

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de mestrado

**Acoplamento Ferro Zero e Radical Sulfato ($ZVI + SO_4^{\bullet-}$) para a
Remoção de Contaminantes Emergentes**

São Carlos – SP

2023

Cleyryson de Sousa Lima

**Acoplamento Ferro Zero e Radical Sulfato (PFZ + SO₄^{•-}) para a
Remoção de Contaminantes Emergentes**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos – SP

2023

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.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Lima, Cleuryson de Sousa

Acoplamento ferro zero e radical sulfato ($ZVI + SO_4^{\bullet-}$) para a remoção de contaminantes emergentes / Cleuryson de Sousa Lima. — São Carlos, 2023.
61 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

1. Cafeína. 2. Bisfenol A. 3. Persulfato. 4. Planejamento de experimento. I.
Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças nessa etapa da minha vida, e por ter colocado pessoas que só vieram somar nessa trajetória.

Ao meu orientador, Prof. ° Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela orientação e pelo conhecimento adquirido.

A técnica do meu grupo de pesquisa, Vania Fernandes, pela amizade e companheirismo: você foi uma peça fundamental nesse tempo.

Ao meu grupo de pesquisa LDTAmb (Fellipe Cadan, Vanessa, Mateus, e Pedro) pelas conversas e troca de conhecimento nesse tempo, em especial aos meus amigos Chubraider, pela amizade e por toda atenção e conhecimento dividido (um exemplo de pessoa), e Denise, minha companheira de bancada e de mestrado: sua amizade e companhia foi essencial.

Ao Instituto de Química de São Carlos pelo suporte e apoio; em especial às secretárias da CPG.

A minha família, minha mãe Renegilda e meu pai Clementino por todo o apoio incondicional e por sempre estarem na primeira fileira na torcida por mim e meus irmãos Alderane e Kelson; pelo incentivo na minha vida acadêmica e aquela força que só a gente entende.

A minha amiga que divide a casa e várias risadas todo dia comigo, Fabiana Matos.

À Capes, ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

À Capes pela bolsa de estudos.

" A persistência é o caminho do êxito."
– Charles Chaplin

RESUMO

A água é um recurso abundante e mal distribuído no planeta, de forma que sua gestão é uma preocupação mundial, presente em normativas nacionais e internacionais. Apesar de as estações de tratamento de água e esgoto serem eficientes para as finalidades de projeto, não o são para eliminar espécies que ocorrem no ambiente na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Tais espécies, os chamados Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPEs), normalmente não são legislados; tampouco têm seus efeitos sobre a biogeoquímica local claramente compreendidos. Para eliminá-los, tecnologias como os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são amplamente estudadas. O objetivo desse trabalho foi maximizar a degradação de três CPEs: cafeína (CAF), bisfenol A (BPA) e 17α -etinilestradiol (EE2), em concentrações próximas às encontradas em estações de tratamento de esgoto ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), utilizando-se o processo ferro zero (PFZ) acoplado ao radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), gerado a partir do persulfato. Foi desenvolvido um método cromatográfico multirresíduos em HPLC-UV (isocrático, fase reversa), no qual as separações se deram em 12,5 min, com fase móvel hidrometanólica. O preparo de amostras se deu por extração em fase sólida (SPE), usando-se cartuchos Strata-X da Phenomenex, com recuperações acima de 80% e boa linearidade ($R^2 > 0,98$). O PFZ foi estudado via planejamento fatorial 2^2 . As degradações variaram entre 9,9 e 35,5%, sendo que nem o pH (4 e 6), nem a vazão (15 e 35 mL min^{-1}) foram estatisticamente significativos (95% de confiança). As concentrações de Fe^{2+} variaram entre 2 e 12 mg L^{-1} , dentro do limite legal estabelecido para o descarte de efluentes no Brasil (15 mg L^{-1}). No acoplamento PFZ/persulfato, estudado por um novo planejamento fatorial 2^2 , o pH (4 e 6) e interação do pH com a concentração de persulfato de sódio ($0,50$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) foram estatisticamente significativos (95% de confiança), com degradações de até 64%. Adicionalmente, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 avaliando-se o uso de ácido cítrico ($0,009$ e $0,036 \text{ mmol L}^{-1}$) e luz UV-A (4 e 6 lâmpadas de 4 W cada). Apenas o n° de lâmpadas foi estatisticamente significativo, com degradações de até 74%. As melhores condições de degradação foram determinadas como sendo: vazão = 15 mL min^{-1} , pH = 6, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{ácido cítrico}] = 0,009 \text{ mmol L}^{-1}$ e irradiação com 4 lâmpadas UV-A.

Palavras-chave: cafeína; bisfenol A; 17α -etinilestradiol; persulfato; planejamento de experimento

ABSTRACT

Water is an abundant and poorly distributed resource on the planet, being its management a global concern, present in national and international regulations. Although water and wastewater treatment stations are efficient for their projected purposes, they are not for eliminating species that occur in the environment at the ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ range. Such species, the so-called Contaminants of Emerging Concern (CECs), usually are not legislated; neither their effects on the local biogeochemistry are clearly understood. To eliminate them, technologies such as the Advanced Oxidative Processes (AOPs) are widely studied. The aim of this study was to maximize the degradation of three CECs: caffeine (CAF), bisphenol A (BPA), and 17 α -ethinyl estradiol (EE2), in concentrations close to the ones found in wastewater treatment plants ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), using the zero-valent iron (ZVI) process coupled to the sulfate radical ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), generated by persulfate. A multiresidue chromatographic method in HPLC-UV was developed (isocratic, reversed phase), in which separations took 12.5 min with hydromethanolic mobile phase. Samples preparation was accomplished by solid phase extraction (SPE), using Strata-X cartridges from Phenomenex, with recoveries greater than 80% and good linearity ($R^2 > 0.98$). The ZVI process was studied via a 2^2 factorial design. Degradations ranged from 9.9 to 35.5%, and neither pH (4 and 6) nor flow rates (15 and 35 mL min^{-1}) were statistically significant (95% confidence level). Fe^{2+} concentrations varied from 2 to 12 mg L^{-1} , within the established legal limit for effluent discharge in Brazil (15 mg L^{-1}). In the ZVI/persulfate coupling, which was studied via another 2^2 factorial design, pH (4 and 6) and the interaction between pH and sodium persulfate concentration (0.50 and 1.0 mmol L^{-1}) were statistically significant (95% confidence level), reaching degradations up to 64%. Additionally, a 2^2 factorial design was performed assessing the use of citric acid (0.009 and $0.036 \text{ mmol L}^{-1}$) and UV-A light (4 and 6 lamps, 4 W each). Only the number of lamps was statistically significant, with degradations up to 74%. The best degradation conditions were: flow rate = 15 mL min^{-1} , pH = 6, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.0 \text{ mmol L}^{-1}$, [citric acid] = $0.009 \text{ mmol L}^{-1}$, and irradiation with 4 UV-A lamps.

Keywords: caffeine; bisphenol A; 17 α -ethinylestradiol; persulfate ion; experimental design

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de contaminação de ambientes aquáticos por CPEs	3
Figura 2 – Fórmula estrutural da cafeína.....	5
Figura 3 – Reação de Formação do Bisfenol A.....	6
Figura 4 – Fórmula estrutural do bisfenol A	7
Figura 5– Reação do (a) 17 β -estradiol para formação do hormônio sintético (b) 17 α -etinilestradiol	8
Figura 6 – Principais Processos Oxidativos Avançados (POAs)	10
Figura 7 – Gráficos de especiação: (a) Fe ²⁺ ; (b) Fe ³⁺	12
Figura 8 – Esquema do reator empregado para a reação do processo ZVI	22
Figura 9 – Esquema do reator empregado para a reação do processo ZVI acoplado a reação de persulfato.....	25
Figura 10 – Cromatogramas obtidos durante o desenvolvimento de método	31
Figura 11 – Cromatograma típico nas melhores condições cromatográficas determinadas na concentração de 10mg L ⁻¹	32
Figura 12 – Recuperações dos distintos testes de SPE realizados para os CPEs estudados.....	32
Figura 13 – Curvas de calibração para os CPEs estudados e Fe ²⁺	34
Figura 14 – Resultados do planejamento fatorial (ZVI): (a) degradação dos CPEs; (b) liberação de Fe ²⁺	35
Figura 15 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial do processo ZVI.....	36
Figura 16 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial do processo ZVI com reação do persulfato	38
Figura 17 – Gráfico de superfície de resposta para a desejabilidade global para o planejamento ZVI/persulfato.....	39
Figura 18 – Degradação dos CPEs em diferentes pHs no sistema ZVI/persulfato	39
Figura 19 – Experimentos de degradação na presença/ausência de ácido cítrico	40
Figura 20 – Gráfico de Pareto do processo ZVI/Persulfato com adição de Ácido Cítrico e luz, onde pode-se avaliar a significância dos fatores estudados	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico.....	19
Tabela 2 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico.....	19
Tabela 3 – Principais testes de extração realizados.....	21
Tabela 4 – Reagentes utilizados na otimização do reator	23
Tabela 5 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados na otimização do reator.....	23
Tabela 6 – Planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI.....	24
Tabela 7 – Planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI acoplado à reação de persulfato	26
Tabela 8 – Reagentes utilizados na determinação de Fe^{2+}	27
Tabela 9 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados na análise de Fe^{2+}	27
Tabela 10 – Planejamento fatorial 2^2 para avaliação da concentração de ácido cítrico e número de lâmpadas UV-A.....	28
Tabela 11 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI.....	35
Tabela 12 – Resultados Planejamento fatorial $2^{(2+1)}$ para avaliação do processo ZVI.....	37
Tabela 13 – Resultados do Planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI/Persulfato com adição de ácido cítrico e luz UV-A na degradação dos contaminantes (cafeína, bisfenol A e 17 α -etinilestradiol)	41

LISTA DE SIGLAS

2,4-D	2,4-diclorofenol
BPA	Bisfenol A (do inglês, <i>Bisphenol A</i>)
CAF	Cafeína
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Contaminante de Preocupação Emergente
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EE2	17 α -etinilestradiol
ETAs	Estações de Tratamento de Água
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
HPLC-UV	Cromatografia Líquido de Alta Eficiência com detecção no ultravioleta (do inglês, High Performance Liquid Chromatography with UltraViolet detection)
IE	Interferente endócrino
ISCO	Oxidação Química In Situ (do inglês, In-Situ Chemical Oxidation)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry)
MSR	Metodologia de Superfícies de Resposta
OMS	Organização Mundial da Saúde
POA	Processos Oxidativos Avançados
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SPE	Extração em fase sólida (do inglês, <i>Solid-Phase Extraction</i>)
STD	Sólidos Totais Dissolvidos

TCE	Tricloroetano
UNEP	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (do inglês, <i>United Nations Environment Programme</i>)
ZVI	Processo Ferro Zero (do inglês, <i>Zero-Valent Iron</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Contaminantes de Preocupação Emergente	3
2.1.1 Cafeína	5
2.1.3 Bisfenol A	6
2.1.4 17 α-etinilestradiol	8
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	9
2.3 Reações com ferro metálico (Fe⁰)	11
2.4 Reações com o Persulfato	12
2.5 Planejamento de Experimentos	15
3. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo Geral	17
3.1 Objetivos Específicos	17
4. MATERIAS E MÉTODOS	18
4.1 Limpeza dos materiais e descarte dos resíduos	18
4.2 Desenvolvimento e avaliação do método analítico	18
4.3 Reator e otimização	22
4.4 Determinação de Fe²⁺	27
4.5 Estudo do processo ZVI/persulfato com ácido cítrico	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Desenvolvimento do método analítico	30
5.2 Otimização do reator	34
5.3 Acoplamento do processo ZVI/persulfato	37
5.4 Efeito da adição de ácido cítrico	40
5.5 Planejamento ZVI/Persulfato com adição de ácido cítrico e lâmpadas UV-A	41
6. CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural abundante no planeta e é indispensável à sobrevivência dos seres vivos. Segundo o Ministério do Meio Ambiente, 70% da superfície terrestre é recoberta por água, sendo aproximadamente 97,5% de águas salgadas, imprópria para o consumo, e 2,5% de água doce. Desses 2,5%, 69% estão na forma de calotas polares e 31% se distribuem basicamente entre águas subterrâneas e superficiais, sendo essa última a forma mais facilmente prospectada em atividades antrópicas (BRASIL, 2020).

Assim, a qualidade da água é uma preocupação mundial. Principalmente dado o crescimento da população e a expansão das atividades agrícolas e industriais associados a esse fenômeno. No caso brasileiro, para regulamentar o consumo de água, criou-se a Lei 9.433 de 08 de janeiro de 1997 (BRASIL, 1997), que tem como fundamentos apontar que a água é um bem de domínio público, um recurso natural limitado e com valor econômico. Os objetivos da referida lei são:

Art. 2º. I – Assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos; II – Utilizar racional e integradamente os recursos hídricos, incluindo o transporte aquaviário, com vistas ao desenvolvimento sustentável; III – Prevenir e defender-se contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais; IV – Incentivar e promover a captação, a preservação e o aproveitamento de águas pluviais.

Com base na Lei 9.433 (Lei das Águas), foram criadas regulamentações de acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e o CNRH (Conselho Nacional de Recursos Hídricos). Por exemplo, tem-se a Resolução CONAMA nº 397 de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e fornece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Há também a Resolução CNRH nº 91 que regulamenta os procedimentos gerais relacionados aos corpos d'água superficiais e subterrâneos (BRASIL, 2023a).

Buscando-se a conservação da água por essas diretrizes, implementaram-se tanto as estações de tratamento de esgoto (ETEs) como as estações de tratamento de água (ETAs). Apesar de essas instalações promoverem maior sanidade para os corpos d'água (ETEs) e água potável

para a população (ETAs), ambos os tipos de processos, em seu formato tradicional, são limitados no que concerne à remoção de diversos micropoluentes orgânicos que promovem a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; UNITED NATIONS, 2019).

A saber, o tratamento de água tradicional das ETAs baseia-se em uma sequência de operações físico-químicas: Pré-cloração, pré-alkalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alkalinização, desinfecção, fluoretação. Essas operações são essencialmente focadas na remoção de material particulado e promovem a desinfecção da água fornecida à população (SABESP, 2023a).

Já o tratamento de esgoto objetiva remover, majoritariamente, a carga de matéria orgânica dos efluentes. Essa remoção é basicamente pautada em processos biológicos (aeróbios, anaeróbios e/ou mistos). No processo aeróbio, por exemplo, o esgoto bruto e o lodo ativado (culturas microbiológicas) são misturados, agitados e aerados em unidades conhecidas como tanques de aeração. Em seguida, o lodo é transportado para o decantador secundário, onde separa-se a fração sólida do esgoto tratado. Por fim, o lodo sedimentado volta ao tanque de aeração ou é retirado para tratamento específico (SABESP, 2023b).

Essas tecnologias não são as mais adequadas para remover uma vasta gama de contaminantes presentes tanto na água como no esgoto, e a busca de tecnologias capazes de realizar essa etapa é a força motriz para pesquisas e o desenvolvimento científico dentro das ciências ambientais (MONTAGNER et al. 2017).

