

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Programa de Pós-Graduação em Química
Dissertação de Mestrado

Degradação Sequencial Redutiva-Oxidativa de Pesticidas em Água

Denise de Fátima Gonçalves

Degradação Sequencial Redutiva-Oxidativa de Pesticidas Em Água

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

Gonçalves, Denise de Fátima

Degradação sequencial redutiva-oxidativa de pesticidas em água / Denise de Fátima Gonçalves. — São Carlos, 2023.

84 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. Radical sulfato. 2. Processo ferro zero. 3. Atrazina. 4. Fipronil. 5. Imidacloprida. I. Título.

Wilneide do C. M. Maiorano - CRB: 3978/8



A minha querida avó Olívia de Fátima Pereira por todo amor e carinho. Ao meu irmão, Michel Antônio Gonçalves (*in memoriam*), que me fez entender, em vida, que não importa a dor, devo continuar a sonhar (com o meu lar).

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por me manter firme e forte durante esta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela orientação durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças do Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química de São Carlos, pelo suporte durante a execução do projeto.

Ao Instituto de Química de São Carlos por fornecer a estrutura necessária para a realização deste trabalho, além do suporte em todos os níveis (principalmente da secretaria da pós-graduação).

Aos técnicos de laboratório, Dra. Sylvana Casdoso Miguel Agustinho, Me. André Luiz Tognon e Dr. Guilherme Miola Titato por colaborarem com todo o suporte na execução experimental.

A técnica Ma. Vânia Cardoso Fernandes, que me auxiliou, instruiu, acompanhou nas atividades experimentais e ensinou, além de procedimentos químicos, a ser um ser humano melhor.

A todos os membros do Grupo de Pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb): Fellipe Magioli Cadan, Pedro Henrique Costa, Matheus Moura e Vanessa Feltrin Labriola por todas as experiências compartilhadas.

A Chubraider Xavier e Cleiryson de Sousa Lima, que foram muito mais que meus colegas de Grupo, foram grandes companheiros durante esta trajetória, ajudando, compartilhando dificuldades, vitórias e tornando meus dias mais leves e felizes.

A toda minha família, em especial, a minha mãe Juraneide Fátima Pereira Gonçalves e meu pai Vicente Vieira Gonçalves que, apesar de não gostarem da distância, me apoiaram incondicionalmente em meu sonho. Ao meu irmão Daniel José Gonçalves que, nunca falando mais que o necessário, me apoiou totalmente nesta jornada e ficou feliz por mim. A minha avó Olívia de Fátima Pereira, que me manteve em seus pensamentos a todo momento, cuidando de mim, se fazendo presente enquanto distante.

Ao meu companheiro Renan Bernard Gléria Caetano, que se fez família, apoio, conforto e sorrisos verdadeiros em todos os dias.

A todos meus amigos de Goiás que me apoiaram e torceram por mim, em especial, Renata, Rogério e Sidimar.

A Capes, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

A Capes pela bolsa de estudos concedida.

“... O rapaz percebeu talvez esta maneira de pensar a mesma situação: na verdade, ele estava duas horas mais perto do seu tesouro. Mesmo que, para caminhar essas duas horas, tivesse demorado quase um ano.” – O Alquimista, Paulo Coelho

RESUMO

Os pesticidas são contaminantes de preocupação emergentes (CPEs), substâncias que ocorrem em concentrações de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ no ambiente, e podem apresentar efeitos adversos para a saúde humana, animal e para a biogeoquímica local. Portanto, na busca de novos processos para a máxima remoção dessas espécies da água, este estudo aplicou um sistema de reação contínuo e sem reciclo para acoplar o processo Ferro Zero (PFZ) à geração de radical sulfato, um processo oxidativo avançado (POA). Os contaminantes selecionados foram a atrazina (ATZ), o fipronil (FPN) e a imidacloprida (IMD), estudados na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em água ultrapura. Desenvolveu-se um método cromatográfico multirresíduos, empregando-se cromatografia líquida em fase reversa com detecção UV-DAD, eluição em gradiente com fase móvel composta de (B) acetonitrila (ACN) com 0,005% (em volume) de NH_4OH e (A) água (pH 7,00; ajustada com NH_4OH). Empregou-se a extração em fase sólida (SPE) para o preparo de amostras, com recuperações de 41, 48 e 44% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente. O planejamento de experimentos para a degradação conjunta dos três pesticidas foi realizado preliminarmente para o processo PFZ, avaliando-se a remoção dessas substâncias em função dos fatores: vazão de solução de pesticidas e pH. Nenhum dos fatores foram estatisticamente significativos nos níveis testados, com 95% de confiança. Prosseguiu-se então com o estudo do POA, avaliando-se diferentes concentrações de persulfato de sódio e pHs, obtendo-se degradação de 55, 33 e 46 % para IMD, ATZ e FPN, respectivamente em pH 6,0 e $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$: $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Em seguida, estudou-se o efeito da concentração do ativador Fe^{2+} (sulfato ferroso amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), do tempo de reação, da adição de ácido cítrico e da irradiação com luz UV-A (centrada em 365 nm), e realizou-se um novo planejamento fatorial otimizando pela Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR), avaliando-se a remoção dos pesticidas em função dos fatores: número de lâmpadas e concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Apenas a concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foi estatisticamente significativos nos níveis testados, com 95% de confiança, sendo possível realizar um pseudo-caminho de máxima inclinação, em que o ponto ótimo encontrado foi pH 6,0, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$: $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{2+}}$: 10 mg L^{-1} e 6 lâmpadas UV-A, com remoção de 76, 47 e 58% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente.

Palavras-chave: Pesticida; Radical sulfato; Processo Ferro Zero; Atrazina; Fipronil; Imidacloprida.

ABSTRACT

Pesticides are contaminants of emerging concern (EPCs), substances that occur in concentrations of ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ in the environment, and can have adverse effects on human and animal health and on local biogeochemistry. Therefore, in the search for new processes for maximum removal of these species from water, this study applied a continuous reaction system without recycling to couple the Zero Iron process to the generation of sulfate radical, an Advanced Oxidative Process (AOP). The selected contaminants were atrazine (ATZ), fipronil (FPN), and imidacloprid (IMD), studied at a concentration of $100 \mu\text{g L}^{-1}$ in ultrapure water. A multi-residue chromatographic method was developed using reverse phase liquid chromatography with UV-DAD detection, gradient elution with a mobile phase composed of (B) acetonitrile (ACN) with 0.005% (in volume) NH_4OH and (A) water (pH 7.00; adjusted with NH_4OH). Solid phase extraction (SPE) was used for sample preparation, with recoveries of 41, 48 and 44% for IMD, ATZ, and FPN, respectively. The Experimental Design for the simultaneous degradation of the three pesticides was carried out preliminarily for the Zero Valence Iron (ZVI) process, evaluating the removal of these substances according to the factors: pesticide solution flow rate and pH. None of the factors were statistically significant at the tested levels, within 95% confidence interval. Then, the AOP study continued, evaluating different concentrations of sodium persulfate and pHs, obtaining degradation of 55, 33 and 46% for IMD, ATZ, and FPN, respectively at pH 6.0 and $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$: 0.5 mmol L^{-1} . Then, the effect of Fe^{2+} -activator concentration (ammonium ferrous sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reaction time, addition of citric acid and irradiation with UV-A light (centered at 365 nm) was studied, and a new factorial design was carried out, optimizing by Response Surface Methodology (RSM), evaluating the removal of pesticides as a function of the factors: number of lamps and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentration. Only the $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentration was statistically significant at the tested levels, with 95% confidence interval, being possible to perform a pseudo- steepest ascent pathway, in which the optimal point found was pH 6.0, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$: 0.75 mmol L^{-1} , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ and 6 UV-A lamps, with removal of 76, 47 and 58% for IMD, ATZ, and FPN, respectively.

Keywords: Pesticide; Sulfate radical; Zero-valent iron; Atrazine; Fipronil; Imidacloprid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais processos que os pesticidas passam ao serem destinados as plantas	21
Figura 2 – Principais Processos Oxidativos Avançados (POA)	27
Figura 3 – Principais fontes de ativação do persulfato para gerar $\text{SO}_4^{\bullet-}$	29
Figura 4 – Estrutura molecular do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ com cisão da ligação O-O representado pela linha tracejada.....	30
Figura 5 – Distribuição das espécies de: (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} em água	32
Figura 6 - Visão geral dos testes realizados	42
Figura 7 – Esquema parcial do reator empregado na degradação dos pesticidas	44
Figura 8 – Esquema completo do reator empregado na degradação dos pesticidas	46
Figura 9 – Cromatogramas sobrepostos com diferentes proporções de fase móvel acetonitrila (ACN): (a) eluições isocráticas e (b) eluições em gradiente	50
Figura 10 – Cromatograma obtido para IMD, ATZ e FPN	51
Figura 11 – Resultados de recuperação para as condições testadas de SPE.....	52
Figura 12 – Curvas de calibração dos pesticidas com detecção em 230 nm: (a) IMD, (b) ATZ e (c) FPN; e também com detecção em 254 nm: (d) IMD, (e) ATZ e (f) FPN ...	54
Figura 13 – Degradações obtidas em cada experimento	55
Figura 14 – Concentrações de Fe^{2+} (mg L^{-1}) medidas em cada experimento	56
Figura 15 – Curva de calibração obtida para a determinação de Fe^{2+}	56
Figura 16 – Gráficos de Pareto para: (a) IMD, (b) ATZ, (c) FPN e (d) Desejabilidade Global	57
Figura 17 – Degradações em função da $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$: $C_{\text{pesticidas}} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$	59
Figura 18 – Degradações em função do tempo de reação:	61
Figura 19 – Degradações em função da adição de Fe^{2+} :	62
Figura 20 – Degradações em função da adição de ácido cítrico:.....	63
Figura 21 – Degradações em função da irradiação com luz UV-A: a) Fe^{2+} e b) Fe^{2+} e ácido cítrico	64
Figura 22 – Degradações com irradiação UV-A: (a) fotólise e b) com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	64
Figura 23 – Gráfico de Pareto para a desejabilidade global do sistema PFZ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	66

Figura 24 – Gráfico de superfície de resposta da desejabilidade global para o planejamento PFZ/S ₂ O ₈ ²⁻	67
Figura 25 – Degradações em função da [S ₂ O ₈ ²⁻]:.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação toxicológica em função da toxicidade aguda oral, cutânea e inalatória.....	20
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da ATZ	22
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do FPN.....	23
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da IMD	25
Tabela 5 – Potencial-padrão de redução dos principais agentes oxidantes	26
Tabela 6 - Reagentes utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico .	37
Tabela 7 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico	37
Tabela 8 – Reagentes utilizados nos estudos de degradação.....	38
Tabela 9 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados nos estudos de degradação	38
Tabela 10 – Fatores e níveis do planejamento fatorial inicial	43
Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² com variáveis codificadas e reais	44
Tabela 12 – Fatores e níveis do planejamento com adição de Fe ²⁺ e luz	48
Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² com variáveis codificadas e reais (adição de Fe ²⁺ e luz).....	49
Tabela 14 – Gradiente empregado nas análises por CLAE.....	51
Tabela 15 – Matriz experimental e resultados obtidos no planejamento fatorial 2 ² (PFZ)	55
Tabela 16 – Matriz experimental e resultados obtidos no planejamento fatorial 2 ² do sistema PFZ/S ₂ O ₈ ²⁻	66
Tabela 17 – Comparação entre estudos de degradação da IMD e ATZ pelo radical sulfato (SO ₄ ^{•-}).....	69

LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATZ	Atrazina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Contaminante de Preocupação Emergente
DEP	Dietilftalato (do inglês, <i>DiEthyl Phtalate</i>)
EPH	Eletrodo-Padrão de Hidrogênio
FPN	Fipronil
CLAE-UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção no ultravioleta (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography with UltraViolet detection</i>)
IMD	Imidacloprida
ISCO	Oxidação Química <i>in situ</i> (do inglês, <i>In Situ Chemical Oxidation</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MSR	Metodologia de Superfícies de Resposta
POA	Processos Oxidativos Avançados
SPE	Extração em fase sólida (do inglês, <i>Solid-Phase Extraction</i>)
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta próximo (320 a 400 nm)
UV-C	Ultravioleta longínquo (200 a 280 nm)
UV-DAD	Detecção no ultravioleta com arranjo linear de diodos (do inglês, <i>Ultraviolet Detection by Diode-Array Detector</i>)
PFZ	Processo Ferro Zero (do inglês, <i>Zero-Valent Iron</i>)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPE).....	18
2.2	Pesticidas	19
2.2.1	Atrazina	21
2.2.2	Fipronil.....	23
2.2.3	Imidacloprida	24
2.3	Processos Oxidativos Avançados (POA).....	25
2.4	Radical Sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$).....	27
2.4.1	Ativação por Ferro Zero	31
2.4.2	Ativação por Radiação UV-A.....	33
2.5	Planejamento Experimental.....	34
3.	OBJETIVOS.....	36
3.1	Objetivo Geral.....	36
3.2	Objetivos Específicos	36
4.	Materiais e Métodos	37
4.1	Materiais	37
4.2	Preparo das soluções com pesticidas	39
4.3	Desenvolvimento do método.....	39
4.4	Curva de Calibração	40
4.5	Curva de Calibração para Fe^{2+}	41
4.6	Visão geral dos testes realizados.....	41
4.7	Planejamento Inicial PFZ.....	42
4.8	Experimentos de degradação com lã de aço (PFZ)	44

4.9	Experimentos de Degradação Acoplado o PFZ com o persulfato (PFZ/S ₂ O ₈ ²⁻)	45
4.9.1	Experimentos de Degradação com persulfato de sódio.....	46
4.9.2	Avaliação da concentração de persulfato	46
4.9.3	Avaliação do pH da solução de persulfato	47
4.9.4	Avaliação do tempo de reação.....	47
4.9.5	Adição de Fe ²⁺	47
4.9.6	Adição de ácido cítrico	47
4.9.7	Iluminação com luz UV-A.....	48
4.10	Planejamento fatorial 2 ^k para o sistema com adição de Fe ²⁺ e luz 48	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Desenvolvimento do método cromatográfico	50
5.2	Extração em Fase Sólida (SPE)	52
5.3	Curva de Calibração	53
5.4	Processo Ferro Zero (PFZ).....	53
5.5	Adição de Persulfato de Sódio.....	58
5.5.1	Avaliação da degradação apenas com persulfato	58
5.5.2	Avaliação da Concentração e efeito de pH sobre a degradação dos pesticidas pelo radical sulfato	59
5.5.3	Avaliação do Tempo de Reação.....	60
5.5.4	Adição de Fe ²⁺	61
5.5.5	Adição de Ácido Cítrico	62
5.5.6	Utilização de Luz UV-A	63
5.5.7	Planejamento Fatorial 2 ² PFZ/S ₂ O ₈ ²⁻	65
5.5.8	Avaliação crítica dos resultados alcançados.....	68
6.	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A água é, indubitavelmente, essencial para sobrevivência de todas as espécies do planeta e para o desenvolvimento das atividades antrópicas. Porém, devido ao crescente índice de poluição e descarte de resíduos nos corpos d'água e escoamento de substâncias com alta periculosidade para os mesmos, tem-se notado a queda da qualidade deste recurso. Tal fenômeno põe em risco a fauna, a flora e a humanidade. O Brasil é um país com economia pujante, com atividades principalmente voltadas para a agroindústria, sendo a maioria das áreas agrícolas próximas a corpos d'água. Tal característica ocasiona o aumento dos níveis de contaminantes, principalmente pesticidas, escoados para corpos d'água (DELLA-FLORA et al, 2019).

Além disso, o aumento da população mundial nos últimos anos é um dos responsáveis pelo aumento das atividades industriais e agrícolas, levando ao aumento da utilização de água nestes setores. As águas residuárias oriundas do processo de lavagem de maquinários agrícolas, pulverização e limpeza de alimentos enriquece ainda mais os corpos receptores com contaminantes do setor agroquímico (MANASA; MEHTA, 2020; SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Dentre os pesticidas de maior uso no Brasil, se encontram a atrazina, o fipronil e a imidacloprida. Devido ao crescimento agrícola e ao extenso uso de herbicidas e pesticidas, aumentaram muito as concentrações dessas substâncias na água, o que trouxe grande preocupação quanto à contaminação e aos riscos à saúde humana e animal. Dessa forma, faz-se mister tratar as águas para a remoção destes contaminantes, utilizando-se de métodos eficientes para esses pesticidas. Dentre as possíveis abordagens que permitem esse feito, os Processos Oxidativos Avançados (POA) se destacam por apresentarem altas taxas de reação e serem considerados ecologicamente corretos, pois de fato degradam os contaminantes (ao invés de transferi-los de fase) com baixa geração de resíduos (WANG; ZHUAN, 2020; SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Os POA consistem em um conjunto de processos que, em determinadas condições, têm a capacidade de oxidar um grande número de contaminantes orgânicos. Loures

et al. (2013) apontam as seguintes vantagens: potencial mineralização completa de poluentes; capacidade de destruir compostos refratários; conversão de compostos recalcitrantes e refratários em espécies biodegradáveis; minimização da formação de subprodutos (se otimizadas as condições de reação); e, em muitos casos, menor consumo energético do que processos tradicionais.

Os POA utilizam radicais com alto poder oxidante para a remoção de contaminantes de diversas matrizes (SUN et al., 2015). Tradicionalmente, têm-se utilizado principalmente processos que majoritariamente formam o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), pois essa espécie radicalar é a mais reativa e menos seletiva presente nos POA. Seu potencial-padrão de redução é + 2,80 V, em comparação com o eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) (BRILLAS et al., 2009).

Porém, tem-se destacado também o uso do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) na oxidação química *in situ* (ISCO), que é uma tecnologia com o objetivo de descontaminar solos e águas subterrâneas. O íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), muito usado no tratamento de água e esgoto (LIANG et al., 2003), pode ser ativado de variadas formas, promovendo a formação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, cujo potencial-padrão de redução é $E^0 = + 2,60 \text{ V vs. EPH}$ (Equação 1) (LATIMER, 1952; EBERSON, 1982; LIANG et al, 2004).



O $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pode ser ativado utilizando-se Fe^{2+} , que requer uma energia de ativação de $14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, valor muito menor do que a energia necessária para o rompimento da ligação do peróxido de hidrogênio ($33,5 \text{ kcal mol}^{-1}$), como é o caso da reação de Fenton (ZHANG et al., 2015). No entanto, foi relatado por Liang et al. (2003) que um excesso de Fe^{2+} pode agir como sequestrante de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Diferentes alternativas podem ser empregadas na ativação do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, dentre elas, o uso de Fe^0 (PFZ, do inglês *Zero-Valent Iron*) que pode servir como uma fonte de liberação lenta e contínua de Fe^{2+} (ZHANG et al., 2015).

Ressalta-se assim a importância de se buscar a adequação da razão entre as concentrações do oxidante e do íon metálico para se alcançar a máxima taxa de degradação

possível dos poluentes-alvo. Para tanto, a aplicação de técnicas multivariadas, como a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) é bastante adequada.

A MSR é composta por uma etapa de triagem de fatores mediante planejamento fatorial, que permite: (i) avaliar a significância estatística e a magnitude dos efeitos dos fatores testados dentro de um certo intervalo de níveis adotados para as variáveis de estudo; (ii) a partir do modelo matemático obtido, determinar a direção de maximização/minimização da resposta; (iii) determinar o erro experimental associado ao sistema. A seguir, pode-se realizar uma série de experimentos na direção de aumento/diminuição da resposta a fim de determinar a região de maior/menor resposta (caminho de máxima inclinação, CMI), e por fim, com o emprego de um planejamento experimental de pelo menos 3 níveis, estimar o ponto ótimo do sistema (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Dessa forma, o objetivo central deste trabalho é desenvolver o acoplamento entre o processo PFZ (um processo redutivo) e um processo oxidativo avançado (produção do radical sulfato a partir do persulfato) buscando a máxima remoção dos pesticidas atrazina, fipronil e imidacloprida em meio aquoso.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPE)

A água é o recurso natural mais abundante do planeta Terra, recobrando 70% da superfície do Globo. É responsável por abrigar diversas espécies de animais e plantas, além de ser essencial para o equilíbrio dos ecossistemas e atividades antrópicas. Em relação às atividades humanas, desempenha papel central na alimentação, higiene pessoal e atividades econômicas como agricultura, pecuária, transporte e atividades industriais. Porém, o uso inadequado dos recursos hídricos, como o desperdício e o descarte de substâncias alóctones, tem prejudicado o uso e a qualidade da mesma, acarretando a extinção de espécies e desequilibrando os ecossistemas (REGO, 2022).

A interferência antrópica nos corpos d'água vem promovendo o aumento das concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas exógenas na água. Estes compostos que são despejados em pequenas concentrações e sem qualquer regulamentação e fiscalização vigente, foram inicialmente denominados contaminantes emergentes, e modernamente são chamados de contaminantes de preocupação emergente, micropoluentes ou microcontaminantes (REGO, 2022; PESSANHA, 2021).

