

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CAMPUS DE CASCAVEL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS PELO PROCESSO DE**  
**FOTO-FENTON**

**MARCELO FRUEHWIRTH**

**CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL**

**AGOSTO – 2023**

**MARCELO FRUEHWIRTH**

**FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS PELO PROCESSO DE  
FOTO-FENTON**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Dr. Ralphy Rinaldo dos Reis

**CASCADEL – PARANÁ – BRASIL**

**AGOSTO – 2023**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Fruehwirth, Marcelo  
Fotodegradação de contaminantes ambientais pelo processo de foto-Fenton / Marcelo Fruehwirth; orientador Ralpo Rinaldo dos Reis. -- Cascavel, 2023.  
80 p.

Tese (Doutorado Campus de Cascavel) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2023.

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Agroquímicos. 3. Corantes. 4. Degradação. I. Reis, Ralpo Rinaldo dos , orient. II. Título.

Revisão de português, inglês e normas: Dra. Dhandara Capitani.



**unioeste**

Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Reitoria  
CNPJ 78.680.337/0001-84  
Rua Universitária, 1619, Jardim Universitário  
Tel.: (45) 3220-3000 - Fax: (45) 3225-4590 - www.unioeste.br  
CEP: 85819-110 - Cx. P.: 701  
Cascavel - PARANÁ



## **MARCELO FRUEHWIRTH**

### **FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS PELO PROCESSO DE FOTO-FENTON**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Recursos Hídricos, **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Orientador - Ralphe Rinaldo dos Reis

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Jonathan Dieter

Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Airtton Kunz

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Gabriela Medeiros

Centro Universitário Univel

Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 04 de agosto de 2023.

## **BIOGRAFIA**

Graduado em Ciências Biológicas (2012), pós-graduado em Perícia Forense (2013) e em Biologia da Conservação (2018) pelo Centro Universitário FAG (Cascavel, PR). Mestre em Conservação e Manejo de Recursos Naturais (2018) pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), com projeto de pesquisa voltado à adsorção de pesticidas em biocarvões (Bolsista CAPES DS 2017/2018). Realizou sua pesquisa de doutorado entre os anos de 2019 e 2023 no Programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharia Agrícola – Nível Doutorado pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel. Atuou como professor desde sua formação, e como Supervisor Geral no Centro de Medicina Tropical da Tríplice Fronteira (CMT-TF) – setor de Biologia Molecular – Hospital Ministro Costa Cavalcanti – Foz do Iguaçu, PR entre 2020 e 2021. A partir de 2022 passou a lecionar na cidade de São Paulo, SP e região do ABC Paulista.

“Nunca te orgulhes de haver vencido a um adversário, ao que venceste hoje poderá derrotar-te amanhã. A única vitória que perdura é a que se conquista sobre a própria ignorância”.

Jigoro Kano

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis, que depositou sua confiança no meu trabalho, como aluno e pesquisador, estando presente em todos os momentos;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharia Agrícola e seus colaboradores;

À ITAIPU Binacional, por meio do Hospital Ministro Costa Cavalcanti de Foz do Iguaçu, PR, em especial ao Laboratório de Saúde Única do Centro de Medicina Tropical da Tríplice Fronteira (CMT-TF), que cedeu materiais e insumos para que essa pesquisa pudesse ser realizada;

Agradeço também à minha família e amigos pelo apoio e suporte, em especial a minha esposa, Camila Martins, por todos os incentivos, auxílios e puxões de orelha;

Por fim, a todos que estiveram presentes, meu singelo muito obrigado.

Dedico esse trabalho a todos que me incentivaram, direta ou indiretamente,  
e em especial a minha esposa, família e amigos.



# FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS PELO PROCESSO DE FOTO-FENTON

FRUEHWIRTH, Marcelo. Fotodegradação de contaminantes ambientais pelo processo de foto-Fenton. Orientador: Ralpo Rinaldo dos Reis. 2023. 80 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2023.

## RESUMO

Uma das problemáticas ambientais atuais é a contaminação ambiental por compostos químicos, industriais e pelos “Contaminantes Emergentes”, os quais são potencialmente nocivos para a maioria dos organismos em algum nível de exposição e absorção. Nesse contexto, é fundamental conhecer e aprimorar metodologias eficazes para a degradação desses compostos, a fim de complementar os processos tradicionais de tratamento de resíduos líquidos já em uso. Os Processos Oxidativos Avançados, como o foto-Fenton, surgem como alternativas viáveis, contribuindo para a redução de impactos ambientais. No entanto, devido à sua limitação de atuação em pH muito ácido, o uso de complexos de ferro pode desempenhar um papel crucial como carreadores de íons  $Fe^{2+}$  em condições de pH mais próximas das encontradas nos efluentes reais. Nesse sentido, esta tese foi separada em dois capítulos em forma de artigos científicos. O primeiro artigo teve como objetivo analisar a eficiência do processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato ( $FeOx / H_2O_2 / UV$ ) na degradação de dois compostos químicos poluentes, sendo eles os agroquímicos: Atrazina e Glifosato, dois herbicidas de larga utilização no Brasil. Utilizando um Delineamento Composto Central Rotacional  $2^3$ , constatou-se que o ponto ótimo indicado pelo modelo ( $FeOx = 2,59 \text{ mg / L}^{-1}$ ,  $H_2O_2 = 64,88 \text{ mg / L}^{-1}$  e  $pH = 3,40$ ) foi eficiente na degradação dos dois contaminantes emergentes agroambientais, alcançando uma taxa de degradação de 99,04% para a Atrazina e 99,98% para o Glifosato. O segundo artigo teve como objetivo analisar a eficiência do processo de foto-Fenton carregado por ferrioxalato ( $FeOx / H_2O_2 / UV$ ) na degradação de seis compostos contaminantes, sendo os corantes: Violeta de Metila, Azul de Metileno, Corante de Giemsa, Safranina, Fucsina e May Grunwald. Utilizando o mesmo ponto ótimo gerado pelo DCCR do Artigo 1, foram obtidas taxas de degradação de 96,23% para o Violeta de Metila, 95,50% para o Azul de Metileno, 91,89% para o Corante de Giemsa, 95,06% para a Safranina, 97,55% para a Fucsina e 90,70% para o May Grunwald. O processo de foto-Fenton carregado por ferrioxalato em ambos os trabalhos mostrou-se uma excelente alternativa no tratamento dos contaminantes investigados. Tanto a radiação solar (ex situ) quanto a radiação ultravioleta utilizada nos testes in situ apresentaram resultados semelhantes. Em ambas as metodologias empregadas nos dois artigos, o tempo ideal de exposição foi de 90 minutos. Os resultados obtidos neste estudo evidenciaram que a metodologia possui grande eficiência na oxidação de compostos químicos, e o ferrioxalato desempenha um papel eficiente no fornecimento de íons  $Fe^{2+}$  para a reação.

**Palavras-chave:** Processos Oxidativos Avançados, agroquímicos, corantes, degradação, oxidação.

## PHOTODEGRADATION OF ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS BY PHOTO-FENTON PROCESS

FRUEHWIRTH, Marcelo. Photodegradation of environmental contaminants by photo-Fenton process. Orientador: Ralpo Rinaldo dos Reis. 2023. 80 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2023.

### ABSTRACT

One of the current environmental issues is the contamination by chemical and industrial compounds, including "Emerging Contaminants," which are potentially harmful to most organisms at some level of exposure and absorption. In this context, it is crucial to understand and enhance effective methodologies for the degradation of these compounds, complementing the traditional liquid waste treatment processes already in use. Advanced Oxidative Processes, such as photo-Fenton, emerge as viable alternatives, as they have been described as efficient in the degradation of various pollutant compounds, contributing to the reduction of environmental impacts. However, due to their limited performance at very acidic pH levels, the use of iron complexes can play a crucial role as carriers of  $\text{Fe}^{2+}$  ions under conditions closer to those found in real effluents. In this regard, this thesis was divided into two chapters in the form of scientific articles. The objective of the first article was to analyze the efficiency of the photo-Fenton process mediated by Ferrioxalate ( $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) in the degradation of two pollutant chemical compounds, namely the agrochemicals: Atrazine, and Glyphosate, two herbicides widely used in Brazil. Using a Central Composite Rotatable Design (CCRD)  $2^3$ , it was found that the optimal point indicated by the model ( $\text{FeOx} = 2.59 \text{ mg} / \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 64.88 \text{ mg} / \text{L}^{-1}$ , and  $\text{pH} = 3.40$ ) was effective in degrading the two emerging agroenvironmental contaminants, achieving a degradation rate of 99.04% for Atrazine, and 99.98% for Glyphosate. The objective of the second article was to analyze the efficiency of the photo-Fenton process mediated by Ferrioxalate ( $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) in the degradation of six contaminant compounds, namely dyes: Methyl Violet, Methylene Blue, Giemsa Stain, Safranin, Fuchsin, and May Grünwald. Using the same optimal point generated by the CCRD in the first article, degradation rates of 96.23% for Methyl Violet, 95.50% for Methylene Blue, 91.89% for Giemsa Stain, 95.06% for Safranin, 97.55% for Fuchsin, and 90.70% for May Grünwald were obtained. The photo-Fenton process mediated by Ferrioxalate in both studies proved to be an excellent alternative for the treatment of the investigated contaminants. Both solar radiation (ex situ) and ultraviolet radiation used in situ yielded similar results. In both methodologies employed in the two articles, the ideal exposure time was 90 minutes. The results obtained in this study demonstrated the high efficiency of the methodology in the oxidation of chemical compounds, and Ferrioxalate played an efficient role in the supply of  $\text{Fe}^{2+}$  ions for the reaction.

**Keywords:** Advanced Oxidative Processes, agrochemicals, dyes, degradation, oxidation.

## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

## 1 INTRODUÇÃO

## 2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

2.2 Objetivos Específicos

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

3.1 Problemática ambiental dos Contaminantes Emergentes e demais poluentes

3.2 Processos Oxidativos Avançados: Reações envolvendo o radical Hidroxila

3.3 Processos Oxidativos Avançados: Foto-Fenton

3.4 Processo foto-Fenton carregado por Ferrioxalato (FeOx)

3.5 Reação de foto-Fenton solar

## 4 REFERÊNCIAS

### 5 ARTIGO 1. Fotodegradação dos contaminantes emergentes Atrazina e Glifosato pelo processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FeOx).

#### 5.1 Introdução

#### 5.2 Material e métodos

5.2.1 Reagentes e preparação das soluções estoque

5.2.2 Preparo do complexo Ferrioxalato

5.2.3 Degradação dos compostos químicos pelo processo UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

5.2.4 Procedimentos Experimentais

5.2.5 Análises Estatísticas

5.2.6 Influência da concentração inicial dos contaminantes

5.2.7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

#### 5.3 Resultados e discussão

#### 5.4 Conclusão

#### 5.5 Referências

### 6 ARTIGO 2 - Fotodegradação de seis corantes sintéticos pelo processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FeOx)

#### 6.1 Introdução

#### 6.2 Material e métodos

6.2.1 Reagentes e preparação das soluções estoque

6.2.2 Preparo do complexo Ferrioxalato

6.2.3 Degradação dos compostos químicos pelo processo UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

6.2.4 Procedimentos Experimentais

6.2.5 Análises Estatísticas

6.2.6 Influência da concentração inicial dos contaminantes

6.2.7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

#### 6.3 Resultados e discussão

#### 6.4 Conclusão

#### 6.5 Referências

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Modelo utilizado para experimentação e teste com corantes.....	37
Figura 2 Comparação da taxa de degradação da Atrazina e Glifosato entre as metodologias in situ e ex situ.....	42
Figura 3 Avaliação UV / vis dos níveis de degradação dos pesticidas Atrazina e Glifosato pré (ATZ / GFZ) e pós-tratamento (ATZt / GFZt) na condição ideal de experimentação.....	43
Figura 4 Influência da concentração inicial de Atrazina e Glifosato na degradação total após 90 minutos de reação de foto-Fenton.....	44
Figura 5 Avaliação UV / vis dos níveis residuais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de Atrazina (ATZr) pós-tratamento e Glifosato (GFZr) na condição ideal de experimentação in situ.....	45
Figura 6 Modelo utilizado para experimentação e teste com corantes.....	60
Figura 7 Porcentagem de degradação dos 6 corantes pela metodologia in situ (UV) em tempos pré-determinados.....	63
Figura 8 Porcentagem de degradação dos 6 corantes pela metodologia ex situ (solar) em tempos pré-determinados.....	64
Figura 9 Avaliação UV / vis da degradação dos corantes estudados pré e pós-tratamento na condição ideal de experimentação.....	65
Figura 10 Influência da concentração inicial dos corantes na degradação total após 90 minutos de reação padronizada de foto-Fenton.....	67
Figura 11 Avaliação UV / vis dos níveis residuais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pós-tratamento na condição ideal de experimentação in situ.....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Limites máximos de agroquímicos permitidos na água (mg / L).....	18
Tabela 2 Níveis de toxicidade de alguns contaminantes encontrados no Brasil por ingrediente ativo).....	19
Tabela 3 Níveis decodificados dos reagentes utilizados em estudo.....	38
Tabela 4 Estrutura padrão do DCCR utilizado no experimento com os níveis codificados.....	39
Tabela 5 Valores de pós-reação (degradação em ppm) e porcentagem de degradação do pesticida Atrazina.....	40
Tabela 6 Valores de pós-reação (degradação em ppm) e porcentagem de degradação do pesticida Glifosato.....	41
Tabela 7 Valores residuais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> após reação de foto-Fenton na degradação de Atrazina e Glifosato in situ.....	45
Tabela 8 Comparação da utilização de metodologias e carreadores distintos na degradação de contaminantes agroindustriais.....	46
Tabela 9 Níveis decodificados dos reagentes utilizados em estudo.....	61
Tabela 10 Valores de pós-reação em ppm e taxa de degradação dos corantes estudados.....	63
Tabela 11 Valores das concentrações de peróxido de hidrogênio inicial (C <sub>0</sub> ) e final (C <sub>1</sub> ) dos testes com corantes in situ.....	67
Tabela 12 Comparação da utilização de metodologias e carreadores distintos na degradação de corantes sintéticos.....	70

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a classe de compostos denominada Contaminantes Emergentes começou a ser amplamente debatida, já que esses compostos possuem capacidade de produzir alterações importantes à saúde dos seres vivos, além de modificar as condições do meio ambiente onde estão expostos. Estes são compostos utilizados diariamente pela população, como surfactantes, fármacos, hormônios, corantes, produtos de higiene pessoal, pesticidas e agroquímicos que, devido à larga escala de consumo, acabam chegando ao solo e aos corpos d'água, gerando graves contaminações.