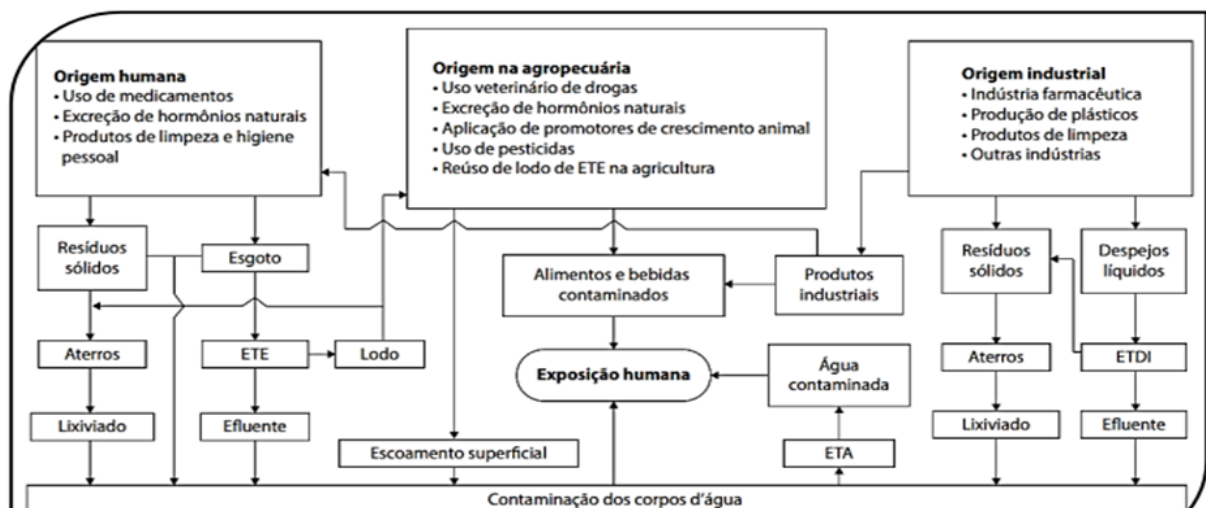
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminantes de Preocupação Emergente

Os Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) são espécies ocorrendo na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, que não são legisladas e tampouco se conhece seu completo efeito sobre o ambiente em que se encontram. Os CPEs não são completamente removidos pelos tratamentos tradicionais de água e esgoto, e os órgãos que avaliam a presença desses contaminantes no ambiente — Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, do inglês *United Nations Environment Programme*) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) — indicam como sendo de suma importância e urgente o conhecimento de suas fontes, o tratamento adequado e a determinação da trajetória e destino final desses contaminantes no meio ambiente (MONTAGNER et al. 2017).

Esses compostos são provenientes, em sua grande maioria, de resíduos de atividades domésticas, industriais, agrícolas e também do uso de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais como demonstrado na Figura 1. Tais espécies, apesar de ditas emergentes, não são necessariamente recentes, mas dada a sua faixa de concentração relativamente baixa nas matrizes em que são detectadas, vêm sendo estudados de forma mais intensa apenas nas últimas décadas, devido ao avanço das tecnologias analíticas disponíveis (BILA; DEZOTTI, 2007; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018).

Figura 1 – Rotas de contaminação de ambientes aquáticos por CPEs



Fonte: Alves, 2021.

A partir do momento em que um CPE, seus metabólitos ou produtos de transformação alcançam um compartimento ambiental, essas moléculas podem sofrer vários fenômenos, tais como: adsorção, absorção, diluição, hidrólise, fotólise, biodegradação, volatilização, oxidação ou complexação (MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009). Cada um desses fenômenos leva à degradação, transformação ou persistência do contaminante no meio ambiente, bem como a alteração da sua ecotoxicidade. Dado essa vasta quantidade de fenômenos e transformações que podem ocorrer com os CPEs, os mesmos têm suas concentrações ainda mais reduzidas nos diversos compartimentos ambientais, de forma que a avaliação de seu real impacto sobre esses espaços depende da caracterização não só do CPE original, mas também de uma gama de espécies que deles podem ser oriundas (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; FARTO et al. 2021).

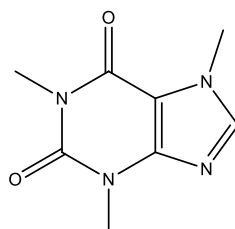
É preciso definir melhor o que significa classificar um contaminante ambiental. Podem-se citar duas situações distintas (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014): a) Contaminantes Emergentes (CEs) – Compostos que surgiram recentemente (compostos novos ou que não eram previamente conhecidos ou que apenas recentemente apareceram na literatura científica); ou b) Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) – Compostos que já estavam presentes no meio ambiente há algum tempo, com os quais passou-se a se preocupar recentemente (os riscos ambientais eram desconhecidos ou mal compreendidos). Os estudos recentes demonstraram que dentre esses contaminantes, alguns são interferentes endócrino (IEs), que são contaminantes que podem impedir ou diminuir a ação de hormônios naturais (FARTO et al. 2021).

Montagner, Vidal e Acayaba (2017) apontaram 56 artigos publicados entre 1997 e 2017 que revelaram a ocorrência de aproximadamente duas centenas de contaminantes em águas residuárias, superficiais e de abastecimento, em 11 dos 26 estados e do Distrito Federal. Posteriormente, Montagner et al. (2019) publicaram um estudo abrangendo o período de 2006-2015, somente no Estado de São Paulo. Nesse estudo, destacaram-se os seguintes CPEs, devido à frequência de detecção e ao número de amostras positivas acima dos critérios de qualidade por eles considerados: cafeína (marcador antrópico), estrona, 17β -estradiol (ambos hormônios), 17α -etinilestradiol (hormônio sintético), bisfenol A (interferente endócrino), atrazina (herbicida), carbendazim (fungicida), fipronil, malation e imidacloprida (inseticidas). Dado a diversidade desses compostos e distintos graus de resistência à degradação, a busca de tecnologias complementares às tradicionais está em ascensão (FARTO et al. 2021). A seguir, destacam-se os CPEs avaliados:

2.1.1 Cafeína

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), o nome oficial da cafeína é 1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona (Figura 2). A cafeína é empregada como droga psicoestimulante, encontrada em vários dos alimentos mais consumidos no mundo, como: nozes, sementes, grãos de café, grãos de cacau etc. Devido a essa facilidade de ser encontrada, tornou-se a droga mais consumida no mundo, não se sabendo, completamente, o seu total efeito (FAUDONE et al. 2021).

Figura 2 – Fórmula estrutural da cafeína



Fonte: Adaptado de Foudone et al. (2021).

O grande consumo diário de cafeína e a consecutiva eliminação em efluentes industriais e domésticos promovem um aumento significativo nas concentrações de cafeína em corpos d'água. A sua presença é um forte indicador de interferência antrópica no ambiente visto que essa espécie não é comumente encontrada em ambientes prístinos. Quando a cafeína é encontrada no meio, é muito provável que haja a ocorrência de outros contaminantes não monitorados (CARVALHO, 2022).

A cafeína não necessariamente é um contaminante emergente, há diversos trabalhos na literatura que classificam a cafeína como marcador de poluição antrópica, ou seja, oriundos de atividades humanas, sendo proveniente principalmente dos esgotos, uma vez que essa substância está presente nos fertilizantes e não são consumidos por animais. A determinação da cafeína no meio ambiente data da década de 1970, por meio de estudos qualitativos, e só a partir da década de 1980 que começaram a surgir estudos quantitativos. Desde então diversos trabalhos vem citando cafeína como um indicador de poluição (PANIAGUA, 2021).

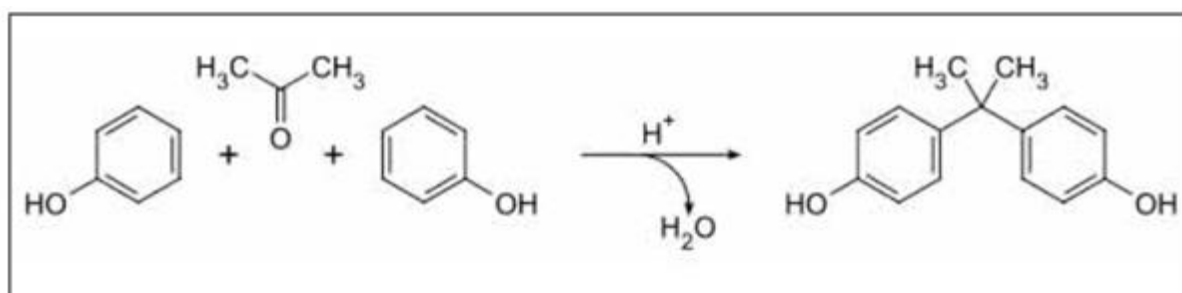
Para determinar que uma substância seja classificada como um indicador de poluição, fatores como abundância e ocorrência, bem como seu comportamento no meio ambiente, e persistência no meio são fatores importantes. No caso da cafeína, estuda-se amplamente seu tempo de meia vida da cafeína em detrimento a distintas condições de clima, oxigenação, pH e etc. (PANIAGUA, 2021).

A cafeína já foi relatada em diversos trabalhos, com diferentes concentrações encontradas em diversas regiões do mundo. Em Cingapura, por exemplo, com concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$; em lagos na Índia com concentrações de $180 \mu\text{g L}^{-1}$; no Brasil, já foi encontrada nas águas do rio Birigui (SP) na concentração de até $754 \mu\text{g L}^{-1}$, no rio Paquequer no Rio de Janeiro em concentrações de até $47 \mu\text{g L}^{-1}$, e no rio Atibaia em São Paulo em concentrações de até 127ng L^{-1} (em água já considerada potável) (CARVALHO, 2022).

2.1.3 Bisfenol A

O bisfenol A pode ser obtido pela condensação da acetona com dois fenóis. Sua reação é catalisada com a utilização de um ácido, principalmente o ácido clorídrico HCl, como demonstrado na Figura 3 (BESERRA et. al, 2012).

Figura 3 – Reação de Formação do Bisfenol A

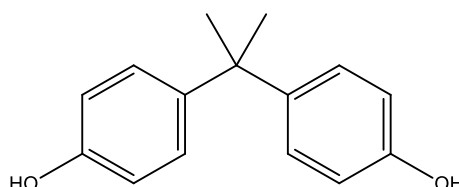


Fonte: Beserra et. al, 2012.

O bisfenol A (BPA, Figura 4) foi sintetizado pela primeira vez em 1905 por Thomas Zincke. Essa molécula é bastante utilizada na fabricação de policarbonato, um polímero transparente com alta resistência mecânica e térmica, sendo um dos mais compostos mais utilizados no mundo (SCOPEL et al. 2020).

O BPA tem nome oficial pela IUPAC de 4,4'-(propano-2,2diil)difenol. É um interferente endócrino, podendo interferir na ação dos hormônios encontrados no corpo humano, causando doenças, como: doenças metabólicas, obesidade, alterações cerebrais e comportamentais, desordens reprodutivas e do desenvolvimento humano etc. (DARONCH et al. 2020).

Figura 4 – Fórmula estrutural do bisfenol A



Fonte: Adaptado de Pérez-Bermejo et al. (2021).

O BPA é um composto bastante encontrado nas indústrias de produção de plástico, fabricação de embalagens de alimentos e recipientes, tendo grande importância na produção de resinas epóxi utilizadas para revestir latas de conservas. As maiores preocupações quanto à utilização desse composto em embalagens são os possíveis vazamentos ou termotransferências para os alimentos, acarretando os problemas já relatados para animais e humanos (SCOPEL et al. 2020).

A principal forma de contaminação por BPA se dá através da ingestão e absorção tópica, sendo relatado o comportamento bioacumulativo e biomagnificável dessa espécie. (XAVIER, 2023).

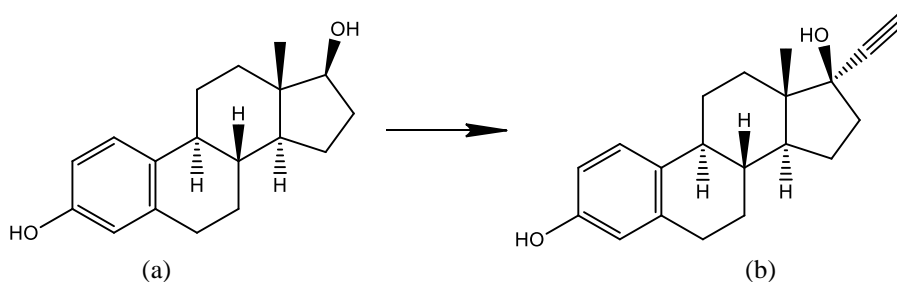
Em termos de ocorrência, BPA já foi encontrado nas estações de tratamentos de esgoto em diferentes cidades do Brasil em concentrações distintas. Farto (2021) apresenta exemplos tais como o de Belo horizonte (MG), onde encontrou-se essa espécie variando de 165 a 309 ng/L; no Rio de Janeiro, mais especificamente, na Ilha do Governador e na Penha foram encontrados concentrações de 2,7 e 5,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ em esgoto bruto e 0,67 e 1,79 $\mu\text{g L}^{-1}$ no esgoto tratado, respectivamente.

Já nos corpos hídricos, de acordo com esse mesmo autor, em três cidades mineiras foi encontrado BPA com concentrações que podem variar de 48 até 308 ng L⁻¹, no estado do Rio de Janeiro, com concentração acima de 605 ng/L, na cidade de São Paulo em concentrações de aproximadamente 100 ng/L, e também foi encontrado na cidade de Campinas (SP) em concentrações de 13 $\mu\text{g/L}$ (FARTO, 2021).

2.1.4 17 α -etinilestradiol

O 17 α -etinilestradiol (EE2) é um hormônio sintético derivado do hormônio natural 17 β -estradiol (Figura 5). Essa molécula apresenta alta resistência à degradação quando comparada a hormônios naturais e baixa solubilidade em água (MIGUEL, 2020).

Figura 5– Reação do (a) 17 β -estradiol para formação do hormônio sintético (b) 17 α -etinilestradiol



Fonte: Adaptado de MIGUEL (2020).

EE2 é um interferente endócrino encontrado principalmente em contraceptivos orais, sendo um dos medicamentos mais consumidos no mundo. Vem sendo bastante estudado, pois tem sido indicado como o grande responsável por ocasionar mudanças endócrinas nos organismos aquáticos. Em decorrência dessa alteração no sistema endócrino, pode promover também alterações no processo reprodutivo e no desenvolvimento sexual (CUNHA et al. 2016).

Dos problemas ambientais associados à presença do EE2, destaca-se a feminilização: um fenômeno associado ao desenvolvimento de características físicas femininas que acaba comprometendo o ciclo reprodutivo das populações, principalmente dos peixes, podendo ocasionar desequilíbrio no ecossistema (CUNHA et al. 2016).

O EE2 geralmente contamina o meio aquático por meio de fezes e urina lançados no esgoto. Sendo recalcitrante ao tratamento de esgoto convencional, pode contaminar a população à medida que a água contaminada é captada e distribuída (CUNHA et al. 2016).

Como mencionado, o EE2 é um dos interferentes endócrinos mais lançado no meio ambiente devido a eliminação de urina e fezes, contudo vale destacar-se que fatores como idade, sexo, gravidez e a quantidade de anticoncepcionais ingerida, alteram as quantidades excretadas

pelo organismo, variando entre 15 a 50 μg por comprimido. Apesar dessa excreta estar na forma endócrina menos ativa, a enzima β – glicuronidas produzidas por alguns microorganismos presentes nas ETEs (principalmente a bactéria *Escherichia coli*) convertem essa espécie a sua forma mais ativa novamente (HERRMANN et.al, 2023).

Uma grande preocupação desse contaminante e com as espécies aquáticas (peixes) pois através de um estudo feito no Canadá, em que peixes *Pimephales promelas* criados em um lago que recebeu doses periódicas do EE2 durante um período de 7 anos, de forma a garantir uma exposição constante de 5 a 6 ng L^{-1} de EE2 no lago, causou uma feminização quase total da população dos de peixes, mediante a expressão da enzima vitelogenina, enzima produzida apenas pelas fêmeas durante a maturação dos ovócitos (GOMES, 2018).

O EE2 já foi encontrado na estação de tratamento de esgoto tanto bruto como tratado no estado do Ceará com concentrações de 3,18 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 176 ng L^{-1} respectivamente. Já em recursos hídricos, foi encontrado em diversos estados do Brasil, como por exemplo nas cidades mineiras Rio Doce e Nova Lima, em concentrações de 0,53 e 45,33 ng L^{-1} respectivamente; já em Nova Iguaçu (RJ) em concentrações acima de 230 ng L^{-1} ; nas capitais São Paulo (SP) e Curitiba (PR), em concentrações de 138,16 ng L^{-1} e 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (FARTO, 2021).