Os contaminantes de preocupação emergentes (CPE) abrangem uma gama de substâncias tanto de origem antrópica quanto natural, sendo: corantes, fármacos, pesticidas, retardantes de chamas, produtos de limpeza e higiene pessoal, microplásticos etc. (FARTO et al., 2021; RIGUETO et al., 2021). Eles podem ser classificados de acordo com a classe química e a fonte de contaminação, como por exemplo, resíduos agrícolas, domésticos, industriais, hospitalares, entre outros (PESSANHA, 2021).

Os CPE abrangem substâncias que estão em concentrações entre $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e que não estão incluídos em programas e/ou leis que monitoram sua presença e efeito para saúde e para a biota. Apesar de não haver legislação que assegure o monitoramento destes, a partir de estudos e pesquisas que comprovaram alterações na biodiversidade próxima ao ponto de descarte, alguns CPE têm sido incluídos e monitorados (FARTO et al., 2021).

O avanço da tecnologia permite que técnicas analíticas como cromatografia líquida ou gasosa juntamente com espectrometria de massas, possam identificar e quantificar os CPE, já que essas se tornam cada vez mais eficientes para realizar análises quantitativas confiáveis em faixas de concentração compatíveis com a desses contaminantes em matrizes cada vez mais complexas (FARTO et al., 2021).

Os CPE são substâncias de difícil degradação e atingem tanto águas superficiais quanto subterrâneas. Muitas vezes, tratamentos físico-químicos convencionais, voltados para tratamento de água de abastecimento, e biológicos, voltados para tratamento de esgoto, não são suficientes para remover completamente estas substâncias, afetando a potabilidade da água destinada ao consumo (FARTO et al., 2021).

As atividades agrícolas também são um grande vetor de CPE para os corpos d'água, pois devido ao uso de pesticidas no controle de pragas, os sistemas hídricos de irrigação e até mesmo chuvas podem promover a lixiviação e o transporte destes poluentes para águas superficiais e subterrâneas, chegando até mesmo a água tratada para o abastecimento da população (FARTO et al., 2021).

2.2 Pesticidas

Pesticidas, são exemplos de agroquímicos, e são substâncias de origem química desenvolvidas para o controle de organismos indesejados, como insetos (inseticidas), roedores (rodenticidas), fungos (fungicidas) e plantas invasoras (herbicidas) (MEDEIROS; ACAYABA; MONTAGNER, 2021). Seu uso é voltado principalmente para o meio agrícola, onde são amplamente utilizados no controle de pragas que interferem na produção e qualidade dos produtos. No entanto, também são empregados em usos domésticos, tanto em residências quanto em locais públicos (KIM; KABIR; JAHAN, 2017).

A Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 2002), faz uso do termo “agrotóxico e afins” referindo-se aos pesticidas, regulamentando, definindo seu uso e conceituando-os:

IV – agrotóxicos e afins – produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento; [...]

Apesar de serem essenciais e de grande benefício em usos agrícolas, a toxicidade dos pesticidas pode ser prejudicial a seres humanos e ao meio ambiente, já que podem resultar em bioacumulação e terem alta resistência (HAYAT et al., 2019; FERNANDES et al., 2020; GONÇALVES, 2022). Portanto, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabeleceu a RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 294, de 2019, em que classifica pelo nível de toxicidade dos pesticidas (BRASIL, 2019).

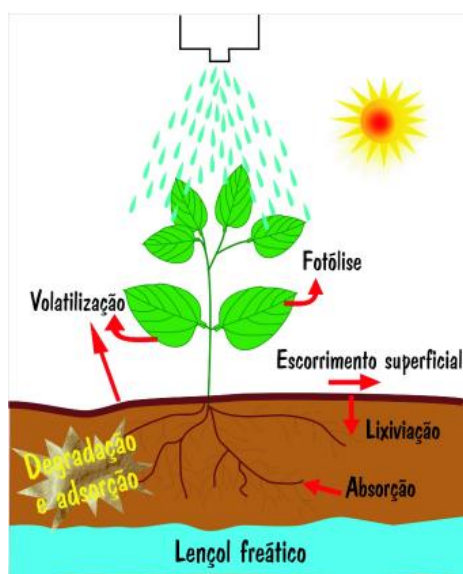
Tabela 1 – Classificação toxicológica em função da toxicidade aguda oral, cutânea e inalatória

Categoria	1	2	3	4	5	Não classificado
Nome da categoria	Extremamente Tóxico	Altamente Tóxico	Medianamente tóxico	Pouco tóxico	Improvável de Causar Dano Agudo	Não classificado
Faixa	Vermelha	Amarela		Azul	Verde	
Via de exposição Oral (mg/kg p.c.)	≤ 5	>5 - 50	>50 - 300	>300-2000	>2000 - 5000	> 5000
Via de exposição Cutânea (mg/kg p.c.)	≤ 50	>50 - 200	>200 - 1000	>1000-2000	>2000 - 5000	> 5000
Gases (ppm/V)	≤ 100	>100 - 500	>500 - 2500	>2500-20000	>20000-50000	
Via de exposição Inalatória						
Vapores (mg/L)	≤ 0,5	> 0,5 - ≤ 2,0	>2,0 - ≤ 10	> 10 ≤ 20	> 20-50	
Produtos sólidos e líquidos (mg/L)	≤ 0,05	>0,05 - 0,5	>0,5 - 1,0	>1,0-5,0	> 5,0-12,5	

Fonte: Adaptado de Brasil (2019).

A Tabela 1 mostra que os seres humanos podem ser expostos aos pesticidas por via oral, cutânea ou inalatória, ocorrendo, muitas vezes, de forma não intencional por exposição ambiental, no qual estes contaminantes atingem matrizes ambientais. Os pesticidas ao serem aplicados, permeiam as plantas, o solo e alcançam as águas e atmosfera, passando por processos de evaporação, fotólise, absorção e lixiviação (Figura 1) (MEDEIROS; ACAYABA; MONTAGNER, 2021).

Figura 1 – Principais processos que os pesticidas passam ao serem destinados as plantas



Fonte: Scorza Júnior (2006).

Dentre as principais classes de pesticidas (organofosforados, carbamatos, fenilpirazóis, neonicotinoides e piretroides), há alguns de grande preocupação devido, principalmente, ao seu alto uso, tais como: atrazina, fipronil e imidacloprida.

2.2.1 Atrazina

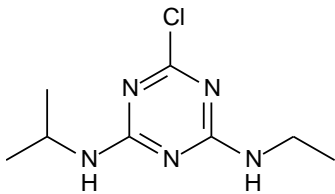
A atrazina (ATZ), cujo nome oficial pela IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) é 2-cloro- 4-etilamino-6-isopropilamina-1,3,5- triazina, é um herbicida de uso comum em cultivos de vegetais, cereais, vinhas, frutas, cana-de-

açúcar, pastagens e silvicultura, para o controle de gramíneas indesejáveis e espécies invasoras (LIU et al., 2021). Sendo aplicada desde a década de 1950, a atrazina é um dos herbicidas mais utilizados do mundo, se não o de maior aplicação (ZHU et al., 2018).

A ação herbicida da ATZ deriva da sua capacidade de interferir nos processos de fotossíntese de uma grande variedade de plantas e algas (LIU et al., 2021). Entretanto, um efeito indesejável relatado de forma recorrente é a feminilização de uma série de espécies (YOON et al., 2019). Nas últimas décadas, há uma preocupação quanto à sua infiltração e persistência em sistemas aquáticos, principalmente por sua eficiência ser maior quando aplicada em solos úmidos (ALBUQUERQUE et al., 2020).

A ATZ é frequentemente encontrada nas águas superficiais devido a suas características físico-químicas (Tabela 2) – moderada solubilidade em água, alta mobilidade e meia-vida longa, sendo esta de 30 a 100 dias (BONANSEA; AMÉ; WUNDERLIN, 2013; WU et al, 2018). Essa substância pode causar problemas cardiovasculares e câncer em seres humanos (SALEH, 2020).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da ATZ

Estrutura Química	Informações
	<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Atrazina • Nome IUPAC: 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-1,3,5-triazina • N° CAS: 2163-68-0 • Fórmula molecular: C₈H₁₄ClN₅ • Massa molar: 215,68 g mol⁻¹ • log D_{pH 7,4} = 2,20 • pK_{a1} = 4,20 • Solubilidade em água (25°C): 33 mg L⁻¹

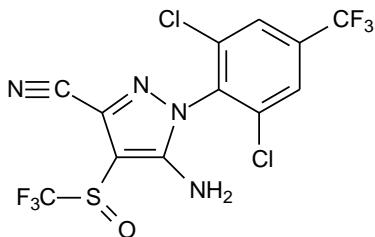
Fonte: Adaptado SIGMA-ALDRICH (2021a) e CHEMICALIZE ([busca por: *Atrazine*], [maio 2021], <http://chemicalize.com/>, desenvolvido por ChemAxon).

2.2.2 Fipronil

O fipronil (FPN) trata-se de um inseticida fenilpirazol, cujo nome IUPAC é 5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-[(trifluorometil)sulfonil]-1H-pirazol-3-carbonitrila, e vem sendo aplicado como alternativa aos inseticidas clássicos desde meados dos anos 1990, em uma grande variedade de culturas agrícolas e não agrícolas, como lagartas de algodão, carrapatos, gafanhotos, formigas, broca do caule de arroz, entre outros (SINGH et al., 2021). Seu uso foi alavancado devido à criação de resistência natural pelos insetos aos inseticidas anteriormente utilizados (SIMON-DELISO et al., 2015).

É eficaz contra uma grande variedade de insetos, atuando no equilíbrio de íons cloreto presentes em seus sistemas nervosos centrais (KIM et al., 2019). Entretanto, pode também ser altamente tóxico para organismos invertebrados aquáticos (HANO et al., 2019), algumas aves e até mesmo para mamíferos (TINGLE et al., 2003). Há ainda relatos de desequilíbrios endócrinos associados ao fipronil (HU et al., 2020). A Tabela 3 apresenta as principais características associadas à molécula do FPN.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do FPN

Estrutura Química	Informações
	<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Fipronil • Nome IUPAC: 5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-[(trifluorometil)sulfonil]-1H-pirazol-3-carbonitrila • N° CAS: 120068-37-3 • Fórmula molecular: C₁₂H₄Cl₂F₆N₄OS • Massa molar: 437,15 g mol⁻¹ • log D_{pH 7,4} = 4,49 • pKa₁ = 0,18 • Solubilidade em água (pH 5,0 e 25°C): 2,4 mg L⁻¹

Fonte: Adaptado SIGMA-ALDRICH (2021b) e CHEMICALIZE ([busca por: *Fipronil*], [maio 2021], <http://chemicalize.com/>, desenvolvido por ChemAxon).

O FPN é pouco solúvel em água, porém apresenta boa solubilidade em lipídeos, proteínas e solventes orgânicos lipofílicos, além de ser bastante estável em temperatura

ambiente (aproximadamente por um ano). FPN também apresenta massa específica maior do que a água ($1,48 - 1,63 \text{ mg dm}^{-3}$) e pode ser decomposto utilizando-se íons metálicos e em meio alcalino, tendo tempo de meia-vida de 100 dias em meio ácido e 2 h em meio básico (pH 12) (SINGH et al., 2021; ZHOU et al., 2021).

2.2.3 Imidacloprida

A imidacloprida (IMD) é um inseticida da família dos neonicotinoides, cujo nome IUPAC é N-[(2E)-1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]imidazolidin-2-ilideno]nitramida, e assim como o fipronil, teve sua aplicação alavancada pela resistência de insetos aos compostos tradicionalmente utilizados (SIMON-DELSO et al., 2015). Atua por interferência nos receptores nicotínicos de acetilcolina em insetos (MATSUDA; IHARA; SATTELLE, 2020), afetando diretamente o sistema nervoso dos insetos atingidos (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018; PALOSCHI, 2021).

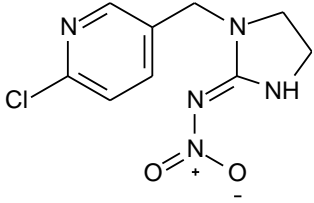
O uso de IMD é amplo em uma grande variedade de culturas, possuindo também aplicações para o controle de pragas domésticas e de jardim, apresentando baixa toxicidade a mamíferos (elevada quando ingerida) e aves (CARPIO; ALEXANDRA; IANNACONE, 2021). Por ser moderadamente solúvel em água, pode ser altamente prejudicial a espécies aquáticas invertebradas (AL-BADRAN; FUJIWARA; MORA, 2019).

Apresenta elevada toxicidade para abelhas, sendo associada a uma redução no nascimento de rainhas e ao aumento do insucesso de retorno de operárias à colmeia (IQBAL; ALQARNI; RAWEH, 2019). A literatura também apresenta trabalhos associando à IMD um potencial interferência endócrina em animais (WHITEHORN et al., 2012). A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físico-químicas da IMD.

A IMD é um composto bastante recalcitrante, polar, quimicamente estável, não volátil e que possui decomposição limitada quando em soluções alcalinas e por fotólise (PANG et al., 2020; SABLAS et al., 2020). Seu período de meia-vida no ambiente é de 48 a 190 dias (GAUTAM; DUBEY, 2022).

A IMD não é aplicada diretamente a água, porém alcança a mesma devido aos processos de escoamento e pulverização (HAYAT et al., 2019).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da IMD

Estrutura Química	Informações
	<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Imidacloprida • Nome IUPAC: N-{(2E)-1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]imidazolidin-2-ilideno}nitramida • N° CAS: 138261-41-3 • Fórmula molecular: C₉H₁₀ClN₅O₂ • Massa molar: 255,66 g mol⁻¹ • log D_{pH 7,4} = 0,97 • pKa₁ = 5,28; pKa₂ = 9,39 • Solubilidade em água (pH 7,0 e 25°C): 510 mg L⁻¹

Fonte: Adaptado SIGMA-ALDRICH (2021c), Guimarães (2020) e CHEMICALIZE ([busca por: *Imidacloprid*], [maio 2021], <http://chemicalize.com/>, desenvolvido por ChemAxon)

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Muito tem-se buscado e investido em tecnologias que sejam capazes de remover os CPE (principalmente os pesticidas), gerando-se baixo impacto no meio ambiente. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm ganhando destaque na literatura por apresentarem eficiência no tratamento de efluentes (GONÇALVES, 2022). Os POA são tecnologias baseadas na produção *in situ* de radicais oxidantes com o objetivo de promover a degradação e mineralização de espécies recalcitrantes, sem apenas transferi-las de fase como acontece, por exemplo, na adsorção (ARAÚJO et al, 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

O radical hidroxila (*OH) é amplamente utilizado nos POA por ser altamente reativo (Equação 2), ter baixa seletividade e apresentar elevado potencial-padrão de redução ($E^{\circ} = + 2,80 \text{ V vs. EPH}$), ficando abaixo apenas do flúor ($E^{\circ} = 3,00 \text{ V vs. EPH}$) como apresentado na Tabela 5 (OLIVEIRA et al., 2019). Esse radical reage com constantes de

taxa na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ocasionando a rápida degradação de compostos orgânicos, se comparado a outras técnicas (SANTOS, 2023).

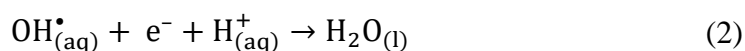


Tabela 5 – Potencial-padrão de redução dos principais agentes oxidantes

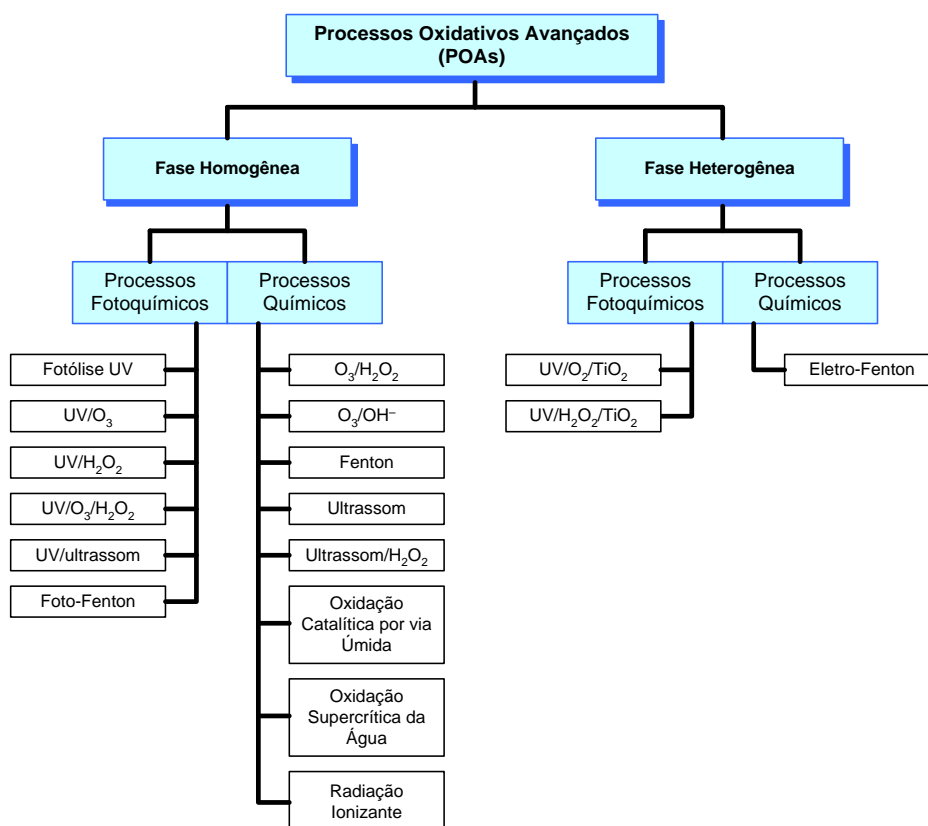
Agentes Oxidantes	Potencial-Padrão de Redução (V) vs. EPH
Flúor	3,00
Radical hidroxila	2,80
Radical sulfato	2,60
Oxigênio	2,42
Persulfato	2,10
Ozônio	2,07
Monopersulfato	1,82
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Íon permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2022).

Os POAs podem ser classificados de acordo com as características físicas e físico-químicas de projeto, sendo primordialmente classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, subdivididos por sua vez em processos químicos, fotoquímicos, eletroquímicos, sonoquímicos (MA et al, 2021) etc., conforme apresentado na Figura 2. Os POA mais utilizados na remoção e mineralização de poluentes são: Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$); foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$); ozônio (O_3); fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) (ARAÚJO et al., 2021).

Os POA têm as seguintes vantagens: (a) seletividade relativamente baixa (COHA et al., 2021); (b) podem alcançar alta eficiência de mineralização; (c) dependendo da seleção do processo e de seus parâmetros, podem apresentar alta taxas de reação sem gerar poluição secundária (MA et al., 2021); (d) podem remover compostos refratários; (e) geralmente, possuem custos baixos (AMETA, 2018; ARAÚJO et al., 2021). Dentre os POA, o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) vem sendo amplamente estudado nos últimos anos como agente oxidante, por apresentar uma ampla faixa de pH de trabalho, diferentemente do $\bullet\text{OH}$ (XU et al, 2022).

Figura 2 – Principais Processos Oxidativos Avançados (POAs)



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

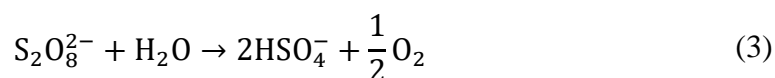
2.4 Radical Sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

O radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) é um forte agente oxidante, possuindo potencial-padrão de redução próximo ao do $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = + 2,60 \text{ V vs. EPH}$). Geralmente é formado a partir da ativação do persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ou do peroximonossulfato (HSO_5^-). Ambos os íons são mais estáveis que o H_2O_2 (principal fonte de $\bullet\text{OH}$), facilmente manuseados, têm menor custo e maiores potenciais-padrão de redução ($E^\circ = 2,10$ e $1,82 \text{ V}$, respectivamente) em comparação com o do H_2O_2 ($E^\circ = 1,78 \text{ V}$), principal fonte de radical hidroxila (WANG et al, 2021). O $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ é comumente encontrado como persulfato de sódio

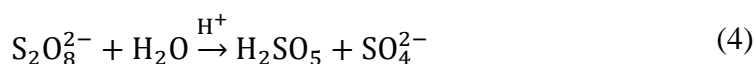
(Na₂S₂O₈) ou persulfato de potássio (K₂S₂O₈); geralmente utiliza-se o Na₂S₂O₈ por possuir maior solubilidade em água (730 g L⁻¹ a 25 °C) (WANG; WANG, 2018).

O SO₄^{•-} possui algumas vantagens quando comparado ao [•]OH, dentre elas: a) maior estabilidade, sendo mais fácil o transporte e o manuseio; b) tempo de meia-vida mais longo, entre 30 a 40 μs, sendo um tempo mais propício para reações com os contaminantes, enquanto o do [•]OH é de apenas 20 ns (GHANBARI; MORADI, 2017; ZENG et al., 2022).