Uma vez esses compostos identificados e quantificados, faz-se necessário propor soluções capazes de remover esses poluentes do meio ambiente. Contudo, tratamentos convencionais utilizados, como os tratamentos de água atualmente implementados, não são suficientes, sendo necessário a utilização de outras metodologias, como, por exemplo, os Processos Oxidativos Avançados (POA).

Dentre os principais POA está o foto-Fenton ( $\text{Fe (II) / H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) (Fukunaga et al., 2008), o qual possui capacidade de converter vários compostos poluentes em moléculas intermediárias, essas podendo ser mais facilmente degradadas em sistemas biológicos de tratamentos convencionais.

Conhecer as características do processo de foto-Fenton, bem como a capacidade dessa reação em degradar poluentes, é de suma importância, pois a partir desses dados, é possível traçar estratégias de utilização com menor custo, colocando em prática a melhor resposta, permitindo a máxima eficiência do processo.

Atualmente, observa-se um aumento na demanda por pesquisas relacionadas à degradação e à eliminação de compostos prejudiciais ao meio ambiente, utilizando das mais diversas tecnologias e métodos, a fim de se obter os melhores resultados, barateando processos e desenvolvendo protocolos de fácil aplicação. É necessário que as metodologias sejam simples e de baixo custo, pois facilita sua implementação em locais onde os recursos são limitados.

Diante dessas premissas, foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) para prever os melhores resultados considerando as variáveis empregadas, e assim realizado os testes de validação, tanto da eficiência na utilização do DCCR quanto da metodologia de remoção de contaminantes. Os resultados encontrados podem ser úteis na utilização de tais metodologias de maneira prática, pela academia voltada à pesquisa e à extensão, e pela indústria, voltadas ao tratamento de dejetos.

Desse modo, a tese foi organizada em dois artigos científicos, apresentados nos Capítulos 1 e 2, respectivamente. O Capítulo 1 evidencia a degradação de dois

contaminantes emergentes agroindustriais, e o Capítulo 2, a degradação de seis corantes laboratoriais e hospitalares, ambos pelo processo de foto-Fenton UV e solar, utilizando Ferrioxalato (FeOx) como fonte de íons de Fe.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é analisar a eficiência do processo de foto-Fenton mediado por Ferrioxalato ( $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) na degradação de oito compostos químicos poluentes, pertencentes a duas classes de contaminantes distintos, sendo eles os pesticidas: Atrazina e Glifosato (Artigo 1); e os corantes: Violeta de Metila, Azul de Metileno, Corante de Giemsa, Safranina, Fucsina e May Grunwald (Artigo 2).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- i. Avaliar a eficiência do processo de foto-Fenton na degradação de oito compostos poluentes, utilizando a radiação UV (in situ) e solar (ex situ) como fontes energéticas;
- ii. Verificar as faixas ótimas de pH, valores de Ferrioxalato ( $\text{FeOx}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para a máxima degradação;
- iii. Verificar qual o tempo de exposição luminosa necessário para a máxima degradação de cada composto;
- iv. Descrever os valores ideais dos reagentes para a máxima eficiência pelo processo de foto-Fenton;
- v. Verificar se o Ferrioxalato se mostrou um composto eficaz na função de fornecedor de íons Fe para a reação de foto-Fenton na faixa de pH proposta.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

#### 3.1 Problemática ambiental dos Contaminantes Emergentes e demais poluentes

As atividades humanas estão causando diversos impactos na disponibilidade e qualidade da água. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU, 2021a) e Qadir et al. (2020), a produção mundial de resíduos líquidos atinge cerca de 380 bilhões de metros cúbicos por ano, sendo que mais de 80% desse volume (equivalente a aproximadamente 20% do total de água que flui nos rios ao redor do mundo) não recebe qualquer forma de tratamento (Von Sperlling, 2006; ONU, 2021b).

Só nos últimos 100 anos, a demanda mundial de água teve um aumento de 600%, chegando em 2016 com um valor aproximado de 4.600 km<sup>3</sup> por ano, sobre o qual espera-se um acréscimo de 20 a 30% até 2050 (Burek et al., 2016; Wada et al., 2016).

A escassez dos recursos hídricos, associada à crescente contaminação dos mananciais superficiais e subterrâneos por contaminantes emergentes, tem gerado grande preocupação com esses recursos. Com o recente desenvolvimento de técnicas complexas e sensíveis, foi possível identificar substâncias presentes na água, essas que não eram detectadas por métodos mais antigos (Dos Santos et al., 2023).

O termo “Contaminante/Poluente Emergente” também é adotado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que o define como:

[...] qualquer produto químico sintético ou de ocorrência natural ou qualquer microrganismo que não seja comumente monitorado ou regulado no meio ambiente, mas que tenha potenciais efeitos ecológicos e/ ou à saúde humana. (OMS, 2021).

Apesar da disparidade entre as definições de “Contaminante/Poluente Emergente” presentes na literatura (USEPA, 2008; Von Der Ohen, 2013; Norman, 2021; USGS, 2021; OMS, 2021), todas abordam o potencial desses compostos causarem efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, efeitos estes que não são totalmente entendidos, além da falta de legislação para o seu controle ambiental.

A produção e o uso crescente de compostos químicos aliados a sistemas de coleta e tratamento de efluentes deficitários têm levado ao aumento de contaminantes no meio ambiente, em especial nos corpos hídricos (Raimundo, 2011; Bora; Mewada, 2017; Li et al., 2017; Fruehwirth et al., 2020). A detecção desses compostos ocorre nas diferentes esferas ambientais, tanto os de origem antrópica como de ocorrência natural, apresentando sérios riscos aos ecossistemas (Petrovic et al., 2006; Murnyak et al., 2011; Gadelha et al., 2019; Saidulu et al., 2021).

Os Contaminantes Emergentes (CE) têm sido detectados em corpos hídricos em concentrações na ordem de até nanogramas (ng/L) por litro, conforme estudado por Soares e Leão (2015). Embora essas substâncias estejam presentes em níveis mínimos de concentração, elas são potencialmente tóxicas. Entretanto, devido ao conhecimento restrito acerca dos potenciais efeitos negativos da presença desses compostos na água, tanto para a população quanto para a fauna e a flora, eles não foram introduzidos aos programas de monitoramento de qualidade da água dos órgãos ambientais, nem estão regulamentados pelas leis de controle ambiental, como destacado por Pinho et al. (2017), Yadav et al. (2021) e Tröger et al. (2021).

Uma das principais fontes de contaminação ambiental e de corpos d'água é o uso indiscriminado de pesticidas, herbicidas e agroquímicos pelo setor agroindustrial. Este assunto ganha relevância considerável devido às questões de saúde pública, preservação do meio ambiente e sustentabilidade na produção agrícola, tornando-se ainda mais crucial diante do rápido crescimento desse setor e do extenso uso de agrotóxicos no país desde o início dos anos 1990 (De Moraes, 2019).

Embora a aplicação de agrotóxicos potencialize a produtividade do setor, o seu uso intensivo frequente acarreta uma série de consequências negativas externas (Evangelou et al., 2016; Larsen; Gaines; Deschênes, 2017; Brouwer et al., 2018; De Moraes, 2019). Sua demanda cresceu aproximadamente 190% nos últimos 10 anos, tornando o Brasil o maior consumidor desses produtos no mundo a partir do ano de 2008 (Faria et al., 2014; Campos et al., 2016), posto que ainda ocupava no último levantamento realizado em 2022 (De Souza et al., 2023).

Isso ocorre devido ao fato de o Brasil estar entre os maiores produtores mundiais de alimentos e ser um líder na exportação de produtos agropecuários. Esse cenário tende a ser mantido, uma vez que há previsão de crescimento constante na produção e exportação relacionada à agricultura. Entretanto, os mesmos fatores que tornam o Brasil um destacado produtor de alimentos também o tornam um ambiente propício para o crescimento e a proliferação de pragas prejudiciais à agricultura, exigindo uma crescente utilização de compostos para proteger as plantações (De Souza et al., 2023). A Tabela 1 apresenta os limites máximos permitidos na água de alguns agroquímicos comumente utilizados no Brasil.

Tabela 1 Limites máximos de agroquímicos permitidos na água (mg / L<sup>-1</sup>)

Composto	OMS	Brasil	China	EUA	Japão	União européia
2,4-D	0,03	0,03	0,03	0,07	0,03	0,0001
Clorpirifós	0,03	-	0,03	-	0,03	0,0001
Deltametrina	-	-	0,02	-	-	0,0001
Malationa	-	-	0,25	-	-	0,0001
Glifosato	-	0,50	0,70	0,70	-	0,0001
Atrazina	-	0,02	-	-	-	0,0001

Fonte: Adaptado de Li e Jennings (2017).

A presença de efeitos colaterais ambientais negativos indica uma falha de mercado no setor (De Moraes, 2019). Se produtores rurais e fabricantes de pesticidas tivessem liberdade para determinar as quantidades produzidas, comercializadas e utilizadas, é provável que os níveis de CE encontrados nas esferas ambientais fossem ainda maiores. Assim, torna-se imprescindível a implementação de regulamentações que abranjam produção, comércio, uso e descarte de pesticidas, visando alcançar um equilíbrio entre, no mínimo, três fatores essenciais: o desempenho agrônômico, a saúde pública e a preservação dos ecossistemas. Por meio dessas regulamentações, é possível evitar que terceiros sofram os ônus decorrentes, mantendo, ao mesmo tempo, a sustentabilidade na oferta de bens públicos ou semipúblicos, tais como água potável, ar limpo, solos saudáveis e saúde pública (Frey, 1995; De Moraes, 2019).

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triazina) é um herbicida de ação seletiva, extensamente empregado no controle de pragas em plantações de milho, sorgo e cana-de-açúcar (Borràs et al., 2010; Mudhoo; Garg, 2011). Esse composto pode ser prejudicial para os organismos quando disseminado sem o devido controle (Lasserre et al., 2012). Em seres humanos, a atrazina possui capacidade de interação com o sistema endócrino, além de afetar diretamente a reprodução dos organismos (Sass; Colangelo, 2006), podendo realizar modificações na estrutura da proteína albumina sérica (Zhu et al., 2018), sendo classificado como potencial cancerígeno por vários estudos (Donna et al., 1989; Miligi et al., 2006; Clapp et al., 2007). Na fauna, pesquisas com roedores indicam modificações na morfologia do sistema genital de indivíduos do sexo masculino (Hayes et al., 2011; Yang et al., 2020), aumento de estrogênio e diminuição da progesterona (Victor-Costa et al., 2010; Lim, 2020), além de diversos problemas relatados em outros animais, como peixes (Ai-Sawafi et al., 2013; Du Gas et al., 2017; Wirbisky; Freeman, 2017), lagostas (Mac Loughlin et al., 2016) e anfíbios (Zheng et al., 2017; Gonçalves et al., 2017).

Já o glifosato, N-(fosfometil) glicina é um herbicida sistêmico, não-seletivo e de amplo espectro, sendo extensivamente empregado na agricultura devido à sua eficácia em eliminar uma diversa gama de ervas daninhas e outras plantas indesejadas. Nas formulações comerciais, é comum acrescentar um surfactante, que auxilia o herbicida a penetrar no tecido celular das plantas (Cox, 1998), sendo esse composto potencialmente mais tóxico que o glifosato puro, e, quando combinados, geram uma mistura ainda mais nociva (Junior et al., 2002). Diversos estudos relatam a ocorrência desses compostos em corpos d'água após a aplicação em plantações próximas (Torstensson; Stark, 1979; Balci et al., 2009). Sua nocividade na fauna terrestre (Martinez et al., 1990; Martinez; Brown, 1991) ou aquática (Albinati, 2009) e em humanos (Sawada et al., 1988; Tominack et al., 1991) também é conhecida, o que torna esse composto muito perigoso para a natureza. A Tabela 2 apresenta os níveis de toxicidade de alguns contaminantes encontrados no Brasil por ingrediente ativo.

Tabela 2 Níveis de toxicidade de alguns contaminantes encontrados no Brasil por ingrediente ativo

Composto químico	Classificação toxicológica	Periculosidade ambiental	Quantidade (1 mil ton)	Percentual %
Glifosato	IV	III	173	32,1%
2,4-D	IV	III	57	10,6%
Mancozebe	IV	III	31	5,7%
Acefato	II	III	27	5,0%
Óleo mineral	IV	IV	27	5,0%
Atrazina	III	III	25	4,6%
Óleo vegetal	IV	IV	13	2,5%
Paraquate (dicloreto)	I	III	12	2,2%
Imidacloprido	II	III	9	1,7%
Oxicloreto de cobre	III	III	7	1,4%
Outros	-	-	158	2,9%
<b>Total</b>	-	-	<b>540</b>	<b>100%</b>

Classificação toxicológica (Agência Nacional de Vigilância – Anvisa): extremamente tóxico (I), altamente tóxico (II), medianamente tóxico (III) e pouco tóxico (IV). Periculosidade ambiental (Ibama): altamente perigoso (I), muito perigoso (II), perigoso (III) e pouco perigoso (IV).  
Fonte: Adaptado de De Moraes (2019).

A combinação do glifosato e da atrazina representou, em conjunto, 36,7% do total, o que justifica a intensa controvérsia em torno de seu uso e possíveis proibições. É possível

destacar que empresas fabricantes de glifosato e produtores rurais que o utilizam enfrentariam perdas consideráveis caso houvesse uma proibição ou a introdução de restrições adicionais ao seu uso (De Moraes, 2019). Portanto, o desenvolvimento de técnicas de remoção desses contaminantes do meio ambiente que tenham baixo custo e simples aplicação são importantes.