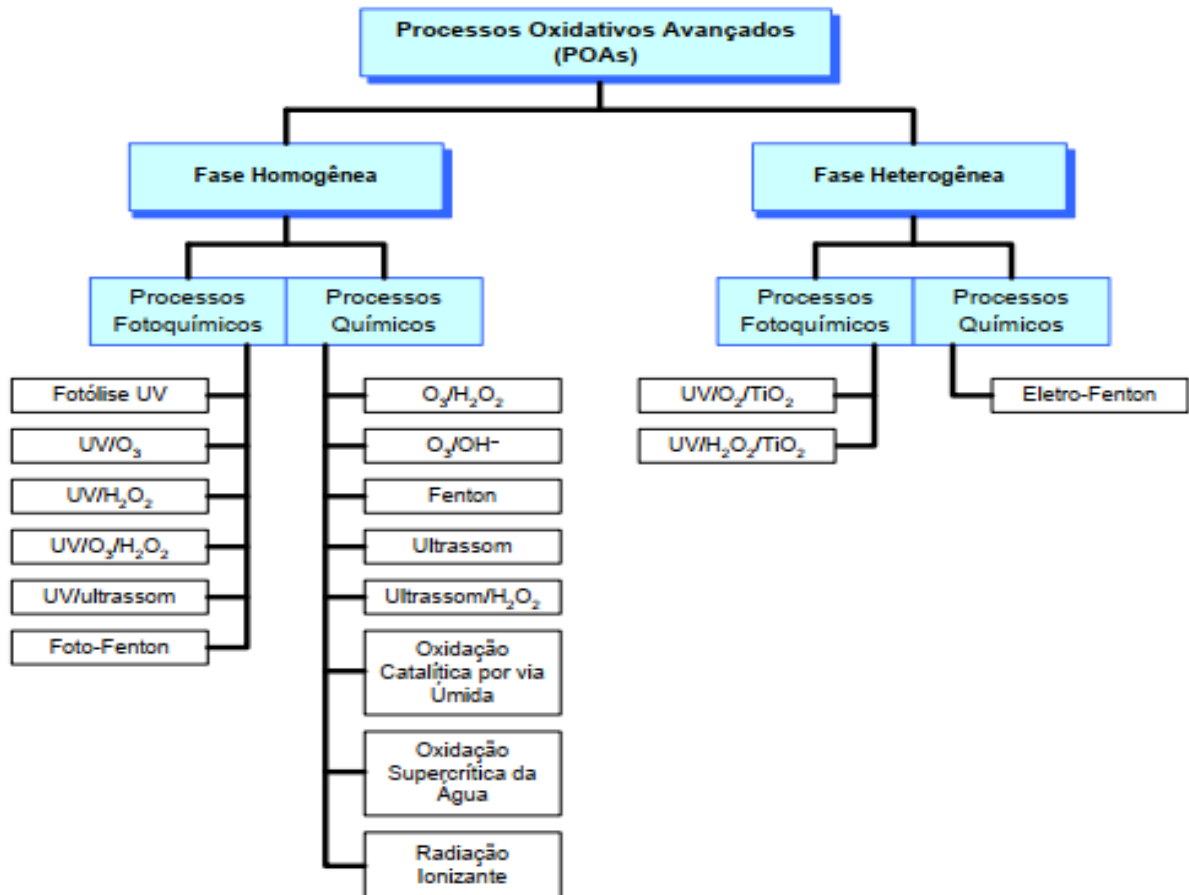
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs (Figura 6) são tecnologias que utilizam radicais, por exemplo, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e/ou sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), para acelerar ou facilitar a remoção de muitos contaminantes orgânicos de várias matrizes, principalmente aquosas (SUN et al., 2015). Tradicionalmente, tem-se utilizado o $\bullet\text{OH}$, pois é a espécie radicalar mais reativa e menos seletiva presente nos POAs. Seu potencial-padrão de redução é + 2,80 V. De fato, apenas o flúor (F_2) é mais oxidante que o $\bullet\text{OH}$ (BRILLAS et al., 2009).

O $\text{SO}_4^{\bullet-}$ vem sendo muito utilizado na Oxidação Química *In Situ* (ISCO, do inglês *In Situ Chemical Oxidation*), que é uma tecnologia usada para remediar solos e águas subterrâneas contaminadas (LIANG et al., 2004). No entanto, recentemente, estudos com

o $\text{SO}_4^{\bullet-}$ têm demonstrado o potencial deste radical para a degradação de vários tipos de contaminantes orgânicos em matrizes aquosas (FENG et al., 2020).

Figura 6 – Principais Processos Oxidativos Avançados (POAs)

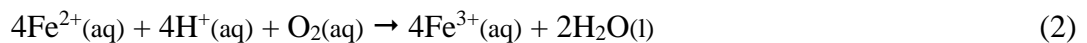
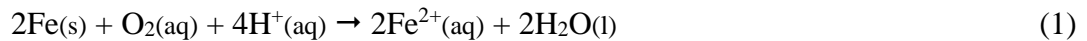


Fonte: Adaptado de Trojanowicz et al. (2018).

O radical sulfato vem se demonstrando nas últimas décadas bastante promissor no tratamento de efluentes devido a algumas características como sua alta estabilidade e seu potencial de redução padrão de 2,5 a 3,1 V maior que o do radical hidroxila que fica em torno de 1,8 – 2,8 V. Outra vantagem é que possui alta seletividade de oxidação, reagindo por transferências de elétrons, tem uma faixa de pH de 2 a 8 e o seu tempo de meia vida de 30 a 40 μs também maior que a do radical hidroxila (20 ns) (ALVES, 2021).

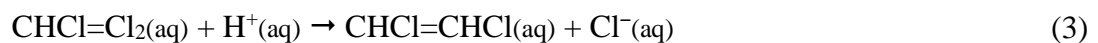
2.3 Reações com ferro metálico (Fe⁰)

O ferro metálico (Fe⁰) é oxidado em meio aquoso, oxidação esta favorecida em meio ácido. Normalmente, forma-se inicialmente Fe²⁺, e posteriormente Fe³⁺ conforme as Equações 1 e 2 (MANFRON et al., 2020).



Uma característica importante da reação mostrada na Equação 1 é o potencial-padrão de oxidação do ferro, E⁰ = + 0,44 V, o qual pode promover uma elevada eficiência na degradação de contaminantes passíveis de hidrogenólise e desalogenação (MANFRON et al., 2020).

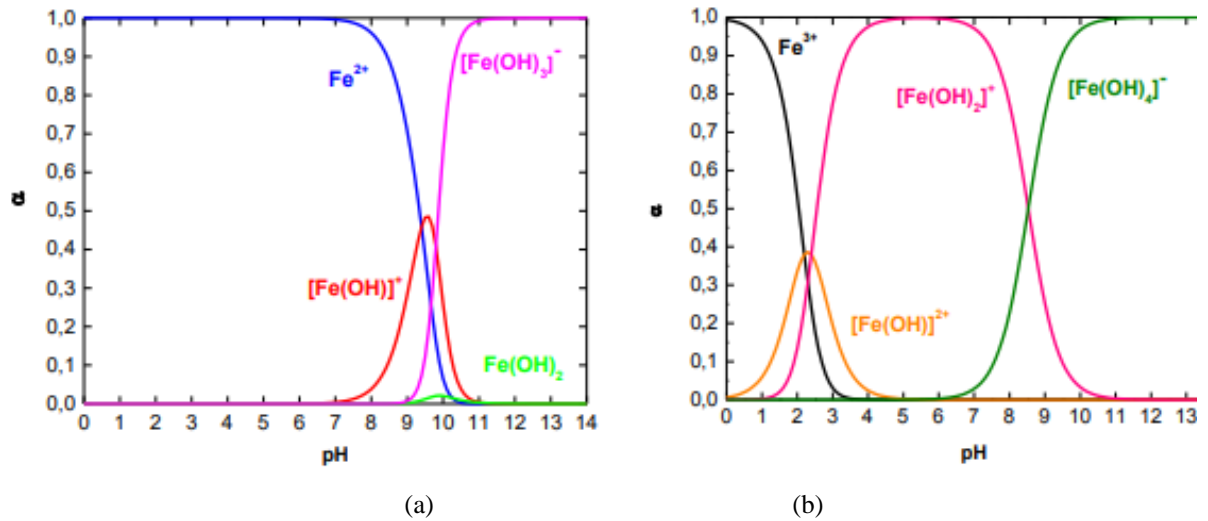
No processo de hidrogenólise, halogênios como o cloro podem ser substituídos por um átomo de hidrogênio (Equação 3).



Já no processo de desalogenação, que é um processo redutivo, os átomos de carbono são reduzidos sem adição de hidrogênio, formando uma nova ligação C–C, descrita nas Equações 4 e 5 (MANFRON et al., 2020).



No entanto, o uso do Processo Ferro Zero (ZVI, do inglês *Zero Valent Iron*) é bastante desafiador, devido à baixa solubilidade do Fe³⁺ (Figura 5). Baixas concentrações de Fe³⁺ já são suficientes para gerar um lodo de ferro, composto de óxi-hidróxidos de ferro (FORNAZARI, 2015).

Figura 7 – Gráficos de especiação: (a) Fe^{2+} ; (b) Fe^{3+} 

Fonte: Fornazari (2015).

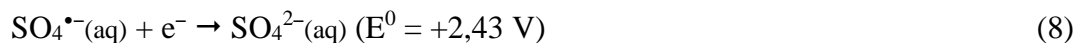
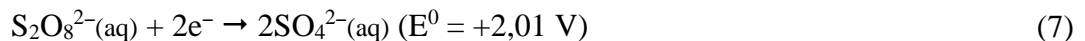
2.4 Reações com o Persulfato

O ZVI não constitui um POA, dado a sua natureza redutora e não radicalar. Os POAs que empregam o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) apresentam algumas vantagens, pois este radical:

- Tem potencial de redução maior em meios levemente ácidos ou neutro (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004a);
- Tem potencial de redução maior em soluções contendo carbonatos (HCO_3^- e CO_3^{2-}) e fosfatos (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2003);
- Reage preferencialmente por transferência eletrônica, principalmente com compostos orgânicos contendo insaturações (notadamente carboxilatos e aminas) ou elétrons π aromáticos. Em contrapartida, o $\bullet\text{OH}$ é não seletivo, podendo também reagir com diversos constituintes da matriz por abstração de hidrogênio e adição eletrofílica (GUERRA-RODRÍGUEZ et al., 2018; ZHAO et al., 2017; LIANG; BRUELL, 2008).
- Supostamente, a meia-vida dos $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é de 30-40 μs , o que permite melhor transferência de massa e melhor contato com os compostos desejados – a meia-vida dos $\bullet\text{OH}$ é de apenas 20 ns (GHANBARI; MORADI, 2017).

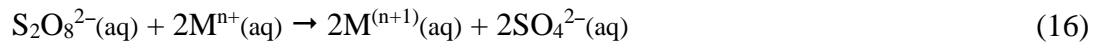
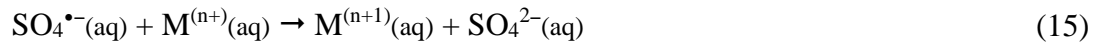
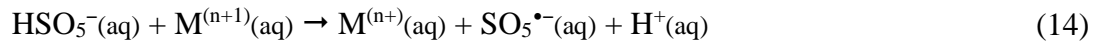
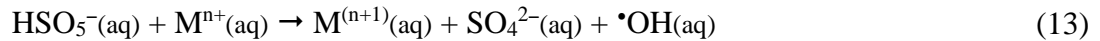
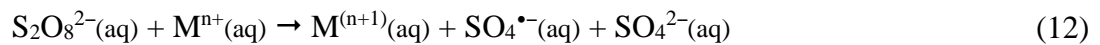
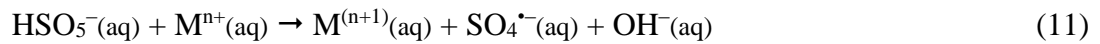
Os precursores do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ são o peroximonossulfato (HSO_5^-), comercializado principalmente pela Sigma-Aldrich sob a marca Oxone[®] ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), ou o persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), normalmente disponível na forma sódica ou potássica.

Levando-se em conta a Termodinâmica, o HSO_5^- e o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ são oxidantes fortes (Equações 6 e 7), mas as taxas das respectivas reações diretas com a maioria dos contaminantes são lentas. Porém, quando adequadamente ativados, eles se decompõem formando o $\text{SO}_4^{\bullet-}$, um agente oxidante mais forte (Equação 8) capaz de rápida e efetivamente reagir com muitos compostos orgânicos em soluções ácidas ou neutras. O $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pode ser gerado quando o HSO_5^- e o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ absorvem energia (calor, luz ultravioleta, ultrassom etc.) e há a quebra da ligação peróxido (Equações 9 e 10) (WANG; WANG, 2018; WACŁAWEK et al., 2017; ZHANG et al., 2015).



Anipsitakis e Dionysiou (2004b) compararam a degradação do 2,4-diclorofenol (2,4-D) pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), KHSO_5 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ativados por luz ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Os resultados mostraram que a degradação do 2,4-D e a remoção de carbono orgânico seguiram a ordem: $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{UV}/\text{KHSO}_5 > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

O mesmo resultado foi obtido para a degradação da cilindrospermopsina (HE; DE LA CRUZ; DIONYSIOU, 2013). A distância da ligação peróxido é de 1,453; 1,460 e 1,497 Å no H_2O_2 sólido, KHSO_5 e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, respectivamente. Isso indica que a ligação peróxido no $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ é mais facilmente rompida do que nos demais oxidantes e que o $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pode ser mais facilmente gerado que o radical hidroxila. Além disso, por ser mais estável e mais solúvel em água, o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tem sido mais utilizado no tratamento de águas e esgotos (LIANG et al., 2003). Embora o HSO_5^- e o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ possam ser efetivamente ativados por diferentes tipos de energia, a ativação utilizando-se íons metálicos de transição com valência variável (Equações 11 e 12) é mais viável para aplicações em maior escala, por diminuir a complexidade do sistema e os custos do processo. Também é possível a geração de outros radicais (Equações 13 e 14) ou apenas do sulfato (Equações 15 e 16) (ZHANG et al., 2015).

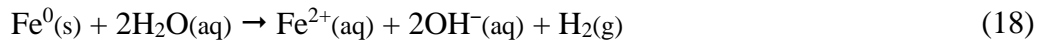
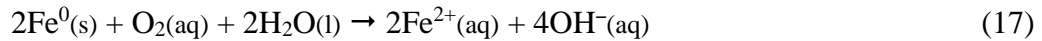


Vários íons metálicos de transição – Ag(I), Ce(III), Co(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Ru(III) e V(III) – foram testados na ativação do H_2O_2 , KHSO_5 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para a degradação do 2,4-D (reações tipo Fenton). Os resultados mostraram que Fe(II) e Fe(III) foram mais eficientes na ativação do H_2O_2 , Co(II) na do KHSO_5 e Ag(I) na do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004a).

Fe(II) e Fe(III) mostraram-se também capazes de ativar o HSO_5^- e o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Assim, embora o ferro não seja o metal mais eficiente, por ser de baixa toxicidade e abundante, apresenta uma melhor relação custo-benefício do que outros metais de transição (RASTOGI; AL-ABED; DIONYSIOU, 2013).

A reação de ativação do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pelo Fe(II) requer uma energia de ativação de 14,8 kcal/mol, valor muito menor do que a energia térmica necessária para o rompimento da ligação peróxido (33,5 kcal/mol) (ZHOU et al., 2013; ZHANG et al., 2015). No entanto, foi relatado por Liang et al. (2003) que a oxidação do tricloroetileno (TCE) é limitada no sistema Fe(II)/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ porque um excesso de Fe(II) pode agir como um sequestrante de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Equações 15 e 16).

Diferentes agentes quelantes – ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido cítrico, fosfato de sódio, hidroxipropil- β -ciclodextrina e ácido etidrônico – foram usados na ativação do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. O ácido cítrico foi relatado como sendo o mais eficaz, resultando na quase completa degradação do TCE, já que regula qualquer excesso de Fe(II) em solução, além de alterar as condições redox, facilitando a sua ciclagem (LIANG; HUANG; CHEN, 2008; LIANG et al., 2004). Uma alternativa ao uso de agentes quelantes é o Fe^0 que pode servir como uma fonte de liberação lenta de Fe(II), ativando o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e produzindo o $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equações 17 e 18) (ZHANG et al., 2015).