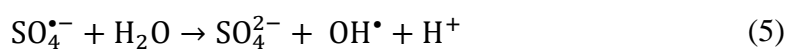
O SO₄^{•-} reage com moléculas orgânicas pela remoção de elétrons, pois trata-se de um reagente eletrofílico, gerando radicais catiônicos. A taxa de reação é aumentada quando grupos doadores de elétrons se encontram em anéis aromáticos (TSITONAKI et al., 2010; LIU et al., 2014). Apesar de soluções aquosas de S₂O₈²⁻ serem estáveis em pH neutro, sua hidrólise promove a formação de hidrogenosulfato (HSO₄⁻), acidificando a solução (Equação 3) (FERREIRA, 2018).



Em meios ácidos (pH < 3,0), pode haver a geração de ácido peroximonosulfúrico (H₂SO₅, Equação 4), um produto prejudicial e interferente no tratamento de contaminantes orgânicos (SRA; THOMSON; BARKER, 2010; FERREIRA, 2018).

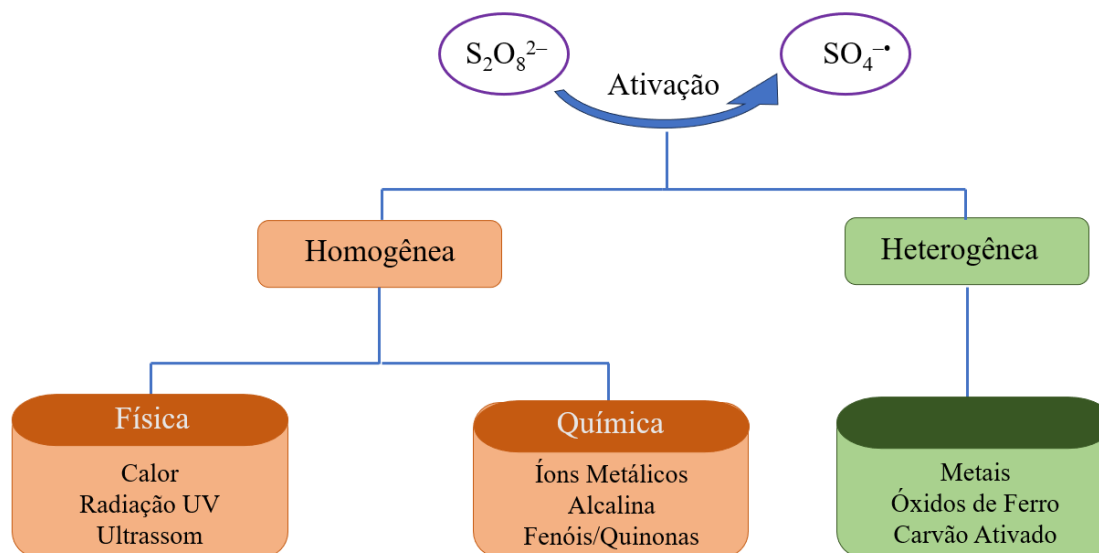


Independentemente do pH, o radical sulfato pode reagir com a água formando radicais hidroxila. Em condições ácidas, o radical sulfato possui predominância, enquanto em meios básicos, o radical hidroxila predomina (Equação 5). Em condições neutras, ambos os radicais podem contribuir de forma igualitária no processo de oxidação de moléculas (Equação 6) (MATZEK; CARTER, 2016; TAVARES, 2021).



Vários autores utilizaram o radical sulfato como agente oxidante para a degradação de diversos contaminantes, por exemplo: ureia (LI et al., 2022), acetaminofeno (NOORISE-PEHR et al., 2020), levofloxacin (WANG et al., 2020a) e bisfenol A (LV et al., 2020). Todos utilizaram algum processo ativador do $S_2O_8^{2-}$ para gerar o radical sulfato (Figura 3).

Figura 3 – Principais fontes de ativação do persulfato para gerar $SO_4^{\bullet-}$



Fonte: Adaptado de Bertagi; Basilio; Peralta-Zamora (2021).

O $S_2O_8^{2-}$ pode ser ativado tanto por processos heterogêneos quanto homogêneos, que se subdividem em processos químicos, físicos e com óxidos metálicos (BABAEI; GOLSHAN; KAKAVANDI, 2021), abrangendo a ativação por irradiação UV (DING et al., 2020), calor (SHI et al., 2019), ultrassom (KYZAS et al., 2022), íons metálicos (WANG et al., 2020b), bases e fenol (HU et al., 2020; BERTAGI; BASILIO; PERALTA-ZAMORA, 2021).

A ativação por calor promove a transferência de energia clivando a ligação entre os átomos de enxofre, formando dois radicais sulfato (Equação 7). Algo semelhante ocorre na ativação por radiação UV e ultrassom (Figura 4) (BERTAGI; BASILIO; PERALTA-ZAMORA, 2021). Já a ativação alcalina depende do pH em que ocorre as reações, sendo estes, geralmente, entre 11 e 12, provocando a geração do íon hidroperoxila (HO_2^-) proveniente da hidrólise do $S_2O_8^{2-}$ (Equação 8). Este íon reage com o $S_2O_8^{2-}$ pela transferência de elétron, podendo formar o radical sulfato e o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equação 9) (BERTAGI; BASILIO; PERALTA-ZAMORA, 2021).

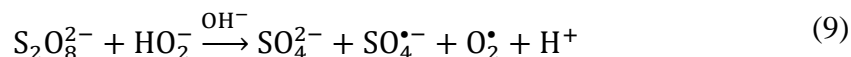
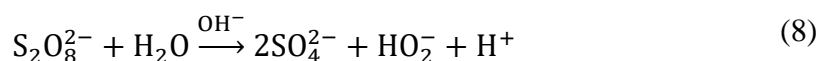
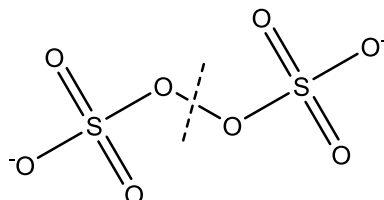
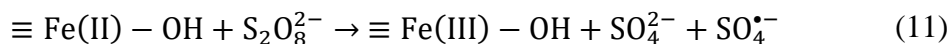
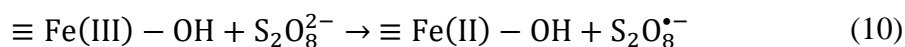


Figura 4 – Estrutura molecular do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ com cisão da ligação O-O representado pela linha tracejada

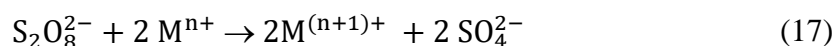
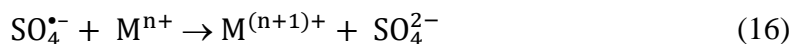


Fonte: Autoria própria.

A reação pode ser catalisada, de forma heterogênea, por óxidos metálicos (por exemplo, óxidos de ferro). Óxidos que contenham apenas o Fe(III) podem passar por reações preliminares gerando Fe(II) e radical persulfato (Equação 10). Em seguida, ocorre a reação de decomposição gerando o radical sulfato (Equação 11).



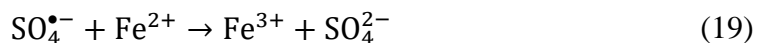
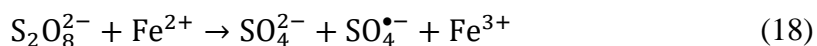
Embora o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ possa ser ativado efetivamente por diversos tipos de energia (calor, radiação UV e ultrassom), Zhang et al. (2015) relatam ser melhor o uso de íons metálicos de transição com valência variável como ativadores (Equações 12-13), pois em aplicações em maior escala podem diminuir a complexidade do sistema e os custos do processo. A ativação por íons metálicos possibilita a geração de outros radicais (Equações 14-15) além do sulfato (Equações 16-17).



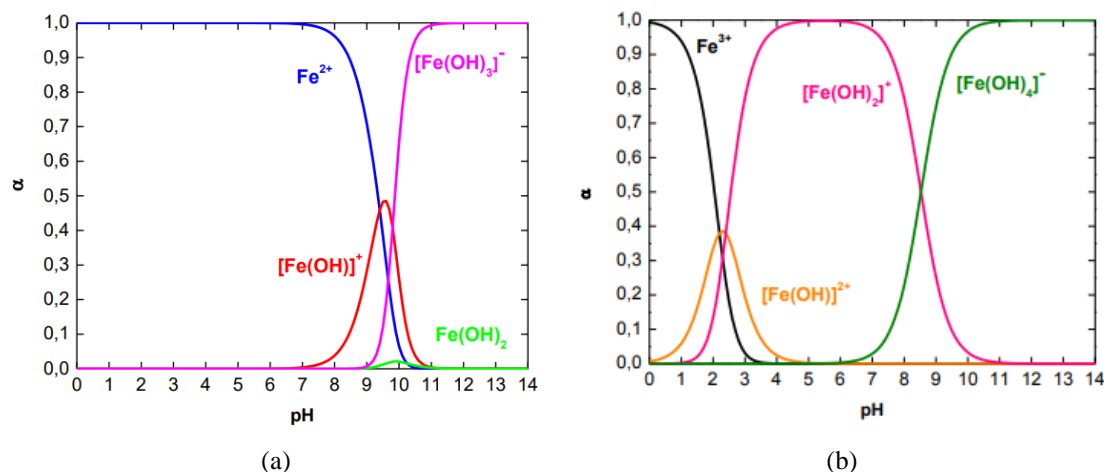
2.4.1 Ativação por Ferro Zero

Os íons metálicos são importantes ativadores do $S_2O_8^{2-}$, sendo os de metais de transição os mais estudados. Os principais íons metálicos estudados são: Ag^+ , Ce^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} e V^{3+} (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004a). Dentre eles, o Fe^{2+} e o Fe^{3+} são os mais abundantes, têm bom custo-benefício, baixa toxicidade e alta eficiência na ativação do $S_2O_8^{2-}$.

A ativação por Fe^{2+} ocorre pela transferência de elétrons (Equação 18), em que o íon se comporta como um doador de elétrons, que requer uma energia de ativação de $14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ZHOU et al., 2013; ZHANG et al., 2015). Porém constatou-se em trabalhos como de Vicente et al. (2011), que concentrações insuficientes de Fe^{2+} prejudicam a eficiência da geração de radical, e o excesso de Fe^{2+} pode atuar como um sequestrante de radical sulfato (Equação 19) e desacelerar reações de descloração (LIU; TSENG; HUANG, 2006; VICENTE et al., 2011; MATZEK; CARTER, 2016).

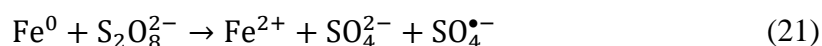
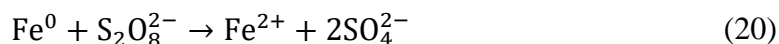


O Fe^{2+} pode ser oxidado a Fe^{3+} , provocando a diminuição da taxa de reação por causa da formação de complexos de baixa solubilidade, $[Fe(OH)]^{2+}$ e $[Fe(OH)_2]^+$, que precipitam a partir de $pH > 3,0$ (Figura 5) formando lodo e diminuindo a concentração de espécies de Fe livres em solução (LIANG; LIANG; CHEN, 2009). Para trabalhar em faixas mais amplas de pH, diferentes agentes quelantes podem ser usados na ativação do sistema $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, porém, o ácido cítrico foi relatado como sendo o mais eficaz, já que regula qualquer excesso de Fe^{2+} em solução, além de alterar as condições redox, facilitando a sua ciclagem (LIANG; HUANG; CHEN, 2008; LIANG et al., 2004).

Figura 5 – Distribuição das espécies de: (a) Fe^{2+} e (b) Fe^{3+} em água

Fonte: Fornazari (2015).

Uma alternativa ao uso de agentes quelantes é a utilização do processo Fe^0 (PFZ) que pode servir como uma fonte de liberação lenta e contínua de Fe^{2+} (Equação 20), podendo também transferir elétrons diretamente para o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Equação 21) (ZHANG et al., 2015; SONG et al., 2019; BERTAGI; BASILIO; PERALTA-ZAMORA, 2021).



Trata-se de um material de fácil aquisição, baixo custo e um agente redutor de baixa toxicidade, com capacidade de degradação redox de contaminantes e substâncias inertes, além de remover eficientemente moléculas orgânicas como compostos halogenados e clorados (LIANG et al., 2014). No entanto, sua eficiência é totalmente dependente do tamanho da partícula do PFZ, pois uma área superficial baixa pode exibir baixa reatividade e tender à passivação do material (MORESCO et al., 2021).

O PFZ possui um potencial de redução de $E^0 \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} = -0,44 \text{ V}$, sendo um metal passível de oxidação, em que sua corrosão em água pode ser descrita por processos eletroquímicos (Equação 22) (WALTER, 2021). A reação de oxidação do Fe^0 em água depende da concentração de oxigênio dissolvido. Em meio anódico, o hidrônio é reduzido formando o gás hidrogênio (H_2) (Equação 23); em meio óxido, o oxigênio é reduzido formando o íon hidroxila (Equação 24) (GUAN et al., 2015).



Min et al. (2022) utilizaram o persulfato ativado com ferro de valência zero para a remoção de dietilftalato (DEP) em pH 7. Eles demonstraram que a “concentração” de Fe^0 pode ser determinante para aumentar a taxa de reação e que o Fe^0 era eficaz como ativador do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

2.4.2 Ativação por Radiação UV-A

O $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pode ser ativado por radiação ultravioleta (UV) em diversos comprimentos de onda, ocorrendo a cisão da ligação O–O, gerando assim dois radicais sulfato (Equação 25) (HOLLANDA, 2018).



Geralmente, utilizam-se lâmpadas UVC centradas em 254 nm, por ativarem mais eficientemente o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (NOORISEPEHR et al., 2020). Porém, também há trabalhos com o uso de lâmpadas UV-A centradas em 365 nm (NUNES et al., 2022), apresentando como vantagens, no caso de lâmpadas fluorescentes tubulares: maior durabilidade, menor emprego de metais tóxicos, menor consumo de energia elétrica e, conseqüentemente, menor impacto ambiental. Outro fator que favorece o uso da radiação UV-A, é a utilização da radiação solar como fonte de luz (WANG et al., 2021).

Como exemplo, destaca-se o trabalho de Palharim, Graça e Teixeira (2020), que alcançaram uma remoção de 95% de propilparabeno utilizando luz UV-A juntamente com uma concentração de 10 mmol L^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

2.5 Planejamento Experimental

Planejamento de experimentos é um conjunto de metodologias aplicadas a ensaios. O principal objetivo é se determinar quais fatores influenciam o sistema de forma estatisticamente significativa, buscando uma otimização com baixos erros sistemáticos e diminuindo a quantidade de ensaios realizados (BUTTON, 2012). Este tipo de abordagem se faz necessário em quaisquer investigações sobre processos ou produtos que requeiram a realização de experimentos (ARAÚJO; FERRAZZO, 2020).

Um estudo no qual varia-se um fator de cada vez, fixando os demais, é denominado univariado. É necessária a realização de uma grande quantidade de experimentos (consequentemente implicando no uso de mais recursos e tempo), além de impossibilitar o estudo do efeito da interação entre fatores e a condição ótima que se deseja alcançar com o sistema (MONTGOMERY, 2017; ARAÚJO; FERRAZZO, 2020).

A melhor forma de se realizar um estudo completo do sistema e de seu comportamento é um estudo multivariado. Os fatores são variados simultaneamente, por exemplo, seguindo-se um planejamento fatorial, que avalia todas as combinações possíveis de fatores a serem investigadas, em distintos valores (níveis), sendo comumente adotados os planejamentos com dois níveis para se compreender os efeitos e interações destes fatores (PCZIECZEK et al., 2019).

Uma metodologia baseada em planejamentos fatoriais é a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR), que se trata de uma ferramenta matemática e estatística com o objetivo de otimizar as condições experimentais. Ela possui algumas etapas distintas: a) primeiramente, há o processo de seleção de variáveis independentes; b) realiza-se um planejamento fatorial completo 2^k (k fatores e dois níveis), baseados nas variáveis escolhidas; c) tratamento estatístico das respostas obtidas; d) avaliação da estimativa de erros experimentais; e) Percorre-se o Caminho de Máxima Inclinação (CMI), ou seja, realiza-se um deslocamento em direção à região ótima; e f) realiza-se um novo planejamento com pelo menos três níveis na região ótima, determinando-se a localização do ponto ótimo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; CLÍMACO, 2019).

Utilizando-se a MSR, é possível otimizar qualquer variável resposta (\hat{Y}), obtendo-se a relação entre os fatores e os níveis que foram estudados, que podem ser observados por uma superfície de resposta, sendo estes representados por uma equação (Equação 26), na qual b_0 , b_1 e b_2 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto x_1 e x_2 são os fatores codificados (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; CLÍMACO, 2019).

$$\hat{Y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (26)$$

Os fatores são codificados para diminuir a influência das respectivas magnitudes sobre o cálculo dos efeitos, conforme a Equação 27, na qual V_C é a variável codificada, V_R o valor real da variável, V_B o valor do nível baixo e V_A o valor do nível alto (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$V_C = \frac{V_R - \frac{V_A + V_B}{2}}{\frac{V_A - V_B}{2}} \quad (27)$$

Muitas vezes, o modelo de estudo resulta em várias respostas, porém busca-se uma melhor região (região ótima) para todas simultaneamente. Para se obter um modelo desse tipo, costuma-se utilizar de uma função desejabilidade. Trata-se de uma função que permite avaliar respostas completamente distintas de forma simultânea. A desejabilidade global (D) é a média geométrica das desejabilidades individuais (d_i), conforme a Equação 28, na qual $\hat{y}_i(x)$ é a estimativa da degradação em cada ponto i do planejamento, L e U são, respectivamente, a maior e a menor degradação obtida para cada pesticida nos experimentos e s é o peso de cada desejabilidade individual (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{y}_i(x) < L \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L}{U - L} \right)^s & \text{se } L \leq \hat{y}_i(x) \leq U \\ 1 & \text{se } \hat{y}_i(x) > U \end{cases} \quad (28)$$

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do sistema acoplado Processo Ferro Zero / Radical Sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), contínuo e sem refluxo, para a degradação simultânea dos pesticidas atrazina (ATZ), fipronil (FPN) e imidacloprida (IMD) em água.

3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um método cromatográfico multirresíduo, capaz de quantificar os pesticidas selecionados simultaneamente;
- Avaliar o uso da lã de aço, como uma fonte de baixo custo de Fe^0 , para a degradação dos pesticidas de estudo;
- Otimizar (MSR) o sistema reacional acoplado para se obter a máxima degradação possível dos pesticidas em água.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

As Tabelas 6 e 7 resumem, respectivamente: os reagentes e os materiais empregados no desenvolvimento e avaliação do método analítico. Da mesma forma, as Tabelas 8 e 9 o fazem em relação aos estudos de degradação.

Tabela 6 - Reagentes utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico

Reagentes	Descrição
Acetonitrila	Grau HPLC, Êxodo científica, Brasil
Acetona	Grau HPLC, Merck, Alemanha
Ácido fórmico	Reagente P.A. 85%, Synth, Brasil
Água ultrapura	Resistividade 18.2 MΩ cm
Atrazina	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Fipronil	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Hexano	Grau HPLC, VWR Chemical, França
Hidróxido de amônio	Reagente P.A. 30%, Synth, Brasil
Imidacloprida	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Metanol	Grau HPLC, Merck, Alemanha
Nitrogênio	99,9% pureza, Oximatão, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados no desenvolvimento e avaliação de método analítico

Equipamentos	Descrição
Agitador vórtex	Fisatom 772, Brasil
Balança analítica (0,0001 g)	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
Cartuchos SPE	Phenomenex Strata-X 33
Béquer 100 mL	Vidro borossilicato, Uniglass, Brasil
Estufa	FANEM, modelo 315 SE, 110V
Frasco âmbar 250 mL	Laborglass, Brasil
CLAE-UV	Shimadzu Proeminence 20A
Manifold 12 pórticos	Modelo Chromabond, Macherey-Nagel
Micropipeta de 10 a 100 µL	DV 100, HTL Labmate, USA
Microtubos tipo Eppendorf 1,5 mL	Polipropileno não-estéril, Olen, Brasil
Pipeta graduada 4 mL	Satelit, Brasil
Pipeta volumétrica 1,00 mL e 5,00 mL	Uniglass, Brasil
Pipeta volumétrica 100 mL	Satelit, Brasil
Provetas 25 mL	Uniglass, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Reagentes utilizados nos estudos de degradação

Reagentes	Descrição
Ácido fórmico	Reagente P.A. 85%, Synth, Brasil
Ácido sulfúrico	Reagente P.A. 96%, Quemis, Brasil
Água	Resistividade 18.2 MΩ cm
Bisfenol A	Reagente P.A. ≥ 99%, Sigma-Aldrich, USA
Atrazina	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Fipronil	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Hidróxido de amônio	Reagente P.A. 30%, Synth, Brasil
Imidacloprida	Padrão Analítico, Sigma-Aldrich, USA
Lã de Aço	Bombril, Brasil
Metanol	Grau HPLC, Merck, Alemanha
Persulfato de Sódio	Reagente P. A. 98%, Êxodo Científica, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Vidrarias, equipamentos e acessórios utilizados nos estudos de degradação

Equipamentos	Descrição
Agitador Magnético	Modelo 752, Fisatom, Brasil
Balança Analítica (0,0001 g)	BK2000, Gehaka, Brasil
Ernlmeyer 250 mL	Uniglass, Brasil
Sistema de filtração a vácuo	Filtro D3400 Sartorius, Alemanha
Membranas filtrantes	Diâmetro de poro 0,45 µm, Sartorius, Alemanha
Balão volumétrico 100, 200 e 2.000 mL	Uniglass, Brasil
Banho de Ultrassom	Modelo 1400, Unique Maxiclean, Brasil
Frasco âmbar 250 mL	Laborglass, Brasil
Pipeta volumétrica 20 mL	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
Béquer 150 e 1.000 mL	Uniglass, Brasil
pHmetro	RH basic 1, controle de temperatura IKA, Brasil

Fonte: Autoria própria.

