. ed. Mcgraw Hill, 2003.

METHENITI, M. E.; FRONTISTIS, Z.; RIBEIRO, R. S.; SILVA, A. M. T.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T.; MANTZAVINOS, D. Degradation of propyl paraben by activated persulfate using iron-containing magnetic carbon xerogels: investigation of water matrix and process synergy effects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 34801–34810, 2017.

MIERZWA, J. C.; ARIETA, V.; VERLAGE, M; CARVALHO, J.; VECITIS, C. D. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 314, p. 147–158, 2013.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MONTES-GRAJALES, D.; FENNIX-AGUDELO, M.; MIRANDA-CASTRO, W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 601–614, 2017.

NETA, P.; HUIE, R. E.; ROSS, A. B. Rate constants for reaction of inorganic radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 3, 1988.

OETTERER, E. M. Exploring the Brazilian Fragrance Market : A View of Consumer Habits , Preferences and Technology. **Euro Cosmetics**, v. 1, p. 24–28, 2015.

OISHI, S. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 12, p. 1807–1813, 2002.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. Wiley-VCH, 2003.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PARK, H-D.; CHANG, I-S.; LEE, K-J. **Principles of Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment.** CRC Press, New York, 2015.

PERSONE, G.; MARSALEK, B.; BLINOVA, I.; TÖRÖKNE, A.; ZARINA, D.; MANUSADZIANAS, L.; NALECZ-JAWECKI, G.; TOFAN, L.; STEPANOVA, N.; TOTHOVA, L.; KOLAR, B. A practical and user-friendly toxicity classification system with microtests for natural waters and wastewaters. **Environmental toxicology**, v. 18, p. 395–402, 2003.

POYATOS, J. M.; MUÑIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HOTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water Air and Soil Pollution**, v. 205, p. 187–204, 2010.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS–Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova,** v. 32, n. 6, p. 1620–1634, 2009.

REISNER, T. **Application of persulfate for water and wastewater treatment**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Tallinn University of Technology, Tallinn (Estônia).

ROCHA, B. A.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; HONDA, M.; NATTANE, L. Advanced data mining approaches in the assessment of urinary concentrations of bisphenols , chlorophenols , parabens and benzophenones in Brazilian children and their association to DNA damage. **Environment International**, v. 116, p. 269–277, 2018.

SAUTOUR, M.; ROUGET, A.; DANTIGNY, P.; DIVIES, C.; BENSOUSSAN, M. Applucation of Doehlert design to determine the combined effects of temperature, water activity and pH on conidial germination of *Penicillium chrysogenum*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 91, p. 900–906, 2001.

SANCHEZ, A. V. M. **Estudo de métodos empregando SPE, QuEChERS e LC-MS/MS para determinação de parabenos em amostras de água e lodo de ETA**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

SANTOS, M. M.; BREHM, F. D. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. de. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil : a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hidricos**, v. 21, n. 3, p. 603–617, 2016.

SILVA, M. K. **Biorreatores com membranas: uma alternativa para o tratamento de efluentes.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SNYDER, R; WYANT, D. **Activated sludge process control: Training manual for wastewater treatment plant operators.** Water Resources Division. Disponível em: < https://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-ot-activated-sludge-manual_460007_7.pdf>. Acesso em: 26 jan. 2019.

SONI, M. G.; TAYLOR, S. L.; GREENBERG, N. A.; BURDOCK, G. A. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 10, p. 1335–1373, 2002.

SPERLING, V. **Princípios e tratamento biológico de paguas residuárias: lodos ativados.** UFMG/Belo Horizonte. 428 p. 2002.

STEFAN, M. I. **Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: fundamentals e applications.** IWA Publishing/London, 2018.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA – American Public Health Association, 22a Ed., 2012.

TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; VERNA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C.; VALERO, J. R. Membrana processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. **Scinece of Total Environment**, v. 547, p.60–77, 2016.

TAY, K. A.; RAHMAN, N. A.; ABAS, M. R. B. Ozonization of paranems in aqueous solution: kinetics and mechanism of degradation. **Chemosphere**, v. 81, p. 1446–1453, 2010.

TAVARES, A.T, PEDRIALI, C.A., Relação do uso de parabenos em cosméticos e sua ação estrogênica na indução do câncer no tecido mamário. **Revista Multidisciplinar da saúde**, ano III, n. 6, 2011.

TERASAKI, M.; MAJINO, M.; TATARAZAKO, N. Acute toxicity of parabens ans their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Journal of Applied Toxicology**, v. 29, p. 242–247, 2009.

TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBÆK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 55–91, 2010.