Apesar dos corantes sintéticos não serem classificados como CE pela OMS, eles estão presentes em diversas listas de monitoramento, por serem encontrados em quantidades significativas nos corpos hídricos, existindo preocupação com relação aos efeitos destes no meio ambiente e nos organismos presentes (Lellis et al., 2019).

A poluição causada por efluentes hospitalares e industriais também se caracteriza como um problema grave. Muitos produtos utilizados pela medicina contêm estruturas químicas complexas, geralmente combinadas, sendo as indústrias de fabricação ou o consumidor final as principais fontes de contaminações por esses compostos. Porém, por estar pronto para consumo, as rotas de exposição ambiental desses contaminantes se tornam menos compreendidas e diferem entre os ambientes em que estão inseridas (Wilkinson et al., 2017).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos derivados principalmente do petróleo. Eles são utilizados para colorir materiais devido à sua capacidade de absorver radiação na faixa visível do espectro eletromagnético, entre 400 e 700 nm. Por essa razão, eles encontram aplicação em várias indústrias, como alimentícia, papelaria, têxtil, cosmética, hospitalar e outras (Tkaczyk et al., 2020; Shindhal et al., 2021).

Diferentemente dos fármacos, os corantes não têm sido objeto de muitos estudos que avaliem sua concentração em água superficial, uma vez que o monitoramento da qualidade da água é frequentemente realizado com base na análise da cor verdadeira (Brasil, 2021; USEPA, 2021).

Estima-se que de um a quinze por cento dos corantes utilizados nos processos de fixação de tintura às fibras na indústria têxtil sejam desperdiçados e acabem chegando em águas residuárias, assim como corantes utilizados em testes hematológicos. O descarte de compostos coloridos altera a transparência da água, impedindo a penetração da luz, diminuindo assim a atividade fotossintética de organismos aquáticos, colocando em risco estes sistemas devido à alteração de ciclos biológicos (Kunz; Zamora, 2002; Muhammad et al., 2008; Li et al., 2017).

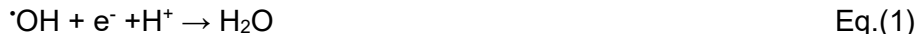
Por apresentarem propriedades químicas persistentes, alto potencial para bioacumulação e baixa biodegradabilidade, os agroquímicos, corantes e alguns metais pesados não são removidos pelos tratamentos de água comumente utilizados. Por essa razão, não existem métodos empregados que sejam eficazes na remoção por completo desses compostos da água (Pinto et al., 2014; Li et al., 2017), sendo necessárias novas pesquisas que descrevam metodologias funcionais na remoção deste tipo de micropolvente.

Dentre as incontáveis substâncias orgânicas e inorgânicas produzidas, apenas uma pequena parcela é monitorada ou regulamentada por sua persistência e possíveis efeitos quando lançadas no ambiente. Como resultado, a presença de contaminantes nos recursos hídricos se torna cada vez mais comum (Martini et al., 2015; Santos et al., 2016), agravando o problema a cada ano.

Uma alternativa para a degradação desses compostos é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados, como o foto-Fenton, uma vez que sua metodologia é considerada de simples aplicação, baixo custo e possui bons resultados já relatados na remoção de alguns tipos de contaminantes ambientais (Nogueira et al., 2007; Doumic et al., 2015). Contudo, essa tecnologia representa apenas 28,5% dos processos envolvendo o tratamento de água utilizados em pesquisas científicas no mundo (Marques; Da Conceição, 2022).

### 3.2 Processos Oxidativos Avançados: reações envolvendo o radical Hidroxila

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são fundamentados na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que possui alta capacidade de liberação de oxigênio. Devido ao seu potencial padrão de redução (Wardman, 1989) (Equação 1), esse radical é capaz de oxidar uma enorme variedade de compostos orgânicos, convertendo-os em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (Nogueira et al., 2007).



O radical hidroxila é comumente formado em reações em que ocorre a combinação de oxidantes, como peróxido de hidrogênio ou ozônio, com a irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores. Diversos mecanismos de reações podem ocorrer envolvendo o radical hidroxila, dependendo da estrutura do contaminante orgânico (Legrini; Oliveros; Braun et al., 1993). Estas reações incluem a abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias com insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (Andreozzi; Raffaele; Nicklas, 2003).

### 3.3 Processos Oxidativos Avançados: Foto-Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, sendo descrito que a reação iniciada pela irradiação resultava na geração de moléculas OH, e essas eram responsáveis pelas reações de oxidação (Bates et al., 1953). Essa reação também foi observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela degradação de hidrocarbonetos em águas superficiais (Faust; Hoigné, 1990; Zuo; Hoigné, 1992; Zepp et al., 1992). Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  em pH 0, quando na ausência de outros compostos. Com a

diminuição da acidez, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja quantidade depende do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise (Nogueira et al., 2007) está representado na Equação 2.



Quando complexos envolvendo o íon  $\text{Fe}^{3+}$  entram em contato com energia luminosa, ocorre uma modificação em seus elétrons, chamada de “transferência de carga ligante-metal” (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que resulta na redução do ferro a  $\text{Fe}^{2+}$  e oxidação do ligante (Equação 3), formando um radical hidroxila ao final (Langford; Carey, 1975).



O íon de ferro formado através da reação anterior, ao entrar em contato com o peróxido de hidrogênio, reage, dando continuidade à reação de Fenton (Equação 4).



Neste ponto, o íon  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado, e esse processo é chamado de reação foto-Fenton (Nogueira et al., 2007). Essa reação e seus efeitos na degradação de compostos foram estudados inicialmente por Pignatello (1992), que observou um aumento da velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) quando submetido a luz ultravioleta e adição de peróxido de hidrogênio e ferro em relação à reação realizada totalmente no escuro. De fato, a absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, e isso está sujeito ao pH do meio. Isso ocorre porque o pH influencia a formação de espécies hidroxiladas, que apresentam maior absorção na região visível do espectro eletromagnético. Dessa forma, dependendo do pH do meio, a absorção dos íons férricos pode ser observada na faixa de luz visível (Nogueira et al., 2007). A espécie  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda entre 300 e 400 nm, permitindo assim que a fonte de energia utilizada para a reação seja proveniente do sol. Em outros estudos, são abordadas informações adicionais sobre a especiação do ferro em relação ao pH (Langford; Carey, 1975; Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Pignatello et al., 2006).

O processo foto-Fenton é afetado pela formação de hidróxidos insolúveis quando esses íons são hidrolisados. Portanto, o pH do meio desempenha um papel crucial nas reações envolvidas, o que, por sua vez, impacta diretamente na velocidade de degradação. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos tem sido investigada em diversos estudos, sendo a faixa entre 2,5 e 3 a que proporciona uma

máxima eficiência de degradação (Langford; Carey, 1975; Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Nogueira; Guimarães, 2000; Pignatello et al., 2006). Essa limitação é ocasionada pela precipitação do ferro em pH acima de 3, diminuindo sua interação com peróxido de hidrogênio e tendo, como resultado, a produção de radicais hidroxila. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de reação também é diminuída, já que concentrações elevadas de  $H^+$  podem sequestrar radicais hidroxila (Spinks; Woods, 1990).

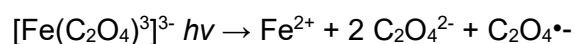
Além disso, a menor taxa de absorção de íons  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  em relação a  $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$  e  $Fe(OH)_2(H_2O)_4^+$  limita a absorção da irradiação (Safarzadeh-Amiri et al., 1996). A restrição da eficiência máxima da reação a uma estreita faixa de pH representa uma das principais limitações do foto-Fenton, uma vez que é necessário realizar ajustes no pH, além da necessidade de neutralização antes do descarte do material tratado. Para superar essa limitação, algumas estratégias têm sido abordadas nos últimos anos, como a utilização de complexos de ferro em valores de pH próximos da neutralidade (Sun; Pignatello, 1992; Aplin et al., 2001), e também a utilização de membranas para imobilização dos íons ferrosos (Sabhi; Kiwi, 2001; Nogueira et al., 2007). Neste contexto, a utilização do Ferrioxalato como carreador da reação é uma alternativa interessante, devido a sua estabilidade em faixas de pH superiores a 3 (Nogueira et al., 2007).

### 3.4 Processo foto-Fenton carregado por Ferrioxalato (FeOx)

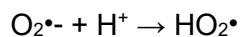
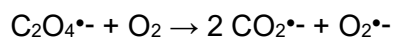
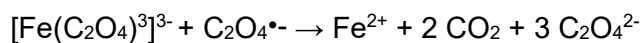
A utilização de complexos férricos nos processos foto-Fenton representa um avanço significativo, o que possibilita a utilização dessa técnica em meios com pH próximo a 7, além de permitir a utilização da luz visível como fonte energética (Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Nogueira et al., 2007; Klavarioti; Mantzavinos; Kassinos, 2009; Marchetti, 2020).

O ferrioxalato  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$  é um dos complexos orgânicos mais conhecidos e utilizados atualmente. O oxalato forma um complexo estável com os íons  $Fe^{3+}$ , o que aumenta a atividade em relação à luz do sistema foto-Fenton. Outro ponto interessante é que, durante o processo, ele é degradado sem gerar subprodutos orgânicos, sendo oxidado a  $CO_2$  e  $H_2O$  (Balzani; Carassiti, 1970; Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Balmer; Sulzberger, 1999; Cheng et al., 2011; Marchetti, 2020).

Enquanto o  $Fe(OH)^{2+}$  apresenta absorção máxima entre 300 e 400 nm, o ferrioxalato absorve radiação UV-vis na faixa de 250 a 580 nm, permitindo um melhor aproveitamento do composto e rendimento na reação. Além disso, ocorre a regeneração de peróxido de hidrogênio e  $Fe^{2+}$ , o que possibilita que o sistema produza mais radicais hidroxila (Equação 5) (Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Balmer; Sulzberger, 1999; Klavarioti; Mantzavinos; Kassinos, 2009; Cheng et al., 2011; Souza et al., 2014; Marchetti, 2020).







A relação molar entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e o oxalato é um fator muito importante, pois complexos com uma razão estequiométrica são mais estáveis. O rendimento da produção de íons  $\text{Fe}^{2+}$  é reduzido, uma vez que a quantidade de oxalato é insuficiente para a formação do complexo. Por outro lado, quando em excesso, o sistema é prejudicado, competindo com os poluentes-alvo pela disponibilidade de radicais hidroxila, diminuindo a eficiência do processo (Monteagudo et al., 2010).

### 3.5 Reação de foto-Fenton solar

A eficiência de degradação de diferentes classes de compostos tóxicos tem tornado o processo foto-Fenton ativado por luz solar bastante atrativo (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Parra et al., 2000; Emilio et al., 2002). Os estudos vão desde a utilização de diferentes complexos de ferro (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Aplin et al., 2001), até a construção de locais específicos para a exposição solar, chamados de reatores, que permitem obter o máximo aproveitamento da irradiação solar (Minero et al., 1993; Rodriguez et al., 2002; Moraes et al., 2004).

A variação da irradiação solar durante o dia e o ano deve ser considerada em processos que utilizam esta fonte de energia exclusivamente, pois as mudanças na intensidade exercem uma influência significativa na degradação dos compostos adicionados ao sistema de reator (Nogueira et al., 2002).

Portanto, conhecer as características da reação, bem como dos reagentes e contaminantes utilizados é importante para se detectar as melhores condições de realização da fotocatalise, otimizando o tempo e os custos da descontaminação, e em caso de resultados satisfatórios, sendo viável a realização da reação de foto-Fenton em locais de poucos recursos.

## 4 REFERÊNCIAS

ALBINATI, A. C. L.; MOREIRA, E. L. T.; ALBINATI, R. C. B.; CARVALHO, J. V.; LIRA, A. D. DE; SANTOS, G. B.; VIDAL, L. V. O. Biomarcadores histológicos: toxicidade crônica pelo Roundup em piauçu (*Leporinus macrocephalus*). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 61, p. 621-627, 2009.

AL-SAWAFI, A. G. A.; YA, Y. Bioconcentration and antioxidant status responses in zebrafish (*Danio rerio*) under atrazine exposure. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, p. 204-208, 2013. doi:10.7763/IJCEA.2013.V4.295

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe (III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water science and technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0243>

BALCI, B.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by eletro-Fenton like process with  $Mn^{2+}$  as the catalyst. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 4888-4894, 2009.

BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of Ph AND OXALATE. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 14, p. 2418-2424, 1999.

BALZANI, V.; CARASSITI, V. **Photochemistry of Coordination Compounds**. London: Academic Press, 1970. 432p.

BATES, H. G. C.; URI, N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron Complexes<sup>1</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 11, p. 2754-2759, 1953. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01107a062>

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms, and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p.1393-1421, 2017.

BORRAS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 24, p. 6613-6621, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, ano 158, n. 85, Seção 1, p. 127- 156, 2021.

BROUWER, M.; KROMHOUT, H.; VERMEULEN, R.; DUYZER, J.; KRAMER, H.; HAZEU, G.; SNOO, G. DE; HUSS, A. Assessment of residential environmental exposure to pesticides from agricultural fields in the Netherlands. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 28, n. 2, p. 173, 2018. DOI: 10.1038/jes.2017.3

BUREK, P.; LANGAN, S.; COSGROVE, W.; FISCHER, G.; KAHIL, T.; MAGNUSZIEWSKI, P.; SATOH, Y.; TRAMBEREND, S.; WADA, Y.; WIBERG, D. The Water Futures and Solutions Initiative of IIASA. In: International conference on integrated disaster risk management disasters and development: towards a risk aware society. 7.ed.. **Anais...** 2016, Isfahan, Islamic Republic of Iran. Anais eletrônicos, Kyoto/Japan: IDRIM, 2016. Disponível em: [http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/13872/1/Proceedings\\_extended\\_abstract\\_IDRiM%20](http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/13872/1/Proceedings_extended_abstract_IDRiM%20). Acesso em 08 abr. 2023.

CAMPOS, Y.; SILVA, V. S. P.; MELLO, M. S. C.; OTERO, U. B. Exposure to pesticides and mental disorders in a rural population of Southern Brazil. **NeuroToxicology**, v. 56, p. 7-16, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.06.002>.