Todos os reagentes foram utilizados tal qual recebidos do fabricante, sem processos adicionais de purificação. As vidrarias e determinados materiais foram limpos de forma padronizada, com lavagem abundante com água de torneira, seguida de álcool 70% (em volume) e água ultrapura. A vidraria volumétrica e acessórios de polipropileno foram secos ao ar; a vidraria restante foi seca a 110 °C em estufa e resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Especificamente, a vidraria empregada na determinação de Fe²⁺ foi lavada com HCl 3,0 mol L⁻¹ e, em seguida, ácido oxálico 1,0 mol L⁻¹ antes da etapa de rinsagem com água ultrapura.

Os resíduos líquidos gerados nos experimentos tiveram o pH levado à neutralidade; os resíduos sólidos foram filtrados. Todos foram separados e enviados para tratamento no Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ) da Universidade de São Paulo (USP) no *campus* de São Carlos.

4.2 Preparo das soluções com pesticidas

Inicialmente, preparou-se uma solução-estoque contendo os padrões analíticos de ATZ, IMD e FPN, doravante denominada MIX. Pesou-se 1,0000 mg de cada pesticida, adicionando-os a um balão volumétrico de 100 mL avolumado com metanol grau HPLC. Transferiu-se 1,00 mL dessa solução para um *vial* âmbar (estudos cromatográficos) e o restante para um frasco âmbar de 100 mL. Esse frasco foi armazenado em congelador (-20°C) por até um mês. As soluções de trabalho, preparadas e usadas em um mesmo dia, foram preparadas diluindo-se adequadamente a solução-estoque com água ultrapura.

4.3 Desenvolvimento do método

O desenvolvimento do método cromatográfico foi baseado, principalmente, nos trabalhos de Silva, Cardoso e Scorza Júnior (2015) e Paloschi (2021).

Foi desenvolvido um método cromatográfico multirresíduos empregando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) da Shimadzu (Japão) série 20A Prominence[®], consistindo de uma válvula de seis pórticos para injeção manual com *loop* de injeção de 20 μL , duas bombas série 10AD vp, detector DAD SPD-M20A e controlador CBM-20A (*software* LC Solutions). Com base na similaridade (<https://www.hplccolumns.org/database/compare.php>) entre as colunas cromatográficas existentes no laboratório e as utilizadas nos trabalhos selecionados, escolheu-se a coluna Kinetex[®] Polar C18 15 \times 4,6 mm, 2,6 μm de diâmetro médio de partícula (Phenomenex, USA), com a qual realizaram-se diversos testes com várias proporções de fases móveis, utilizando-se água, acetonitrila (ACN) e metanol.

Para se quantificar as concentrações remanescentes dos pesticidas após as degradações, constatou-se a necessidade de se concentrar os pesticidas antes da respectiva análise cromatográfica. Sendo assim, optou-se por utilizar a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid-Phase Extraction*), com cartuchos Strata-X da Phenomenex[®]. Testaram-se diferentes condições de ativação, de eluição dos compostos e temperaturas de secagem, a fim de se obterem as melhores recuperações possíveis.

O procedimento de extração selecionado foi: a) inicialmente, o cartucho foi condicionado com 5 mL de MeOH + 5 mL de H₂O ultrapura; b) passaram-se 100 mL de amostra (pH 6,5); c) trocou-se o frasco de coleta por frascos Eppendorf de 2 mL não estéreis; e d) eluiu-se o cartucho com 1 mL de uma solução composta de 600 µL de hexano + 400 µL de acetona e depois com 1 mL de MeOH. Os Eppendorfs eram então levado à secagem em *DryBlock*, a 40 °C, por cerca de 20 h, sob fluxo contínuo de N₂. Os solventes e a amostra foram coletados em um frasco de descarte (inserido no *manifold*). Toda a extração ocorreu com uma vazão de 2 mL min⁻¹.

Após a secagem, as amostras eram ressuspensas em 100 µL de metanol e condicionadas em *vials* de 1 mL de vidro âmbar, com redutores de volume de 300 µL e armazenadas no congelador (- 20°C) até o momento da análise.

4.4 Curva de Calibração

Para se verificar a linearidade da resposta analítica dos compostos, de forma que fosse possível determinar a extensão das degradações, foram construídas curvas analíticas empregando-se soluções de concentrações 0,1000; 1,000; 10,00; 25,00; 50,00; e 100,0 µg L⁻¹. Para preparar estas soluções, pipetaram-se 1,000; 500,0; 250,0; 100,0; 10,00; e 1.000 µL do MIX a 10,00 mg L⁻¹ (solução metanólica) para balões volumétricos de 100 mL, avolumados com água ultrapura.

Os padrões utilizados na confecção da curva de calibração foram submetidos ao procedimento de concentração via SPE, antes da análise por CLAE, como se amostras fossem. A curva foi obtida com duplicatas em todos os pontos.

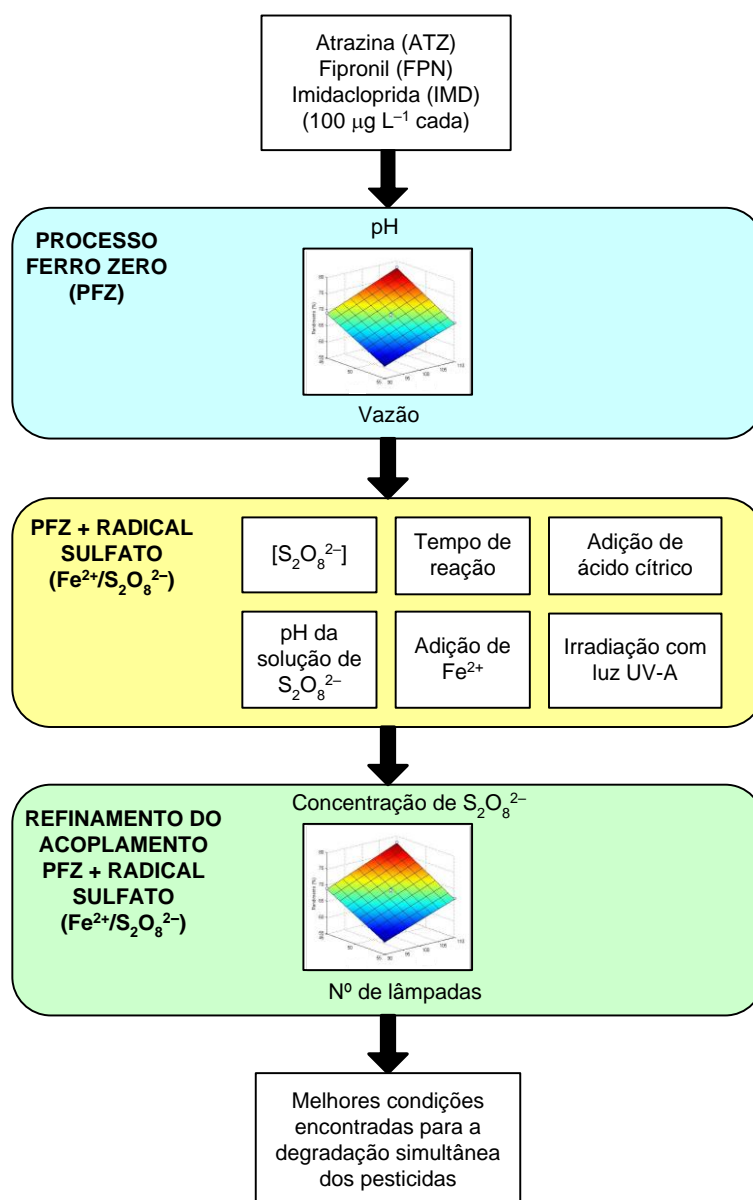
4.5 Curva de Calibração para Fe²⁺

Para se determinar a concentração de Fe²⁺ presente nas amostras após os ensaios de degradação, preparou-se uma curva de calibração com as concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L⁻¹. A curva foi obtida com triplicatas em todos os pontos. Utilizou-se o método 3500B, do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005), baseado na medida da absorvância, a 511 nm, do complexo formado entre o Fe²⁺ e a *o*-fenantrolina.

4.6 Visão geral dos testes realizados

Antes de se descrever todos os testes realizados, faz-se mister apresentar um esquema geral que deixe, o mais claro possível, a sequência experimental aqui adotada (Figura 6).

Figura 6 - Visão geral dos testes realizados



Fonte: Autoria própria.

4.7 Planejamento Inicial PFZ

O planejamento inicial realizado teve por objetivo estudar a degradação dos pesticidas apenas pelo processo PFZ. Os fatores estudados foram a vazão da solução dos pesticidas e o pH do meio reacional (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Para tanto, realizou-se um planejamento fatorial 2² (em duplicata). A Tabela 10 mostra

os níveis do planejamento inicial. A coleta das amostras (120 mL) se dava após 15 min que a solução tratada começava a gotejar na saída do reator.

Tabela 10 – Fatores e níveis do planejamento fatorial inicial

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
pH	4	6
Vazão (mL min ⁻¹)	15	35

Fonte: Autoria própria.

A temperatura ambiente foi mantida em 22 °C (± 2 °C) e determinou-se a concentração de Fe²⁺ tão logo foi coletada a amostra do reator. A Tabela 11 apresenta os experimentos realizados. O cálculo do modelo e dos efeitos dos fatores foram realizados empregando-se o *software* Statistica[®] v. 12. Para se determinar o efeito das condições reacionais sobre a remoção conjunta, utilizou-se a função desejabilidade. Para cada experimento, calculou-se a Desejabilidade Individual e Global (Equação 28), e adotou-se o peso 1 para todos os pesticidas. O erro experimental foi estimado como sendo a raiz quadrada da variância conjunta dos dados, de acordo com a Equação 29, na qual s_i^2 é a variância das réplicas de cada condição experimental i e ν_i são os respectivos graus de liberdade associados (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$Erro\ experimental = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^i s_i^2 \nu_i}{\sum_{n=1}^i \nu_i}} \quad (29)$$

Os efeitos dos fatores foram calculados pelo *software* Statistica[®] v. 12 levando-se em consideração o erro puro, já que o planejamento foi feito com réplicas, e com intervalo de confiança de 95%. A fim de se evitar a influência de erros sistemáticos sobre o modelo, todos os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com variáveis codificadas e reais

Nº do Experimento	x_1	x_2	pH	Vazão (mL min ⁻¹)
1	-1	+1	4,0	35
2	-1	+1	4,0	35
3	+1	+1	6,0	35
4	+1	-1	6,0	15
5	-1	-1	4,0	15
6	+1	-1	6,0	15
7	-1	-1	4,0	15
8	+1	+1	6,0	35

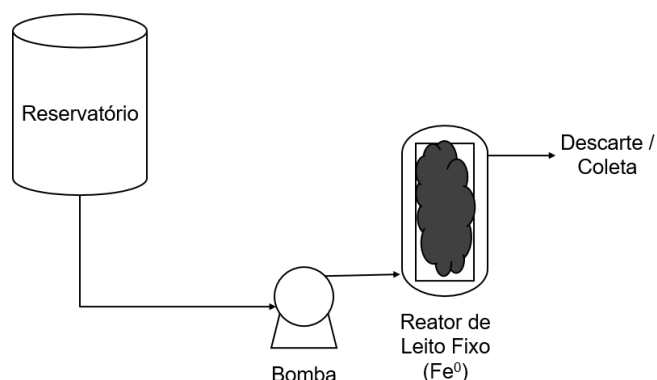
$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{\text{pH}-5,0}{1,0} \text{ e } x_2 = \frac{\text{Vazão}-25}{10}.$$

Fonte: Autoria própria.

4.8 Experimentos de degradação com lã de aço (PFZ)

Na Figura 7 é mostrado o sistema reacional contínuo, sem reciclo, empregado nas degradações. Esse sistema consiste em um reservatório no qual se encontra a solução contendo os pesticidas ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ cada, concentração representativa comum de CEC serem encontrados em estações de tratamento de água e esgoto) (FURTADO, 2020). Esta solução foi então bombeada (bomba peristáltica Solab SL-64) para um reator de leito fixo, tendo como recheio lã de aço (fonte de ferro para o PFZ). A corrente seguia então para descarte/coleta.

Figura 7 – Esquema parcial do reator empregado na degradação dos pesticidas



Fonte: Autoria própria.

Para cada pH, prepararam-se 2 L da solução de pesticidas, adicionando-se 20 mL do MIX (concentração de 10 mg L^{-1}) em um balão volumétrico de 2 L, avolumado com água ultrapura. Em seguida, ajustou-se o pH conforme a Tabela 11.

Inicialmente, pesaram-se todas as 8 lãs de aço. Montou-se o sistema e, antes de cada experimento, expôs-se a superfície da lã de aço imergindo-a por um minuto em H_2SO_4 10% (em volume) e lavando-a depois copiosamente com água ultrapura.

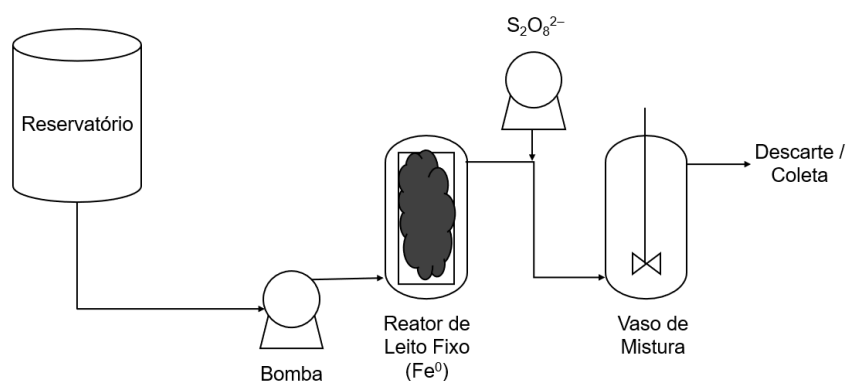
No final, a solução coletada tinha seu pH ajustado para 10, para remover os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes por precipitação e posterior filtração. Depois de filtrada, o pH das amostras foi ajustado para $6,5 (\pm 0,1)$.

Por fim, as amostras passaram pelo processo de SPE, conforme apresentado no tópico 4.3, apenas substituindo-se 100 mL de MIX por 100 mL das amostras coletadas. As degradações foram então avaliadas por CLAE.

4.9 Experimentos de Degradação Acoplando o PFZ com o persulfato ($\text{PFZ/S}_2\text{O}_8^{2-}$)

Após os experimentos com o PFZ serem realizados e os resultados analisados, adicionou-se a segunda etapa do sistema reacional. Tratava-se de uma linha ligando a saída do vaso de leito fixo com a entrada do vaso de mistura agitado magneticamente, e no meio dessa linha, uma conexão em forma de “T” feita de vidro em que se bombeava (bomba Solab SL-65) uma solução de persulfato de sódio (Figura 8). A partir daí foram realizados variados experimentos.

Figura 8 – Esquema completo do reator empregado na degradação dos pesticidas



Fonte: Autoria própria.

4.9.1 Experimentos de Degradação com persulfato de sódio

A solução de pesticidas foi preparada adicionando-se 10 mL do MIX (concentração de 10 mg L^{-1}) em um balão volumétrico de 1 L, avolumado com água ultrapura. Em seguida, ajustou-se o pH para 6,0 utilizando-se ácido fosfórico e/ou hidróxido de amônio.

Montou-se o sistema (Figura 8) e a vazão foi ajustada para 15 mL min^{-1} . Preparou-se uma solução de persulfato de sódio com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que foi bombeada por uma segunda bomba peristáltica a uma vazão de $2,00 \text{ mL min}^{-1}$. Após 15 min de reação, coletaram-se 120 mL de amostra em um béquer que permanecia sob agitação magnética por 30 min. Ao finalizar o tempo de agitação da solução de coleta, procedeu-se conforme o item 4.8.

4.9.2 Avaliação da concentração de persulfato

A solução de pesticidas e a realização do procedimento experimental (manuseio do sistema e preparo de amostras) foi realizado conforme já descrito no item 4.9.1, em que ajustou-se o pH para 4,0. Em seguida, preparou-se uma solução de persulfato de sódio com concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Repetiu-se o mesmo procedimento para soluções de persulfato de sódio com concentração de 0,5 e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e também em pH 6,0.

4.9.3 Avaliação do pH da solução de persulfato

Foram realizados experimentos conforme o item 4.9.2, com valores de pH 4,0 e 6,0, vazão de 15 mL min^{-1} e concentrações de persulfato de sódio de 0,1, 0,5 e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, porém ajustou-se o pH das soluções de persulfato para 4,0 ou 6,0 (os mesmos das soluções de pesticidas).

4.9.4 Avaliação do tempo de reação

Foram realizados experimentos segundo o item 4.9.3, porém aumentando-se o tempo de reação para 60 e 90 min (agitando magneticamente) e apenas com soluções em pH 6,0.

4.9.5 Adição de Fe^{2+}

Buscando aumentar a quantidade de Fe^{2+} no sistema reacional (ativador de radical sulfato), acrescentou-se na solução de pesticidas $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} ($35,11 \text{ mg L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Preparou-se a solução de persulfato de sódio a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ajustando-se o pH para 6,0 e prosseguiu-se com as etapas reacionais citadas anteriormente, com tempo de reação de 30 min. O mesmo foi realizado para $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} .

4.9.6 Adição de ácido cítrico

Adicionou-se o agente quelante ácido cítrico à solução de pesticidas, em uma concentração de $0,018 \text{ mmol L}^{-1}$, ajustou-se o pH para 6,0 e a concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foi $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O mesmo realizou-se para os experimentos com adição de Fe^{2+} (item 4.9.5), sendo a concentração de ácido cítrico igual a $0,036$ e $0,054 \text{ mmol L}^{-1}$ para experimentos

com concentrações de Fe^{2+} de 5,0 e 10,0 mg L^{-1} , respectivamente. Essas concentrações de ácido cítrico foram baseadas na proporção de 1:5 de ferro (ZENG et al., 2021).

4.9.7 Iluminação com luz UV-A

A amostra coletada no processo acoplado foi irradiada por um sistema contendo 10 lâmpadas fluorescentes negras (4 W, $\lambda = 365 \text{ nm}$) durante os 30 min de reação. Realizou-se o mesmo para experimentos com adição de Fe^{2+} e ácido cítrico.

4.10 Planejamento fatorial 2^k para o sistema com adição de Fe^{2+} e luz

O planejamento fatorial 2^2 (em duplicata) realizado teve por objetivo estudar a degradação dos pesticidas com as adições de Fe^{2+} e luz. Os fatores estudados foram a concentração da solução de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e a quantidade de lâmpadas de luz UV-A. A Tabela 12 mostra os níveis do planejamento.

Tabela 12 – Fatores e níveis do planejamento com adição de Fe^{2+} e luz

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
Nº lâmpadas	6	8
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (mmol L^{-1})	0,25	0,75

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 apresenta os experimentos, que foram realizados em ordem aleatória, levando-se em consideração o erro puro, já que o planejamento foi feito com réplicas, e com intervalo de confiança de 95%. O cálculo do modelo e dos efeitos dos fatores, a desejabilidade individual, desejabilidade global e o erro experimental foram realizados conforme já apresentado no Item 4.7, empregando-se o *software* Statistica® v. 12.

Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com variáveis codificadas e reais (adição de Fe^{2+} e luz)

Nº do Experimento	x_1	x_2	Nº Lâmpadas	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (mmol L ⁻¹)
1	-1	-1	6	0,25
2	+1	+1	8	0,75
3	+1	-1	8	0,25
4	+1	+1	8	0,75
5	-1	-1	6	0,25
6	-1	+1	6	0,75
7	+1	-1	8	0,25
8	-1	+1	6	0,75

Fonte: Autoria própria.

Após a execução do planejamento fatorial 2^2 , apenas a concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foi estatisticamente significativa. Portanto, fixou-se a quantidade de lâmpadas em 6 e variaram-se as concentrações de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, realizando-se 4 experimentos na faixa de 0,25 a 1,00 mmol L⁻¹.