VERONESE, C. G. E**studos e tratabilidade dos efluentes da refinaria do vale do Paraíba (REVAP).** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

VILLAVERDE-DE-SÁA, E.; GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. In-sample acetylation-non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction for the determination of parabens and triclosan in water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 6, p. 2559–2569, 2010.

WANG, L.; WU, Y.; ZHANG, W.; KANNAN, K. Characteristic Profiles of Urinary p-Hydroxybenzoic Acid and its Esters (Parabens) in Children and Adults from the United States and China. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 2069–2076, 2013.

XIE, P., MA, J., LIU, W., ZOU, J., YUE, S., LI, X., WIESNER, M.R., FANG, J. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals. Water Research, v. 69, p. 223–233, 2015.

XUE, J.; WU, Q.; SAKTHIVEL, S.; PAVITHRAN, P. V; VASUKUTTY, J. R.; KANNAN, K. Urinary levels of endocrine-disrupting chemicals, including bisphenols, bisphenol A diglycidyl ethers, benzophenones, parabens, and triclosan in obese and non-obese Indian children. **Environmental Research**, v. 137, p. 120–128, 2015.

WANG, Z.; SONG, Y.; LIU, M.; WANG, Y.; HU, Z.; LI, Z; Experimental study of filtrability behavior of model extracellular polymeric substance solutions in dead-ed membrana filtration. **Desalination**, v. 249, p. 1380–1384, 2009.

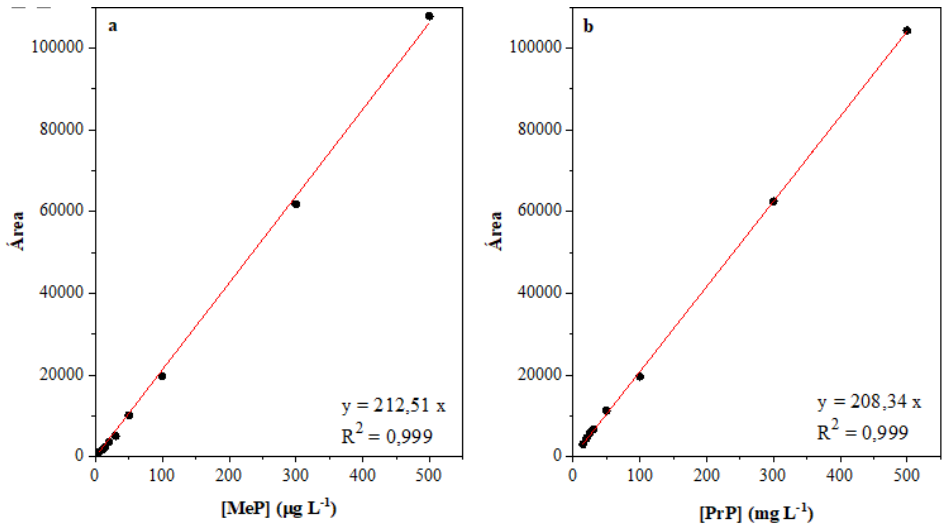
YAN, N; LIU, F.; HUANG, W. Interaction of oxidants in siderite catalyzed hydrogen peroxide and persulfate system using trichloroethylene as a target contaminant. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 149–154, 2013.

YANG, Y.; SIK, Y.; KIM, K.; KWON, E. E.; FAI, Y. Science of the Total Environment Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants : A review. **Science of the Total Environment**, v. 597, p. 303–320, 2017.