CHENG, H.; HUANG, Y.; LEE, C. Decolorization of reactive dye using a photo-ferrioxalate system with brick grain-supported iron oxide. **Journal of hazardous materials**, v. 188, n. 1, p. 357-362, 2011.

CLAPP, R.; JACOBS, M. M.; LOECHLER, E. L. Environmental and Occupational Causes of Cancer - New Evidence, 2005 - 2007. **Reviews on environmental health**, v. 23, n. 1, p. 1-38, 2007.

COX, C. Glyphosate (Round up). **Journal of Pesticide Reform/Fall**, v. 18, n. 3, p. 10-15, 1998.

DE MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. **IPEA – Sumário executivo**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA, 2019.

DE SOUZA, J. L.; SANTOS, J. A.; MARJOTTA-MAISTRO, M. C.; MONTEBELLO, A. E. S. Principais ingredientes ativos dos agroquímicos: comercialização e uso no Brasil. **Revista de Gestão e Secretariado (Management and Administrative Professional Review)**, v. 14, n. 6, p. 9842-9863, 2023.

DONNA, A.; CROSIGNANI, P.; ROBUTTI, F.; BOCCA, R.; BETTA, P. G.; MARIANI, N.; FERRARIO, F.; FISSI, R.; BERRINO, F. Triazine herbicides and ovarian epithelial neoplasms. **Scandinavian Journal of Work, Environment & Health**, v. 15, n. 1, p. 47-53, 1989.

DOS SANTOS, R. M. S.; NASCIMENTO, R. F.; SILVA, L. C.; CARVALHO FILHO, J. A. A.; PAIVA, A. L. R. Contaminação dos recursos hídricos por micropoluentes emergentes e os possíveis métodos de tratamento para sua remoção. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 8, n. 2, p. 70-85, 2023.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M. C. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>

DU GAS, L. M.; ROSS, P. S.; WALKER, J.; MARLATT, V. L.; KENNEDY, C. J. Effects of atrazine and chlorothalonil on the reproductive success, development, and growth of early life stage sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, p. 1354-1364, 2017.

EMILIO, C. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M.; MANSILLA, H. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 121-127, 2002.

EVANGELOU, E.; NTRITSOS, G.; CHONDROGIORGI, M.; KAVVOURA, F. K.; HERNÁNDEZ, A. F.; NTZANI, E. E.; TZOULAKI, I. Exposure to pesticides and diabetes: a systematic review and metanalysis. **Environment International**, v. 91, p. 60-68, 2016. DOI: [10.1016/j.envint.2016.02.013](https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.013)

FAGNANI, E.; GUADAGNINI, R. A.; SILVA, G. A.; GUIMARÃES, J. R. Degradação de Cafeína e Azul de Metileno por processos oxidativos avançados (POA). **HOLOS Environment**, v. 13, n. 1, p. 85, 2013.

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FREY, R. S. The international traffic in pesticides. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 50, n. 2, p. 151-169, 1995.

FRUEHWIRTH, M.; SBIZZARO, M.; ROSA, D. M.; SAMPAIO, S. C.; REIS, R. R. Adsorption of atrazine by biochars produced from byproducts of the wood industry. **Engenharia Agrícola**, v. 40, p. 769-776, 2020.

FUKUNAGA, M. T.; GUIMARÃES, J. R.; BERTAZOLLI, R. Kinetics of oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 236-241, 2008.

GADELHA, J. R.; ROCHA, A. C.; CAMACHO, C.; ELJARRAT, E.; PERIS, A.; AMINOT, Y.; READMAN, J. W.; BOTI, V.; NANNOU, C.; KAPSI, M.; ALBANIS, T.; ROCHA, F.; MACHADO, A.; BORDALO, A.; VALENTE, L. M. P.; NUNES, M. L.; MARQUES, A.; ALMEIDA, C. M. R. Persistent and emerging pollutants assessment on aquaculture oysters (*Crassostrea gigas*) from NW Portuguese coast (Ria De Aveiro). **Science of The Total Environment**, v. 666, p. 731-742, 2019.

GONÇALVES, M. W.; CAMPOS, C. B. M.; BATISTA, V. G.; CRUZ, A. D.; MARCO JUNIOR, P.; BASTOS, R. P.; MELO E SILVA, D. Genotoxic and mutagenic effects of atrazine Atanor 50 SC on *Dendropsophus minutus* Peters, 1872 (Anura: Hylidae) developmental larval stages. **Chemosphere**, v. 182, p. 730-737, 2017.

HAYES, T. B.; ANDERSON, L. L.; BEASLEY, V. R.; SOLLA, S. R.; IGUCHI, T.; INGRAHAM, H.; KESTEMONT, P.; KNIEWALD, J.; KNIEWALD, Z.; LANGLOIS, V. S.; LUQUE, E. H.; MCCOY, K. A.; MUÑOZ-DE-TORO, M.; OKA, T.; OLIVEIRA, C. A.; ORTON, F.; RUBY, S.; SUZAWA, M.; TAVERA-MENDOZA, L. E.; TRUDEAU, V. L.; VICTOR-COSTA, A. B.; WILLINGHAM, E. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate classes. **The Journal of steroid biochemistry and molecular biology**, v. 127, n. 1-2, p. 64-73, 2011.

JUNIOR, O. P. A.; SANTOS, R. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment Internacional**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the p-Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging Can. **Journal of Chemistry**, v. 43, p. 2430, 1975.

LARSEN, A. E.; GAINES, S. D.; DESCHÊNES, O. Agricultural pesticide use and adverse birth outcomes in the San Joaquin Valley of California. **Nature communications**, v. 8, n. 1, p. 302, 2017.

LASSERRE, J. P.; FACK, F.; SERCHI, T.; REVETS, D.; PLANCHON, S.; RENAUT, J.; HOFFMANN, L.; GUTLEB, A. C.; MULLER, C. P.; BOHN, T. Atrazine and PCB 153 and their effects on the proteome of subcellular fractions of human MCF-7 cells. **Biochimica et**

**Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, v. 1824, n. 6, p. 833-841, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2012.03.014>

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>

LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; PAMPHILE, J. A.; POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research & Innovation**, v. 3, p. 275-290, 2019.

LI, L.; SUWANATE, S.; VISVANATHAN, C. Performance evaluation of attached growth membrane bioreactor for treating polluted surface water. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 3-8, 2017.

LI, Z.; JENNINGS, A. Worldwide regulations of standard values of pesticides for human health risk control: a review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 826, 2017.

MAC LOUGHLIN, C.; CANOSA, I. S.; SILVEYRA, G. R.; GRECO, L. S. L.; RODRÍGUEZ, E. M. Effects of atrazine on growth and sex differentiation, in juveniles of the freshwater crayfish *Cherax quadricarinatus*. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 131, p. 96-103, 2016.

MARCHETTI, M. D. **Degradação de ácido salicílico, cetoprofeno, diclofenaco, paracetamol e cafeína, pelo processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato, irradiado com LEDs-UV**. 2020. 102f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, 2020.

MARTINEZ, T. T., BROWN, K. Oral and pulmonary toxicology of the surfactant used in Roundup herbicide. **Proceedings of the Western Pharmacology Society**, v. 34, n.1, p. 43-46, 1991.

MARTINEZ, T. T.; LONG, W. C.; HILLER, R. Comparison of the toxicology of the herbicide Roundup by oral and pulmonary routes of exposure. **Proceedings of the Western Pharmacology Society**, v. 34, n. 1, p. 43-46, 1990.

MARTINI, E.; BARBOZA, M. L. D.; DEPIN, M. H.; ALQUINI, F.; OENNING, A. F. P. Revisão de literatura sobre a presença de etinilestradiol e cafeína na água potável e seus efeitos sobre o organismo humano. **Novos Saberes**, v. 2, n. 1, p. 58-69, 2015.

MILIGI, L.; COSTANTINI, A. S.; VERALDI, A.; BENVENUTI, A.; WILL, P. V. Cancer and pesticides: an overview and some results of the Italian multicenter case-control study on hematology lymphopoietic malignancies. **Annals of the New York Academy of Sciences Journal**, v. 1076, n. 1, p. 366-377, 2006.

MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol. **Chemosphere**, v. 26, n. 12, p. 2103-2119, 1993.

MORAES, J. E. F.; SILVA, D. N.; QUINA, F. H.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 13, p. 3746-3751, 2004.

MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts. **Pedosphere**, v. 21, p. 11-25, 2011.

MUHAMMAD, A.; SHAFEEQ, A.; BUTT, M. A.; RIZVI, Z. H.; CHUGHTAI, M. A.; REHMAN, S. Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath

effluent through advanced oxidation processes (AOPs). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 453-459, 2008.

MURNYAK, G.; VANDENBERG, J.; YAROSCHAK, P. J.; WILLIAMS, L. PRABHAKARAN, K.; HINZ, J. Emerging contaminants: Presentations at the 2009 Toxicology and Risk Assessment Conference. **Toxicology and Applied Pharmacology**, n. 254, p. 167, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2, 4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00193-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00193-1)

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, F. D. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2, 4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 385-391, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NORMAN - NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCES. **NORMAN Glossary of Terms**, 2021. Disponível em: <http://www.norman-network.net/?q=node/9>. Acesso em 06 ago. 2022.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. **Emerging Pollutants in Water and Wastewater**. 2021. Disponível em: <https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>. Acesso em 14 jun. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. **Convenção de Estocolmo**. 2021a. Disponível em: <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>. Acesso em 23 jun. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. The United Nations World Water Development Report - Valuing Water. **Paris: UNESCO WWAP**. 2021b. 206p. Disponível em: <https://www.unwater.org/un-world-water-development-report-2021-valuing-water/>. Acesso em 19 fev. 2021.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 153-168, 2000.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of the emerging environmental contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, p. 422, 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00029a012>

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

PINHO, E. A. S.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. TORRES, N. H. Tratamento de esgoto sanitário contendo micropoluentes no Brasil: revisão. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 7, n. 2, p. 46-63, 2017.

PINTO, G. M.; SILVA, K. R.; PEREIRA, R. F. A. B.; SAMPAIO, S. I. Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219-224, 2014.

QADIR, M.; DRECHSEL, P.; CISNEROS, B. J.; KIM, Y.; PRAMANIK, A.; MEHTA, P.; OLANIYAN, O. Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source. **Natural Resources Forum**, v. 44, n. 12, p. 40-51, 2020.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de Campinas – Unicamp, Campinas, São Paulo, 2011.

RODRIGUEZ, M.; TRIMOKHIN, V.; MICHL, F.; CONTRERAS, S.; GIMENEZ, J.; ESPULIGAS, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 291-300, 2002.

SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. **Water Research**, v. 35, n. 8, p. 1994-2002, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00460-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00460-7)

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy** v. 56, n. 1, p.439-444, 1996.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SAIDULU, D.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K.; GHOSAL, P. S. A review on occurrences, ecotoxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 24, 2021.

SANTOS, B. D.; SILVA, M. C. G.; SANTOS, T. P.; SILVA, S. C. B. L.; CADENA, M. R. S.; CADENA, P. G. Efeitos de hormônios esteróides de contraceptivos orais combinados sobre os parâmetros comportamentais de *Betta splendens* (Regan, 1909). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 68, n. 2, p. 387-396, 2016.

SASS, J. B.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. **International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health**, v. 12, p. 260-267, 2006.

SAWADA, Y.; NAGAI, Y.; UEYAMA, M.; YAMAMOTO, I. Probable toxicity of surface-active agent in commercial herbicide containing glyphosate. **Lancet**, p. 299, 1988.

SHINDHAL, T.; RAKHOLIYA, P. VARJANI, S.; PANDEY, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; NG, H. Y.; TAHERZADEH, M. J. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, v. 12, n. 1, p. 70-87, 2021.

SOARES, A. F. S.; LEÃO, M. M. D. Contaminação dos mananciais por micropoluentes e a precária remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais de água para potabilização. **De Jure: Revista Jurídica do Ministério Público do Estado de Minas Gerais**, v. 14, n. 24, p. 36-85, 2015.

SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalato complexes: a case study on diclofenac removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 448-457, 2014.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**. 3.ed. University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan, Canadá: John Wiley & Sons, Inc, 1990.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron (III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 322-327, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf00014a031>

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 19, 2020.

TOMINACK, R. L.; YANG, G. Y.; TSAI, W. J.; CHUNG, H. M.; DENG, J. F. Taiwan National Poison Center: Survey of glyphosate-surfactant herbicide ingestions. **Clinical Toxicology**, v. 29, n. 1, p. 91-109, 1991.

TORSTENSSON, L.; STARK, J. Persistence of glyphosate in forest soils. In: Weeds and weed control. 20th Swedish Weed Conference, Uppsala - Suécia, **Anais...** p. 1, 1979.

TRÖGER, R.; REN, H.; YIN, D.; POSTIGO, C.; NGUYEN, P. D.; BADUEL, C.; GOLOVKO, O.; BEEN, F.; JOERSS, H.; BOLEDA, M. R.; POSELLO, S.; RONCORONI, M. TANIYASU, S.; MENGER, F.; AHRENS, L.; LAI, F. Y. WIBERG, K. What's in the water? - Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. **Water Research**, v. 198, p. 56, 2021.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Aquatic Life Criteria For Contaminants Of Emerging Concern**. Washington/D.C.: USEPA. 2008. 86 p. Disponível em: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/white\\_paper\\_aquatic\\_life\\_criteria\\_for\\_contaminants\\_of\\_emerging\\_concern\\_part\\_i\\_general\\_challenges\\_and\\_recommendations\\_1.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/white_paper_aquatic_life_criteria_for_contaminants_of_emerging_concern_part_i_general_challenges_and_recommendations_1.pdf). Acesso em: 28 fev. 2022.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Safe Drinking Water Act (SDWA)**. Washington/D.C.: USEPA. 2021. Disponível em: <https://www.epa.gov/sdwa>. Acesso em: 02 fev. 2021.

UNITED STATES GEOLOGICAL SERVICE - USGS. **Emerging Contaminants**. Washington/DC: USGS. 2021. Disponível em: <https://www.usgs.gov/missionareas/water-resources/science/emerging-contaminants>. Acesso em: 10 mar. 2023.