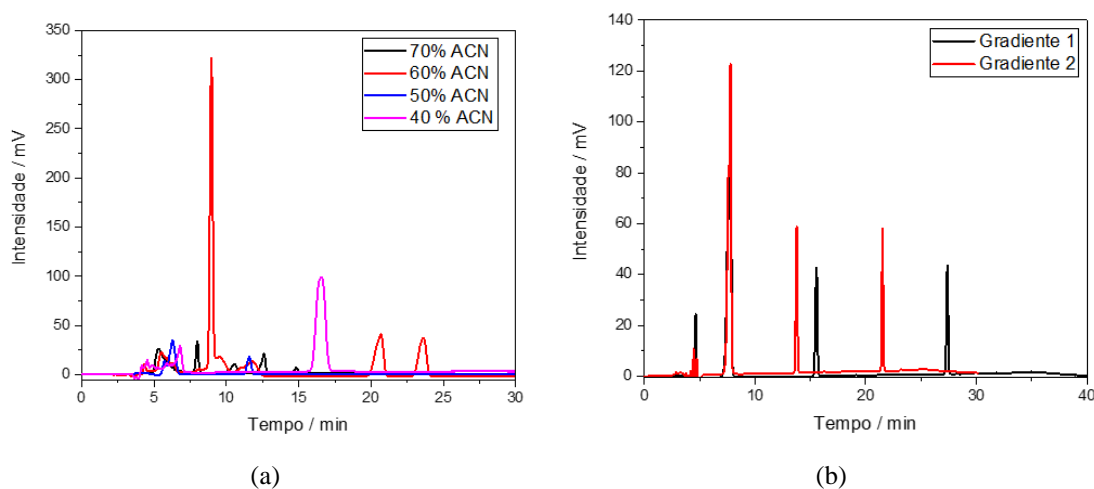
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento do método cromatográfico

Uma vez que não se encontrou na literatura nenhum método multirresíduo capaz de separar simultaneamente os três analitos de interesse (ATZ, IMD e FPN), o desenvolvimento do método analítico partiu de métodos mais simples. Os métodos iniciais testados foram baseados em estudos que utilizaram métodos isocráticos para a identificação de ATZ e FPN (SILVA; CARDOSO; SCORZA JÚNIOR, 2015) e IMD (PALOSCHI, 2021).

Foram realizados diversos testes (Figura 9a), variando-se a proporção de solvente orgânico (acetonitrila, ACN) na fase móvel, porém o método isocrático não propiciou bons resultados, visto que com maiores concentrações de ACN, a IMD eluiu no início do cromatograma, muito próximo do volume morto do sistema, comprometendo sua resolução; com proporções menores de ACN, o tempo de retenção (t_R) do FPN era muito grande. Portanto, buscou-se o desenvolvimento de um método em gradiente. A Figura 9b apresenta os melhores resultados obtidos.

Figura 9 – Cromatogramas sobrepostos com diferentes proporções de fase móvel acetonitrila (ACN): (a) eluições isocráticas e (b) eluições em gradiente



Fonte: Autoria própria.

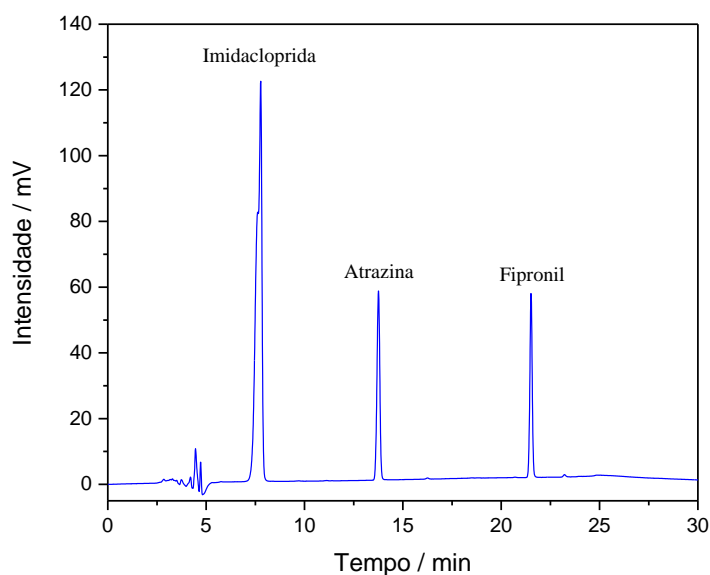
A condição que apresentou a melhor separação foi: fase móvel composta de ACN com NH_4OH 0,005% (em volume) (B) e H_2O em pH 7,0 (A), eluição em gradiente (Tabela 14, gradiente 2 da Figura 9b), vazão de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$. O monitoramento foi feito na faixa de 190 a 400 nm e os comprimentos de onda 254 e 230 nm foram utilizados na quantificação, por serem esses comprimentos sensíveis para os pesticidas, mas transparentes para os produtos de degradação. A Figura 10 destaca o cromatograma obtido nessas condições, bem como destaca a ordem de eluição dos compostos, determinada pela injeção de soluções-padrão dos pesticidas isolados. Os t_R dos contaminantes foram: 7,49; 13,60; e 21,05 min para IMD, ATZ e FPN, respectivamente.

Tabela 14 – Gradiente empregado nas análises por CLAE

Tempo (min)	B (%)
0	30
20	80
30	30
35	30

Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Cromatograma obtido para IMD, ATZ e FPN
 $C_{\text{pesticidas}} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 6,5; Coluna Kinetex® Polar C18 $15 \times 4,6 \text{ mm}$, $2,6 \mu\text{m}$ de diâmetro médio de partícula (Phenomenex, USA); Fase móvel: H_2O em pH 7,0 (A) e ACN com NH_4OH 0,005% (em volume) (B); $\lambda = 254 \text{ nm}$; Temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$; Tempo de Corrida: 35 min; Volume de injeção: $20 \mu\text{L}$



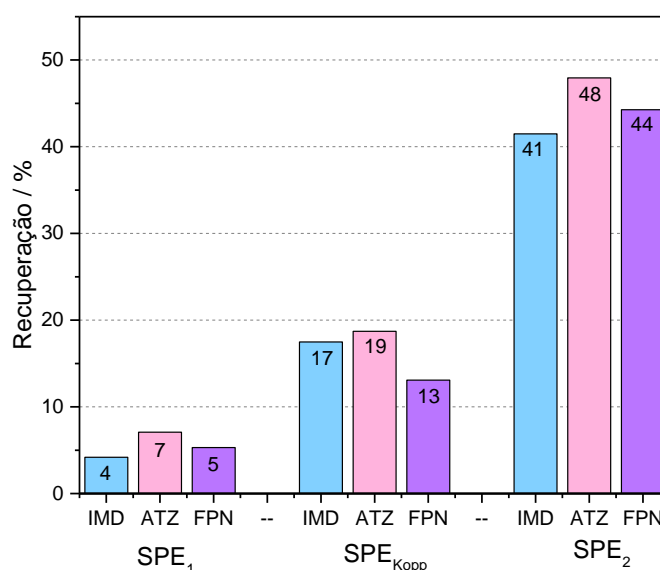
Fonte: Autoria própria.

5.2 Extração em Fase Sólida (SPE)

A SPE é uma importante técnica para a purificação de amostras e a extração/concentração de analitos retidos na fase sólida do cartucho (LANÇAS, 2004). Como as concentrações iniciais dos pesticidas eram baixas ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), a SPE foi necessária para garantir que, após o processo de degradação, ainda fosse possível identificar/quantificar os pesticidas por CLAE.

Devido aos três analitos diferentes, foi desafiador encontrar um método de SPE adequado que fornecesse altas porcentagens de recuperação. Selecionou-se o trabalho de Nakhjavan, Bland e Khosravifard (2021) (SPE₁), no qual eles utilizaram cartuchos da Phenomenex® (Strata-X) condicionados com 5 mL de MeOH + 5 mL de H₂O ultrapura, 100 mL de amostra, secagem do cartucho por 1 h e eluição com uma solução composta de 6 mL de hexano, 4 mL de acetona e 5 mL de MeOH, com vazão de 2 mL min^{-1} . Testou-se, também, uma nova marca de cartuchos (Kopp®), utilizando-se o mesmo método (SPE_{Kopp}). Por fim, realizou-se uma adaptação do artigo citado, na qual diminuiu-se a quantidade de eluentes (600 μL de hexano, 400 μL de acetona e 1 mL de MeOH) utilizando o cartucho Strata-X (SPE₂). A Figura 11 apresenta os resultados dos testes.

Figura 11 – Resultados de recuperação para as condições testadas de SPE
Condições operacionais: $C_{\text{pesticidas}} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ e pH 6,5



Fonte: Autoria própria.

Como se observa na Figura 11, o método SPE₂ apresentou as melhores recuperações para todos os pesticidas estudados. Os eluídos eram coletados em frascos Ependorff, secos por 28 h a 40 °C e fluxo contínuo e brando de N₂. Após a secagem, foram ressuspensos em 100 µL de metanol, agitados por 1 min (vórtex) e transferidos para um *vial*.

5.3 Curva de Calibração

Buscando-se avaliar a linearidade tanto do método cromatográfico quanto do método de extração desenvolvidos, foram obtidas curvas de calibração para cada pesticida (Figura 12). As curvas foram feitas em duplicata com detecção em dois comprimentos de onda (230 e 254 nm) para garantir transparência de produtos de degradação de forma a não comprometer a integração da banda cromatográfica dos pesticidas residuais.

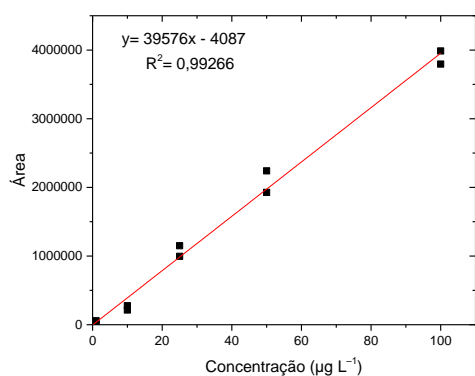
Em ambos os comprimentos de onda, o método se mostrou linear ($R^2 > 0,99$), sendo que em 254 nm os resultados foram ligeiramente melhores, demonstrando que mesmo em concentrações baixas dos analitos (degradações acima de 95%), eles ainda poderiam ser detectados e quantificados cromatograficamente com segurança.

5.4 Processo Ferro Zero (PFZ)

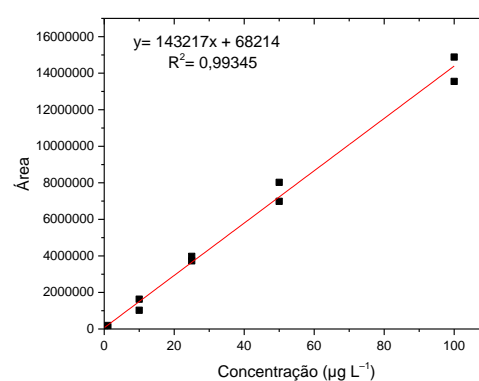
O processo PFZ foi realizado com os três pesticidas presentes em apenas uma solução (MIX). O reator de leito fixo foi preenchido com aproximadamente 7,5 g de lã de aço da marca Bombril®.

A degradação dos pesticidas selecionados foi avaliada a partir de um planejamento fatorial 2² (2 níveis e 2 fatores) com duplicatas em todos os pontos, no qual os fatores foram o pH e vazão do sistema. Os experimentos foram executados de forma aleatória, calculando-se a desejabilidade (d_{IMD} , d_{ATZ} e d_{FPN}) de cada contaminante, e a desejabilidade global (D) (Tabela 15).

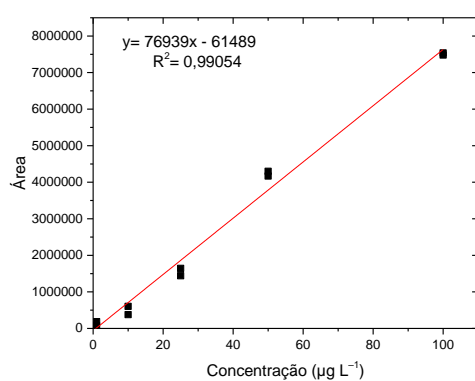
Figura 12 – Curvas de calibração dos pesticidas com detecção em 230 nm: (a) IMD, (b) ATZ e (c) FPN; e também com detecção em 254 nm: (d) IMD, (e) ATZ e (f) FPN



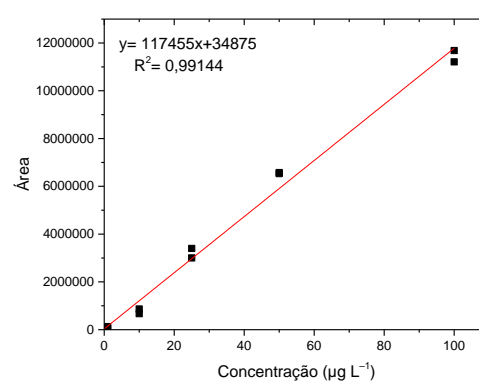
(a)



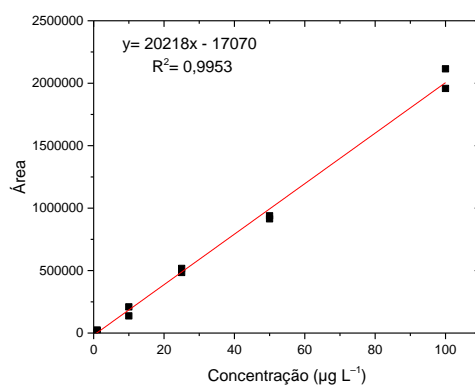
(b)



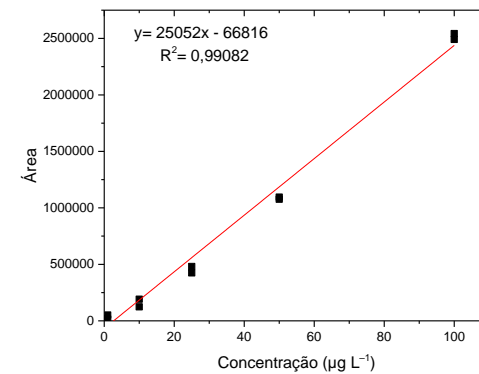
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 – Matriz experimental e resultados obtidos no planejamento fatorial 2^2 (PFZ)

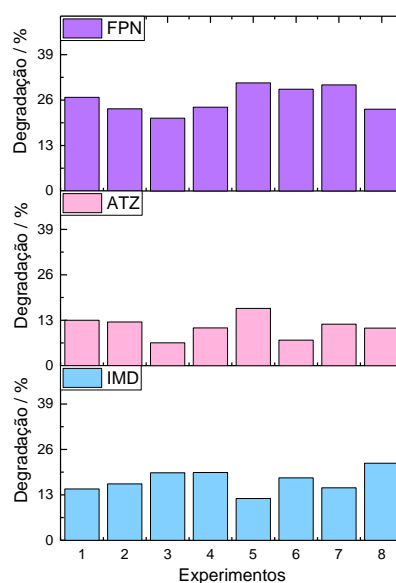
Fatores		Nível baixo (-1)		Nível alto (+1)					
pH		4,0		6,0					
Vazão (mL min ⁻¹)		15		35					
Nº Exp.	x_1	x_2	Degradação (%)			Desejabilidades			
			IMD	ATZ	FPN	d_{IMD}	d_{ATZ}	d_{FPN}	D
1	-1	+1	14,7	13,0	26,8	0,273	0,656	0,591	0,473
2	-1	+1	16,1	12,5	23,5	0,414	0,606	0,265	0,405
3	+1	+1	19,3	6,5	20,8	0,727	0,000	0,000	0,000
4	+1	-1	19,4	10,8	24,0	0,736	0,435	0,313	0,465
5	-1	-1	11,9	16,4	30,9	0,000	1,000	1,000	0,000
6	+1	-1	17,9	7,3	29,1	0,585	0,077	0,820	0,333
7	-1	-1	15,0	11,9	30,3	0,303	0,543	0,941	0,537
8	+1	+1	22,1	10,7	23,4	1,000	0,427	0,254	0,477

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{pH-5,0}{1,0} \text{ e } x_2 = \frac{Vazão-25}{10}.$$

Fonte: Autoria própria.

Embora o objetivo do processo PFZ tenha sido fornecer uma concentração baixa e contínua de Fe^{2+} para promover a ativação do $S_2O_8^{2-}$, obtiveram-se degradações aproximadas de 17, 11 e 26% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente (Figura 13). Apesar de serem valores bem baixos, observou-se que o processo PFZ foi capaz de remover aproximadamente 20% destes pesticidas em água ultrapura, na faixa estudada.

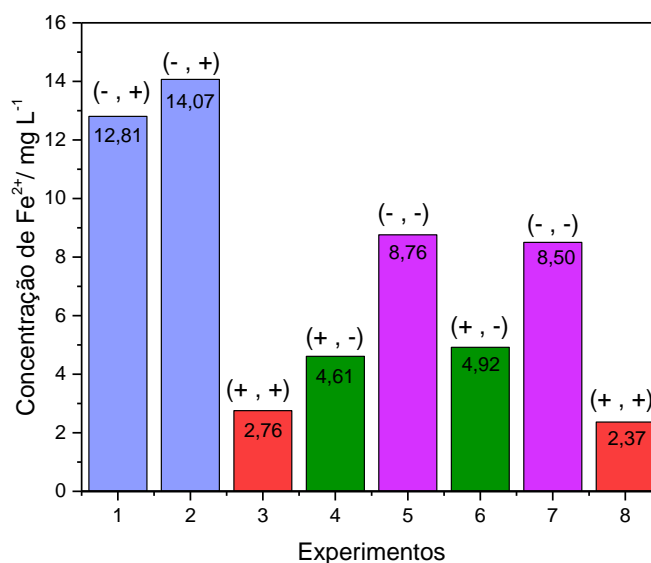
Figura 13 – Degradações obtidas em cada experimento



Fonte: Autoria própria.

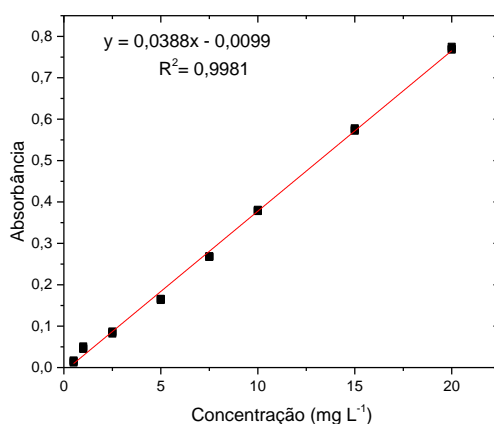
A Figura 14 apresenta as concentrações de Fe^{2+} medidas nos experimentos da Tabela 15. Nota-se, como esperado, que a concentração de Fe^{2+} é maior nos experimentos com menor pH. Pôde-se observar uma grande vantagem: independentemente do pH inicial, o pH final foi aproximadamente 6,5, valor que permitiria o descarte direto do efluente do tratamento em corpos d'água, já que o pH para o descarte deve estar entre 5 e 9 (CONAMA 430/2011). A Figura 15 apresenta a curva de calibração obtida para a determinação de Fe^{2+} .

Figura 14 – Concentrações de Fe^{2+} (mg L^{-1}) medidas em cada experimento



Fonte: Autoria própria.

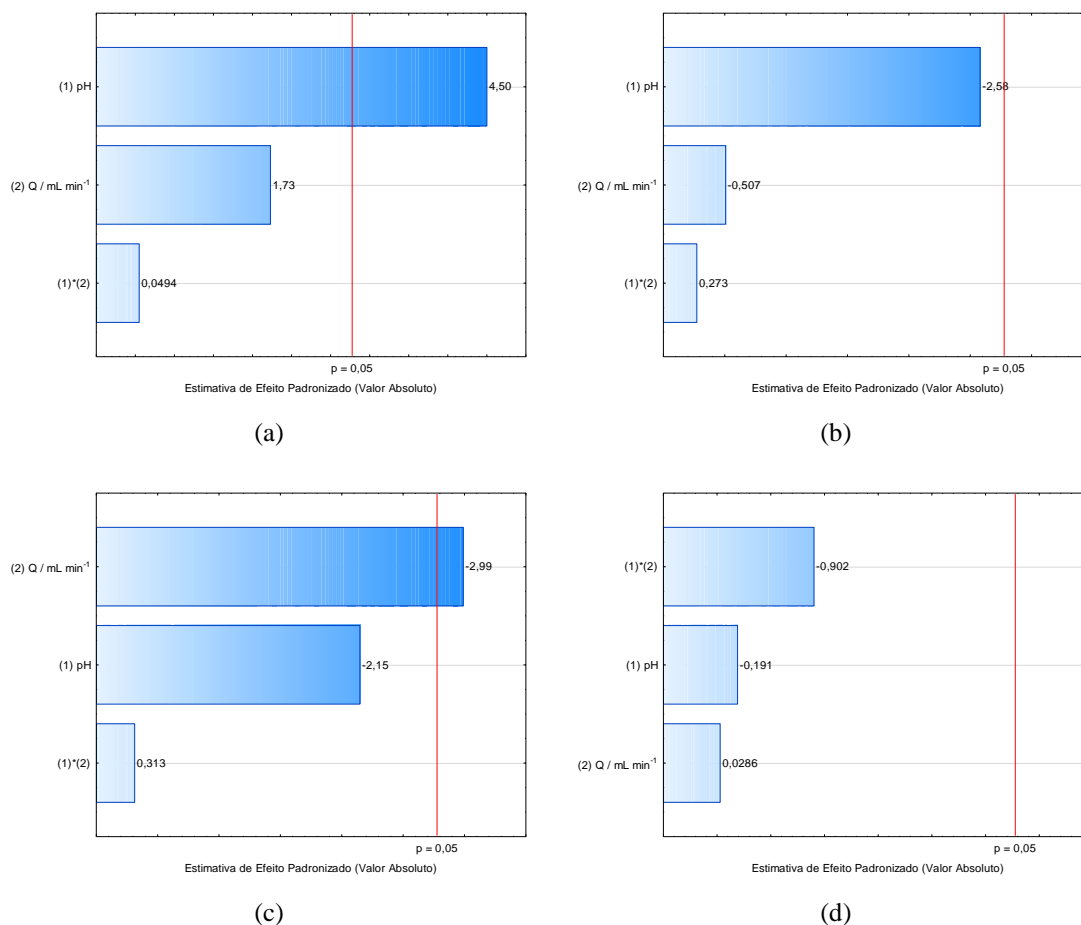
Figura 15 – Curva de calibração obtida para a determinação de Fe^{2+}



Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados da Tabela 15, calculou-se o erro experimental para a degradação de IMD, ATZ e FPN, empregando-se a Equação 29, obtendo-se 1,64, 2,52 e 2,35%, respectivamente. Obtiveram-se então os gráficos de Pareto (Figura 16) por meio do *software* Statistica v. 12, para cada pesticida e para a Desejabilidade Global, conforme sugerido por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010).