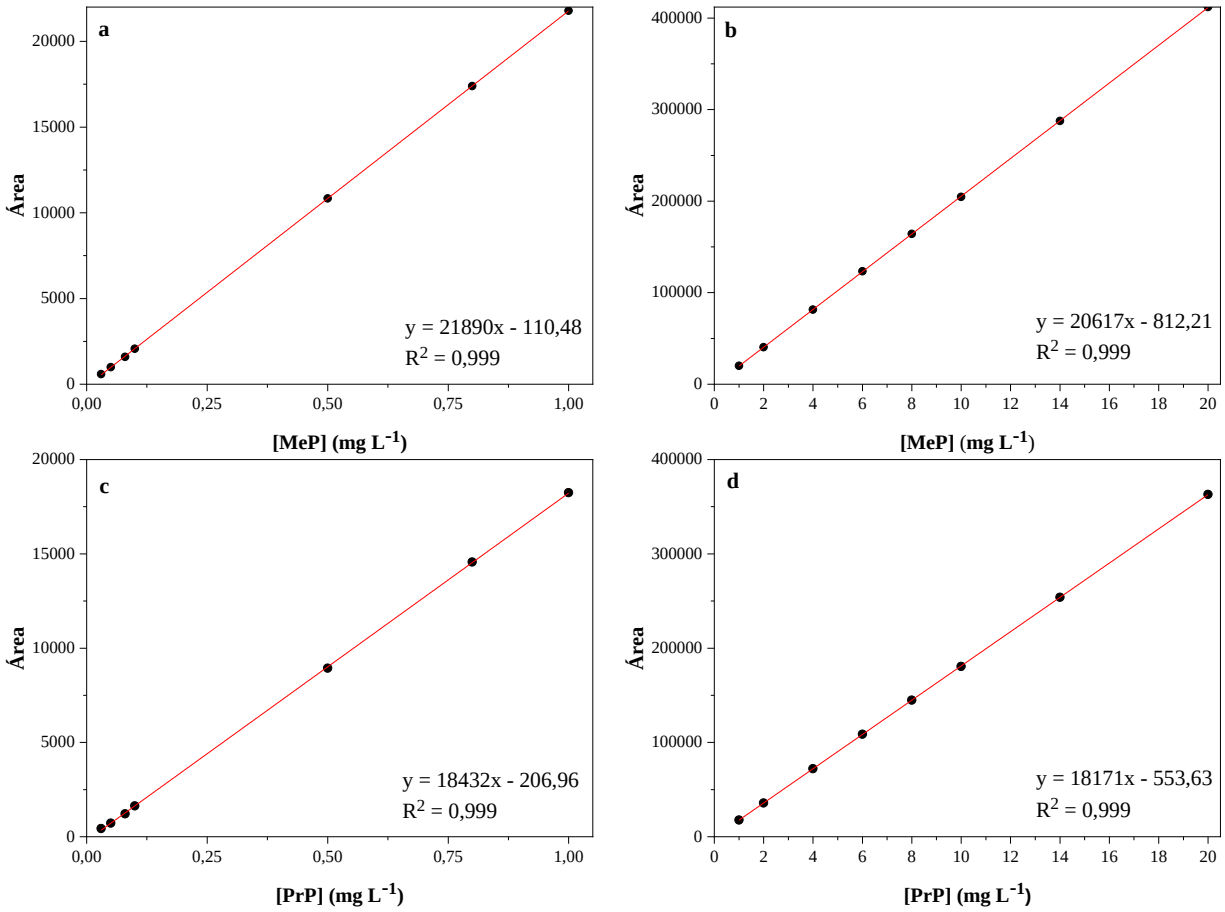
ZGOŁA-GRZESKOWIAK, A.; GRZESKOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1382–1399, 2011.