A desvantagem óbvia de um tratamento baseado no $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é o aumento da concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) e de sulfatos. Felizmente, o sulfato é praticamente inerte, de baixa toxicidade, e não é considerado um poluente. O Ministério do Meio Ambiente, pela Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima de STD e sulfato em águas doces é 500 e 250 mg L^{-1} , respectivamente (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2020). Já o Ministério da Saúde, pela portaria 888 de 4 de maio de 2021, Anexo XX, permite 1.000 e 250 mg L^{-1} de STD e sulfato, respectivamente (BRASIL, 2023c). Caso seja necessário, o sulfato pode ser removido por precipitação, processos biológicos, troca iônica, osmose reversa ou nanofiltração. Teoricamente, o sulfato pode participar de um ciclo de reuso, ao ser oxidado eletroquimicamente a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (ZHANG et al., 2015).

2.5 Planejamento de Experimentos

Dado as Equações 11 a 16, para se garantir a máxima concentração de radicais no meio reacional e, portanto, a máxima taxa de degradação dos contaminantes, uma adequada razão entre as concentrações do oxidante e do íon metálico deve ser determinada. Isso pode ser conseguido aplicando-se técnicas multivariadas de otimização.

Destaca-se a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR). Ela é constituída pela realização de três etapas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010):

- a) Planejamento fatorial 2^k (k fatores e dois níveis), obtendo-se três informações básicas: a significância estatística dos fatores, o erro experimental e o caminho de máxima inclinação;
- b) Experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação até se atingir a região ótima; e
- c) Planejamento com pelo menos três níveis sobre a região ótima, obtendo-se um polinômio que descreva as respostas em função dos fatores; esse polinômio, então, pode ser usado para se estimar a condição ótima de operação do sistema.

Ao se estudar a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), deve-se ter em conta dois tipos de variáveis: as variáveis dependentes (as respostas) e as variáveis independente (os

fatores). Para as variáveis independentes é possível acompanhar alguns dos seus diversos níveis em paralelo com níveis de outra variável. Em divergência as variáveis independentes, a magnitude da resposta (ou das respostas) leva em conta a junção entre os níveis dos fatores e se constituem dos valores de propriedades medidas a partir da execução dos experimentos definidos por uma matriz experimental (NOVAES, 2017).

Para otimizar as várias respostas simultaneamente, duas abordagens são possíveis: A primeira maneira implica utilizar a MSR nas superfícies definidas cada uma da resposta separadamente e sendo analisada por inspeção visual. A segunda abordagem, onde as diversas respostas são combinadas em uma única resposta através de uma equação matemática (NOVAES, 2017).

Uma melhor forma de se analisar e tratar essas múltiplas respostas e usando a desejabilidade global que foi proposta por Derringer e Suich em 1980, empregando-se a Equação 19 para maximização de respostas.

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{U_i - L_i}\right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 1 & \text{se } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (19)$$

Onde $\hat{y}_i(x)$ é valor a ser codificado para a resposta do i -ésimo experimento, L_i é o menor valor aceitável para aquela resposta, U_i é o maior valor aceitável e s é o peso (NOVAES, 2017).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o acoplamento do processo ferro zero ao radical sulfato ($ZVI + SO_4^{\bullet-}$), em regime contínuo, para a degradação de contaminantes de preocupação emergente (CPEs) selecionados (caféina, bisfenol A e 17α -etinilestradiol).

3.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver um método cromatográfico multirresíduos, capaz de identificar e quantificar simultaneamente os CPEs selecionados;
- Avaliar o sistema reacional acoplado por meio de planejamento experimental para se obter as melhores condições de degradação dos CPEs selecionados em água ultrapura;

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Limpeza dos materiais e descarte dos resíduos

Todo o material utilizado nos experimentos foi limpo de forma padronizada (mesmo número de lavagens). A saber, toda a vidraria, antes e após o uso foi limpa com água de torneira em abundância, etanol comercial (70% em volume) e água ultrapura. O material utilizado nas análises de teor de íons Fe^{2+} , antes da limpeza com água ultrapura, foi limpo por lavagens com soluções aquosas de ácido oxálico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resíduos das análises de íons Fe^{2+} foram neutralizados com ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio e armazenados para descarte apropriado; o mesmo destino foi dado às soluções-estoque, às soluções residuais empregadas nos tratamentos, e aos descartes de análise cromatográfica. As soluções residuais tratadas, extraídas e diluídas foram neutralizadas com hidróxido de sódio e/ou ácido clorídrico e descartadas na pia após diluição de 10 a 100 vezes o seu volume.

4.2 Desenvolvimento e avaliação do método analítico

Foram selecionados três contaminantes emergentes entre aqueles citados por Montagner et al. (2019): cafeína (CAF), bisfenol A (BPA) e 17α -etinilestradiol (EE2), todos usados com uma concentração inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, a fim de se aproximar das concentrações encontradas em estações de tratamento de esgoto (FURTADO, 2020). Para quantificar essas moléculas, foi desenvolvido um método por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC–UV, do inglês, *High-performance Liquid Chromatography with ultraviolet detection*).

Dada a concentração inicial dos contaminantes já ser bastante baixa para o detector UV, bem como a necessidade de se remover os íons de ferro após o tratamento para preservar o sistema cromatográfico, adotou-se a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid-phase Extraction*) como preparo das amostras. As Tabelas 1 e 2 listam, respectivamente, os reagentes e os materiais empregados nessa etapa do trabalho.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico

Reagentes	Descrição
17 α -etinilestradiol	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Acetonitrila	Grau HPLC, Êxodo científica, Brasil
Ácido acético glacial	Reagente P.A. 99,8%, Êxodo científico, Brasil
Ácido fórmico	Reagente P.A. 85%, Synth, Brasil
Água ultrapura	Resistividade 18.2 M Ω cm
Bisfenol A	Reagente P.A. \geq 99%, Sigma-Aldrich, USA
Cafeína	Reagente P.A. 99%, Sigma-Aldrich, USA
Hidróxido de amônio	Reagente P.A. 30%, Synth, Brasil
Isopropanol	Grau HPLC, VWR Chemical, França
Metanol	Grau HPLC, Merck, Alemanha
Nitrogênio	99,9% pureza, Oximatão, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico

Equipamentos	Descrição
Agitador vórtex	Fisatom 772, Brasil
Balança analítica	HPB, modelo HPB2265Di, Itália
Balão volumétrico 100 mL e 250 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Banho de Ultrassom	Modelo 1400 Unique maxiclean, Brasil
Bloco de secagem de amostras	Macherey-Nagel, nanocolor vario 4 adaptado com tubos de borossilicato, secagem com N ₂ e suportes de alumínio para conter os Eppendorfs
Cartuchos SPE	Phenomenex Strata-X 33 μ m resina polimérica de fase reversa e Kopp de sílica C-18 (10 μ m)
Becker 100 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Estufa de secagem de vidrarias	FANEM, modelo 315 SE, 110V
Frasco âmbar 250 mL	Vidro âmbar borossilicato, Laborglass, Brasil
HPLC-UV	Shimadzu Proeminence 20 ^a
Manifold 12 pórticos	Modelo Chromabond, Macherey-Nagel
Micropipeta de 10 a 100 μ L	DV 100, HTL Labmate, USA
Microtubos tipo eppendorf 1,5 mL	Polipropileno não-estéril, Olen, Brasil
Pipeta graduada 4 mL	Vidro borossilicato, Satelit, Brasil
Pipeta volumétrica 1,00 mL e 5,00 mL	Vidro âmbar borossilicato, Uniglass, Brasil
Pipeta volumétrica 100 mL	Vidro borossilicato, Satelit, Brasil
Provetas 25 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil

Fonte: Autoria própria.

O método cromatográfico foi desenvolvido em um cromatógrafo a líquido de alta resolução Shimadzu Proeminence 20A com injeção manual. O sistema consiste em uma válvula de seis pórticos equipada com *loop* de injeção de 20 μ L, pela qual a amostra é introduzida com uma seringa cromatográfica de 50 μ L Hamilton série 700, um controlador CBM-20A, uma

bomba simples LC-20AT, unidade desgaseificadora DGU-20A5, detector de comprimento de onda variável SPD-20A equipado com lâmpada de tungstênio. A temperatura da sala foi mantida em 20°C e o sistema foi controlado via *software* LC-solution[®] que também foi empregado para realizar o processamento de dados (*LC Data Analysis pack*). Foram empregadas duas colunas cromatográficas no desenvolvimento do método: Agilent ZORBAX ODS (4,6 × 250 mm, 5 μm) e coluna Phenomenex Luna C8(2) (4,6 × 150 mm, 5 μm), o comprimento de onda de detecção empregado foi 280 nm após testes com um equipamento análogo de bomba binária e detector de arranjo linear de diodos disponível na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Carlos.

Para o desenvolvimento do método, foram empregadas tanto soluções-estoque de 10 mg L⁻¹ de cada contaminante em metanol (mistura e contaminantes separados), bem como soluções aquosas 100 μg L⁻¹ preparadas a partir da diluição da solução-estoque. Todas as soluções preparadas foram sonicadas por 10 min a fim de se garantir a perfeita dissolução dos analitos e todas as soluções aquosas tiveram seus pH ajustados para 6,5 para padronizar o pH de extração. Toda a vidraria não volumétrica foi seca a 110°C antes do uso e toda a vidraria volumétrica foi seca por pelo menos 24 h antes do uso.

As soluções metanólicas foram utilizadas para se determinar o tempo de retenção e resolução de sinal do método; as soluções aquosas diluídas a partir da mistura de contaminantes foram empregadas para se determinar a recuperação e linearidade do método de preparo de amostra.

As condições cromatográficas foram desenvolvidas a partir dos trabalhos de Andrade et al. (1995), Camargo et al. (1998), Daronch et al. (2020) e Fernandes et al. (2011). Empregou-se uma base de dados (<https://www.hplccolumns.org/database/compare.php>) para se comparar os índices de similaridade das colunas empregadas nesses trabalhos e as disponíveis no laboratório.

Foram testados diferentes solventes orgânicos (acetonitrila e metanol), teores destes solventes e vazões para as duas colunas selecionadas com a finalidade de se realizar separações isocráticas (instrumentalmente mais simples e livres de tempos de reequilíbrio de coluna) com melhor resolução, simetria de banda cromatográfica e menor tempo de corrida.

A extração por SPE foi baseada no trabalho de Noronha (2018). Foram testados dois cartuchos distintos: os da marca Kopp, de fabricação nacional, e o Strata-X da Phenomenex.

A cada cartucho seco adicionaram-se 4,0 mL de metanol seguidos de 4,0 mL de uma mistura de solventes orgânicos (metanol:acetonitrila:isopropanol, 1:1:1 em volume) e 20 mL de água ultra-pura em uma vazão de 2 mL min⁻¹. Com os cartuchos úmidos, realizava-se a extração com 100 mL da mistura de CPEs a 100 µg L⁻¹. Avaliaram-se diferentes (a) pressões no *manifold*, (b) composições/volumes de solução extratora, bem como (c) a influência da atmosfera de secagem. Os principais testes são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais testes de extração realizados

Nome da amostra	Descrição
Kopp	Cartuchos da Kopp. Eluição com 1,0 mL da solução ativadora de solventes orgânicos e 1,0 mL de acetonitrila. Secagem sob ar atmosférico e temperatura aproximada de 35°C (2 dias).
C1	Cartuchos Strata-X nas mesmas condições dos da Kopp.
C2	Cartuchos Strata-X. Eluição com 1,0 mL da solução ativadora de solventes orgânicos e 1,0 mL de acetonitrila com pressão no manifold reduzida à metade da pressão-padrão. Secagem sob ar atmosférico e temperatura de 35°C (2 dias).
Secagem	Cartuchos Strata-X. Eluição com 750 µL da solução ativadora de solventes orgânicos e 750 µL de acetonitrila. Secagem a 50°C sob N ₂ (5 h).

Fonte: Autoria própria.

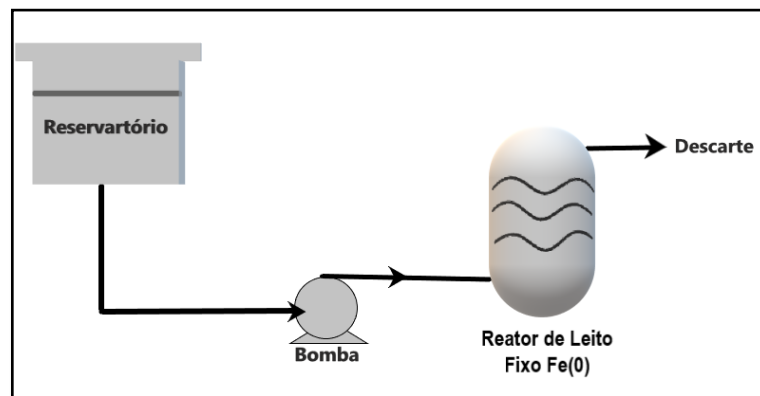
Os extratos secos foram ressuspensos com 100 µL de metanol com auxílio de um agitador vórtex (1 min de agitação). Os extratos foram condicionados em *vials* contendo *inserts* de 250 µL armazenados a -20°C até o momento da análise.

Para se determinar a recuperação dos analitos, fez-se a comparação da área cromatográfica do extrato com a área cromatográfica de uma solução-estoque a 100 mg L⁻¹ em metanol, a concentração teórica para uma recuperação de 100%. Já a linearidade foi obtida do coeficiente de determinação das curvas de calibração construídas em duplicata pelo procedimento analítico de extração da condição denominada “secagem” com a melhor condição cromatográfica determinada: fase móvel metanol:água (60:40 em volume), com 1% de volume total de solução de ácido acético glacial, coluna Phenomenex Luna C8(2) (4,6 × 150 mm, 5 µm), vazão de 1,0 mL min⁻¹, comprimento de onda de detecção de 280 nm e 12,5 min de corrida.

4.3 Reator e otimização

Foram estudados dois sistemas. O processo ZVI isoladamente e o acoplamento do processo ZVI à reação de formação do radical sulfato (ZVI/Persulfato). Na Figura 8 está representado o primeiro sistema estudado.

Figura 8 – Esquema do reator empregado para a reação do processo ZVI



Fonte: Autoria própria.

Foi empregado um reator sem reciclo, operado em regime contínuo. O sistema reacional (Figura 8) consiste de um reservatório com uma solução aquosa contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada CPE selecionado diluída a partir de uma solução 10 mg L^{-1} em metanol. Essa solução é bombeada com uma bomba peristáltica para um reator de leito fixo (recheado com lã de aço) confeccionado em vidro. A solução coletada na saída do reator tinha seu pH ajustado a 10 para remover o ferro solúvel e essa suspensão era filtrada antes do pH ser novamente ajustado em 6,5 para realizar a extração, conforme descrito na seção 4.2. Para garantir a disponibilidade do ferro metálico para a reação, uma lavagem foi realizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 10% em volume. A palha de aço foi submersa nessa solução por 1 min, de acordo com o trabalho de Fornazari (2015) e, logo em seguida, retirou-se o excesso de ácido lavando-se copiosamente com água ultrapura.

As amostras coletadas para se avaliar a degradação dos contaminantes foram coletadas centrando o tempo necessário de coleta no ponto médio de 30 min a partir do momento que a solução começava a sair do reator. O tempo de coleta de cada amostra correspondia ao tempo

suficiente para se obter 120 mL de solução. Para se avaliar a degradação dos CPE foram realizadas análises de HPLC–UV conforme descrito na seção 4.2.