VICTOR-COSTA, A. B.; BANDEIRA, S. M. C.; OLIVEIRA, A. G.; MAHECHA, G. A. B.; OLIVEIRA, C. A. Changes in testicular morphology and steroidogenesis in adult rats exposed to Atrazine. **Reproductive Toxicology**, v. 29, n. 3, p. 323-331, 2010.

VON SPERLING, E. Afinal, quanta água temos no planeta? **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 4, p. 189-199, 2006.

WADA, Y.; FLÖRKE, M.; HANASAKI, N.; EISNER, S.; FISCHER, G.; TRAMBEREND, S.; SATOH, Y.; VAN VLIET, M. T. H.; YILIA, P.; RINGLER, C.; BUREK, P.; WIBERG, D. Modeling global water use for the 21st century: the Water Futures and Solutions (WFaS) initiative and its approaches. **Geoscientific Model Development**, v. 9, p. 175-222, 2016.



WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1755, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555843>

WILKINSON, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954-970, 2017.

WIRBISKY, S. E.; FREEMAN, J. L. Atrazine exposure elicits copy number alterations in the zebrafish genome *Comp. Journal of Physiology and Biochemistry*, v. 194, p. 1-8, 2017.

YADAV, D.; RANGABHASHIYAM, S.; VERMA, P.; SINGH, P.; DEVI, P.; KUMAR, P.; HUSSAIN, C. M.; GAURAV, G. K.; KUMAR, K. S. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, v. 272, p. 19, 2021.

YANG, C.; SONG, G.; LIM, W. Effects of endocrine disrupting chemicals in pigs. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 10, 2020.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental science & technology**, v. 26, n. 2, p. 313-319, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00026a011>.

ZHENG, L.; ZHANG, Y.; YAN, Z.; ZHANG, J.; LI, L.; ZHU, Y.; ZHANG, Y.; ZHENG, X.; WU, J.; LIU, Z. Derivation of predicted no-effect concentration and ecological risk for atrazine better based on reproductive fitness. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 464-470, 2017. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.04.006

ZHU, M.; WANG, L.; WANG, Y.; ZHOU, J.; DING, J.; LI, W.; XIN, Y.; FAN, S.; WANG, Z.; WANG, Y. Biointeractions of Herbicide Atrazine with Human Serum Albumin: UV-Vis, Fluorescence and Circular Dichroism Approaches. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, p. 116, 2018.

ZUO, Y.; HOIGNE, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 1014-1022, 1992.

## 5 ARTIGO 1. Fotodegradação dos contaminantes emergentes Atrazina e Glifosato pelo processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FeOx)

**Resumo:** Uma das problemáticas ambientais atuais é a contaminação ambiental pelos chamados “Contaminantes Emergentes”, os quais são potencialmente nocivos para a maioria dos organismos. Portanto, é necessário conhecer e aperfeiçoar metodologias eficazes na degradação desses compostos, auxiliando o processo tradicional de tratamento de resíduos líquidos já implementados nas cidades. O processo de foto-Fenton é uma alternativa, já que possui eficiência descrita na degradação de alguns compostos poluentes, podendo ser uma alternativa na redução de impactos ambientais. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é analisar a eficiência do processo de foto-Fenton mediado por Ferrioxalato (FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV) na degradação de atrazina e glifosato, dois pesticidas de larga utilização no Brasil. Foi constatado que a concentração inicial dos compostos indicada pelo DCCR (FeOx = 2.59 mg / L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 64.88 mg / L<sup>-1</sup> e pH = 3.40) foi eficiente para degradar os contaminantes emergentes estudados, alcançando 99,04% de degradação de Atrazina e 99,98% de degradação do glifosato. O tempo ideal para a exposição luminosa nos padrões utilizados foi de 90 minutos, com níveis residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em torno de 20%. Ambas as exposições à energia UV e à solar demonstraram ser viáveis, apresentando resultados muito semelhantes. A utilização do complexo FeOx mostrou-se eficaz, permitindo a realização da fotocatalise em faixas de pH mais amplas, o que auxilia na implementação dessa metodologia em escala real.

**Palavras-chave:** Processos Oxidativos Avançados, agroquímicos, DCCR, oxidação, ambiental.

### Photodegradation of emerging contaminants Atrazine and Glyphosate by the ferrioxalate-mediated photo-Fenton process (FeOx)

**Abstract:** One of the current environmental issues is the contamination by the so-called "Emerging Contaminants," which are potentially harmful to most organisms. Therefore, it is necessary to understand and improve effective methodologies for the degradation of these compounds, assisting the traditional process of liquid waste treatment already implemented in cities. The photo-Fenton process is an alternative as it has been described as efficient in the degradation of some pollutant compounds, offering potential for reducing environmental impacts. In this study, the objective is to analyze the efficiency of the photo-Fenton process mediated by Ferrioxalate (FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV) in the degradation of atrazine and glyphosate, two pesticides widely used in Brazil. It was observed that the initial concentration of compounds indicated by the DCCR (FeOx = 2.59 mg / L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 64.88 mg / L<sup>-1</sup>, and pH = 3.40) was effective in degrading the studied emerging contaminants, achieving 99.04% degradation of atrazine and 99.98% degradation of glyphosate. The ideal exposure time under the applied standards was 90 minutes, with residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levels around 20%. Both UV and solar energy exposure proved to be feasible, yielding very similar results. The utilization of the FeOx complex demonstrated effectiveness, allowing photocatalysis in broader pH ranges, which assists in the implementation of this methodology on a real scale.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes, agrochemicals, DCCR, oxidation, environmental.

#### 5.1 Introdução

Os agroquímicos pertencem a uma das mais importantes famílias químicas, que são bio resistentes e liberadas continuamente nos ecossistemas como resultado de seu uso

industrial e agrícola (Claver et al., 2006), e os danos causados por esses compostos na fauna e flora são de grande interesse científico (Novais et al., 2021).

A produção e o uso desses compostos químicos tornaram o Brasil o maior consumidor desses produtos no mundo a partir do ano de 2008 (Faria et al., 2014; Campos et al., 2016), e seu alto consumo aliado a sistemas de coleta e tratamento de esgoto deficitários têm levado ao aumento dos Contaminantes Emergentes (CE) encontrados na natureza (Raimundo, 2011; Bora; Mewada, 2017; Li et al., 2017), chamando a atenção de especialistas em saúde pública (Petrovic et al., 2006; Murnyak et al., 2011).

A maioria desses compostos, seja em sua forma comercial ou outras variantes resultantes de processos bióticos ou abióticos no ambiente, pode apresentar comportamento perigoso em relação a organismos, atuando de diversas formas no metabolismo e causando mutagenicidade (Terzić et al., 2008). Diversos trabalhos buscaram avaliar a presença desses químicos no meio aquático, devido principalmente à importância de preservação da água potável (Claver et al., 2006; Konstanti-Nou et al., 2006; Fatta et al., 2007; Terzić et al., 2008).

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triazina) é um herbicida de ação seletiva, extensamente empregado no controle de pragas em plantações de milho, sorgo e cana-de-açúcar (Borràs et al., 2010; Mudhoo; Garg, 2011). Esse composto pode ser tóxico para os organismos quando disseminado sem o devido controle (Lasserre et al., 2012).

Em seres humanos, a atrazina possui capacidade de interação com o sistema endócrino, além de afetar diretamente a reprodução dos organismos (Sass; Colangelo, 2006), podendo modificar a estrutura da proteína albumina sérica (Zhu et al., 2018), sendo classificado como potencialmente carcinogênico por vários estudos (Donna et al., 1989; Miligi et al., 2006; Clapp et al., 2007). Na fauna, pesquisas com roedores indicam modificações na morfologia do sistema genital de indivíduos do sexo masculino (Hayes et al., 2011; Yang et al., 2020), aumento de estrogênio e diminuição da progesterona (Victor-Costa et al., 2010; Lim, 2020), além de diversos problemas relatados em outros animais, como peixes (Ai-Sawafi et al., 2013; Du Gas et al., 2017; Wirbisky; Freeman, 2017), lagostas (Mac Loughlin et al., 2016) e anfíbios (Zheng et al., 2017; Gonçalves et al., 2017).

O glifosato, N-(fosfometil) glicina é um herbicida sistêmico, não-seletivo e de amplo espectro, sendo extensivamente empregado na agricultura devido à sua eficácia em eliminar uma diversa gama de ervas e plantas indesejadas à cultura. Nas formulações comerciais, é comum se adicionar um surfactante, que auxilia o herbicida a penetrar no tecido celular das plantas (Cox, 1998), sendo esse composto químico mais tóxico que o glifosato puro, e, quando combinados, geram uma mistura ainda mais nociva (Junior et al., 2002). Diversos trabalhos evidenciam a presença desses compostos em corpos d'água após a aplicação em plantações próximas (Torstensson; Stark, 1979; Balci et al., 2009). Sua nocividade na fauna terrestre (Martinez et al., 1990; Martinez; Brown, 1991) ou aquática (Albinati, 2009) e em

humanos (Sawada et al., 1988; Tominack et al., 1991) também é conhecida, o que torna esse composto muito perigoso para a natureza. A Tabela 2 apresenta os níveis de toxicidade de alguns contaminantes encontrados no Brasil por ingrediente ativo.

Dentre todas as substâncias químicas produzidas, raras são as monitoradas ou regulamentadas quando se diz respeito ao seu tempo de vida e eventuais efeitos ao ambiente quando descartadas de forma inadequada. Assim, a presença dos contaminantes emergentes se torna cada vez mais constante em corpos d'água (Martini et al., 2015; Santos et al., 2016).

Uma alternativa para a degradação desses compostos é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados, como o foto-Fenton, uma vez que sua metodologia é de baixo custo, considerada de simples aplicação e possui bons resultados em estudos preliminares (Nogueira et al., 2007; Doumic et al., 2015). Contudo, devido à faixa de pH limitada que o processo de foto-Fenton mediado por ferro atua, utilizar outros compostos como fornecedores de íons de ferro para a reação se torna uma alternativa interessante. Um exemplo é o Ferrioxalato (FeOx), que permanece solubilizado em faixas de pH mais altas que o ferro tradicional (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Aplin et al., 2001).

Nos últimos anos, diversos estudos científicos se concentraram no uso dessa metodologia para o tratamento de CE; contudo, conhecer o procedimento, sua aplicação e sua máxima eficiência na degradação é de grande importância científica (Domic et al., 2015), utilizando metodologias e estatísticas que forneçam previsões de resultados, auxiliando na economia de trabalho, reações e custos, tornando esse processo ainda mais atrativo para utilização e maiores escalas (Nogueira et al., 2007; Doumic et al., 2015).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência do processo de foto-Fenton mediado por Ferrioxalato (FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV) solar e por lâmpada na degradação de 2 dos principais compostos agroindustriais utilizados como herbicidas no Brasil, com base nos resultados ótimos gerados por um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

## **5.2 Material e métodos**

Os procedimentos do estudo e análises foram realizados em conjunto pelo Laboratório de Saúde Única da Fundação de Saúde Itaipu, localizado em Foz do Iguaçu, PR, e pelo Laboratório RHESA, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus de Cascavel, PR.

### **5.2.1 Reagentes e preparação das soluções estoque**

Os efluentes sintéticos utilizados neste trabalho foram preparados a partir de uma solução estoque simulada de cada contaminante, sendo os herbicidas atrazina (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>)

(Sigma-Aldrich®) a 0,5% v/v em água deionizada; e o glifosato ( $C_3H_8NO_5P$ ) (Nortox®) a 2000 mg L<sup>-1</sup> em água deionizada, conforme padronização dos fabricantes. Inicialmente, foi realizada a produção de água deionizada através do sistema MilliQ integral de ultra purificação de água (Merck®, SA). A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (Glasslab® GL20) e armazenada à temperatura ambiente em vidro âmbar, com capacidade de 2 L. Para a experimentação foram utilizadas concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup> para cada contaminante.

Foram utilizadas alíquotas do reagente Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$  (Merck® Millipore, 30% (v/v), 34,01 g mol<sup>-1</sup>, densidade da solução ( $\rho$ ) 1,45 g cm<sup>-3</sup>). A quantidade necessária para atingir a concentração desejada de  $H_2O_2$  foi calculada levando-se em conta o peso molar e o volume de solução. Foram utilizadas alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH, Alphatec®, P.M. 40,0 g mol<sup>-1</sup>;  $\rho$ . 2,1 g cm<sup>-3</sup>) e ácido clorídrico (HCl, Alphatec®, P.M. 36,40 g mol<sup>-1</sup>;  $\rho$ . 1,19 g cm<sup>-3</sup>), ambos a 0,1 mol L<sup>-1</sup> para os ajustes do pH.

A concentração dos herbicidas atrazina e glifosato após exposição foi determinada por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, utilizando o Cromatógrafo Shimadzu® Prominence GC-2010, e por Espectrofotômetro UV-vis (Thermo-Scientific® Evolution 201), de acordo com metodologia proposta por Liu et al. (2015) e Zheng et al. (2010).

### 5.2.2 Preparo do complexo Ferrioxalato

A solução de ferrioxalato ( $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ ) foi preparada a partir de uma solução contendo 0,75 mol L<sup>-1</sup> de Ácido Oxálico Dihidratado ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , Vetec®, 99,5%, P.M. 126,07 g mol<sup>-1</sup>) e 0,15 mol L<sup>-1</sup> de  $Fe^{3+}$  (utilizando Cloreto de Ferro III ( $FeCl_3$ , Êxodo®, P.M. 162,30 g mol<sup>-1</sup>) em sala escura (SCHMITZ, 2018). Todas as amostras tratadas e não tratadas foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005), e todos os reagentes e solventes químicos apresentaram pureza de grau analítico (Monteagudo et al., 2011).

### 5.2.3 Degradação dos compostos químicos pelo processo UV / $H_2O_2$

Para a experimentação in situ, o módulo/reator experimental utilizado consistiu em uma caixa de inox para maximizar a ação da irradiação, com um vidro frontal de proteção UV. Ele possui dimensões de 130 cm de comprimento, 62 cm de largura e 50 cm de profundidade. É equipado com uma lâmpada ultravioleta (30 W, Philips® TUV PL-S), que emite irradiação em um comprimento de onda de 254 nm. Para a realização dos experimentos, foi utilizado um béquer de borossilicato de 500 ml e agitador magnético (Glasslab® GL20) para homogeneizar a solução, e adicionado um pHmetro marca Precision Scientific Instrument ® para medição do pH da amostra (Figura 1).