ANEXOS

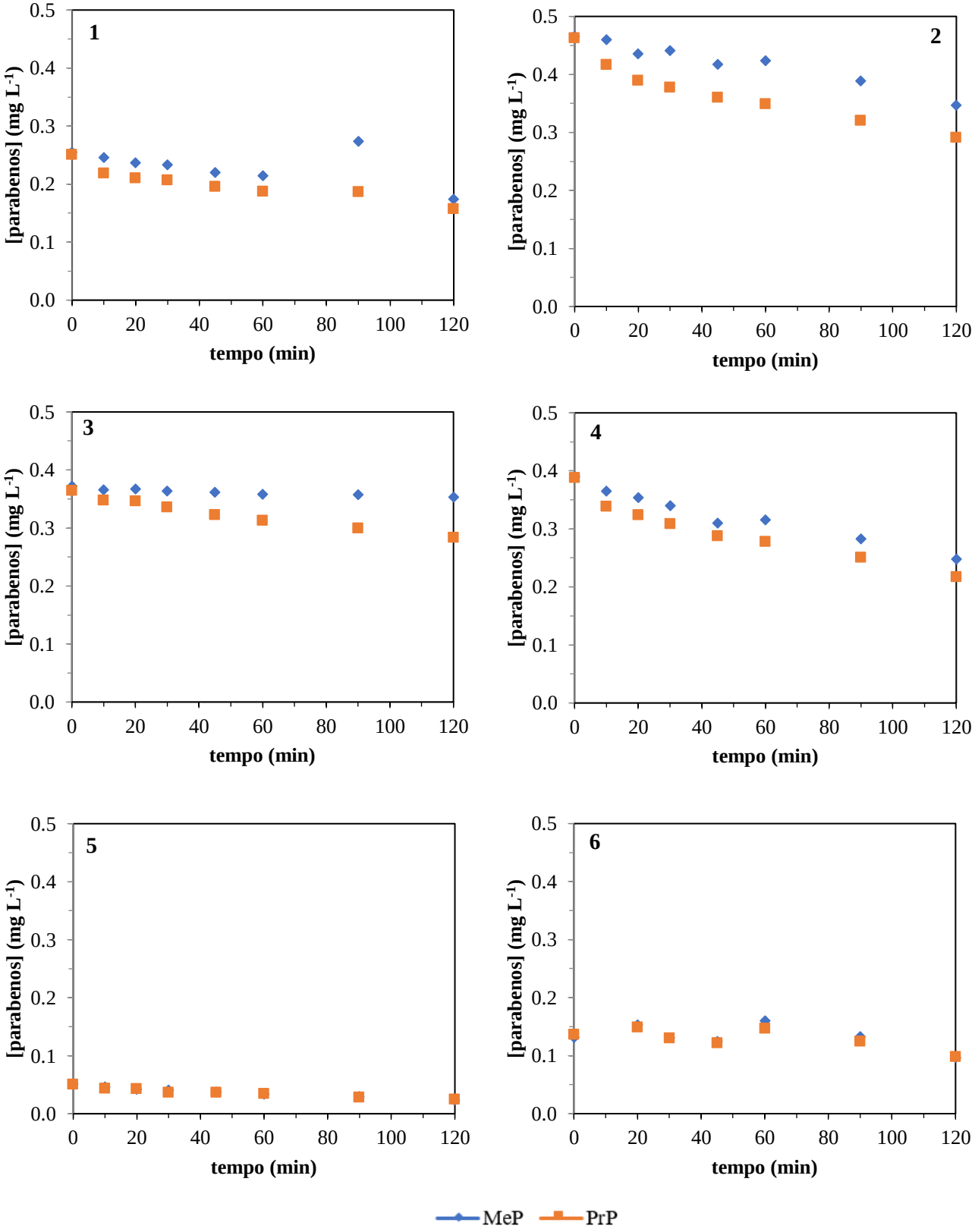
1. Curvas analíticas para o processo de extração DLLME: (a) metilparabeno e (b) propilparabeno.