Para estudo do sistema reacional foram utilizados os reagentes e materiais listados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Reagentes utilizados na otimização do reator

Reagentes	Descrição
17 α -etinilestradiol	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Ácido fórmico	Reagente P.A. 85%, Synth, Brasil
Ácido sulfúrico	Reagente P.A. 96%, Quemis, Brasil
Água	Resistividade 18.2 M Ω cm
Bisfenol A	Reagente P.A. \geq 99%, Sigma-Aldrich, USA
Cafeína	Reagente P.A. 99%, Sigma-Aldrich, USA
Hidróxido de amônio	Reagente P.A. 30%, Synth, Brasil
Lã de Aço	Bombril, Brasil
Metanol	Grau HPLC, Merck, Alemanha
Persulfato de Sódio	Reagente P.A. 98%, Êxodo Científica, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados na otimização do reator

Equipamentos	Descrição
Agitador Magnético	Modelo 752, Fisatom, Brasil
Balança Analítica (fundo de escala 10 mg)	BK2000, Gehaka, Brasil
Erlenmeyer 250 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Sistema de filtração em polipropileno e Membranas de nitrato de celulose	Filtro D3400 Sartorius, Alemanha, membranas 0,45 μ m de diâmetro de poro, Sartorius, Alemanha
Balão volumétrico 100 mL, 200 e 2000 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Banho de Ultrassom	Modelo 1400, Unique Maxiclean, Brasil
Frasco âmbar 250 mL	Vidro âmbar borossilicato, Laborglass, Brasil
Pipeta volumétrica 20 mL	Vidro borossilicato, Satelit, Brasil
Bomba a vácuo	modelo MA059, Marconi, Brasil
Bomba Peristáltica de alta vazão	SL-64, Solab, Brasil
Bomba Peristáltica de baixa Vazão	SL-65, Solab, Brasil
Espectrofotômetro UV-visível	Macherey-Nagel, nanocolor vario 4
Estufa	modelo 315 SE, FANEM, Brasil
Copo Becker 150 mL, 1000 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
pHmetro	RH basic 1, controle de temperatura IKA, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Para se avaliar o processo ZVI, foi realizado um planejamento fatorial 2² (dois fatores e dois níveis, em duplicata) determinando-se a porcentagem de degradação dos CPEs e concentração do Fe²⁺ liberado no processo. O planejamento foi executado em ordem aleatória para se

evitar erros sistemáticos. Os fatores estudados foram o pH e a vazão das soluções de contaminantes (Tabela 6).

Tabela 6 – Planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI

Fatores	Nível baixo (-1)		Nível alto (+1)	
pH (x_1)	4		6	
Vazão / mL min ⁻¹ (x_2)	15		35	
Experimento	pH	Vazão (mL min ⁻¹)	x_1	x_2
3	6	35	+1	+1
8	6	35	+1	+1
4	6	15	+1	-1
7	4	15	-1	-1
1	4	35	-1	+1
6	6	15	+1	-1
2	4	35	-1	+1
5	4	15	-1	-1

Fonte: Autoria própria.

Destaca-se que para que a magnitude dos valores reais das variáveis não interferisse no cálculo de efeito dos fatores, uma codificação foi adotada (Equação 20). Buscando-se uma solução de compromisso para a degradação de todos os contaminantes, uma função desejabilidade de maximização foi empregada (Equação 21) (BARROS NETO, 2010).

$$V_C = \frac{V_R - \frac{N_{(+1)} + N_{(-1)}}{2}}{\frac{N_{(+1)} - N_{(-1)}}{2}} \quad (20)$$

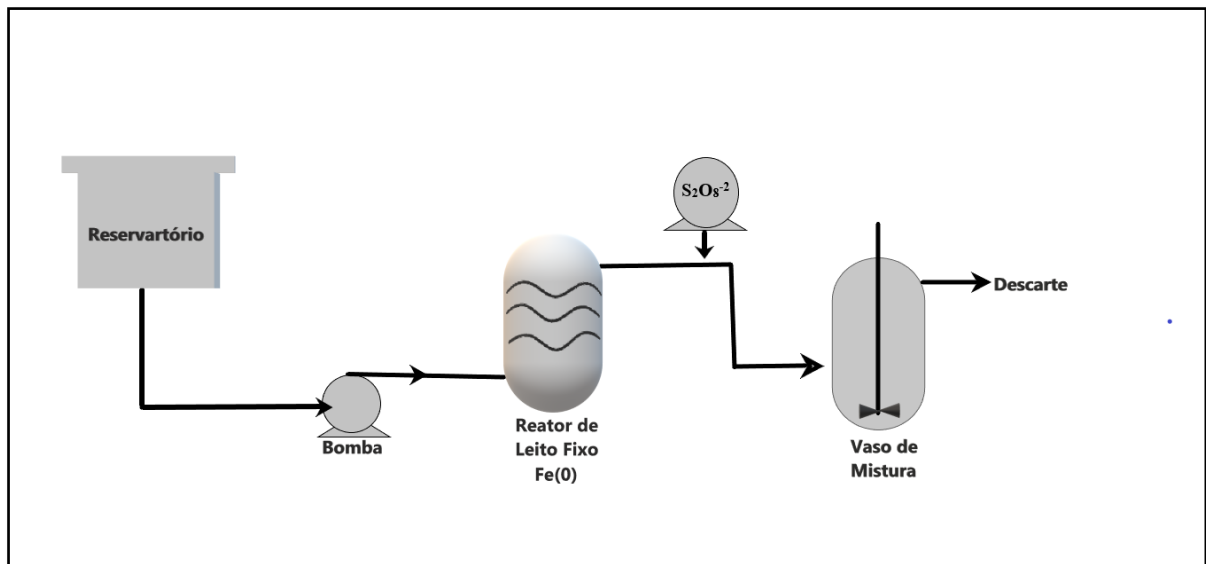
$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{U_i - L_i} \right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 1 & \text{se } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (21)$$

Na Equação 20, V_C e V_R , $N_{(+1)}$ e $N_{(-1)}$ são, respectivamente, a variável em valor codificado, a variável em valor real, o valor do nível alto e baixo adotados para a variável em codificação. Na Equação 21, d_i é o valor da desejabilidade individual de cada resposta em cada experimento, $\hat{y}_i(x)$ é o valor real da resposta obtida (no caso, porcentagem de degradação de

cada poluente), L_i e U_i são, respectivamente, o menor e o maior valor aceitável da resposta, definidos como sendo o menor e o maior valor de degradação de cada poluente obtido nos experimentos realizados. Finalmente, s é a sensibilidade atribuída a baixos ou altos valores de desejabilidade ($s < 0$ ou $s > 0$, respectivamente). Adotou-se $s = 1$ para não se privilegiar nem uns nem outro. Para cada experimento, adotou-se como resposta a desejabilidade global (D) que consiste na média geométrica dos três valores de d_i obtidos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). A matriz formada pelas variáveis reais mostrada na Tabela 6, bem como a coluna calculada de D (vetor y) foram inseridas no *software* Statistica v. 12 para o tratamento de dados (cálculo dos efeitos, modelo, gráfico de Pareto etc.).

Após se avaliar o processo ZVI, estudou-se o acoplamento da reação de formação de radical sulfato ao sistema (Figura 9). O reservatório contendo os contaminantes e o reator de leito fixo contendo a lã de aço são os mesmos descritos na Figura 8; contudo, o sistema difere, pois, o efluente do reator recebe a adição de uma solução de persulfato de sódio, bombeada por uma segunda bomba peristáltica. Essa mistura é homogeneizada em um vaso de mistura, no qual o Fe(II) (subproduto da reação com o Fe^0) ativa o persulfato formando o radical sulfato, ocorrendo a oxidação dos contaminantes.

Figura 9 – Esquema do reator empregado para a reação do processo ZVI acoplado a reação de persulfato



Fonte: Autoria própria.

Tal qual no primeiro planejamento, a coleta de 120 mL de amostra ocorreu centrada ao redor do tempo de 30 min a partir do momento que a solução começava a gotejar na saída do vaso de mistura. Analogamente ao processo ZVI, a amostra era rapidamente ajustada a pH 10,0

com hidróxido de amônio, filtrada e tinha o pH reajustado a 6,5 para procedimento de extração e análise conforme o descrito na sessão 4.2.

Um novo planejamento fatorial foi realizado a fim de se estudar esse sistema. Fixando-se a vazão do sistema em 15 mL min^{-1} (maior tempo de residência no sistema) foram estudados a influência do pH e da concentração de persulfato de sódio no vaso de mistura (sistema completo, ou seja, ZVI/persulfato). Na Figura 7 está representando o esquema reacional completo e a Tabela 7 mostra o planejamento executado. Analogamente, as Equações 20 e 21 foram empregadas para a codificação dos fatores e para a obtenção da desejabilidade global como variável-resposta; o *software* Statistica v. 12 foi empregado para o tratamento de dados.

Tabela 7 – Planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI acoplado à reação de persulfato

Fatores	Nível baixo (-1)		Nível alto (+1)	
pH (x_1)	4		6	
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] / \text{mmol L}^{-1}$ (x_2)	0,50		1,0	
Experimento	pH	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] / \text{mmol L}^{-1}$	x_1	x_2
3	4	1,0	-1	+1
6	6	0,50	+1	-1
5	4	0,50	-1	-1
2	6	0,50	+1	-1
4	6	1,0	+1	+1
7	4	1,0	-1	+1
1	4	0,50	-1	-1
8	6	1,0	+1	+1

Fonte: Autoria própria.

Após o planejamento inicial, fixou-se a concentração de persulfato de sódio e realizaram-se 4 experimentos varrendo-se o pH de 4,0 a 7,0. Os experimentos foram executados de forma idêntica às descrita anteriormente.

4.4 Determinação de Fe²⁺

A fim de se verificar a concentração dos íons Fe²⁺ liberados no processo ZVI, por conta da concentração máxima de descarte permitida (CONAMA 430/2011) e do papel deste cátion na ativação do persulfato, realizaram-se análises no efluente do reator de leito fixo. As Tabelas 8 e 9 mostram os reagentes e materiais necessários para essas análises.

Tabela 8 – Reagentes utilizados na determinação de Fe²⁺

Reagentes	Descrição
Acetato de amônio	Reagente P.A. 97%, Synth, Brasil
Ácido acético glacial	Reagente P.A. 99,8%, Êxodo científico, Brasil
Ácido clorídrico	Reagente P.A. 37%, Neon, Brasil
Ácido sulfúrico	Reagente P.A. 96%, Quemis, Brasil
Água	Resistividade 18.2 MΩ cm
Permanganato de potássio	Reagente P.A. 99%, Synth, Brasil
Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado	Reagente P.A. 99,97%, Neon, Brasil
Orto-fenantrolina	Reagente P.A. ≥ 99% Synth, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados na análise de Fe²⁺

Equipamentos	Descrição
Agitador magnético	Modelo 752, Fisatom, Brasil
Balança analítica	BK2000, Gehaka, Brasil
Balão volumétrico de 50 mL, 100 mL e 1.000 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Béquer de 150 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Espectrofotômetro UV-visível	Macherey-Nagel, nanocolor vario 4
Micropipeta de 10 a 100 µL	DV 100, HTL Labmate, USA
Micropipeta de 100 a 1.000 µL	Modelo Bravo, Capp, Dinamarca
Pipeta volumétrica de 1,00 mL e 5,00 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Provetas de 25 e 100 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Tubos cilíndricos com tampa rosqueável	Vidro borossilicato, Hach, Brasil

Fonte: Autoria própria.

A análise de Fe²⁺ foi realizada de acordo com o protocolo 3500B, do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005), baseado na medida da absorbância do complexo entre Fe(II) e *o*-fenantrolina a 511 nm.

4.5 Estudo do processo ZVI/persulfato com ácido cítrico

A fim de se buscar uma maior degradação, testes adicionando-se ácido cítrico ao sistema reacional ZVI/persulfato foram realizados, conforme sugerido no trabalho de Zeng et al. (2021). A diferença desse experimento, em relação aos realizados anteriormente, foi a adição de $0,018 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido cítrico (P.A. 99,5%, Êxodo científica, Brasil) ao reservatório contendo os poluentes, respeitando-se a razão molar entre poluentes, persulfato de sódio, Fe^{2+} e ácido cítrico estudada no trabalho supracitado (1:15:5:1). A vazão manteve-se fixa em 15 mL min^{-1} , pH 6 e a concentração de persulfato de sódio $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, os melhores resultados obtidos anteriormente para o sistema ZVI/persulfato estudado. Todo preparo do sistema e tratamento de amostras foi análogo ao apresentado nos sistemas estudados na seção 4.3.

Como houve aumento na degradação empregando-se o ácido cítrico, decidiu-se realizar um estudo da ativação do sistema com luz UV-A. Tais experimentos se deram na forma de um planejamento fatorial com dois fatores e dois níveis, com réplicas autênticas em todos os pontos, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Planejamento fatorial 2^2 para avaliação da concentração de ácido cítrico e número de lâmpadas UV-A.

Fatores	Nível baixo (-1)	Nível alto (+1)		
Concentração de Ácido Cítrico $\text{mmol L}^{-1}(x_1)$	0,009	0,036		
Quantidade de lâmpada (x_2)	4	6		
Experimento	Ác. Cítrico	Qtd. Luz	x_1	x_2
6	0,036	4	+1	-1
4	0,036	6	+1	+1
2	0,036	4	+1	-1
3	0,009	6	-1	+1
7	0,009	6	-1	+1
1	0,009	4	-1	-1
5	0,009	4	-1	-1
8	0,036	6	+1	+1

Fonte: Autoria própria.

O ácido cítrico foi adicionado na solução de contaminantes preparada em balão de 1 L; as etapas seguintes são análogas às do item 4.3 no estudo do sistema completo. Foi adicionada

uma etapa adicional em batelada, na qual a solução coletada na saída do vaso de mistura permaneceu sob ação da luz das lâmpadas UV-A durante 30 min. O sistema foi coberto com papel alumínio para se evitar a ação da luz externa, por fim foi avaliado as degradações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento do método analítico

Para o desenvolvimento do método cromatográfico, realizou-se uma ampla pesquisa bibliográfica e uma base de dados foi empregada para se determinar quais colunas cromatográficas disponíveis no laboratório eram similares às dos trabalhos compulsados (de acordo com o índice de similaridade de colunas cromatográficas), além de escolher os solventes para a fase móvel.

Vale destacar que não se encontrou na literatura qualquer trabalho que propusesse a separação simultânea dos três analitos deste trabalho. Dessa forma, buscaram-se trabalhos contendo um ou dois dos analitos escolhidos de forma simultânea. A maioria deles, por exemplo, Andrade et al. (1995), Camargo et al. (1998), Fernandes et al. (2011) e Daronch et al. (2020), empregaram colunas similares à Agilent Zorbax ODS (4,6 × 250 mm, 5 µm) e fase móvel composta por água acidificada e acetonitrila.