Figura 16 – Gráficos de Pareto para: (a) IMD, (b) ATZ, (c) FPN e (d) Desejabilidade Global



Fonte: Autoria própria.

Analisando-se o gráfico de Pareto da Desejabilidade Global (Figura 16d), nenhum dos fatores foi estatisticamente significativo, na faixa estudada, dentro do intervalo de confiança de 95%. Analisando-se os pesticidas individualmente, tem-se que: (a) apenas o pH foi estatisticamente significativo, sendo que o nível alto promove uma maior degradação da IMD (Figuras 16a); (b) a vazão foi o único fator estatisticamente significativo, e o nível baixo aumenta a degradação de FPN (Figura 16c). Para a ATZ, tal qual ocorre com a desejabilidade global, nenhum dos fatores foi estatisticamente significativo.

Em seguida, buscou-se avaliar o sistema completo (adição de $S_2O_8^{2-}$ para a geração do radical sulfato), com objetivo de promover a oxidação e remoção dos pesticidas do sistema. Como nenhum dos fatores foram estatisticamente significativos, dentro dos intervalos estudados, para a degradação conjunta dos pesticidas (desejabilidade global), decidiu-se fixar o pH em 6,0 (mais próximo da neutralidade) e a vazão em 15 mL min^{-1} (maior degradação, provavelmente porque o tempo de residência é maior).

5.5 Adição de Persulfato de Sódio

Ao estudar o sistema redutivo e oxidativo acoplados, ou seja, o processo ferro zero com o radical sulfato, diversos testes foram realizados para e conhecer o comportamento do sistema de degradação proposto.

5.5.1 Avaliação da degradação apenas com persulfato

Buscou-se analisar, inicialmente, a degradação dos três pesticidas com o emprego individual do $S_2O_8^{2-}$ para avaliar o comportamento das moléculas frente ao oxidante sem a utilização de ativadores, pois, se apresentassem degradação suficientemente, descartaria o uso do ativador redutor (PFZ), evitando o uso excessivos de reagentes. Os resultados foram obtidos com $[S_2O_8^{2-}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 6,0 (tanto a solução de $S_2O_8^{2-}$ quanto a dos pesticidas).

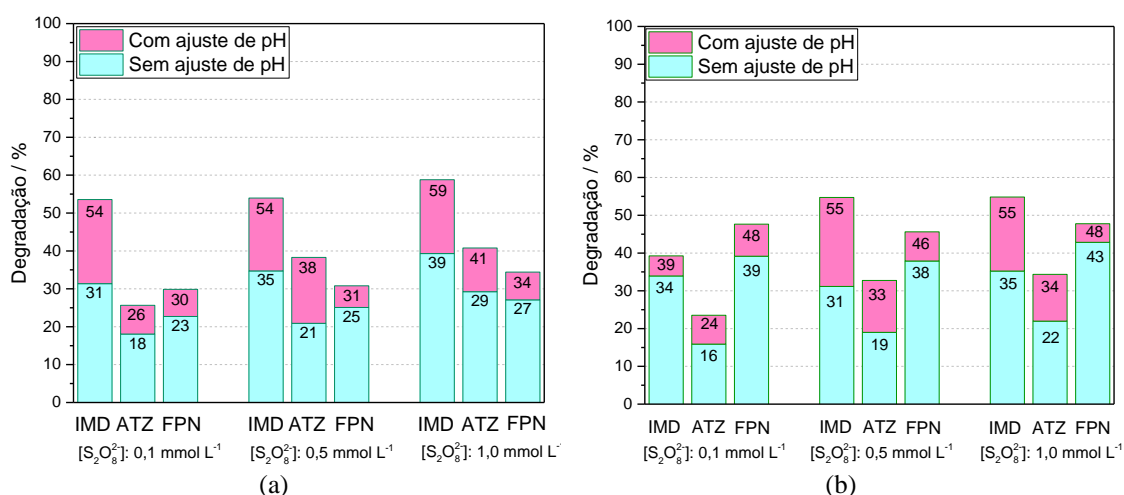
A degradação obtida foi de 7, 5 e 10% respectivamente para IMD, ATZ e FPN, valores relativamente baixos comparados a média obtida no PFZ, sendo valores quase insignificantes. Hayat et al. (2022) relatam remoções de 3,8 e 5,1% pelo PFZ e o $S_2O_8^{2-}$, respectivamente, do pesticida Fenuron ($19,70 \text{ mg L}^{-1}$). Esses valores foram considerados insignificantes, porém a remoção aumentou para 97,5% quando se combinou o PFZ com o $S_2O_8^{2-}$.

5.5.2 Avaliação da Concentração e efeito de pH sobre a degradação dos pesticidas pelo radical sulfato

Como, para o PFZ, o pH não foi um fator estatisticamente significativo, buscou-se avaliar aquele que seria o melhor para a geração do radical sulfato. Realizaram-se então 3 experimentos com concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹ de S₂O₈²⁻, em pH 4,0 e 6,0 e vazão de 15 mL min⁻¹. As concentrações de S₂O₈²⁻ estudadas são baixas, se comparadas às de trabalhos como o de Câmara (2016) que utilizou 84 mmol L⁻¹ de S₂O₈²⁻ para degradar o 17 α -etinilestradiol (4 mg L⁻¹) ou o de Liang, Guo e Pan (2014) que para degradar 100 mg L⁻¹ de 2,4-D, utilizaram 100 mmol L⁻¹ de S₂O₈²⁻. Os resultados obtidos, com e sem o ajuste do pH da solução de persulfato para 4,0 e 6,0, são exibidos na Figura 17. O pH, segundo Hayat et al. (2022), torna-se um fator determinante na oxidação dos contaminantes, por haver uma relação inversa entre o pH e a concentração de Fe²⁺ liberada no PFZ.

Observa-se que, tanto para o pH 4,0 quanto para pH 6,0, as degradações obtidas com S₂O₈²⁻ 0,5 mmol L⁻¹ foram significativamente maiores do que com 0,1 mmol L⁻¹, porém não em relação à concentração de 1,0 mmol L⁻¹.

Figura 17 – Degradações em função da [S₂O₈²⁻]: C_{pesticidas} = 100 μ g L⁻¹
a) pH 4,0 com e sem ajuste de pH e b) pH 6,0 com e sem ajuste de pH



Fonte: Autoria própria.

O ajuste ou não do pH da solução de $S_2O_8^{2-}$ foi estudado ao se perceber que ela se tornava ácida ao longo do tempo, fazendo com que o pH na saída do vaso de mistura chegasse a valores tão baixos quanto 3,5. Ferreira (2018) discute que o persulfato se hidrolisa formando o hidrogenossulfato (Equação 3) que, por sua vez, se ioniza liberando H_3O^+ no meio.

Sendo assim, verificou-se a importância de se ajustar o pH da solução de $S_2O_8^{2-}$ para o mesmo da solução de pesticidas (4,0 ou 6,0). A Figura 17 aponta que houve aumento das degradações, de aproximadamente 21, 12 e 7% e 16, 11 e 7% para IMD, ATZ e FPN em pH 4,0 e 6,0, respectivamente.

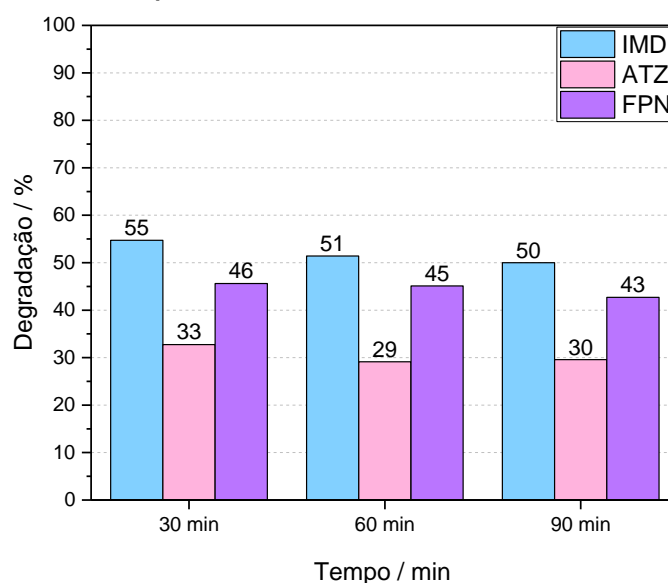
Observou-se que em pH 4,0, com exceção da IMD com $S_2O_8^{2-}$ 0,1 mmol L⁻¹, o aumento de degradação foi pequeno. Em contrapartida, a degradação do FPN é prejudicada. Sendo assim, continuou-se a trabalhar com o pH 6,0, por ser mais próximo da neutralidade, o que facilita o descarte do tratado.

Optou-se também por continuar os estudos com a concentração de 0,5 mmol L⁻¹ de $S_2O_8^{2-}$, já que se trata de uma concentração baixa de reagente com degradações bem próximas às com 1,0 mmol L⁻¹, evitando-se o consumo desnecessário de reagentes e a geração de resíduos. Além disso, o oxidante em excesso age como sequestrante do radical sulfato (DING et al., 2017; KAUR et al., 2019).

5.5.3 Avaliação do Tempo de Reação

O tempo de reação foi primeiramente fixado em 30 min. Em seguida, avaliou-se se um maior tempo de reação aumentaria a degradação dos contaminantes. Segundo Ike et al. (2018), apesar do $S_2O_8^{2-}$ ser um oxidante forte, a taxa de formação de radical sulfato é lenta comparada à do radical hidroxila. Assim, um tempo maior poderia aumentar o rendimento da reação entre o $S_2O_8^{2-}$ e o Fe^{2+} , devido à maior formação de radicais sulfato. Os resultados obtidos em 60 e 90 min são mostrados na Figura 18. Observou-se que maiores tempos de reação não resultaram em degradações significativamente maiores.

Figura 18 – Degradações em função do tempo de reação:
 Condições reacionais: $C_{pesticidas} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$



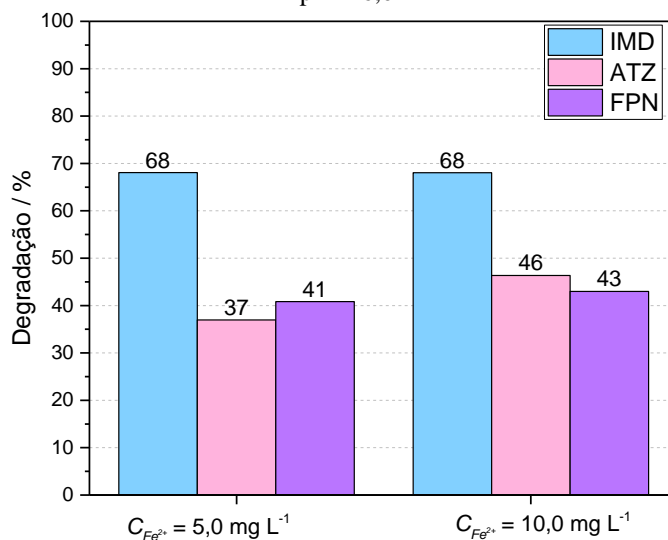
Fonte: Autoria própria.

5.5.4 Adição de Fe^{2+}

Como apresentado na Figura 14, os experimentos realizados com $\text{pH} 6,0$ e vazão de 15 mL min^{-1} (experimentos 4 e 6 do planejamento fatorial para o processo PFZ) geraram aproximadamente $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} no sistema, uma quantidade que poderia não ser suficiente para a ativação total do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Portanto, avaliou-se se o aumento da concentração de Fe^{2+} aumentaria os valores de degradação. Para tanto, adicionou-se à solução do reservatório de pesticidas $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} , proveniente do $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, totalizando-se assim $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} , em média, no vaso de mistura. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Degradações em função da adição de Fe^{2+} :
 Condições: $C_{\text{pesticidas}} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, Adição de $C_{\text{Fe}^{2+}} = 5,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$



Fonte: Autoria própria.

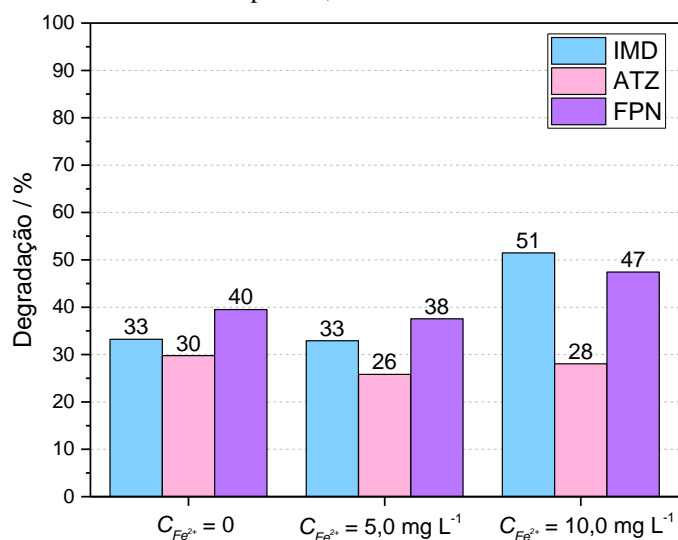
Os resultados demonstraram que a adição de Fe^{2+} ocasionou em uma melhora significativa na degradação da IMD (cerca de 13%), mas apenas alterações marginais no caso da ATZ e do FPN. Devido ao aumento observado na degradação da IMD com a adição de 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} no sistema, avaliou-se a adição de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} , alcançando-se assim o limite de descarte (15 mg L^{-1}), segundo a Resolução CONAMA 430/2011. Porém, os resultados apresentaram mesma degradação para IMD e FPN, havendo aumento de cerca de 9% para ATZ.

5.5.5 Adição de Ácido Cítrico

Com a adição de uma maior quantidade de Fe^{2+} , houve a preocupação com a possibilidade de precipitação de Fe^{3+} no sistema. Portanto, realizaram-se testes adicionando-se também ácido cítrico, que atua como quelante do Fe^{2+} evitando a sua precipitação (Figura 20). Apesar de não estar exatamente claro o mecanismo, Liang, Huang e Chen (2008) e Liang et al. (2004) mostraram que complexar o Fe^{2+} com ácido cítrico altera o mecanismo da reação redox, promovendo degradações mais altas em um mesmo período. As concentrações adicionadas foram baseadas nas proporções relatadas por Zeng et al.

(2021), que obtiveram 97,5% de degradação do naftaleno utilizando a proporção molar de 15:5:1:1 de $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/$ ácido cítrico/naftaleno.

Figura 20 – Degradações em função da adição de ácido cítrico:
Condições: $C_{pesticidas} = 100 \mu g L^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 0,5 mmol L^{-1}$, Adição de $C_{Fe^{2+}} = 5,0$ e $10,0 mg L^{-1}$ e $pH = 6,0$



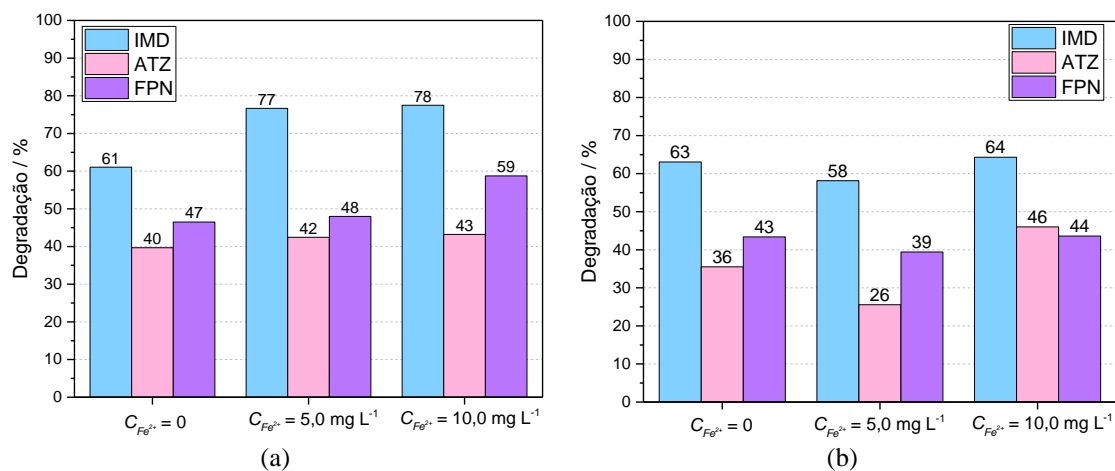
Fonte: Autoria própria.

Contrariamente à literatura, a adição de ácido cítrico prejudicou a degradação, principalmente para a IMD, talvez por não deixar o Fe^{2+} tão disponível para ativar o $S_2O_8^{2-}$.

5.5.6 Utilização de Luz UV-A

Avaliou-se também a utilização de luz UV-A como um ativador complementar do $S_2O_8^{2-}$, pois Kanafin et al. (2023) apontaram que ela pode reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} , aumentando a produção de $SO_4^{\bullet-}$. A exposição das soluções a 10 lâmpadas de luz UV-A (40 W, emissão centrada em 365 nm) por 30 min, promoveu aumento na degradação significativo para todos os testes realizados, principalmente para a IMD e o FPN (Figura 21).

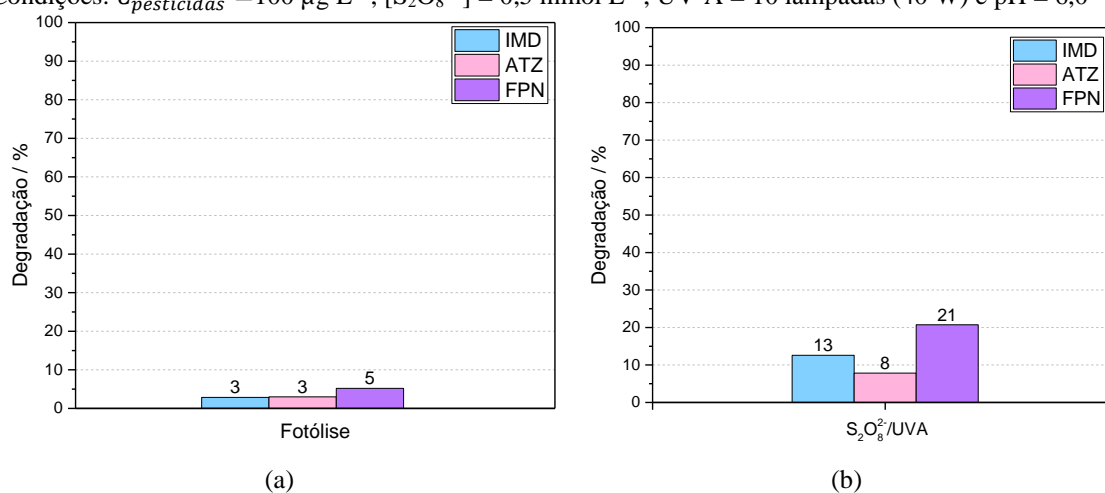
Figura 21 – Degradações em função da irradiação com luz UV-A: a) Fe^{2+} e b) Fe^{2+} e ácido cítrico
 Condições: $C_{\text{pesticidas}} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, Adição de $C_{\text{Fe}^{2+}} = 5,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$,
 UV-A = 10 lâmpadas (40 W) e pH = 6,0



Fonte: Autoria própria.