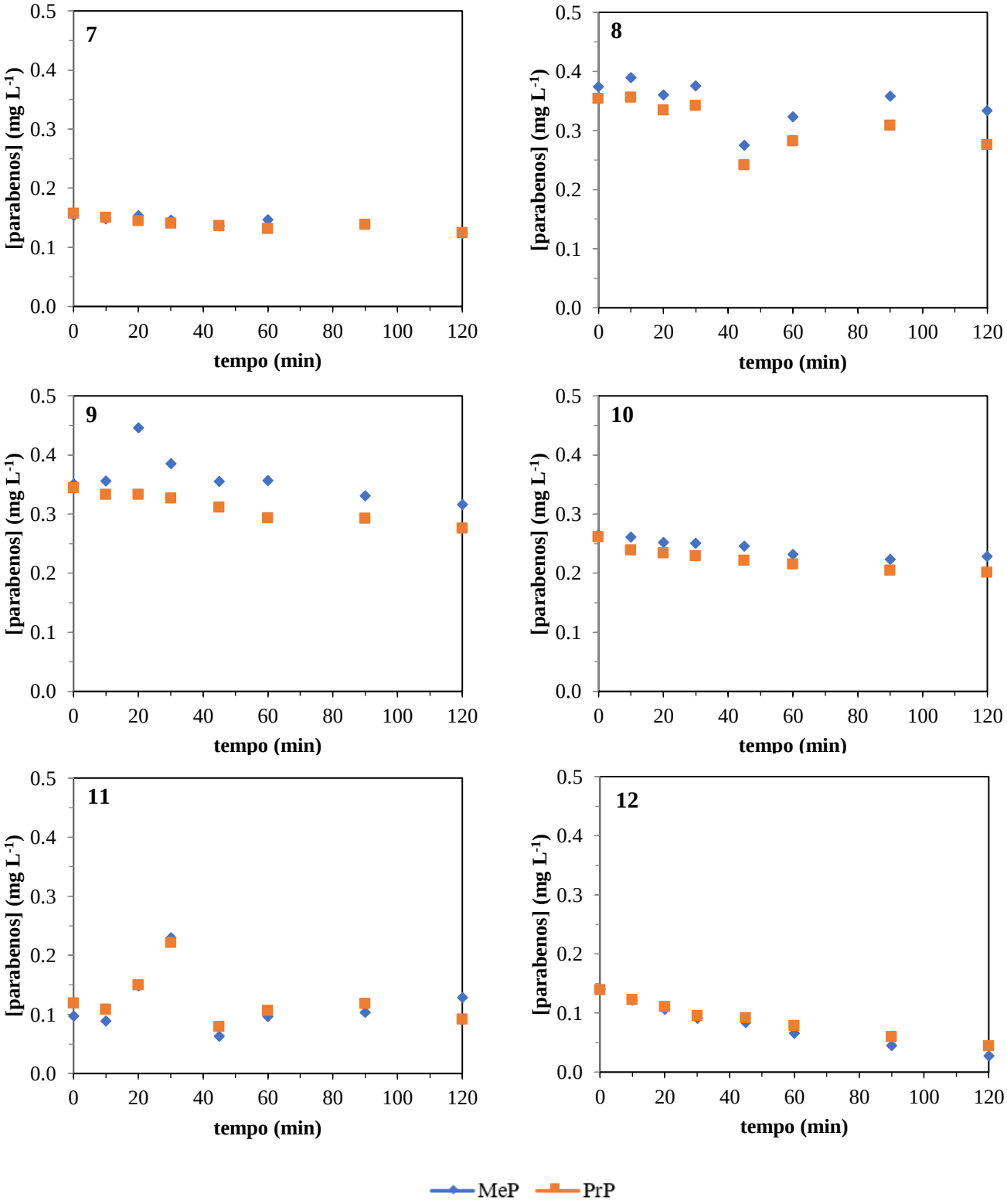


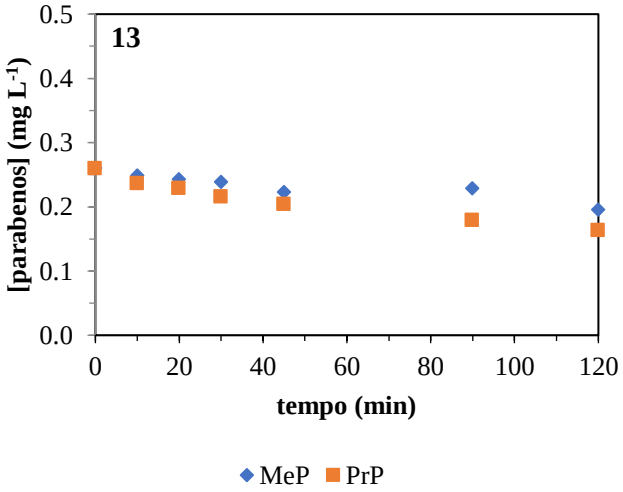
2. Curvas analíticas para o metilparabeno (a) baixa concentração e (b) alta concentração; e para o propilparabeno (c) baixa concentração e (d) alta concentração.



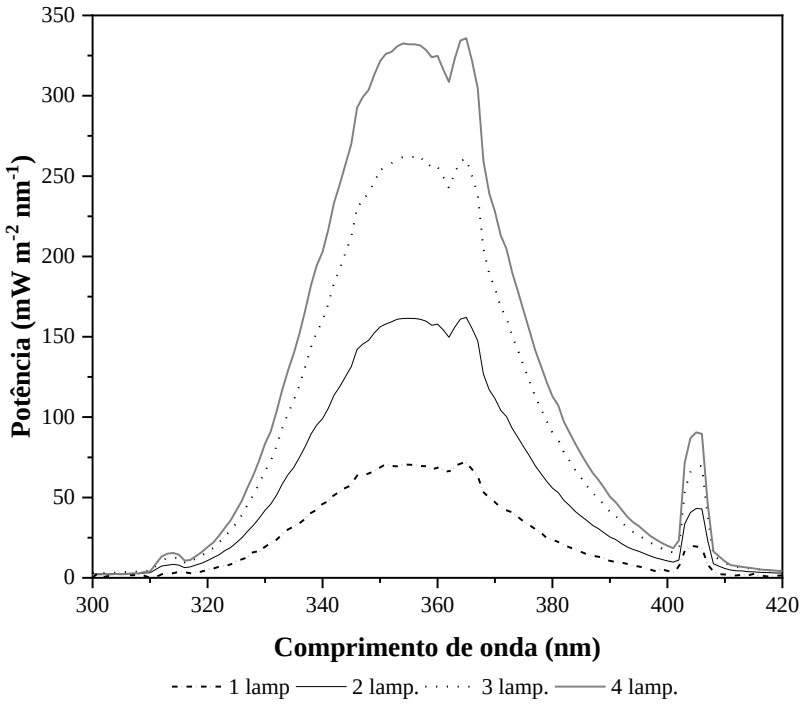
3. Ensaios de degradação de MeP e PrP em função do tempo, para o planejamento experimental Doehlert.