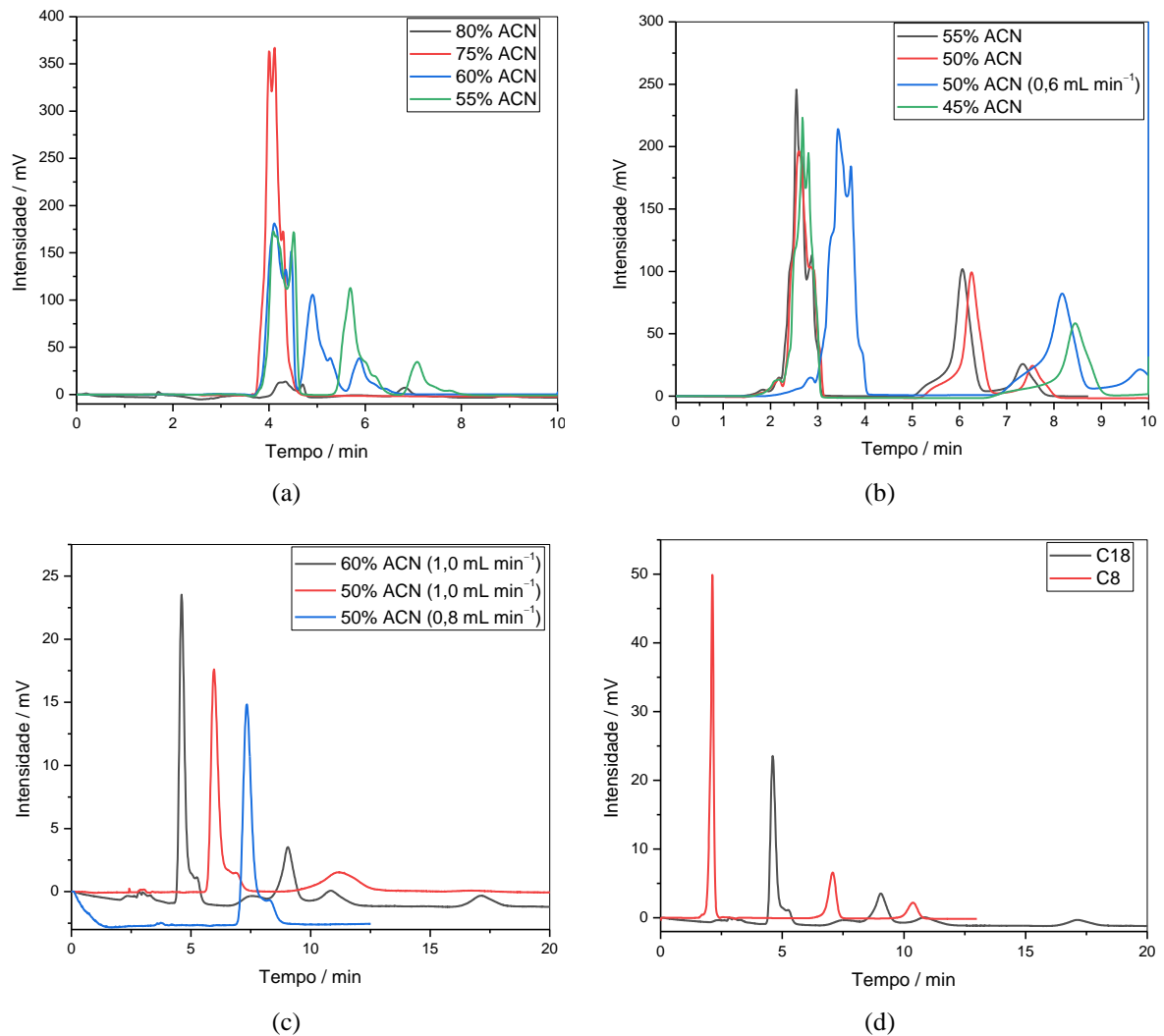
Na Figura 10a são mostrados os resultados com fase móvel contendo de 50 a 80% de acetonitrila e água acidificada com ácido acético (1% do volume total de solução), conforme comumente encontrado nesses trabalhos. Nota-se uma baixa resolução cromatográfica, bem como a assimetria das bandas.

Tentando maximizar a separação das bandas cromatográficas, tentou-se empregar a coluna Phenomenex Luna C8(2) (4,6 × 150 mm, 5 µm), partindo-se dos melhores resultados obtidos com a coluna Zorbax (Figura 10b). Diminuindo-se a porcentagem de acetonitrila abaixo dos valores observados nos métodos da literatura, foi possível separar os compostos, contudo, a resolução cromatográfica ainda era bastante baixa e as bandas bastante assimétricas.

Na tentativa de melhorar a seletividade da fase móvel, substituiu-se a acetonitrila por metanol, voltando-se a testar-se a coluna Zorbax (Figura 10c). Foram utilizadas porcentagens maiores de metanol, pois a acetonitrila é um solvente mais forte que o metanol no modo reverso de eluição (COLLINS, 2006). Variando-se a vazão e a porcentagem de metanol, obteve-se uma melhora na resolução e na simetria de bandas.

Por fim, para minimizar os tempos de corrida, a melhor condição encontrada com a coluna Zorbax foi testada para a coluna Luna (Figura 10d).

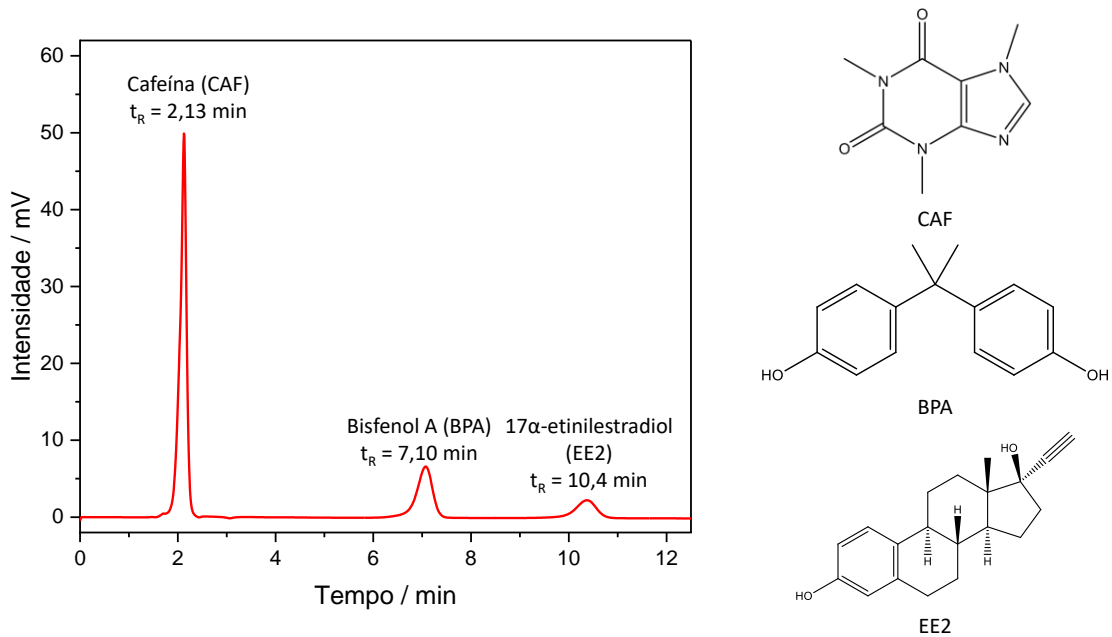
Figura 10 – Cromatogramas obtidos durante o desenvolvimento de método



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, a melhor condição de separação obtida foi: modo isocrático e reverso de eluição, coluna Phenomenex Luna C8(2) ($4,6 \times 150$ mm, $5 \mu\text{m}$) e fase móvel composta de água e metanol (40:60 em volume) e 1% de ácido acético (em relação ao volume total de solução); comprimento de onda de detecção 280 nm, $20 \mu\text{L}$ de volume de injeção, vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e 12,5 min de corrida. A ordem de eluição e os tempos de retenção de cada composto foram determinados pela injeção de padrões individuais. Os compostos encontram-se assinalados em um cromatograma típico, mostrado na Figura 11.

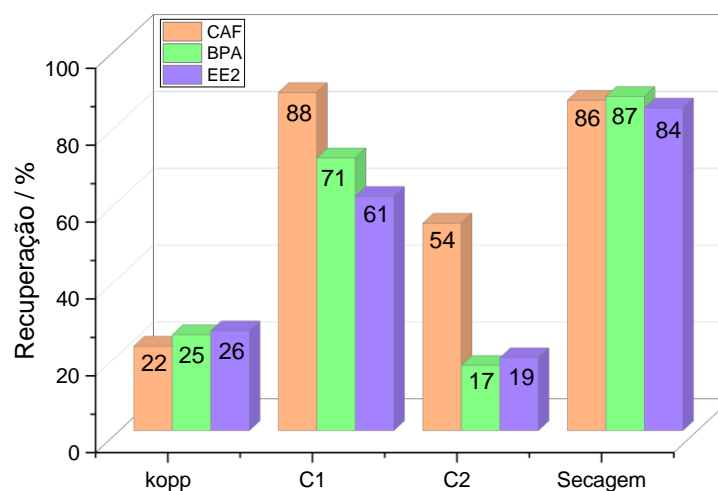
Figura 11 – Cromatograma típico nas melhores condições cromatográficas determinadas na concentração de 10mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria.

Fixadas as condições de separação, passou-se às condições de extração/concentração, uma vez que os contaminantes já se encontravam em concentrações muito baixas para detecção no UV, mesmo nos valores iniciais empregadas (concentrações próximas às encontradas em estações de tratamento de esgoto). Além disso, o preparo das amostras permite a retenção de espécies danosas ao sistema cromatográfico, como sais inorgânicos e espécies oxidantes residuais. A Figura 12 resume as recuperações obtidas nas condições de extração/concentração testadas a partir de modificações feitas no método de Noronha (2018).

Figura 12 – Recuperações dos distintos testes de SPE realizados para os CPEs estudados



Fonte: Autoria própria.

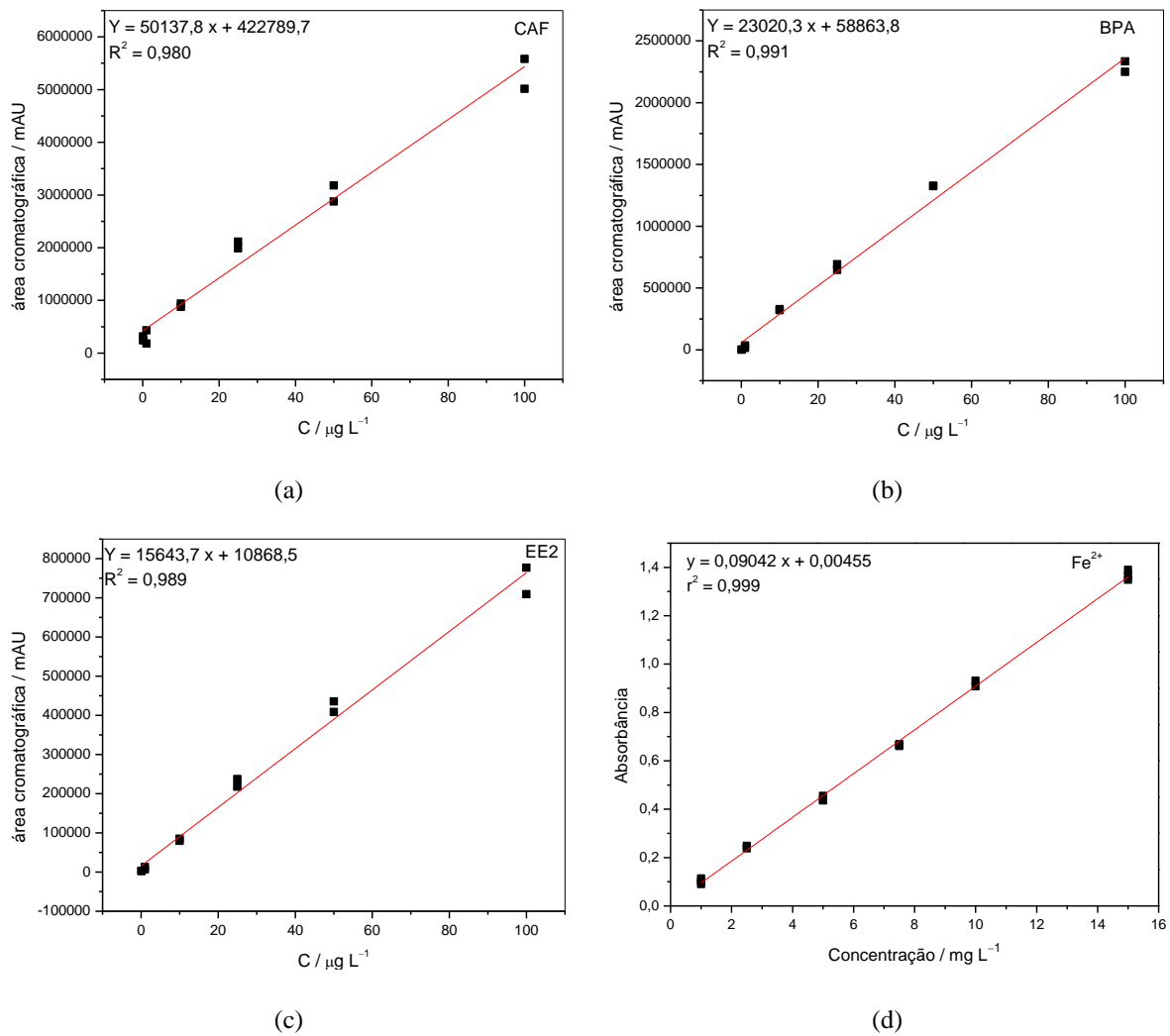
De acordo com os dados da Figura 12, nota-se que o cartucho de sílica (Kopp) apresentou pior desempenho em relação aos cartuchos de fase polimérica (Strata-X, condição C1). A condição C2 tinha a metade da pressão padrão do *manifold* com cartuchos de fase polimérica. A ideia desse teste era aumentar o tempo de residência da solução a ser extraída e dos extratores, além de dificultar a penetração do resíduo de ferro no cartucho. Contudo, essa condição foi a que apresentou a pior recuperação, provavelmente pela perda de solução extratora por evaporação no topo do cartucho.

A melhor condição encontrada para a recuperação dos analitos foi com o uso de uma atmosfera inerte (N_2) e o aumento da temperatura de secagem de aproximadamente 35 para 50°C, o que não apenas protegeu os analitos da oxidação ao ar, como também diminuiu o tempo de secagem (de dois a três dias para 5 h). Vale salientar que com essas modificações das condições de secagem, foi possível reduzir em 0,5 mL (25%) o uso de soluções extratoras.

O metanol foi escolhido como solvente de ressuspensão, dado às altas solubilidades dos analitos nesse solvente, já presente na fase móvel. O fator de concentração teórico foi de 1.000 vezes, uma vez que de 100 mL da solução dos analitos foram reduzidos para 100 μ L. As recuperações para a condição “secagem” foram adotadas para todos os experimentos, visto que a porcentagem de recuperação de todos os analitos foi maior do que 80%, conforme recomendado pela ANVISA (ANVISA, 2017).

Definidas tanto as condições de extração/concentração como as de separação, curvas de calibração foram construídas para os três analitos, a partir da extração simultânea das soluções-padrão (Figura 13). Também é apresentada a curva de calibração para a determinação de Fe^{2+} (Figura 13d).

Analisando-se as curvas de calibração construídas, nota-se boa linearidade na faixa de trabalho, observados os valores dos coeficientes de determinação (R^2) que variaram de 0,980 a 0,991. Dessa forma, foi possível se comparar as áreas cromatográficas dos experimentos de degradação com os valores obtidos para a extração/concentração das soluções iniciais, dada a boa linearidade do modelo. Pode-se, também, empregar a equação da curva de calibração do Fe^{2+} para converter os valores de absorvância medidos em concentrações.

Figura 13 – Curvas de calibração para os CPEs estudados e Fe^{2+} 

Fonte: Autoria própria.

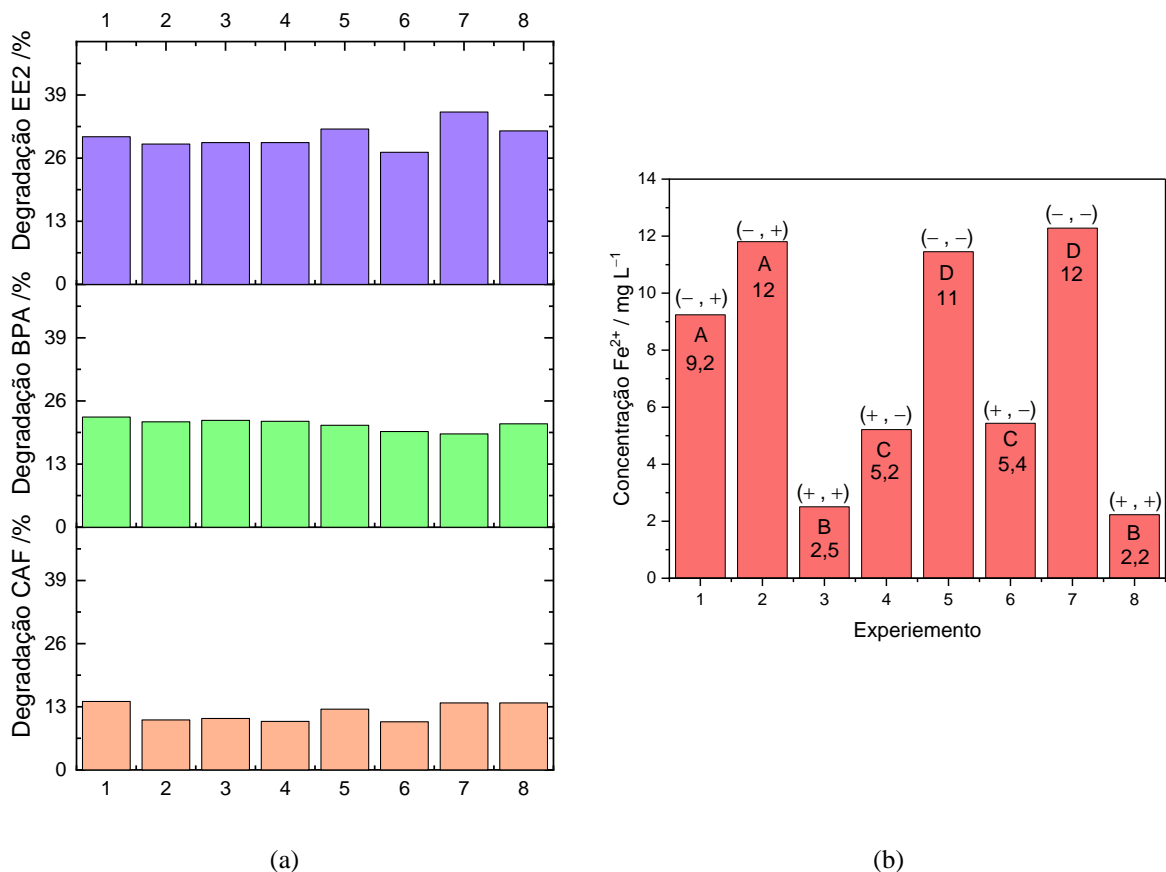
5.2 Otimização do reator

Uma vez que foi possível quantificar os analitos presentes nas amostras do reator (poluentes residuais e íons Fe^{2+}), foi possível estudar os sistemas de degradação propostos. Avaliando-se o processo ZVI, a Tabela 11 apresenta os cálculos realizados para a deseabilidade e a Figura 14 os resultados obtidos para a degradação de cada poluente, bem como os dados de liberação dos íons Fe^{2+} em cada experimento do planejamento fatorial.