Para realização da experimentação *ex situ*, as amostras foram expostas a radiação solar utilizando um béquer de borossilicato de 500 ml e agitador magnético (Glasslab® GL20) para homogeneizar a solução. Para análise do pH das amostras, foi utilizado um pHmetro (Precision Scientific Instrument®) acoplado ao sistema. A experimentação ocorreu entre janeiro e março, e novembro e dezembro de 2021, que, historicamente, segundo o Atlas Solarimétrico do Brasil (Tiba et al., 2000), são os meses de maior incidência solar na região oeste do estado do Paraná, com média de 18 a 22 MJ / m<sup>2</sup> diário.

Para medição dos valores de incidência solar, foi utilizado um equipamento de medição de radiação solar, utilizando como parâmetro avaliativo os dados disponibilizados no Atlas Brasileiro de Energia Solar (Pereira et al., 2017), e através do software SunData v.3.0, disponibilizado gratuitamente de forma on-line.

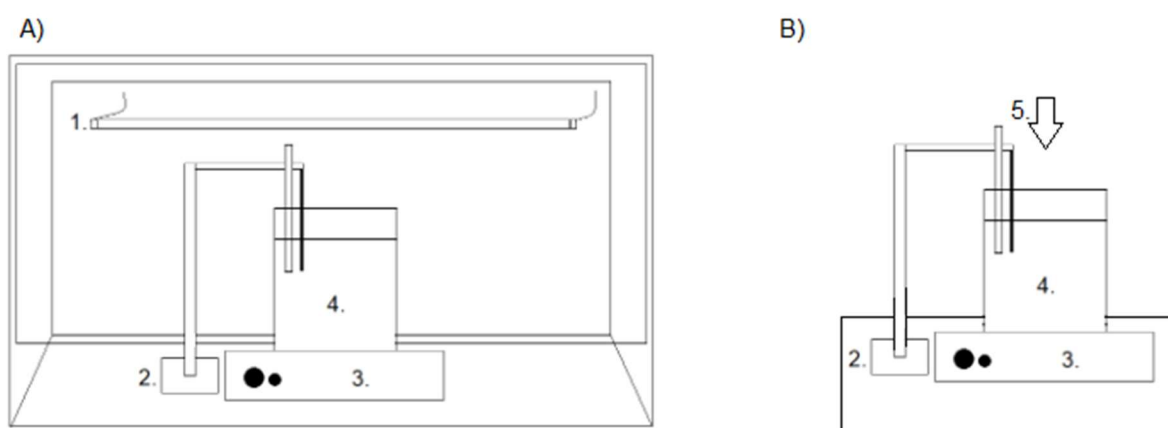


Figura 1 Modelo utilizado para experimentação e teste com corantes. a) *in situ* e b) *ex situ*, sendo: 1) Lâmpada UV; 2) pHmetro; 3) agitador magnético; 4) béquer de reação; 5) Irradiação solar.

#### 5.2.4 Procedimentos Experimentais

Para a realização dos experimentos do processo foto-Fenton, foi adicionado no reator um volume de 500 mL para cada uma das soluções contaminadas com 50 mg L<sup>-1</sup> de cada composto, valor recomendado pelos fabricantes para uso agrícola convencional. Depois disso, sob constante agitação (~60 rpm) e utilizando as soluções padrões de NaOH (1, 0.5 e 0.25 M) e HCl (1, 0.5 e 0.25 M), o pH da solução foi ajustado e aferido nos valores requeridos para cada experimento. Para iniciar a reação, foi adicionado o oxidante peróxido de hidrogênio e o ferrioxalato em concentrações pré-determinadas e a posterior exposição à fonte de irradiação. As reações foram realizadas com a solução à temperatura ambiente (~20 - 30 °C). Em tempos de irradiação pré-estabelecidos, foram retiradas alíquotas de 10 mL para realizar as determinações analíticas.

### 5.2.5 Análises Estatísticas

A avaliação das variáveis do sistema foto-Fenton foi realizada empregando a Metodologia de Superfície de Resposta (MRS) (Meyers; Montgomery, 2002), através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)  $2^3$  (Borba et al., 2018), incluindo seis pontos axiais e três pontos centrais, totalizando 17 experimentos para cada contaminante. Como variável dependente foi empregada a eficiência de degradação (ED %), e três variáveis independentes: Ferrioxalato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $q_i$ ), Peróxido de Hidrogênio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $q_{ij}$ ) e pH inicial da solução ( $q_j$ ), apresentando cinco níveis para cada variável independente (Tabela 3). A faixa de pH avaliada foi de 3 a 5, valores em que a atividade do sistema foto-Fenton é conhecidamente mais efetiva (Dias et al., 2014).

As concentrações estudadas de Ferrioxalato e Peróxido de Hidrogênio foram baseadas nos resultados ótimos encontrados em estudos preliminares de Monteagudo et al. (2011) e Schmitz (2018). O erro puro foi estimado através de três repetições no ponto central. Todos os modelos foram submetidos a validação, e a significância estatística dos coeficientes lineares, quadráticos e suas interações foi obtida por meio de uma análise de variância (ANOVA) com um nível de confiança de 95%. A qualidade de ajuste dos modelos foi verificada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), e seu significado estatístico foi avaliado pelo teste-F (Dias et al., 2014; Schmitz, 2018). Os dados foram ajustados baseados em um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Dias et al., 2014; Fruehwirth et al., 2020) (Equação 6).

$$R = a + \sum_{i=1}^k a_i q_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k a_{ij} q_i q_j \quad \text{Eq.(06)}$$

Sendo (R) a resposta experimental, ( $q_{i-j}$ ) o valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado (POR), (a) a constante do modelo, ( $a_i$ ) o coeficiente dos termos lineares ajustados, (k) o número de respostas experimentais, e ( $a_{ii-j}$ ) coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados. A análise estatística foi realizada utilizando o Software Statistica®, versão 7.

Tabela 3 Níveis decodificados dos reagentes utilizados em estudo

		Níveis				
Fator		-1,68	-1	0	1	1,68
Ferrioxalato	$\text{mg L}^{-1}$	1,000	1,4047	2	2,5952	3
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{mg L}^{-1}$	25,000	35,1190	50	64,8809	75
pH	-	3	3,4047	4	4,5952	5





Tabela 4 Estrutura padrão do DCCR utilizado no experimento com os níveis codificados

Codificado	q <sub>1</sub> (Ferrioxalato)	q <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	q <sub>3</sub> (pH)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Todos os experimentos do DCCR foram realizados em um tempo reacional de 120 minutos (Schmitz, 2018). Utilizando os resultados ótimos encontrados pelo modelo, foram realizados testes do tempo necessário de irradiação UV para máxima degradação dos contaminantes, retirando alíquotas em 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. A degradação dos compostos poluentes ( $C_c$ ) (%) foi calculada relacionando as concentrações inicial ( $C_i$  - mg L<sup>-1</sup>) e final ( $C_f$  - mg L<sup>-1</sup>) de acordo com a Equação 7.

$$C_c = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

### 5.2.6 Influência da concentração inicial dos contaminantes

Com o intuito de investigar o impacto da concentração dos contaminantes na eficiência do processo de foto-Fenton, foram conduzidos experimentos com variação das concentrações dos contaminantes em 50, 250 e 500 mg L<sup>-1</sup>. As condições operacionais ótimas, determinadas pelo DCCR, foram mantidas constantes, com o tempo fixado em 90 minutos.

### 5.2.7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

A determinação da concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada utilizando-se Espectrofotômetro UV-vis (Thermo-Scientific®, Evolution 201). Para a leitura do branco foi utilizado um balão volumétrico de 10 mL, sendo adicionados 1,035 mL do reagente

preparado com  $H_2SO_4$  e  $NH_4VO_3$ , e água destilada até completar o volume do balão. Posteriormente, foram realizadas as leituras do residual de  $H_2O_2$ , utilizando a mesma metodologia, sendo adicionado 1 mL da amostra de  $H_2O_2$ . As leituras de  $H_2O_2$  residual ( $mg\ L^{-1}$ ) foram realizadas em uma banda de intensidade com comprimento de onda de máxima absorção em 450 nm (Nogueira et al., 2005). A porcentagem de consumo de  $H_2O_2$  foi calculada através da concentração inicial ( $C_0 - mg\ L^{-1}$ ) e final ( $C_f - mg\ L^{-1}$ ) do residual de peróxido de hidrogênio, de acordo com a Equação 8.

$$\text{Consumo de } H_2O_2 (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. (8)}$$

### 5.3 Resultados e discussão

Foram realizadas as curvas de calibração utilizando 7 pontos para os reagentes em teste, conforme metodologia já consolidada (Ta et al., 2006; Kassinos et al., 2008; Kassinos et al., 2009). Os resultados apresentaram  $R^2$  superior a 98%.

Após a calibração, foi realizado o DCCR para predição dos valores ótimos de degradação dos CE utilizados (Tabela 4). A partir desses dados, foram realizados 17 ensaios em triplicata, totalizando 48 experimentos para cada contaminante (Lucena et al., 2018). As médias dos valores encontrados estão descritas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 Valores de pós-reação (degradação em ppm) e porcentagem de degradação do pesticida Atrazina

Decodificado	Fe	$H_2O_2$	pH	Pós-reação	% degradação
1	1,4047	35,1190	3,4047	1,9124	90,4380
2	2,5952	35,1190	3,4047	1,0999	94,5005
3	1,4047	64,8809	3,4047	0,8579	95,7105
4	2,5952	64,8809	3,4047	0,0219	99,8905
5	1,4047	35,1190	4,5952	8,9164	55,4180
6	2,5952	35,1190	4,5952	9,8557	50,7215
7	1,4047	64,8809	4,5952	6,2843	68,5785
8	2,5952	64,8809	4,5952	3,9953	80,0235
9	1	50	4	5,8521	70,7395
10	3	50	4	3,9952	80,0240
11	2	25	4	4,5959	77,0205
12	2	75	4	3,1213	84,3935
13	2	50	3	2,0338	89,8310
14	2	50	5	11,0127	44,9365
15	2	50	4	3,9913	80,0435
16	2	50	4	4,0014	79,9930
17	2	50	4	3,8117	80,9415
	<i>mg/L<sup>-1</sup></i>	<i>mg/L<sup>-1</sup></i>	<i>pH</i>		

Nota: A decodificação 4 representa os valores ótimos estimados.

Tabela 6 Valores de pós-reação (degradação em ppm) e porcentagem de degradação do pesticida Glifosato

Decodificado	Fe	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	Pós-reação	% degradação
1	1,4047	35,1190	3,4047	1,8844	90,5780
2	2,5952	35,1190	3,4047	1,2055	93,9725
3	1,4047	64,8809	3,4047	1,0023	94,9885
4	2,5952	64,8809	3,4047	0,2884	98,5580
5	1,4047	35,1190	4,5952	10,5598	47,2010
6	2,5952	35,1190	4,5952	10,4441	47,7795
7	1,4047	64,8809	4,5952	8,1024	59,4880
8	2,5952	64,8809	4,5952	4,9855	75,0725
9	1	50	4	7,2597	63,7015
10	3	50	4	4,6088	76,9560
11	2	25	4	4,9898	75,0510
12	2	75	4	2,9881	85,0595
13	2	50	3	2,2785	88,6075
14	2	50	5	13,8157	30,9215
15	2	50	4	4,5078	77,4610
16	2	50	4	4,4799	77,6005
17	2	50	4	4,5155	77,4225
	<i>mg/L<sup>-1</sup></i>	<i>mg/L<sup>-1</sup></i>	<i>pH</i>		

Nota: A decodificação 4 representa os valores ótimos estimados.

Os resultados da ANOVA ( $p < 0,05$ ) demonstram que o modelo é eficiente para descrever a fotodegradação dos contaminantes, tanto pela exposição solar quanto UV, sendo capaz de explicar 94% da variabilidade observada para a eficiência de degradação dos compostos ( $R^2$  de 0,94). A qualidade do ajuste do modelo foi de  $R^2_{ajustado} (> 0,85)$ , o qual demonstra a qualidade do modelo. O teste F indicou valores muito baixos ( $< 0,001$ ), indicando que o modelo também possui alta significância.

Os testes representados pelo item codificado nº 4 apresentaram-se como resultados ótimos, possuindo a maior taxa de degradação dos CE utilizados. Com esses resultados, foram realizados os testes nos tempos pré-determinados (Figura 2), verificando a diferença entre a degradação dos pesticidas pela metodologia in situ (UV) e ex situ (solar).

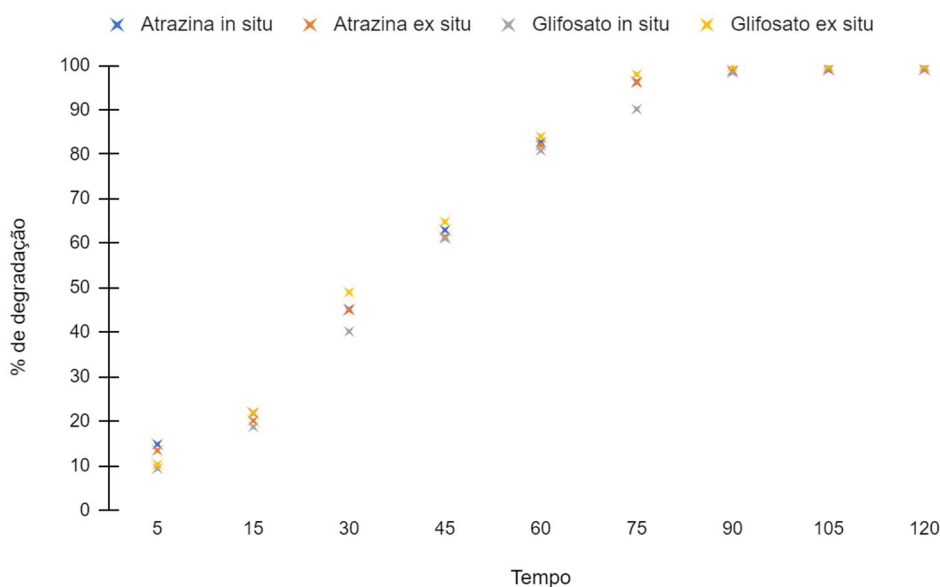


Figura 2 Comparação da taxa de degradação da Atrazina e Glifosato entre as metodologias in situ e ex situ.