7
8
9
10
11
12
[parabenos] (mg L-1)
tempo (min)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0
20
40
60
80
100
120
MeP
PrP



4. Espectros de emissão para uma, duas, três e quatro lâmpadas UVA.



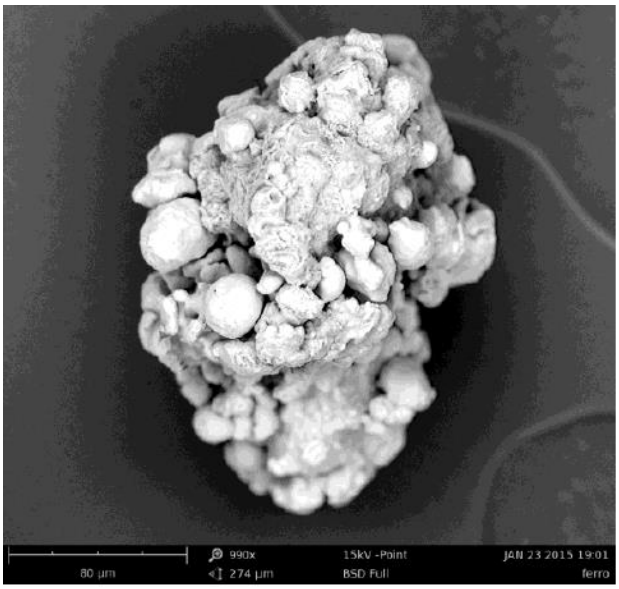
5. Tabela ANOVA, em termos de tempo de meia-vida para a degradação de PrP via UVA/PS.

Factor	ANOVA; Var.:t1/2; R-sqr=,92719; Adj:,80585 (UVA_file) 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=150,9914 DV: t1/2				
	SS	df	MS	F	p
(1)[PS](L)	3160,421	1	3160,421	20,93114	0,019598
[PS](Q)	172,598	1	172,598	1,14310	0,363383
(2)lamp (L)	2424,096	1	2424,096	16,05453	0,027884
lamp (Q)	19,186	1	19,186	0,12706	0,745092
1L by 2L	8,451	1	8,451	0,05597	0,828213
Error	452,974	3	150,991		
Total SS	6221,740	8			

6. Tabela ANOVA, em termos de porcentagem de degradação, para a degradação de PrP via UVA/PS.

Factor	ANOVA; Var.:% degradação; R-sqr=,99343; Adj:,98249 (UVA_file) 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=3,663015 DV: % degradação				
	SS	df	MS	F	p
(1)[PS](L)	800,532	1	800,5322	218,5446	0,000672
[PS](Q)	207,816	1	207,8161	56,7336	0,004851
(2)lamp (L)	558,182	1	558,1820	152,3832	0,001145
lamp (Q)	137,902	1	137,9023	37,6472	0,008706
1L by 2L	14,312	1	14,3124	3,9073	0,142517
Error	10,989	3	3,6630		
Total SS	1673,602	8			