Tabela 11 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI

Fatores	Nível baixo (-1)		Nível alto (+1)			
pH (x_1)	4		6			
Vazão / mL min ⁻¹ (x_2)	15		35			
Experimento	x_1	x_2	d_{CAF}	d_{BPA}	d_{EE2}	D
3	+1	+1	1,000	1,000	0,386	0,728
8	+1	+1	0,095	0,714	0,205	0,241
4	+1	-1	0,167	0,800	0,241	0,318
7	-1	-1	0,024	0,743	0,241	0,162
1	-1	+1	0,619	0,514	0,578	0,569
6	+1	-1	0,000	0,143	0,000	0,000
2	-1	+1	0,929	0,000	1,000	0,000
5	-1	-1	0,929	0,600	0,530	0,666

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 – Resultados do planejamento fatorial (ZVI): (a) degradação dos CPEs; (b) liberação de Fe²⁺

Fonte: Autoria própria.

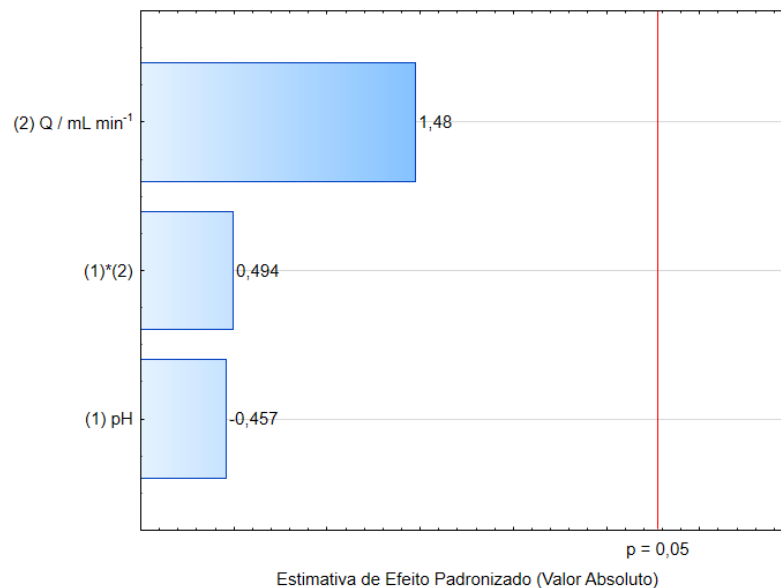
Nota-se, na Figura 14a que, ao longo de todos os experimentos, a degradação dos poluentes foi relativamente constante, independentemente dos valores selecionados para pH e vazão. As menores degradações foram observadas para a CAF, em torno de 12 a 15%, seguida pelo BPA, entre 23 e 26% e, finalmente, o EE2 apresentou degradações entre 27 e 38%. No entanto, os efeitos do pH e da vazão sobre a liberação de Fe^{2+} são significativos, conforme observado na Figura 14b. Em pH menores e vazões mais baixas (–, –) nota-se a liberação mais intensa de Fe^{2+} , alcançando 12 mg L^{-1} , valor abaixo dos 15 mg L^{-1} permitidos para o descarte de efluentes (BRASIL, 2023b) Destaca-se ainda que houve boa concordância entre as réplicas, mostrando que o sistema é bastante robusto e reprodutível, apesar do processo de limpeza da lâ de aço ser um processo manual.

Com base no valor da desejabilidade global foi gerado o modelo mostrado na Equação 22. A Figura 15 apresenta o respectivo gráfico de Pareto. Observa-se que, com um intervalo de confiança de 95% ($p = 0,05$), nem os fatores e nem a interação entre eles foram estatisticamente significativos, nos níveis estudados, uma vez que nenhuma das barras de efeito padronizado pelo erro ultrapassou a linha vermelha. O resultado observado é coerente com as porcentagens de degradação alcançadas, que não foram muito diferentes entre os experimentos realizados.

$$\hat{y} = 0,334 - 0,047x_1 + 0,154x_2 + 0,0515x_1x_2 \quad (22)$$

$(\pm 0,104)$ $(\pm 0,104)$ $(\pm 0,104)$ $(\pm 0,104)$

Figura 15 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial do processo ZVI



Fonte: Autoria própria.

Por fim, empregou-se a Equação 23 para calcular o erro experimental da degradação de cada molécula, na qual s_i^2 é a variância associada às duplicatas de cada ponto i do planejamento e ν_i são os graus de liberdade dessas duplicatas. Dessa forma, determinou-se que o erro experimental para a degradação da CAF, do BPA e do EE2, foram, respectivamente, 1,8; 0,97 e 1,4%. Foram erros bem baixos, considerando-se que estão computados os erros associados ao preparo de soluções, preparo e operação do reator, extração/concentração dos contaminantes, análise e processamento de dados.

$$\text{Erro experimental} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \nu_i s_i^2}{\sum_{i=1}^n \nu_i}} \quad (23)$$

5.3 Acoplamento do processo ZVI/persulfato

Uma vez verificado que com vazões menores liberava-se mais Fe^{2+} , o que é desejável para a ativação do persulfato, optou-se por fixar a vazão em 15 mL min^{-1} e avaliar os efeitos do pH e da concentração de persulfato sobre a degradação. Para tanto, um novo planejamento fatorial foi construído e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados Planejamento fatorial $2^{(2+1)}$ para avaliação do processo ZVI

Fatores			Nível baixo (-1)			Nível alto (+1)			
pH (x_1)			4,00			6,00			
Vazão / mL min^{-1} (x_2)			15,0			35,0			
Experimento	x_1	x_2	CAF/%	BPA/%	EE2/%	d_{CAF}	d_{BPA}	d_{EE2}	D
3	+1	+1	32,7	42,2	50,9	0,902	0,049	0,181	0,200
6	+1	+1	33,7	44,1	57,6	0,957	0,203	0,584	0,484
5	+1	-1	16,9	41,6	50,8	0,043	0,000	0,175	0,000
2	-1	-1	31,3	53,9	64,5	0,826	1,000	1,000	0,938
4	-1	+1	32,0	45,9	53,5	0,864	0,350	0,337	0,467
7	+1	-1	34,5	44,7	61,0	1,000	0,252	0,789	0,584
1	-1	+1	16,1	46,6	47,9	0,000	0,407	0,000	0,000
8	-1	-1	31,0	53,4	60,4	0,810	0,959	0,753	0,836

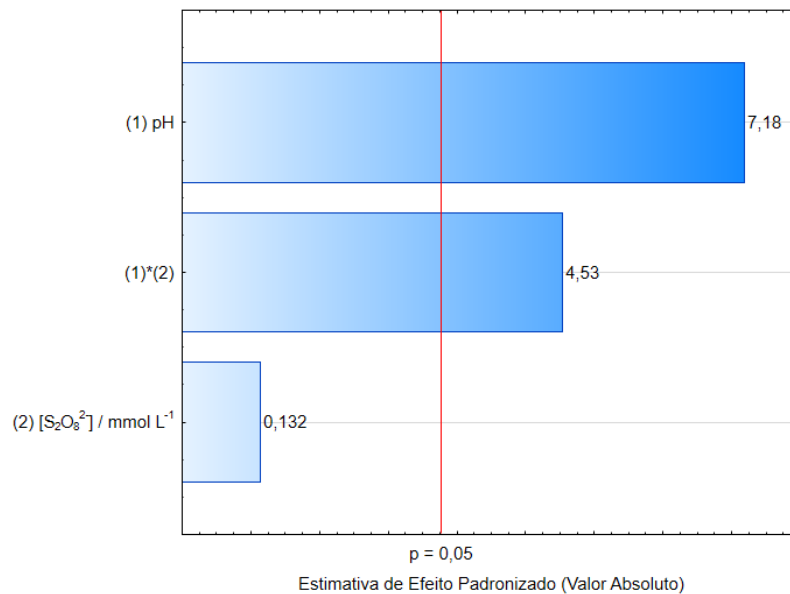
Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores da desejabilidade global, estimou-se o modelo mostrado na Equação 24. A Figura 16 mostra o gráfico de Pareto correspondente. Nota-se que o pH e a interação entre o pH e a concentração de persulfato de sódio são estatisticamente significativas, dentro dos níveis testados e com 95% de confiança. Como os valores dos efeitos foram positivos, isso significa que ao se mudar do nível baixo para o nível alto, havia um aumento na resposta. Ou seja, quando o pH foi elevado e, ao mesmo tempo, se aumentou a concentração de persulfato de sódio no vaso de mistura, havia aumento na degradação dos compostos. Essa tendência pode ser observada na superfície de resposta (Figura 17), a qual o polinômio da Equação 24 descreve.

$$\hat{y} = 0,439 + 0,272x_1 + 0,005x_2 + 0,172x_1x_2 \quad (24)$$

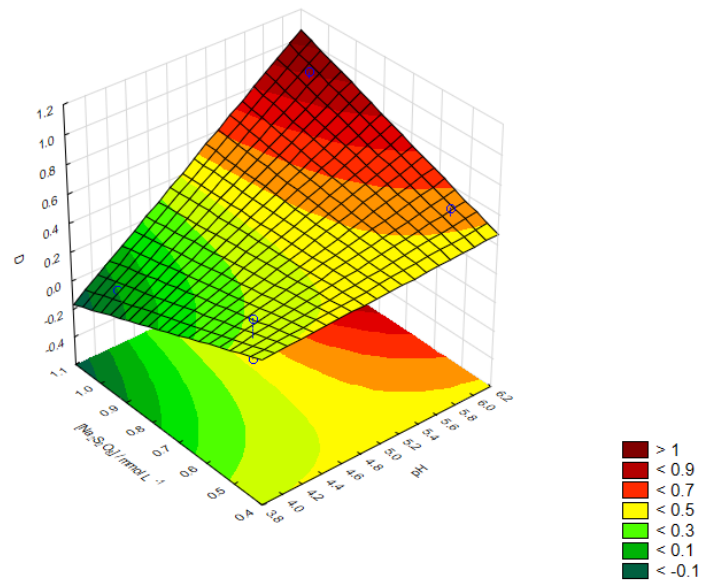
$(\pm 0,0379) \quad (\pm 0,169) \quad (\pm 0,169) \quad (\pm 0,169)$

Figura 16 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial do processo ZVI com reação do persulfato



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Gráfico de superfície de resposta para a desejabilidade global para o planejamento ZVI/persulfato

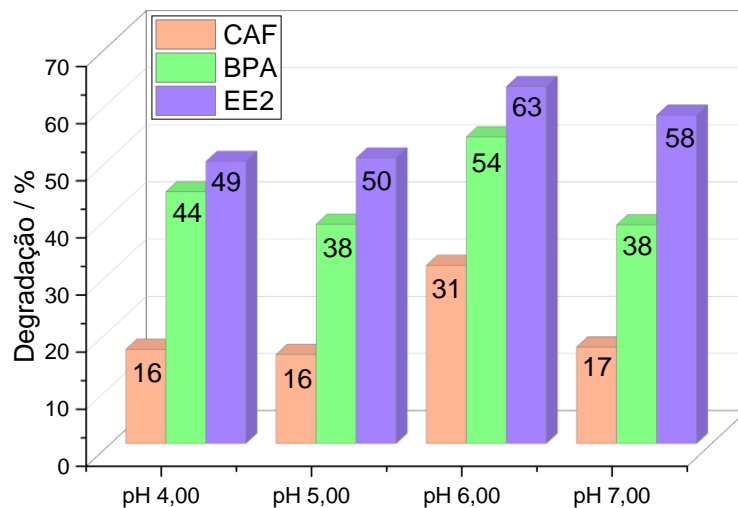


Fonte: Autoria própria.

Novamente, pode-se utilizar a Equação 22 e calcular o erro experimental associado a degradação de cada CPE. Nesse caso, para CAF, BPA e EE2, os erros experimentais foram, respectivamente 0,48, 2,2 e 2,3%. Erros baixos dado o grande número de etapas envolvidos na obtenção dos dados.

Uma vez que a concentração de persulfato não foi estatisticamente significativa nos níveis estudados, para um intervalo de confiança de 95%, fixou-se a concentração de persulfato de sódio no vaso de mistura em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e variou-se o pH (Figura 18).

Figura 18 – Degradação dos CPEs em diferentes pHs no sistema ZVI/persulfato



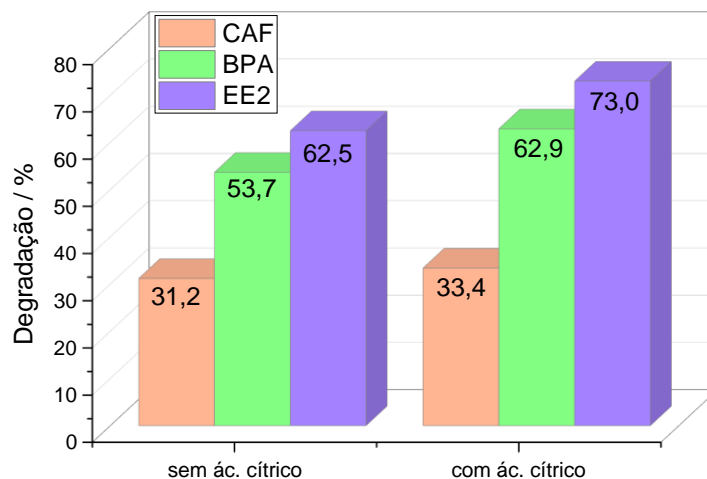
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18, nota-se que não houve ganhos expressivos na degradação de nenhum dos CPE selecionados, varrendo-se a faixa de pH de 4 à 7. As maiores degradações foram obtidas, de fato, em pH 6. Esse resultado é interessante, pois como o meio está próximo à neutralidade, poder-se-ia descartar diretamente o efluente. Assim, adotou-se como condições de trabalho para todas as etapas futuras: pH, vazão e concentração de persulfato iguais a 6, 15 mL min⁻¹ e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente.

5.4 Efeito da adição de ácido cítrico

Visando alcançar resultados de degradação mais elevados que os obtidos até então, optou-se por trabalhar com complexos de citrato de Fe(II). Essa abordagem foi sugerida por Zeng et al. (2021), que determinaram uma relação molar ideal entre poluentes, persulfato de sódio, Fe²⁺ e ácido cítrico de 1:15:5:1. A vantagem de se trabalhar com ácido cítrico como agente quelante é a não formação de lodo em pH mais próximos a 7, a possibilidade de acoplamento a fototratamentos com luz visível, bem como alterações mecanísticas que permitem maiores taxas de reação. Os resultados obtidos empregando-se a proporção proposta por esses autores são mostrados na Figura 19. Nota-se que houve um ganho em termos de degradação com a adição de ácido cítrico, com maior magnitude BPA e EE2 e para CAF continuou-se com a mesma porcentagem de degradação.