Os testes com adição de Fe^{2+} e luz apresentaram as maiores degradações, principalmente aquele em que houve a adição de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} (Figura 21a), promovendo um ganho de 23, 10 e 13% respectivamente para IMD, ATZ e FPN. Em contrapartida, os testes com adição de ácido cítrico (Figura 21b) não apresentaram ganhos significativos. Apesar do aumento observado nas degradações dos pesticidas com a presença da luz, verificou-se a possibilidade de fotólise dos pesticidas (Figura 22).

Figura 22 – Degradações com irradiação UV-A: (a) fotólise e b) com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
 Condições: $C_{\text{pesticidas}} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, UV-A = 10 lâmpadas (40 W) e pH = 6,0



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22a, observam-se degradações pouco expressivas (3, 3 e 5% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente). Buscou-se então avaliar também a degradação dos pesticidas pelo persulfato ativado por luz UV-A ($S_2O_8^{2-}/UV-A$). Houve um aumento das degradações (13, 8 e 21% para IMD, ATZ e FPN respectivamente), mas ainda com degradações baixas se comparadas àquelas obtidas com os acoplamentos PFZ/ $S_2O_8^{2-}$ e PFZ/ $S_2O_8^{2-}/UV-A$.

5.5.7 Planejamento Fatorial 2^2 PFZ/ $S_2O_8^{2-}$

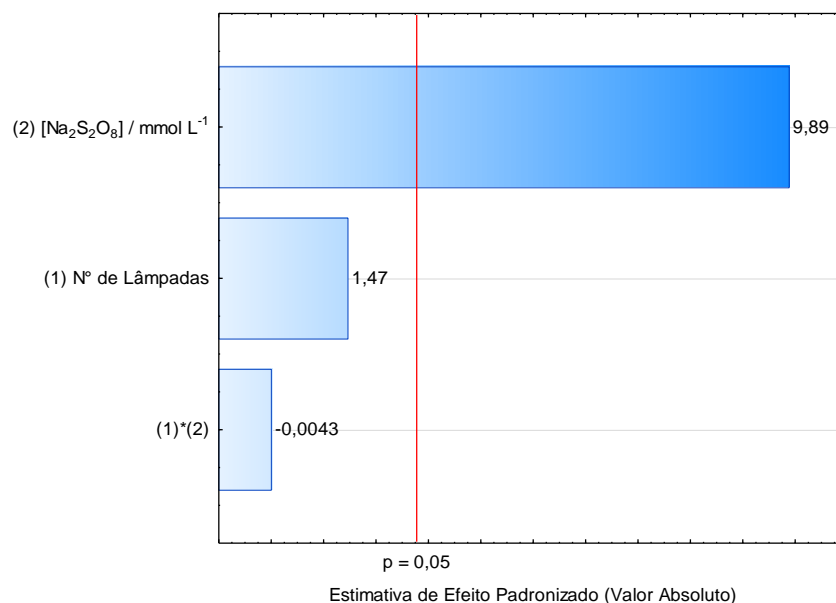
Após a realização de todos os testes anteriormente descritos, observou-se que o sistema PFZ/ $S_2O_8^{2-}$ com a adição de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} e com irradiação UV-A promoveu as maiores degradações dos três pesticidas estudados. Sabe-se, porém, que a proporção correta entre as concentrações das espécies utilizadas como reagentes são importantes para obter-se os melhores resultados (ZENG et al., 2021). Portanto, procurou-se refinar as condições operacionais do acoplamento pela realização de um novo planejamento fatorial 2^2 (2 níveis e 2 fatores) com duplicatas em todos os pontos, no qual os fatores foram a $[S_2O_8^{2-}]$ e o n° de lâmpadas UV-A, mantendo-se a adição de $10,0\text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} na solução de pesticidas contida no reservatório. Os experimentos foram executados de forma aleatória, calculando-se a desejabilidade (d_{IMD} , d_{ATZ} e d_{FPN}) de cada contaminante, e a desejabilidade global (D) (Tabela 16).

A partir dos dados da Tabela 16, calculou-se o erro experimental para a degradação de IMD, ATZ e FPN, empregando-se a Equação 29, obtendo-se 2,09, 2,85 e 1,70%, respectivamente, que se tratam de erros baixos quando observado o aumento de etapas de preparo de amostra e manuseio do sistema. Obteve-se então o gráfico de Pareto (Figura 23) por meio do *software* Statistica v. 12, para a Desejabilidade Global, conforme sugerido por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010).

Tabela 16 – Matriz experimental e resultados obtidos no planejamento fatorial 2^2 do sistema PFZ/S₂O₈²⁻

Fatores			Nível baixo (-1)			Nível alto (+1)			
Nº lâmpadas			6			8			
[Na ₂ S ₂ O ₈] (mmol L ⁻¹)			0,25			0,75			
Nº Exp.	x_1	x_2	Degradação (%)			Desejabilidades			
			IMD	ATZ	FPN	d_{IMD}	d_{ATZ}	d_{FPN}	D
1	-1	+1	59	35	47	0,000	0,301	0,174	0,000
2	-1	+1	77	46	61	0,898	0,940	1,000	0,946
3	+1	+1	63	32	48	0,237	0,151	0,237	0,000
4	+1	-1	79	42	59	1,000	0,715	0,892	0,861
5	-1	-1	61	30	45	0,133	0,000	0,000	0,000
6	+1	-1	72	42	56	0,664	0,728	0,674	0,688
7	-1	-1	65	31	51	0,341	0,092	0,409	0,234
8	+1	+1	76	47	58	0,885	1,000	0,786	0,886

Fonte: Autoria própria.

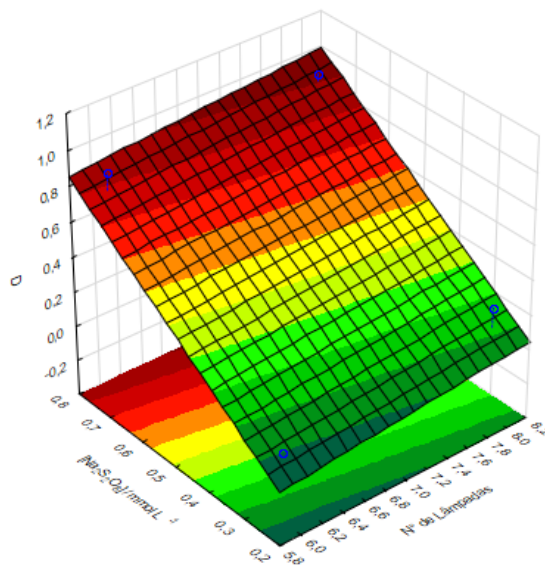
Figura 23 – Gráfico de Pareto para a desejabilidade global do sistema PFZ/S₂O₈²⁻

Fonte: Autoria própria.

Analisando-se o gráfico de Pareto da desejabilidade global (Figura 23), apenas a concentração de S₂O₈²⁻ foi estatisticamente significativa, na faixa estudada, dentro do intervalo de confiança de 95%. Analisando-se o gráfico, observa-se que o valor do efeito foi positivo, ou seja, que do nível baixo para o nível alto aumenta-se a resposta. Sendo assim, quando se

aumenta a concentração de $S_2O_8^{2-}$, dentro da faixa estudada, aumentam as degradações dos pesticidas. Essa tendência pode ser observada na superfície de resposta (Figura 24).

Figura 24 – Gráfico de superfície de resposta da desejabilidade global para o planejamento PFZ/ $S_2O_8^{2-}$

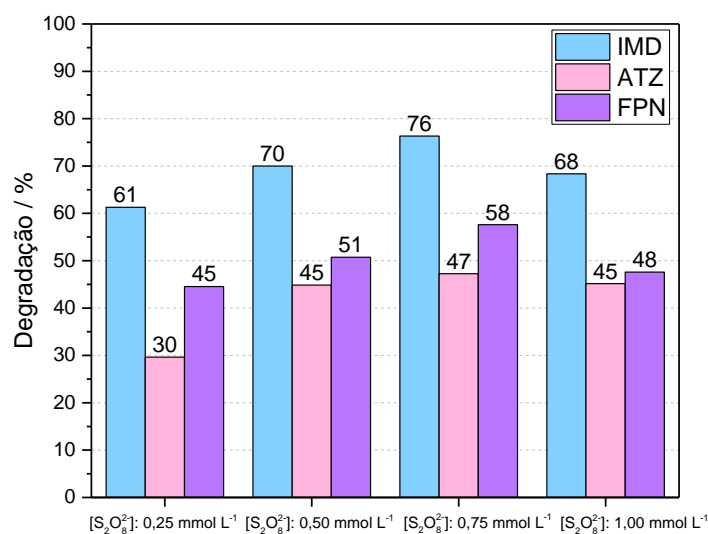


Fonte: A autoria própria.

Devido ao n° de lâmpadas de não ter sido estatisticamente significativa (nos níveis estudados), optou-se por fixar em 6 lâmpadas de luz UV-A, tendo-se um menor gasto de luz. Por fim, variou-se a $[S_2O_8^{2-}]$, conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Degradações em função da $[S_2O_8^{2-}]$:

Condições: $C_{pesticidas} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, Adição de $C_{Fe^{2+}} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$, UV-A = 6 Lâmpadas (24 W) e pH = 6,0



Fonte: A autoria própria.

Nota-se uma variação significativa nas degradações dos pesticidas em função da $[S_2O_8^{2-}]$, na faixa estudada. As maiores degradações foram obtidas com a concentração de $0,75 \text{ mmol } S_2O_8^{2-} \text{ L}^{-1}$. Assim, finalmente, a condição operacional do sistema proposto que apresentou as maiores degradações (76, 47 e 58% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente) foram:

- pH = 6,0;
- Vazão = 15 mL min^{-1} ;
- Adição de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} ;
- $[S_2O_8^{2-}] = 0,75 \text{ mmol L}^{-1}$; e
- Irradiação UV-A: 6 lâmpadas (24 W).

5.5.8 Avaliação crítica dos resultados alcançados

A literatura apresenta três situações bem diversas em relação aos três pesticidas aqui estudados. Não foram encontrados estudos sobre a degradação do FPN pelo radical sulfato. Em relação à IMD, há pouco mais de uma dezena deles, notadamente a partir dos anos 2000. Em contrapartida, há centenas de estudos envolvendo a ATZ. Esse cenário reflete o tempo no qual o pesticida está em uso, além da quantidade em que é aplicado, sendo a ATZ o mais antigo e o mais amplamente utilizado (RIBAUDO; BOUZAHER, 2023).

A Tabela 17 apresenta uma comparação entre os resultados aqui obtidos e artigos publicados recentemente. Tal comparação é difícil devido à grande diversidade de sistemas utilizados para a geração do radical sulfato e também à uma gama talvez maior de condições operacionais. No entanto, de modo geral, observam-se os seguintes pontos:

- Quase a totalidade dos estudos partem de concentrações de pesticidas na ordem de mg/L, o que é irreal quando se trata de CPE. Portanto, há uma falta de informações sobre a aplicabilidade dos sistemas relatados em um cenário real de tratamento de água ou esgoto.
- Encontrou-se somente um trabalho que estudou a degradação da ATZ em concentração baixa ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), assim como o aqui relatado (DENIERE et al. 2023).

- O presente trabalho é o único a estudar a degradação simultânea de três pesticidas.
- A maioria dos estudos foram feitos em batelada, ao contrário do sistema aqui relatado que é contínuo e de passe único.
- As degradações alcançadas neste estudo são, via de regra, mais baixas que as relatadas na literatura. No entanto, isto é perfeitamente plausível, pois a taxa da reação tende a diminuir com a diminuição da concentração inicial do pesticida.
- Além disso, visto que se trata de um sistema contínuo, sem reciclo, com um tempo de reação de 30 min, em pH 6,0 (dentro da faixa de pH permitida para descarte), os resultados foram promissores.
- Quanto mais recente é a literatura consultada, mais estudos relatam sistemas heterogêneos para a geração do radical sulfato. Isto demonstra a atualidade do sistema aqui relatado, que propõe o uso do ferro metálico para, via Fe^{2+} , gerar o $\text{SO}_4^{\bullet-}$.
- Da mesma forma, muitos estudos vêm demonstrando eficiências aumentadas ao se utilizar mais de um ativador para o agente oxidante, assim como aqui proposto (luz UV-A e Fe^{2+}).

Tabela 17 – Comparação entre estudos de degradação da IMD e ATZ pelo radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

Pesticida	$C_{inicial}$ (mg L^{-1})	Degradação (%)	C_{Final} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo (min)	pH	Referência
ATZ	10,0	99	100	60	6,0	YU et al. (2023)
	100	96,5	3500	10	7,55	LU et al. (2023)
	8,5	42,1	4922	60	3,0	AN et al. (2023)
	21,6	83,9	3478	60	7,0	LI et al. (2023)
	2,2	47,6	1153	120	7,0	WEN et al. (2023)
	0,100	54	46	10	N/A	DENIERE et al. (2023)
	0,100	47	53	30	6,0	Este estudo
IMD	2,6	97,6	60	240	2,75	CUI et al. (2020)
	2,5	67,9	803	60	9,0	WANG et al. (2020a)
	30	82,7	5202	60	3,0	HAYAT et al. (2020)
	2,5	95	125	300	N/A	KAN et al. (2020)
	2,5	99	25	120	N/A	SILVA et al. (2023)
	0,100	76	34	30	6,0	Este estudo

Nota: Não foram encontrados estudos na literatura sobre a degradação do FPN pelo radical sulfato.

* N/A: Não apresentado

Fonte: Autoria própria.

6. CONCLUSÃO

Conclui-se que foi possível obter um método cromatográfico com separação e simetria de bandas adequadas para permitir a determinação dos pesticidas residuais após o tratamento. A extração em fase sólida (SPE) mostrou recuperações adequadas para um método multirresíduo e as curvas de calibração demonstraram boa linearidade, permitindo quantificações após as degradações superiores a 95%, valor acima do alcançado em qualquer experimento realizado.

Os resultados do planejamento fatorial preliminar indicaram que, embora a função do processo ferro zero seja fornecer uma concentração baixa e contínua de Fe^{2+} para ativar o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ele por si só foi capaz de promover, em média, degradações próximas a 20%. Foi possível determinar o erro experimental das degradações, que pode ser considerado baixo para todos os pesticidas ($< 5\%$), dado o número de etapas experimentais desde o preparo das soluções ao cálculo de degradação dos pesticidas. Ainda assim, os efeitos (pH e vazão) não foram estatisticamente significativos dentro dos intervalos estudados e com 95% de confiança.

O estudo do sistema reacional demonstrou que a concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ é importante para uma boa remoção, porém, concentrações entre 0,5 e 1,0 mmol L^{-1} tiveram desempenhos semelhantes em pH 6,0. Mais que isso, o ajuste da solução de persulfato para o pH da solução contendo os contaminantes mostrou-se importante para o aumento da geração de radical sulfato no sistema.

Apenas com o PFZ, o sistema demonstrou degradações em média de 17, 11 e 26% para IMD, ATZ e FPN, respectivamente, uma quantidade significativa, já que foi utilizando-se apenas o processo redutor, entretanto, foi notório o aumento de degradação (para 55, 33 e 46%, respectivamente), quando adicionado 0,5 mmol L^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (em pH 6,0) juntamente com o PFZ, o que demonstra que o acoplamento de o PFZ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foi eficiente, além de não ter sido gerado lodo em nenhum dos experimentos realizados.

Embora o sistema proposto seja contínuo (o que significaria, na prática, uma alta capacidade de tratamento), foi necessário um tempo de espera de 30 min para que a reação

se completasse, já que as reações com o radical sulfato tendem a ser mais lentas do que, por exemplo, as com o radical hidroxila.

A irradiação com luz UV-A mostrou-se benéfica, promovendo ativação do $S_2O_8^{2-}$. Quando combinada com o Fe^{2+} , obtiveram-se degradações próximas a 80% para a IMD, 60% para o FPN e 50% para a ATZ.

Embora não se tenha obtido altas degradações de nenhum dos pesticidas estudados, o sistema reacional se mostrou robusto, e com possível aplicação (futura e com ajustes) para estações de tratamento de água, pois é contínuo, utiliza uma fonte de baixo custo de ferro zero, não há geração de lodo residual de óxidos/hidróxidos de ferro e mostrou-se de degradar, pelo menos, três poluentes simultaneamente, todos em concentrações próximas àquelas encontradas em estações de tratamento reais.

REFERÊNCIAS

- AL BADRAN, A. A.; FUJIWARA, M.; MORA, M. A. Effects of insecticides, fipronil and imidacloprid, on the growth, survival, and behavior of brown shrimp *Farfantepenaeus aztecus*. **PloS one**, São Francisco, v. 14, n. 10, p. 1-20, 2019.
- ALBUQUERQUE, F. P.; OLIVEIRA, J. L.; MOSCHINI CARLOS, V.; FRACETO, L. F. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 700, p. 1-9, 2020.
- 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.
- AMETA, S. C.; AMETA, R. (eds.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology**. London, Academic Press, 2018, 412 p.
- AN, Y.; LI, X.; LIU, Z.; LI, Y.; ZHOU, Z.; LIU, X. Constant oxidation of atrazine in Fe (III)/PDS system by enhancing Fe (III)/Fe (II) cycle with quinones: reaction mechanism, degradation pathway and DFT calculation. **Chemosphere**, Oxford, v. 317, p. 1-13, 2023.
- 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, 2004.
- ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S.; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 10, n. 4, p. 1-19, 2021.
- ARAÚJO, M. T.; FERRAZZO, S. T. Otimização experimental do desempenho térmico de uma edificação residencial. **RCT-Revista de Ciência e Tecnologia**, Boa Vista, v. 6, 2020.
- BABAEI, A. A.; GOLSHAN, M.; KAKAVANDI, B. A heterogeneous photocatalytic sulfate radical-based oxidation process for efficient degradation of 4-chlorophenol using TiO₂ anchored on Fe oxides@ carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 149, p. 35-47, 2021.
- 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.

BERTAGI, T.; BASILIO, A. O.; PERALTA ZAMORA, P. Aplicações ambientais de persulfato: remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 44, p. 1159-1167, 2021.

BONANSEA, R. I.; AMÉ, M. V.; WUNDERLIN, D. A. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS. A case study: Suquía River basin (Argentina). **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 6, p. 1860-1869, 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 294, de 29 de julho de 2019. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. página 78 da Seção 1 de 31 de julho de 2019. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documentos/10181/2858730/RDC_294_2019_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-153bed4c5cda. Acesso em 05 abr. 2023.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução No 430/2011 – Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução No 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 13 maio de 2011. p. 89-98. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cep-sul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em 05 abr. 2023

BRASIL. Presidência da República. DECRETO N° 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em 05 abr. 2023.

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.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Universidade Estadual de Campinas, 2012. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/apostila2012.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2023.

CÂMARA, A. G. **Avaliação da degradação de princípio ativo de anticoncepcional feminino via persulfato de sódio ativado por UV**. Orientador: Humberto Neves Maia de Oliveira. 2016. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CARPIO, C. D.; ALEXANDRA, F.; IANNACONE, J. Environmental risk assessment by fipronil and imidacloprid insecticides in river shrimp (*Cryphiops Caementarius*). **La Granja-Revista de Ciencias de la Vida**, Cuenca, v. 33, n. 1, p. 104-114, 2021.

CHEMAXON. Disponível em: www.chemicalize.org. Acesso em: 30 abr. 2023.

CLÍMACO, G. N. **Otimização da extração de compostos bioativos da beterraba por metodologia de superfície de resposta e método de bootstrap**. Orientador: Diogo Francisco Rossoni. 2019. 41 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

COHA, M.; FARINELLI, G.; TIRAFERRI, A.; MINELLA, M.; VIONE, D. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: potential, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 414, p. 1-26, 2021.

CUI, X.; LIU, X.; LIN, C.; HE, M.; OUYANG, W. Activation of peroxymonosulfate using drinking water treatment residuals modified by hydrothermal treatment for imidacloprid degradation. **Chemosphere**, Oxford, v. 254, p. 1-12, 2020.

DELLA FLORA, A.; BECKER, R. W.; BENASSI, S. F.; TOCI, A. T.; CORDEIRO, G. A.; IBÁÑEZ, M.; PORTOLÉS, T.; HERNÁNDEZ, F.; BOROSKI, M.; SIRTORI, C. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography–mass spectrometry quantitative analysis. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 669, p. 248-257, 2019.

DENIERE, E.; VAN LANGENHOVE, H.; VAN HULLE, S. W.; DEMEESTERE, K. Improving the ozone-activated peroxymonosulfate process for removal of trace organic contaminants in real waters through implementation of an optimized sequential ozone dosing strategy. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 856, p. 1-7, 2023.

DING, D.; LIU, C.; JI, Y.; YANG, Q.; CHEN, L.; JIANG, C.; CAI, T. Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: identification of radicals and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 308, p. 330-339, 2017.

DING, X.; GUTIERREZ, L.; CROUE, J. P.; LI, M.; WANG, L.; WANG, Y. Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: kinetics, mechanisms, and comparison. **Chemosphere**, Oxford, v. 253, p. 1-11, 2020.