Percebe-se a similaridade entre os resultados dos testes utilizando lâmpada UV e solar, que não apresentaram diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ). O tempo considerado ideal para a exposição luminosa nos padrões estudados foi de 90 minutos ( $R^2 = 99,71$ ). Acima desse tempo, a taxa de degradação cai consideravelmente se comparada aos tempos anteriores ( $p > 0,05$ ), não sendo interessante manter o processo ativo no caso de exposição UV, diminuindo assim seu custo de aplicação. Os níveis determinados por UV / vis estão descritos na Figura 3. A concordância entre os resultados obtidos nas condições UV e solar foi ressaltada por García-Ripoll et al. (2007), Arellano et al. (2013) e Munhoz et al. (2013). Isso sugere que a metodologia pode ser aplicada em um ambiente menos controlado, onde a degradação dos compostos também ocorrerá de forma eficiente.

A pureza dos CE é um fator crucial no processo. Quando se trata de resíduos coletados diretamente do ambiente, é necessário ajustar o protocolo para obter melhores resultados na degradação dos compostos. Isso ocorre porque esses produtos podem estar associados a outras moléculas, o que pode interferir na eficiência da degradação (García-Ripoll et al., 2007).

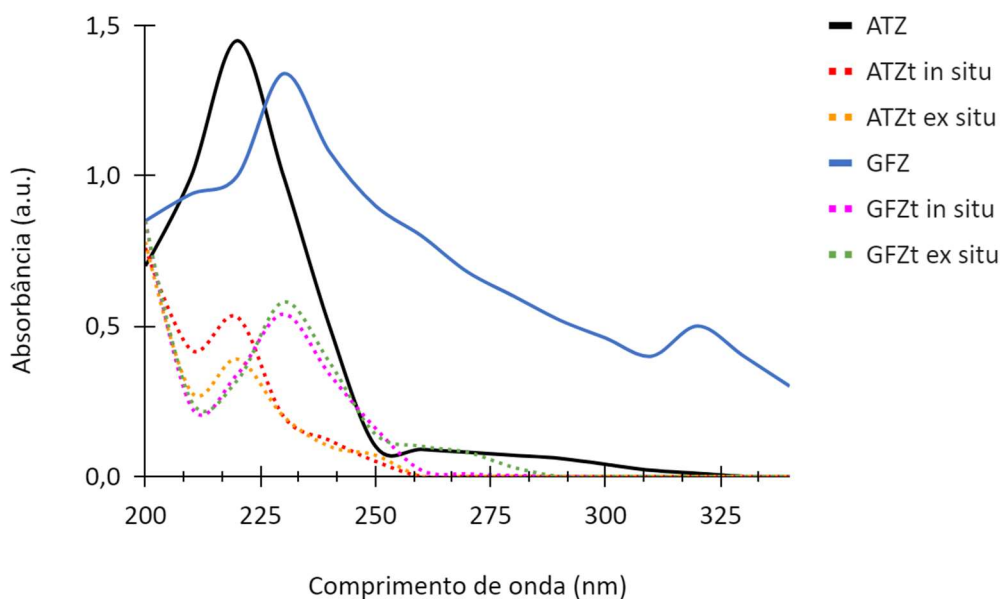


Figura 3 Avaliação UV / vis dos níveis de degradação dos pesticidas Atrazina e Glifosato pré (ATZ / GFZ) e pós-tratamento (ATZt / GFZt) na condição ideal de experimentação.

Assim como relatado por Lima (2014), é esperado que os resultados sejam similares quando utilizados lâmpadas UV acima de 15 W se a radiação solar do dia de teste adequada. Nos dias de experimentação ex situ, o índice solar foi medido entre 'muito alto' e 'extremo', sendo os dois maiores índices da escala UV (08 e 10 em uma escala de 10). Segundo Nogueira e colaboradores (2007) e Lucena e colaboradores (2018), padrões de resultado entre as duas metodologias são importantes para a validação das concentrações dos reagentes utilizados no processo e sua metodologia.

Nogueira e Modé (2002) compararam o efeito da irradiação solar e artificial na fotodegradação de fenol e diferentes clorofenóis, e ambos os sistemas apresentaram resultados satisfatórios na mineralização dos contaminantes; com isso, destacam que o sistema utilizando irradiação solar tem a vantagem de reduzir os custos do processo.

Os testes alterando a concentração inicial do contaminante obtiveram os resultados esperados, com significância superior a 95%, demonstrando que a concentração máxima dos compostos poluentes influencia negativamente na resposta da reação de foto-Fenton (Figura 4).

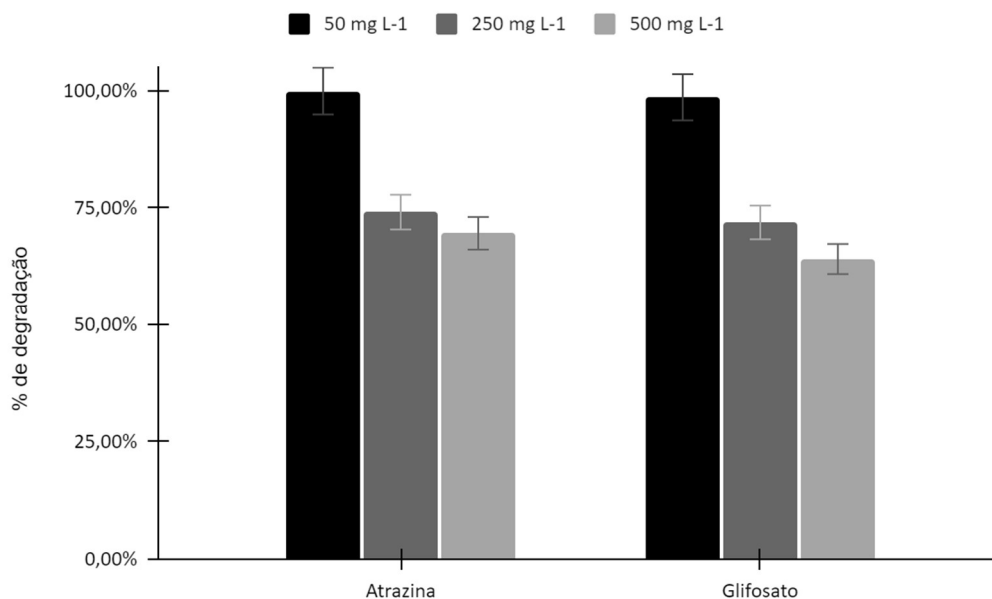


Figura 4 Influência da concentração inicial de Atrazina e Glifosato na degradação total após 90 minutos de reação de foto-Fenton.

Segundo De Brito (2015), a concentração CE é um fator que influencia a degradação, pois a taxa de oxidação depende da concentração inicial do contaminante orgânico, pois, inicialmente, a taxa de oxidação fotocatalítica e a concentração do composto químico tóxico são diretamente proporcionais, mas, ao decorrer da reação, a taxa de oxidação se estabiliza, não sendo mais alterada pela concentração do contaminante. Resultados similares foram detectados por Hermosilla e colaboradores (2009) e Lucena e colaboradores (2018) ao trabalhar com lixiviados de aterros sanitários e aumentar a concentração de material contaminante.

Os valores das concentrações de peróxido de hidrogênio inicial ( $C_0$ ) e final ( $C_1$ ) estão descritos na Tabela 7. Não houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) nos valores residuais para as reações envolvendo Atrazina e Glifosato, demonstrando que a reação ocorreu de forma similar para ambos os compostos, tanto *in situ* quanto *ex situ*. Percebe-se um padrão decrescente nos valores de  $H_2O_2$  conforme o tempo de teste avança, indicando que não seria interessante manter o sistema por mais de 120 minutos devido à total utilização do reagente nas concentrações utilizadas.

Tabela 7 Valores residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após reação de foto-Fenton na degradação de Atrazina e Glifosato in situ

T	Atrazina			Glifosato		
	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	% res.	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	% res.
5	64,88	62,84	96,91	64,88	62,78	96,77
15	64,88	57,20	88,17	64,88	57,77	89,05
30	64,88	49,58	76,42	64,88	48,99	75,51
45	64,88	38,25	58,96	64,88	38,39	59,18
60	64,88	30,05	46,38	64,88	30,39	46,85
75	64,88	22,81	35,16	64,88	23,00	35,46
90	64,88	14,35	22,12	64,88	14,29	22,03
105	64,88	7,52	11,59	64,88	8,011	12,35
120	64,88	1,45	2,24	64,88	1,84	2,84

Nota: T = representa o tempo em minutos. p < 0,05

Os valores residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indicam que seria possível a utilização de menores quantidades desse composto para a reação ocorrer da mesma forma, visto que o residual encontrado ao fim da reação ideal de 90 minutos ainda estava acima de 20%. Contudo, segundo De Brito (2015), a falta do reagente causa a paralisação da reação, e é importante manter uma margem de sobra de no mínimo 10 a 20% como residual, que, segundo Mattos e colaboradores (2003), é de baixo potencial de contaminação ambiental, principalmente pela elevada capacidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ser oxidado. A Figura 5 representa a espectroscopia UV / vis do residual de peróxido de hidrogênio.

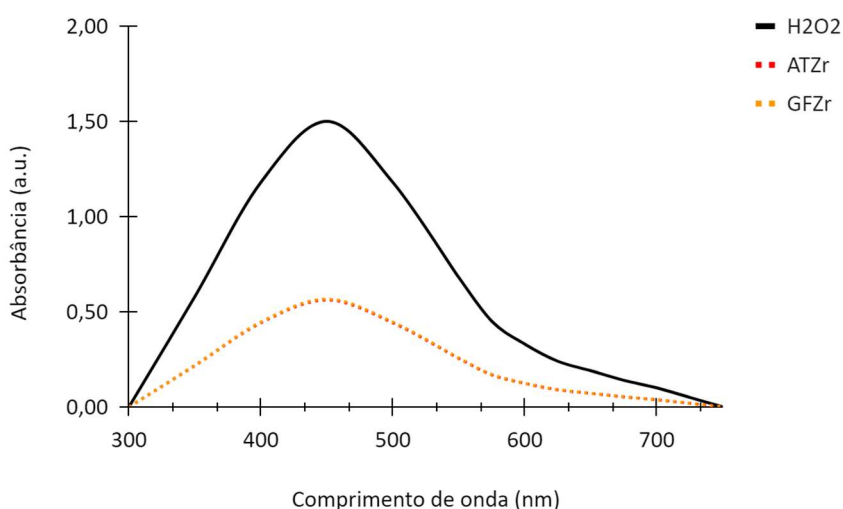


Figura 5 Avaliação UV / vis dos níveis residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de Atrazina (ATZr) pós-tratamento e Glifosato (GFZr) na condição ideal de experimentação in situ.

O peróxido de hidrogênio possui um papel fundamental, sendo a fonte dos radicais hidroxila que estarão disponíveis na reação, estes responsáveis pela degradação dos poluentes. É crucial manter um nível residual adequado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por diversas razões. Em

primeiro lugar, um excesso desse composto acarreta reações secundárias que não são interessantes, como a formação de subprodutos indesejados ou até mesmo tóxicos. É importante destacar que, em altas concentrações, o reagente poderá competir com a formação de radicais hidroxila, reduzindo assim a eficiência do processo na degradação (De Brito, 2015).

Porém, níveis baixos desse composto no processo de foto-Fenton podem levar a uma produção inadequada de radicais hidroxila, comprometendo severamente a degradação dos poluentes (Sampaio; Dantas, 2016). Portanto, encontrar um equilíbrio torna-se importante, em que os níveis residuais desse reagente sejam suficientes para promover a disponibilização de radicais hidroxila, mas não em excesso a ponto de causar efeitos colaterais a reação.

O controle dos níveis residuais de  $H_2O_2$  durante os processos de foto-Fenton são fundamentais para garantir a uma degradação linear, eficiente e sustentável dos compostos químicos desejados. Em uma escala real, fora do ambiente controlado, isso pode ser alcançado por meio do ajuste da concentração inicial ou a adição gradual durante o processo (De Brito, 2015). Essas abordagens permitem manter os níveis adequados de  $H_2O_2$ , promovendo a liberação efetiva de radicais hidroxila e otimizando a eficácia do processo de degradação dos poluentes.

Muitos estudos envolvendo POAs e pesticidas são descritos em literatura, como evidenciado na Tabela 8.