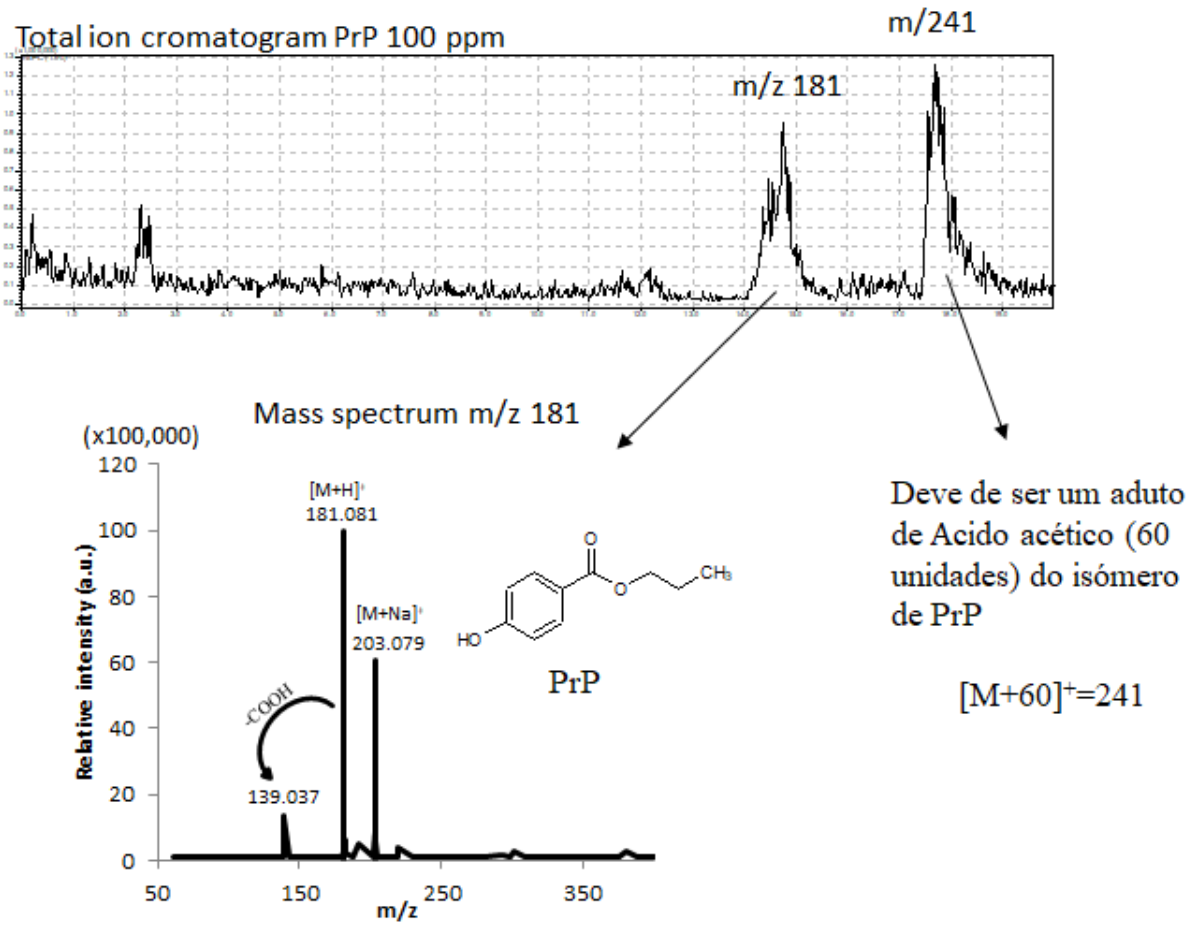
7. Imagem de MEV para as partículas de [× 900] Fe^0 empregadas no processo.