Figura 19 – Experimentos de degradação na presença/ausência de ácido cítrico



Fonte: Autoria própria.

5.5 Planejamento ZVI/Persulfato com adição de ácido cítrico e lâmpadas UV-A

Como estudo realizado anteriormente mostrou que com a adição de ácido cítrico havia um ganho na degradação para dois dos três contaminantes estudados, resolveu-se estudar esse efeito através de um planejamento 2^2 com dois fatores e dois níveis, em duplicata e em ordem aleatória, de acordo com Tabela 13.

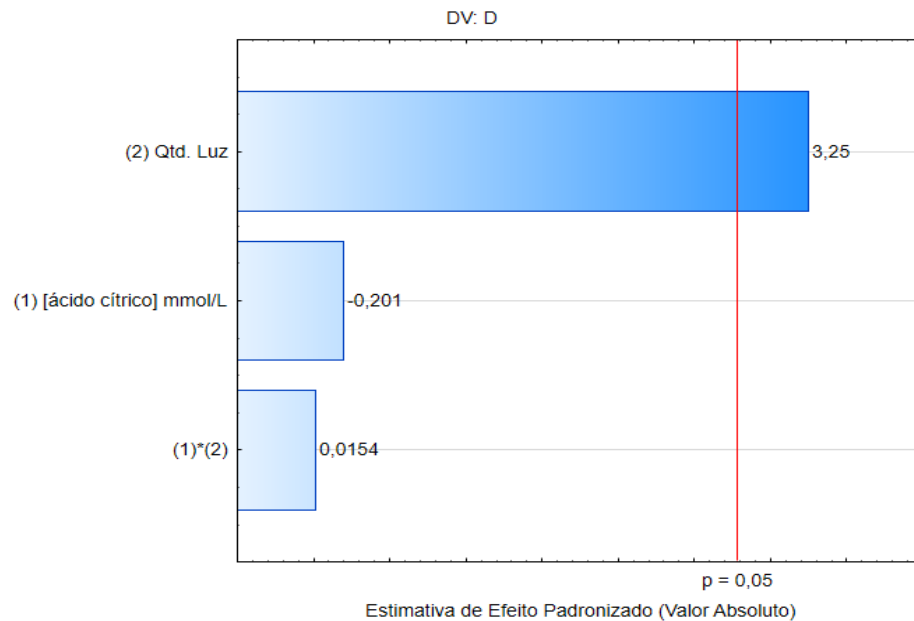
Tabela 13 – Resultados do Planejamento fatorial 2^2 para avaliação do processo ZVI/Persulfato com adição de ácido cítrico e luz UV-A na degradação dos contaminantes (caféina, bisfenol A e 17 α -etinilestradiol)

Fatores			Nível baixo (-1)			Nível alto (+1)			
Ácido cítrico, mmol/L (x_1)			0,009			0,036			
Quantidade de lâmpadas (x_2)			4			6			
Experimento	x_1	x_2	CAF/%	BPA/%	EE2/%	d_{CAF}	d_{BPA}	d_{EE2}	D
6	+1	-1	37,7	54,0	72,1	0,872	0,125	0,620	0,407
4	+1	+1	37,5	60,2	72,0	0,849	0,679	0,600	0,702
2	+1	-1	38,2	52,6	69,0	0,936	0	0	0
3	-1	+1	37,7	60,7	71,5	0,871	0,723	0,500	0,680
7	-1	+1	38,8	61,1	73,3	1	0,759	0,860	0,867
1	-1	-1	31,5	63,8	72,5	0,157	1	0,700	0,479
5	-1	-1	30,2	60,9	74,0	0	0,741	1	0
8	+1	+1	36,8	61,2	73,1	0,767	0,768	0,820	0,785

Fonte: Autoria própria.

No planejamento a CAF houve uma queda na degradação, mas o BPA e EE2 continuaram com os mesmos valores dos testes com ácido cítrico. Com cálculo da deseabilidade pode-se analisar quais fatores foram estatisticamente significativos como demonstrado na Figura 20.

Figura 20 – Gráfico de Pareto do processo ZVI/Persulfato com adição de Ácido Cítrico e luz, onde pode-se avaliar a significância dos fatores estudados



Fonte: Autoria própria

Com análise do gráfico de Pareto, percebe-se que a quantidade de luz foi estatisticamente significativa cruzando a linha do valor crítico de 95% de confiança, já a concentração de ácido cítrico e a interação entre os dois não foram estatisticamente significativos. Como o único fator significativo foi o número de lâmpadas, e o ganho de degradação variando os níveis estudado foi relativamente baixa, resolveu-se então trabalhar com a concentração de ácido cítrico do teste inicial, de $0,018 \text{ mmol L}^{-1}$ e com apenas 4 lâmpadas, minimizando-se o consumo energético.

6. CONCLUSÕES

Apesar de ser desafiador trabalhar com três contaminantes totalmente diferentes, foi possível desenvolver um método cromatográfico multirresíduos (isocrático) capaz de identificar e separar cada um deles. Além disso, também se desenvolveu um método de extração com recuperação adequada, levando-se em conta a complexidade da separação.

O processo ferro zero foi eficaz em produzir, de forma contínua, concentrações baixas de Fe^{2+} . Tais concentrações foram suficientes para a ativação do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, sem formação de lodo, permanecendo dentro do limite legal de descarte de ferro total dissolvido. Adicionalmente, mesmo não sendo o objetivo desse processo, ocorreu uma pequena, embora significativa, remoção dos contaminantes testados.

Como esperado, o sistema acoplado mostrou-se bem mais eficiente na remoção dos contaminantes. No entanto, não foi alcançada a remoção total deles, mesmo com a adição de um quelante (ácido cítrico) e a irradiação do sistema com luz UV-A. Uma possível explicação é a baixa concentração inicial dos contaminantes, enfatizando-se a necessidade de estudos com concentrações ambientais (ou próximas dela) para se avaliar o real desempenho de processos de tratamento.

Com relação ao modo de operação do sistema, não foi possível trabalhar no modo contínuo, provavelmente devido às taxas de reação entre o $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e os contaminantes serem baixas. Foi necessária uma etapa de espera após o vaso de mistura para que a reação se completasse.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (Brasil). **Água no mundo**. Brasília, DF, ANA, [20--?]. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>. Acesso em: 15 mar. 2023a.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 166 – Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília/DF, 24 de julho de 2017.
- ALVES, R. T. P. **Remoção de Fipronil por processos oxidativos avançados utilizando sulfito ativado por cobalto imobilizado em sílica**. Orientador: Sandro José de Andrade. 2021. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química e Física, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2021.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. American Water Works Association. Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: American Public Health Association, 2005. 1915 p.
- ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L. C.; LOPES, W. A.; MARTINS, S.; AMORIM, A. M. M.; BRANDÃO, A. M. Determinação de cafeína em bebidas através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). **Química Nova**, São Paulo, v. 18, p. 379-81, 1995.
- ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, p. 4790-4797, 2003.
- ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 38, p. 3705-3712, 2004a.
- ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam v. 54, p. 155-163, 2004b.
- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M. D. J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B. D.; IQBAL, H. M. N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 612, p. 1516-1531, 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
- BESERRA, M. R., DE ARAÚJO SCHIAVINI, J., RODRIGUES, W. C.; PEREIRA, C. D. S. S. (2012). O Bisfenol A: sua utilização e a atual polêmica em relação aos possíveis danos à saúde humana. **Revista Eletrônica TECCEN**, Vassouras, v. 5, n. 1, p. 37-46, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651, 2007.

BRASIL. Lei 9.433. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 de janeiro de 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação Nº 5**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html. Acesso em: 16 fev. 2023c.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Água: Um recurso cada vez mais ameaçado**. Disponível em: https://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/3%20-%20mcs_agua.pdf. Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CNRH nº 91. Dispõe sobre procedimentos gerais para o enquadramento dos corpos de água superficiais e subterrâneos. **Diário Oficial da União**, Brasília/DF, 05 novembro 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 20 mar. 2023b.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Food Science and Technology**, San Jose, v. 18, p. 421-424, 1998.

CARVALHO, A. C. C.; SILVA, B. F.; MACHADO, A. A.; SANTAROSSA, M. A. S.; PAGANINI, W. S. A ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 27, p. 845-852, 2022.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. p. 452.

CUNHA, D. L.; SILVA, S. M. C.; BILA, D. M.; OLIVEIRA, J. L. DA M.; SARCINELLI, P. N.; LARENTIS, A. L. Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 32, 2016.

DARONCH, O. T.; LIMA, M. M.; GIL, I.; BITTENCOURT, S. S.; INGENCHKI, V.; MALUF, E. M. C. P. Contaminação em larga escala por Bisfenol-A: estamos conscientes do risco e formas de exposição? **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 25, p. 4339-4345, 2020.

FARTO, C. D.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B.; SENA, R. F.; ROSENHAIM, R. Contaminantes emergentes no Brasil na década 2010-2019—parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, Porto Alegre, v. 18, n. 2021, 2021.

FARTO, C. D., ATHAYDE JÚNIOR, G. B., DE SENA, R. F.; ROSENHAIM, R. Contaminantes emergentes no Brasil na década 2010-2019—Parte II: tecnologias de tratamento e eficiências de remoção em ETEs E ETAs. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, Porto Alegre, v. 18, n. 2021, 2021.

FAUDONE, G. ARIFI, S.; MERK, D. The medicinal chemistry of caffeine. **Journal of Medicinal Chemistry**, Washington, v. 64, n. 11, p. 7156-7178, 2021.

FENG, Y.; ZHONG, J.; ZHANG, L. Y.; FAN, Y.; YANG, Z. Q.; SHIH, K. M.; LI, H. L.; WU, D. L.; YAN, B. Activation of peroxymonosulfate by Fe₀@Fe₃O₄ core-shell nanowires for sulfate radical generation: electron transfer and transformation products. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 247, p. 116942, 2020.

FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V.I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, p. 1526-1533, 2011.

FORNAZARI, A. L. T. **Degradação e fármacos em água pelo acoplamento dos processos Ferro Zero e Fenton**. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2015. 113 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 310, p. 41-62, 2017.

GOMES, J. P. **Análise da ocorrência do hormônio estrogênico, 17 alfa-etinilestradiol, no lago Paranoá**. Orientador: Jaime Lopes da Mota Oliveira. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Brasília, 2018.

GUERRA-RODRÍGUEZ, S.; RODRÍGUEZ, E.; SINGH, D. N.; RODRÍGUEZCHUECA, J. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. **Water**, Eugene, v. 10, 1828, 2018.

HERRMANN, A.; DA COSTA, A. D. B.; MARTINHUK, N. G.; DE ARMAS, R. D. Utilização de bactérias como alternativa para biodegradação dos desreguladores endócrinos 17 Beta-Estradiol e 17 Alfa-Etinilestradiol. **Epitaya E-books**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 27, p. 163-174, 2023.

HE, X.; DE LA CRUZ, A. A.; DIONYSIOU, D. D. Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Amsterdam, v. 251, p. 160-166, 2013.

- LIANG, C. J.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. **Soil and Sediment Contamination**, New York, v. 12, p. 207-228, 2003.
- LIANG, C.; BRUELL, C. J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: experimental investigation of reaction orders. **Industrial Engineering Chemical Research**, Washington, v. 47, p. 2912-2918, 2008.
- LIANG, C.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. **Chemosphere**, v. 55, p. 1225-1233, 2004.
- LIANG, C.; HUANG, C.-F.; CHEN, Y.-J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. **Water Research**, v. 42, p. 4091-4100, 2008.
- LIANG, C.; HUANG, C.-F.; MOHANTY, N.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, Oxford, v. 73, p. 1540-1543, 2008.
- MANFRON, S.; THOMÉ, A.; CECCHIM, I.; REDDY, K. R. Aplicação de nanopartículas de ferro zero-valente (nFeZ) na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 43, p. 623-631, 2020.
- MIGUEL, M. **Efeito do hormônio sintético 17 alfa-etinilestradiol e do herbicida atrazina em espécies de dois níveis tróficos**. 2020. 174 f. Orientadora: Odete Rocha. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
- MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, Oxford, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009.
- MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 614-632, 2019.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- NORONHA, B. V. **Membrana celulose modificada com polipirrol para extração de contaminantes de preocupação emergentes em matriz aquosa**. Orientador: Bruno José Gonçalves da Silva. 2018. 155 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Curitiba, Curitiba, 2018.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta-Parte I: variáveis de processo. **Revista Virtual Química**, Niterói, v. 9, n. 3, p. 1284-1215, 2017

PÉREZ-BERMEJO, M.; MAS-PÉREZ, I.; MURILLO-LLORENTE, M. T. The role of the bisphenol A in diabetes and obesity. **Biomedicines**, Basel, v. 9, n. 6, p. 666, 2021.

PANIAGUA, C.E. S. Química: debate entre a vida moderna e o meio ambiente. *In*: MACHADO, C. S.; PLESTCH A. L.; TORRES, Y. R.; JUNIOR, I. L. C. **Caféina, um marcador antropogênico de poluição ambiental** – revisão. São Paulo: Atena Editora, 2021. p. 110-131.

FURTADO, R. X. S. **Estudo de degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbico**: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2020. 134 f. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

RASTOGI, A.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols. **Water Research**, Oxford, v. 43, p 684-694, 2009.

SABESP. **Tratamento de esgotos**. São Paulo, SABESP, [20--?]. Disponível em: <https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=49>. Acesso em: 20 mar. 2023b.

SABESP. **Tratamento de água**. São Paulo, SABESP, [20--?]. Disponível em: <https://www.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=47>. Acesso em: 20 mar. 2023a.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, London, v. 8, n. 15, p. 1-7, 2014.

SCOPEL, C. F. V.; OUSA, C.; MACHADO, M. R. F.; SANTOS, W. G. BPA toxicity during development of zebrafish embryo. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 81, p. 437-447, 2020.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 372, p. 17-36, 2019.

SUN, B.; GUAN, X.; FANG, J.; TRATNYEK, P. G. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: the involvement of Mn(III). **Environmental Science & Technology**, Columbus, v. 49, n. 20, p. 12414-12421, 2015.

TROJANOWICZ, M.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; BARTOSIEWICZ, I.; KULISA, K. Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – a review of recent advances. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 336, p. 170-199, 2018.

UNITED NATIONS. **World population prospects 2019**. New York: United Nations, 2019. Disponível em: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf. Acesso em: 16 fev. 2023.

WACŁAWEK, S.; LUTZE, H. V.; GRÜBEL, K.; PADIL, V. V. T.; ČERNÍK, M.; DIONYSIOU, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 330, p. 44-62, 2017.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 334, p. 1502-1517, 2018.

XAVIER, C.; LOPES, B. R.; LIMA, C. D. S.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO, E. B. Using a surface-response approach to optimize the photocatalytic activity of rGO/g-C₃N₄ for Bisphenol A degradation. **Catalysts**, Basel, v. 13, n. 7, p.1069, 2023.

ZENG, G.; YANG, R.; FU, X.; ZHOU, Z.; XU, Z.; ZHOU, Z.; QIU, Z.; SUI, Q.; LYU, S. Naphthalene degradation in aqueous solution by Fe (II) activated persulfate coupled with citric acid. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 264, p. 118441, 2021.

ZHANG, B. T.; ZHANG, Y.; TENG, Y.; FAN, M. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 45, n. 16, p. 1756-1800, 2015.

ZHAO, Q.; MAO, Q.; ZHOU, Y.; WEI, J.; LIU, X.; YANG, J.; LUO, L.; ZHANG, J.; CHEN, H.; CHEN, H.; TANGE, L. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: a review on heterogeneous catalysts and applications. **Chemosphere**, Oxford, v. 189, p. 224-238, 2017.

ZHOU, L.; ZHENG, W.; JI, Y.; ZHANG, J.; ZENG, C.; ZHANG, Y.; WANG, Q.; YANG, X. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 263, p. 422-430, 2013.