EBERSON, L. Electron-transfer reactions in organic chemistry. In: GOLD, V.; BETHELL, D. **Advances in physical organic chemistry**. 18 ed. London: Academic Press, 1982. p. 79-185.

FARTO, C. D.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B.; SENA, R. F.; ROSENHAIM, R. Contaminantes emergentes no Brasil na década 2010-2019: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, Porto Alegre, v. 18, n. 6, p. 1-19, 2021.

FERNANDES, C. L. F.; VOLÇÃO, L. M.; RAMIRES, P. F.; MOURA, R. R.; JÚNIOR SILVA, F. M. R. D. Distribution of pesticides in agricultural and urban soils of Brazil: a critical review. **Environmental science: processes & impacts**, Cambridge, v. 22, n. 2, p. 256-270, 2020.

FERREIRA, A. F. F. **Utilização de persulfato de sódio para tratamento de água subterrânea contaminada por mistura de diesel e biodiesel.** Orientador: Camila Costa de Amorim. 2018. 107 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

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

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 (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

GAUTAM, P.; DUBEY, S. K. Biodegradation of imidacloprid: molecular and kinetic analysis. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 350, p. 1-8, 2022.

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

GONÇALVES, B. R. **Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados.** Orientador: Alam Gustavo Trovó. 2022. 156 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

GUAN, X.; SUN, Y.; QIN, H.; LI, J.; LO, I. M.; HE, D.; DONG, H. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). **Water research**, Oxford, v. 75, p. 224-248, 2015.

GUIMARÃES, A. R. J. S. **Citotoxicidade induzida pelo inseticida imidacloprido em células HepG2.** Orientador: Fábio Ermínio Mingatto. 2020. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Animal) – Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Dracena, 2020.

HANO, T.; ITO, K.; OHKUBO, N.; SAKAJI, H.; WATANABE, A.; TAKASHIMA, K.; SATO, T.; SUGAYA, T.; MATSUKI, K.; ONDUKA, T.; ITO, M.; SOMIYA, R.; MOCHIDA, K. Occurrence of neonicotinoids and fipronil in estuaries and their potential risks to aquatic in-vertebrates. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 252, Part A, p. 205-215, 2019.

HAYAT, W.; LIU, Z. H.; WAN, Y. P.; DU, X.; HUANG, S.; ZHANG, Y. The degradation of Fenuron in water by activated persulfate oxidation: an analysis of efficiency, influential parameters and potential applicability. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 445, p. 1-13, 2022.

HAYAT, W.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, I.; DU, X.; DU, M.; YAO, C.; HUANG, S.; SI, F. Efficient degradation of imidacloprid in water through iron activated sodium persulfate. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 370, p. 1169-1180, 2019.

HAYAT, W.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, I.; HUANG, S.; DU, X. Comparison of radical and non-radical activated persulfate systems for the degradation of imidacloprid in water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 188, p. 1-10, 2020.

HLADIK, M.; MAIN, A.; GOULSON, D. Environmental risks and challenges associated with neonicotinoid insecticides. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 52, n. 6, p. 3329-3335, 2018.

HOLLANDA, L. R. **Estudo da degradação do pesticida Atrazina através da redução por cobre de valência zero, e da sua potencialidade como pré-etapa à foto-oxidação com persulfato**. Orientador: Osvaldo Chivone Filho. 2018. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

HU, J.; ZENG, X.; YIN, Y.; LIU, Y.; LI, Y.; HU, X.; ZHANG, L.; ZHANG, X. Accelerated alkaline activation of peroxydisulfate by reduced rubidium tungstate nanorods for enhanced degradation of bisphenol A. **Environmental Science: nano**, Cambridge, v. 7, n. 11, p. 3547-3556, 2020.

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

IQBAL, J.; ALQARNI, A. S.; RAWEH, H. S. A. Effect of sub-lethal doses of imidacloprid on learning and memory formation of indigenous Arabian bee (*Apis mellifera jemenitica* Ruttner) adult foragers. **Neotropical Entomology**, Londrina, v.48, p. 373-380, 2019.

KAN, Q.; LU, K.; DONG, S.; SHEN, D.; HUANG, Q.; TONG, Y.; WU, W.; GAO, S.; MAO, L. Transformation and removal of imidacloprid mediated by silver ferrite nanoparticle facilitated peroxydisulfate activation in water: reaction rates, products, and pathways. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 267, p. 1-13, 2020.

KANAFIN, Y. N.; ABDIROVA, P.; ARKHANGELSKY, E.; DIONYSIOU, D. D.; POULOPOULOS, S. G. UVA and goethite activated persulfate oxidation of landfill leachate. **Chemical Engineering Journal Advances**, Lausanne, v. 14, p. 1-13, 2023.

KAUR, B.; KUNTUS, L.; TIKKER, P.; KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Photo-induced oxidation of ceftriaxone by persulfate in the presence of iron oxides. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 676, p. 165-175, 2019.

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 575, p. 525-535, 2017.

KIM, Y. A.; YOON, Y. S.; KIM, H. S.; JEON, S. J.; COLE, E.; LEE, J.; KHO, Y.; CHO, Y. H. Distribution of fipronil in humans, and adverse health outcomes of in utero fipronil sulfone exposure in newborns. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, Munich, v. 222, n. 3, p. 524-532, 2019.

KYZAS, G. Z.; MENGELIZADEH, N.; KHODADADI SALOOT, M.; MOHEBI, S.; BALARAK, D. Sonochemical degradation of ciprofloxacin by hydrogen peroxide and persulfate activated by ultrasound and ferrous ions. **Colloids and Surfaces A: physico-chemical and engineering Aspects**, Condado de Essex, v. 642, p. 1-9, 2022.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004. 96 p.

LATIMER, W. M. **Oxidation Potentials**. 2.ed. New York: Prentice Hall, 1952. 333 p.

LI, G.; CAO, X.; MENG, N.; HUANG, Y.; WANG, X.; GAO, Y.; LI, X.; YANG, T.; LI, B.; ZHANG, Y.; LYU, X.; LIANG, Y. Fe₃O₄ supported on water caltrop-derived biochar toward peroxymonosulfate activation for urea degradation: the key role of sulfate radical. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 433, p. 1-13, 2022.

LI, J.; LIANG, E.; HUANG, T.; ZHAO, X.; WANG, T. Insights into atrazine degradation by thermally activated persulfate: evidence from dual C–H isotope analysis and DFT simulations. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 454, p. 1-10, 2023.

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**, Philadelphia, v. 12, p. 207-228, 2003.

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**, Oxford, v. 55, n. 9, p. 1225-1233, 2004.

LIANG, C.; GUO, Y. Y.; PAN, Y. R. A study of the applicability of various activated persulfate processes for the treatment of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **International Journal of Environmental Science and Technology**, New York, v. 11, p. 483-492, 2014.

LIANG, C.; HUANG, C.F.; CHEN, Y.J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. **Water Research**, Oxford, v. 42, p. 4091-4100, 2008.

LIANG, C.; LIANG, C. P.; CHEN, C. C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe (III) for degradation of trichloroethylene. **Journal of contaminant hydrology**, Amsterdam, v. 106, n. 3-4, p. 173-182, 2009.

LIANG, L.; SUN, W.; GUAN, X.; HUANG, Y.; CHOI, W.; BAO, H.; LI, L.; JIANG, Z. Weak magnetic field significantly enhances selenite removal kinetics by zero valent iron. **Water Research**, Oxford, v. 49, p. 371-380, 2014.

- LIU, C. C.; TSENG, D. H.; WANG, C. Y. Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. **Journal of Hazardous materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 706-713, 2006.
- LIU, H.; BRUTON, T. A.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: decomposition by Fe (III)-and Mn (IV)-containing oxides and aquifer materials. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 48, n. 17, p. 10330-10336, 2014.
- LIU, J.; ZHOU, J. H.; GUO, Q. N.; MA, L. Y.; YANG, H. Physiochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds. **Chemosphere**, Oxford, v. 262, 1-13, 2021.
- LOURES, C. C. A.; ALCÂNTARA, M. A. K.; IZÁRIO FILHO, H J.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B.; SAMANAMUD, G. R. L. Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. **International Review of Chemical Engineering**, Sofia, v. 5, n. 2, p. 102-120, 2013.
- LV, S. W.; LIU, J. M.; LI, C. Y.; ZHAO, N.; WANG, Z. H.; WANG, S. Two novel MOFs@ COFs hybrid-based photocatalytic platforms coupling with sulfate radical-involved advanced oxidation processes for enhanced degradation of bisphenol A. **Chemosphere**, Oxford, v. 243, p. 1-10, 2020.
- LU, H.; GAO, W.; DENG, C.; LIU, X.; LI, W.; YU, Z.; DING, H.; ZHANG, L. Degradation of atrazine in river sediment by dielectric barrier discharge plasma (DBDP) combined with a persulfate (PS) oxidation system: response surface methodology, degradation mechanisms, and pathways. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 30, n. 17, p. 51303-51313, 2023.
- MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; NA, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, Oxford, v. 275, p. 1-27, 2021.
- MANASA, R. L.; MEHTA, A. Wastewater: sources of pollutants and its remediation. In: GOTHANDAM, K. M.; RANJAN,S.; DASGUPTA, N.; LICHTFOUSE, E. (eds). **Environmental Biotechnology**. Springer, Berlim, 2020. v. 2, p. 197-219.
- MATSUDA, K.; IHARA, M.; SATTELLE, D. B. Neonicotinoid insecticides: molecular targets, resistance, and toxicity. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, Palo Alto, v. 60, p. 241-255, 2020.
- MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 151, p. 178-188, 2016.
- MEDEIROS, J. F.; ACAYABA, R. D.; MONTAGNER, C. C. A química na avaliação do impacto à saúde humana diante da exposição aos pesticidas. **Química Nova**, São Paulo, v. 44, p. 584-598, 2021.

MIN, N.; YAO, J.; WU, L.; AMDE, M.; RICHNOW, H. H.; CHEN, Y.; WU, C.; LI, H. Isotope fractionation of diethyl phthalate during oxidation degradation by persulfate activated with zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 435, p. 1-12, 2022.

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.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9. ed. New York: John Wiley, 2017.

MORESCO, M. A.; FALCHI, P. P.; FERREIRA, E. D. S.; SILVA, D. C.; BARRETO-RODRIGUES, M. Aplicação de carepa de aço para degradação de 2, 4-dinitrofenol por meio de sistema de oxidação avançada do tipo Fenton. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 26, p. 201-210, 2021.

NAKHJAVAN, B.; BLAND, J.; KHOSRAVIFARD, M. Optimization of a multiresidue analysis of 65 pesticides in surface water using solid-phase extraction by LC-MS/MS. **Molecules**, Basiléia, v. 26, n. 21, p. 1-13, 2021.

NOORISEPEHR, M.; KAKAVANDI, B.; ISARI, A. A.; GHANBARI, F.; DEGHANIFARD, E.; GHOMI, N.; KAMRANI, F. Sulfate radical-based oxidative degradation of acetaminophen over an efficient hybrid system: Peroxydisulfate decomposed by ferrous iron oxide nanocatalyst anchored on activated carbon and UV light. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 250, p. 1-13, 2020.

NUNES, R. F.; TOMINAGA, F. K.; BORRELY, S. I.; TEIXEIRA, A. C. S. UVA/persulfate-driven nonylphenol polyethoxylate degradation: effect of process conditions. **Environmental Technology**, Abingdon, v. 43, n. 2, p. 286-300, 2022.

OLIVEIRA, L. G.; FERNANDES, F. H.; MESQUITA, W. D.; JUNIOR, M. G.; SANTOS, M. R. D. C.; GURGEL, M. F. D. C. Uma revisão do uso de processos oxidativos avançados para descoloração de águas residuais de efluentes. **Revista Processos Químicos**, Goiânia, v. 13, n. 26, p. 105-112, 2019.

PALHARIM, P. H.; GRAÇA, C. A. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Comparison between UVA-and zero-valent iron-activated persulfate processes for degrading propylparaben. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 27, p. 22214-22224, 2020.

PALOSCHI, C. L. **Presença de Imidacloprid e Fipronil no mel e o efeito em operárias de *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae) africanizada**. Orientador: Maria Hermínia Ferreira Tavares. 2021. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2021.

PANG, S.; LIN, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, W.; ALANSARY, N.; MISHRA, S.; BHATT, P.; CHEN, S. Insights into the toxicity and degradation mechanisms of imidacloprid via physicochemical and microbial approaches. **Toxics**, Basiléia, v. 8, n. 3, p. 1-31, 2020.

PCZIECZEK, A.; EFFTING, C.; GOMES, I. R.; SCHACKOW, A.; HENNING, E. Análise estatística de propriedades mecânicas de argamassas com cinza volante e resíduo de borracha de pneus. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 12, p. 790-811, 2019.

PESSANHA, R. A. **Contaminantes emergentes em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano no Brasil**: uma revisão sistemática da literatura. Orientador: Mariângela Dutra de Oliveira. 2021. 92 f. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2021.

REGO, E. L. **Distribuição de poluentes emergentes em amostras de água superficial e sedimento de fundo na bacia hidrográfica do Rio de Ondas, oeste da Bahia, Brasil**. Orientador: Jurandir Rodrigues de Souza. 2022. 197 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2022.

RIBAUDO, M. O.; BOUZAHER, A. **Atrazine: Environmental characteristics and economics of management**. 1994. Disponível em: https://www.ers.usda.gov/web-docs/publications/40593/33085_aer699.pdf. Acesso em: 23 jul. 2023.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M.; NAZARI, M. T.; OSTWALD, B. E. P.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2021.

SABLAS, M. M.; LUNA, M. D. G.; GARCIA-SEGURA, S.; CHEN, C. W.; CHEN, C. F.; DONG, C. D. Percarbonate mediated advanced oxidation completely degrades recalcitrant pesticide imidacloprid: Role of reactive oxygen species and transformation products. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 250, p. 1-9, 2020.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology Innovation**, Amsterdam, v. 19, p. 1-22, 2020.

SANTOS, G. M. **Avaliação da degradação simultânea de fipronil, oxibenzona e propilparabeno por UV-C/persulfato em efluente sanitário terciário**. Orientador: Alam Gustavo Trovó. 2023. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Pesticidas, agricultura e recursos hídricos. **Circular Técnica**. Embrapa. Dourados, MS, p. 1-12, maio 2006. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/38751/1/CT200612.pdf> . Acesso em: 22 mar. 2023.

SHI, H.; ZHOU, G.; LIU, Y.; FU, Y.; WANG, H.; WU, P. Kinetics and pathways of diclofenac degradation by heat-activated persulfate. **RSC advances**, Cambridge, v. 9, n. 54, p. 31370-31377, 2019.

SIGMA-ALDRICH.COM, 2021a. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/atrazine?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=atrazine&type=product_name. Acesso em: 1 fev. 2023.

SIGMA-ALDRICH.COM, 2021b. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/fipronil?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=fipronil&type=product>. Acesso em: 15 abr. 2023.

SIGMA-ALDRICH.COM, 2021c. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/imidacloprida?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=imidacloprida&type=product>. Acesso em: 15 abr. 2023.

SILVA, R. R.; VALENZUELA, L.; ROSAL, R.; RUOTOLO, L. A.; NOGUEIRA, F. G.; BAHAMONDE, A. Peroxymonosulfate activation by Co₃O₄ coatings for imidacloprid degradation in a continuous flow-cell reactor under simulated solar irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 11, n. 2, p. 1-9, 2023.

SILVA, R. O.; CARDOSO, C. A. L.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Desenvolvimento e validação de um método analítico para quantificação de atrazina do fipronil e seus produtos de degradação em amostras de solo por cromatografia líquida de alta eficiência. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37, n. 3, p. 693-702, 2015.

SIMON DELSO, N.; AMARAL ROGERS, V.; BELZUNCES, L. P.; BONMATIN, J. M.; CHAGNON, M.; DOWNS, C.; FURLAN, L.; GIBBONS, D. W.; GIORIO, C.; GIROLAMI, V.; GOULSON, D.; KREUTZWEISER, D. P.; KRUPKE, C. H.; LIESS, M.; LONG, E.; McFIELD, M.; MINEAU, P.; MITCHELL, E. A. D.; MORRISSEY, C. A.; NOOME, D. A.; PISA, L.; SETTELE, J.; STARK, J. D.; TAPPARO, A.; VAN DYCK, H.; VAN PRAAGH, J.; VAN DER SLUIJS, J. P.; WHITEHORN, P. R.; WIEMERS, M. E. A. D. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, p. 5-34, 2015.

SINGH, N. S.; SHARMA, R.; SINGH, S. K.; SINGH, D. K. A comprehensive review of environmental fate and degradation of fipronil and its toxic metabolites. **Environmental Research**, San Diego, v. 199, p. 1-12, 2021.

SONG, Y.; FANG, G.; ZHU, C.; ZHU, F.; WU, S.; CHEN, N.; WU, T.; WANG, Y.; GAO, J.; ZHOU, D. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 355, p. 65-75, 2019.

SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 44, n. 8, p. 3098-3104, 2010.

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**, Washington, v. 49, n. 20, p. 12414-12421, 2015.

TAVARES, M. G. R. **Desenvolvimento e avaliação de catalisadores híbridos para aplicação em processos de fenton heterogêneo e processos de oxidação com persulfato**. Orientador: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta. 2021. 112f. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

TINGLE, C. C. D.; ROTHER, J. A.; DEWHURST, C. F.; LAUER, S.; KING, W. J. Fipronil: environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 176, p. 1-66, 2003.

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**, Lausanne, v. 336, p. 170-199, 2018.

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

VICENTE, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A.; RODRIGUEZ, S. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 170, n. 1, p. 127-135, 2011.

WALTER, J. B. **Aplicação de POAS do tipo O3/UV em integração com material catalítico a base de subproduto de ferro e argilo minerais para a degradação de 2, 4 e 2, 6-dinitrotolueno em água vermelha**. Orientador: Marcio Barreto Rodrigues. 2021. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2021.

WANG, A.; CHEN, Z.; ZHENG, Z.; XU, H.; WANG, H.; HU, K.; YAN, K. Remarkably enhanced sulfate radical-based photo-Fenton-like degradation of levofloxacin using the reduced mesoporous MnO@ MnOx microspheres. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 379, p. 1-11, 2020a.

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

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 701, p. 1-15, 2020.

WANG, L.; XU, H.; JIANG, N.; WANG, Z.; JIANG, J.; ZHANG, T. Trace cupric species triggered decomposition of peroxymonosulfate and degradation of organic pollutants: Cu (III) being the primary and selective intermediate oxidant. **Environmental science & technology**, Washington, v. 54, n. 7, p. 4686-4694, 2020b.

WANG, W.; CHEN, M.; WANG, D.; YAN, M.; LIU, Z. Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: Catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 772, p. 1-18, 2021.

WEN, Y.; LICHTFOUSE, E.; SHARMA, V. K.; MA, X. Overlooked involvement of phosphate radicals in the degradation of the atrazine herbicide by sulfate radical-based advanced oxidation. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 21, n. 1, p. 15-20, 2023.

WHITEHORN, P. R.; O'CONNOR, S.; WACKERS, F. L.; GOULSON, D. Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production. **Science**, Washington, v. 336, n. 6079, p. 351-352, 2012.

WU, S.; LIA, H.; LIA, X.; HEA, H.; YANGA, C. Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxymonosulfate and ferrate as oxidants. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 353, p. 533-541, 2018.

XU, L.; CAO, S.; BAI, X.; JIN, X.; SHI, X.; HAN, J.; GAO, Y.; JIN, P. Efficient Fe (III) reduction and persulfate activation induced by ligand-to-metal charge transfer under visible light enhances degradation of organics. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 446, p. 1-11, 2022.

YOON, D. S.; PARK, J. C.; PARK, H. G.; LEE, J. S.; HAN, J. Effects of atrazine on life parameters, oxidative stress, and ecdysteroid biosynthetic pathway in the marine copepod *Tigriopus japonicus*. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 213, 1-10, 2019.

YU, X.; JIN, X.; LIU, H.; YU, Y.; TANG, J.; ZHOU, R.; YIN, A.; SUN, J.; ZHU, L. Enhanced degradation of atrazine through UV/bisulfite: mechanism, reaction pathways and toxicological analysis. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 856, p. 159157, 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**, Amsterdam, v. 264, p. 1-9, 2021.

ZENG, X.; WANG, L.; ZHANG, Y.; ZHOU, S.; YU, Z.; LIU, X.; CHEN, C. Enhanced removal of organic pollutants by ball-milled FeS/ZVI activated persulfate process: characterization, performance, and mechanisms. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 29, p. 1-9, 2022.

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

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.

ZHOU, Z.; WU, X.; LIN, Z.; PANG, S.; MISHRA, S.; CHEN, S. Biodegradation of fipronil: current state of mechanisms of biodegradation and future perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 105, p. 7695-7708, 2021.

ZHU, C.; YANG, W. L.; HE, H.; YANG, C.; YU, J.; WU, X.; ZENG, G.; TARRE, S.; GREEN, M. Preparation, performances and mechanisms of magnetic *Saccharomyces cerevisiae* bionanocomposites for atrazine removal. **Chemosphere**, Oxford, v. 200, p. 380-387, 2018.