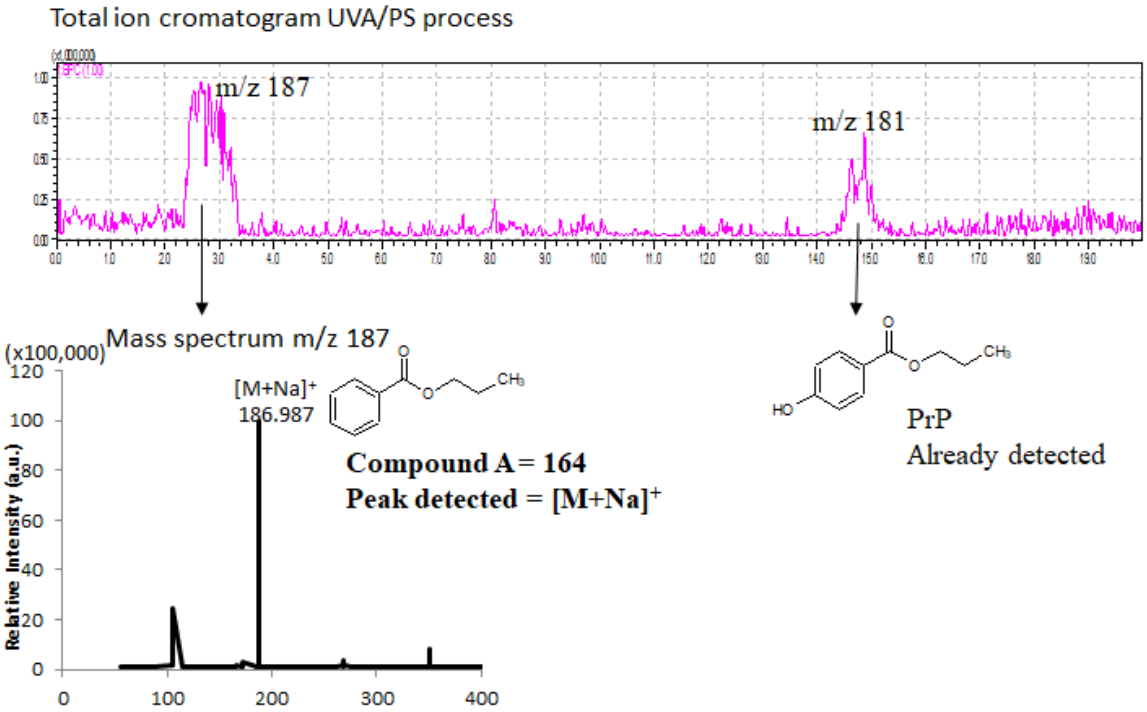
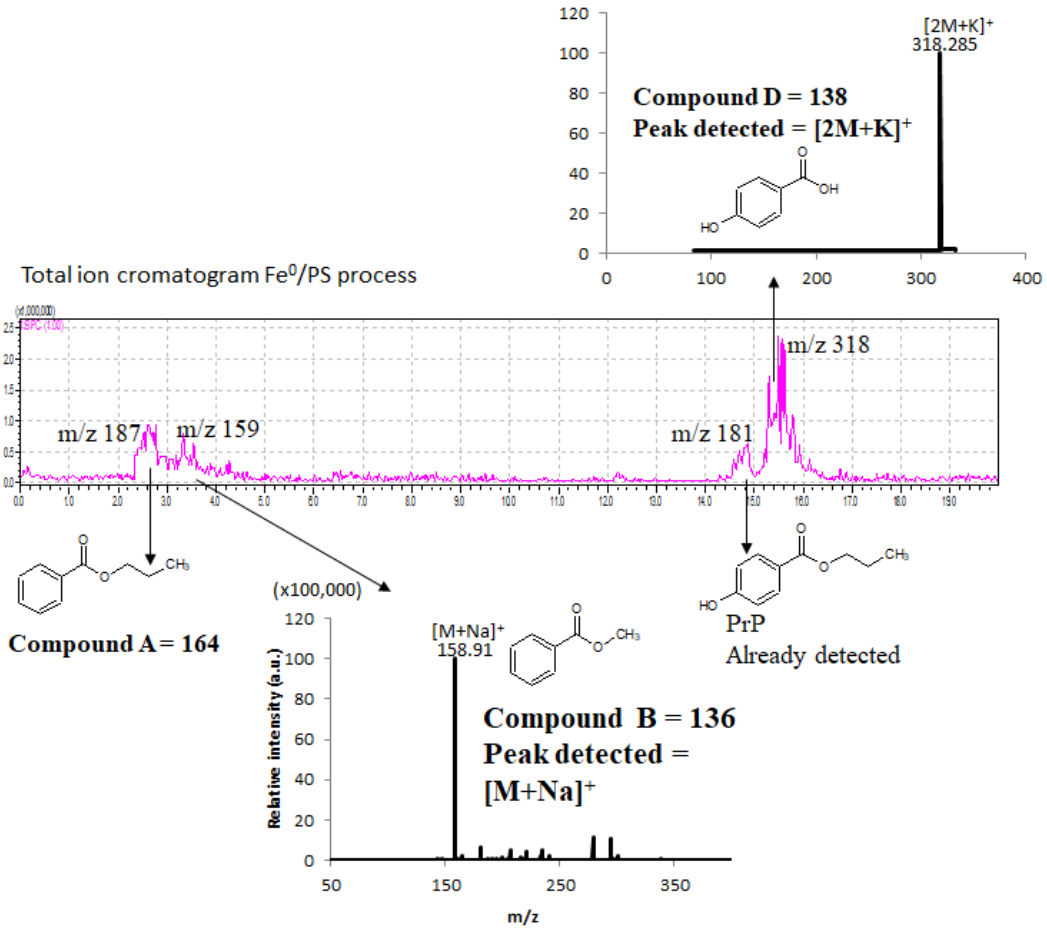
8. Tabela ANOVA, em termos de tempo de meia-vida, para a degradação de PrP via Fe^0/PS.

Factor	ANOVA; Var.:t1/2; R-sqr=,99546; Adj:,98789 (Fe_file) 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=,0035886 DV: t1/2				
	SS	df	MS	F	p
(1)[PS](L)	0,737227	1	0,737227	205,4342	0,000736
[PS](Q)	1,020586	1	1,020586	284,3946	0,000454
(2)[Fe](L)	0,473219	1	0,473219	131,8664	0,001418
[Fe](Q)	0,133037	1	0,133037	37,0717	0,008897
1L by 2L	0,101886	1	0,101886	28,3913	0,012918
Error	0,010766	3	0,003589		
Total SS	2,371256	8			

9. Cromatograma do PrP 100 mg L^{-1} para identificação de intermediários.



10. Cromatograma de ensaio UVA/PS para a identificação de intermediários.



11. Cromatograma de ensaio Fe^0/PS para a identificação de intermediários.