Tabela 8 Comparação da utilização de metodologias e carreadores distintos na degradação de contaminantes agroindustriais

Método	Lâmpada (W)	Contaminante	Carreador	%t $\cong$	Referência
Solar	-	Atrazina	Fe <sup>2+</sup>	90%	Arellano et al., 2013.
Solar	-	Mesotriona	K <sub>3</sub> [Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	80%	Ter Halle e Richard, 2006.
Solar	-	Imidraclopidra	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	95%	Malato et al., 2001.
UV	Mercúrio (400 W)	Glifosato	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	99%	Souza, 2011.
UV	Fluorescente (15 W)	2,4-D	FeOx	93%	Paterlini e Nogueira, 2005..
UV	Fluorescente (15 W)	Diurom	FeOx	90%	
UV	Fluorescente (15 W)	Tebuthiuron	FeOx	86%	
UV	Mercúrio (125 W)	Iprovalicarbe	Fe <sup>2+</sup>	94%	De Olival et al., 2012.
UV	Mercúrio (125 W)	Propinebe	Fe <sup>2+</sup>	95%	
UV	Mercúrio (125 W)	Fenamidona	Fe <sup>2+</sup>	93%	
UV	Mercúrio (125 W)	Propamocarbe	Fe <sup>2+</sup>	90%	
UV	Mercúrio (125 W)	Metalaxil-M	Fe <sup>2+</sup>	92%	



UV	Mercúrio (125 W)	Mancozebe	Fe <sup>2+</sup>	96%	
UV	Mercúrio (125 W)	2,4-D	Fe <sup>2+</sup>	98%	
UV	Osram (125 W)	Fenitrotiona	Fe <sup>2+</sup>	99%	Kassinos et al., 2009.
UV	Osram (125 W)	Atrazina	Fe <sup>2+</sup>	57%	
UV	Fluorescente (40 W)	Atrazina	Fe <sup>3+</sup>	95%	Benzaquén et al., 2015.
UV	Fluorescente (14 W)	Alachlor	Fe(III)	99%	Huston e Pignatello, 1999.
UV	Fluorescente (14 W)	Aldicarbe	Fe(III)	99%	
UV	Fluorescente (14 W)	Atrazina	Fe(III)	82%	
UV	Fluorescente (14 W)	Azinfosmetil	Fe(III)	97%	
UV	Fluorescente (14 W)	Captan	Fe(III)	99%	
UV	Fluorescente (14 W)	Carbofurano	Fe(III)	94%	
UV	Fluorescente (14 W)	Dicamba	Fe(III)	99%	
UV	Fluorescente (14 W)	Dissulfoton	Fe(III)	82%	
UV	Fluorescente (14 W)	Malation	Fe(III)	82%	
UV	Fluorescente (14 W)	Metoxicloro	Fe(III)	33%	
UV	Fluorescente (14 W)	Metolacloro	Fe(III)	96%	
UV	Fluorescente (14 W)	Picloram	Fe(III)	62%	
UV	Fluorescente (14 W)	Simazina	Fe(III)	99%	

É perceptível a boa capacidade do processo de foto-Fenton em degradar pesticidas; contudo, alguns agrotóxicos não são totalmente degradados por metodologias padronizadas sem o uso de DCCR, como podemos visualizar nos estudos de Kassinos et al. (2009), em que os autores conseguiram uma boa porcentagem de degradação da Fenitrotiona, mas baixa porcentagem de degradação da Atrazina. O mesmo padrão foi encontrado nos resultados de Huston e Pignatello (1999). Um aspecto relevante a ser destacado é a escassez de estudos que abordam a metodologia solar em comparação com a metodologia UV. Isso ocorre principalmente devido à facilidade de trabalhar com todas as condições controladas na metodologia UV, sem a necessidade de criação de um reator externo.

A utilização de complexos de ferro na degradação de contaminantes em reações foto-Fenton é descrita como vantajosa por diversos autores, considerando principalmente a estabilidade do ferro em pH maior. No caso da utilização de reações de fotocatalise, a faixa de pH trabalhada gera dificuldade na aplicação da técnica em uma escala maior, pois necessita atenção na estabilização do pH e locais resistentes a uma faixa de valores muito ácida. Dentre os estudos citados na Tabela 8, apenas os realizados por Paterlini e Nogueira (2005) e Ter Halle e Richard (2006) utilizaram faixas de pH maiores que 3, demonstrando

que complexos tradicionais de ferro não são interessantes de se trabalhar em faixas de pH mais amplas.

Na literatura, o uso do ferrioxalato tem se mostrado até 30 vezes mais eficiente que os processos UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV-Vis / Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na oxidação de BTX (mistura de benzeno, tolueno, xileno), 1,4 dioxano e metil-terc-butil-éter (Safarzadeh-Amiri et al., 1997). A utilização de FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / solar na degradação de tricloroetileno é 50 vezes mais eficiente que os processos TiO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / solar e Fe<sup>3+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / solar (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Safarzadeh-Amiri et al., 1997). Alguns compostos resistentes ao tratamento biológico, como EDTA e corantes como vermelho reativo 235, também podem ser degradados pelo sistema FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / solar (Aplin et al., 2001; Emilio et al., 2002). Nogueira e colaboradores (2005) avaliaram a degradação de formol, corante verde de malaquita, 4-clorofenol e dos herbicidas tebutiuron e diuron utilizando os sistemas Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar e FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar, e obtiveram respostas similares às encontradas neste estudo.

#### 5.4 Conclusão

Foi constatado que a concentração inicial dos compostos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e FeOx, conforme indicado pelo DCCR, foi altamente eficiente na degradação dos contaminantes emergentes estudados. Nos testes práticos, alcançou-se uma taxa de degradação de 99,04% para a atrazina e 99,98% para o glifosato. O tempo ideal de exposição à luz nos padrões estabelecidos foi otimizado para evitar gastos excessivos em experimentos in situ e economizar tempo durante a exposição solar. O pH ótimo adotado resultou nos melhores resultados de degradação.

A exposição energética realizada tanto UV quanto solar se mostrou viável, ambas com resultados muito próximos. Em cidades com alto índice UV diário, recomenda-se a realização do processo de foto-Fenton com energia solar, por não necessitar envolver custos adicionais com energia elétrica e implementação de lâmpadas/proteções UV.

A utilização do complexo FeOx foi eficiente, o qual permite maior degradação e menores chances de interferência da variação de pH nos resultados. O complexo permite a realização da fotocatalise em faixas de pH maiores que os complexos de Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup>.

Este estudo evidencia a eficácia desta abordagem no tratamento de efluentes, demonstrando a relevância do processo foto-Fenton solar como uma alternativa sustentável e economicamente vantajosa. Trata-se de uma ferramenta robusta na degradação de pesticidas, oferecendo suporte aos processos de tratamento de água convencionais. Investigar, em estudos futuros, a viabilidade da implementação em escala real se revela uma perspectiva interessante, visando aprimorar a aplicação desta metodologia no tratamento de água já estabelecido nas cidades.

## 5.5 Referências

ALBINATI, A. C. L.; MOREIRA, E. L. T.; ALBINATI, R. C. B.; CARVALHO, J. V.; LIRA, A. D. DE; SANTOS, G. B.; VIDAL, L. V. O. Biomarcadores histológicos: toxicidade crônica pelo Roundup em piauçu (*Leporinus macrocephalus*). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 61, p. 621-627, 2009.

AL-SAWAFI, A. G. A.; YA, Y. Bioconcentration and antioxidant status responses in zebrafish (*Danio rerio*) under atrazine exposure. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, p. 204-208, 2013. doi:10.7763/IJCEA.2013.V4.295

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21.ed. 2005. Washington – DC: APHA. 1546p.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe (III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water science and technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0243>

ARELLANO, C. A. P.; GONZÁLEZ, A. J.; MARTINEZ, S. S.; SALGADO, I. Enhanced mineralization of atrazine by means of photodegradation processes using solar energy at pilot plant scale. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 272, p. 21-27, 2013.

BALCI, B.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by eletro-Fenton like process with Mn<sup>2+</sup> as the catalyst. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 4888-4894, 2009.

BENZAQUÉN, T. B.; ISLA, M. A.; ALFANO, O. M. Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: a kinetic study. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 3, p. 459-467, 2015.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p.1393-1421, 2017.

BORBA, F. H.; SEIBERT, D.; PELLENZ, L. ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. E. Desirability function applied to the optimization of the Photoperoxi-Electrocoagulation process conditions in the treatment of tannery industrial Wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 207-216, 2018.

BORRAS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 24, p. 6613-6621, 2010.

CAMPOS, Y.; SILVA, V. S. P.; MELLO, M. S. C.; OTERO, U. B. Exposure to pesticides and mental disorders in a rural population of Southern Brazil. **NeuroToxicology**, v. 56, p.7-16, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.06.002>.

CLAPP, R.; JACOBS, M. M.; LOECHLER, E. L. Environmental and Occupational Causes of Cancer – New Evidence, 2005-2007. **Reviews on environmental health**, v. 23, n. 1, p. 1-38, 2007.

CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). **Chemosphere**, v. 64, n. 9, p. 1437-1443, 2006.

COX, C. Glyphosate (Round up). **Journal of Pesticide Reform/Fall**, v. 18, n. 3, p. 10-15, 1998.

DE BRITO, C. H. V.; DE ALMEIDA, L. B. S. **Estudo de Eficiência do processo Foto-Fenton sobre o processo Fenton na degradação de Amostras contendo Fenol**. 2015. 40f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2015.

DE OLIVAL, V. V.; MUZZI, R. M.; NOGUEIRA, J. A.; GOZZI, F. Estudo das degradações de pesticidas usados na região de Dourados-MS. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 4, n. 3, 2012.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 302-313, 2014.

DONNA, A.; CROSIGNANI, P.; ROBUTTI, F.; BOCCA, R.; BETTA, P. G.; MARIANI, N.; FERRARIO, F.; FISSI, R.; BERRINO, F. Triazine herbicides and ovarian epithelial neoplasms. **Scandinavian Journal of Work, Environment & Health**, v. 15, n. 1, p. 47-53, 1989.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M. C. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>

DU GAS, L. M.; ROSS, P. S.; WALKER, J.; MARLATT, V. L.; KENNEDY, C. J. Effects of atrazine and chlorothalonil on the reproductive success, development, and growth of early life stage sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, p. 1354-1364, 2017.

EMILIO, C. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M.; MANSILLA, H. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 121-127, 2002.

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; MEUCCI, R. D.; FIORI, N. S.; MIRANDA, V. I. Occupational exposure to pesticides, nicotine and minor psychiatric disorders among tobacco farmers in Southern Brazil. **NeuroToxicology**, v. 45, p. 347-354, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2014.05.002>.

FATTA, D.; ACHILLEOS, A.; NIKOLAOU, A.; MERIÇ, S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 515-533, 2007.

GARCÍA-RIPOLL, A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A.; VICENTE, R.; LÓPEZ, M. F.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; GERNAJAK, W. Increased biodegradability of ultracid in aqueous solutions with olar TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Chemosphere**, v. 68, p. 293-300, 2007.

GONÇALVES, M. W.; CAMPOS, C. B. M.; BATISTA, V. G.; CRUZ, A. D.; MARCO JUNIOR, P.; BASTOS, R. P.; MELO E SILVA, D. Genotoxic and mutagenic effects of atrazine Atanor

50 SC on *Dendropsophus minutus* Peters, 1872 (*Anura: Hylidae*) developmental larval stages. **Chemosphere**, v. 182, p. 730-737, 2017.

HAYES, T. B.; ANDERSON, L. L.; BEASLEY, V. R.; SOLLA, S. R.; IGUCHI, T.; INGRAHAM, H.; KESTEMONT, P.; KNIEWALD, J.; KNIEWALD, Z.; LANGLOIS, V. S.; LUQUE, E. H.; MCCOY, K. A.; MUÑOZ-DE-TORO, M.; OKA, T.; OLIVEIRA, C. A.; ORTON, F.; RUBY, S.; SUZAWA, M.; TAVERA-MENDOZA, L. E.; TRUDEAU, V. L.; VICTOR-COSTA, A. B.; WILLINGHAM, E. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate classes. **The Journal of steroid biochemistry and molecular biology**, v. 127, n. 1-2, p. 64-73, 2011.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photoFenton processes. **The Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3473-3481, 2009.

HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1238-1246, 1999.

JUNIOR, O. P. A.; SANTOS, R. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

KASSINOS, D.; CONSTANTINO, M.; VARNAVA, N.; PAPADOPOULOS, A.; VLACHOS, S.; MANTZAVINOS, D. Oxidation of pesticides in water by Fenton and photo-Fenton reactions. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.11, p. 246-253, 2008.

KASSINOS, D.; VARNAVA, N.; MICHAEL, C.; PIERA, P. Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 74, n. 6, p. 866-872, 2009.

KONSTANTINO, I. K.; HELA, D. G.; TRIANTAFYLLOS, A. A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution**, v. 141, p. 555-570, 2006.

LASSERRE, J. P.; FACK, F.; SERCHI, T.; REVETS, D.; PLANCHON, S.; RENAUT, J.; HOFFMANN, L.; GUTLEB, A. C.; MULLER, C. P.; BOHN, T. Atrazine and PCB 153 and their effects on the proteome of subcellular fractions of human MCF-7 cells. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, v. 1824, n. 6, p. 833-841, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2012.03.014>

LI, L.; SUWANATE, S.; VISVANATHAN, C. Performance evaluation of attached growth membrane bioreactor for treating polluted surface water. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 3-8, 2017.

LIMA, N. S. **Degradação oxidativa de líquidos iônicos baseados em imidazólio utilizando processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar**. 2014. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju, SE, 2014.

LIU, N.; CHARRUA, A. B.; WENG, C.-H.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 55, 2015.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H.; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, p. 499-507, 2018.

MAC LOUGHLIN, C.; CANOSA, I. S.; SILVEYRA, G. R.; GRECO, L. S. L.; RODRÍGUEZ, E. M. Effects of atrazine on growth and sex differentiation, in juveniles of the freshwater crayfish *Cherax quadricarinatus*. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 131, p. 96-103, 2016.

MALATO, S.; CACERES, J.; AGÜERA, A.; MEZCUA, M.; HERANNO, D.; VIAL, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of imidacloprid in water by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 21, p. 4359-4366, 2001.

MARTINEZ, T. T.; BROWN, K. Oral and pulmonary toxicology of the surfactant used in Roundup herbicide. **Proceedings of the Western Pharmacology Society**, v. 34, n.1, p.43-46, 1991.

MARTINEZ, T. T.; LONG, W. C.; HILLER, R. Comparison of the toxicology of the herbicide Roundup by oral and pulmonary routes of exposure. **Proceedings of the Western Pharmacology Society**, v. 34, n. 1, p. 43-46, 1990.

MARTINI, E.; BARBOZA, M. L. D.; DEPIN, M. H.; ALQUINI, F.; OENNING, A. F. P. Revisão de literatura sobre a presença de etinilestradiol e cafeína na água potável e seus efeitos sobre o organismo humano. **Novos Saberes**, v. 2, n. 1, p. 58-69, 2015.

MATTOS, I. L. D.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

MEYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology**: process and product optimization using designed experiments. 1.ed. John Wiley & Sons, New York, 2002.

MILIGI, L.; COSTANTINI, A. S.; VERALDI, A.; BENVENUTI, A.; WILL, P. V. Cancer and pesticides: an overview and some results of the Italian multicenter case-control study on hematology lymphopoietic malignancies. **Annals of the New York Academy of Sciences Journal**, v. 1076, n. 1, p. 366-377, 2006.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTÍN, I. Photodegradation of reactive blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 702-709, 2011.

MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts. **Pedosphere**, v. 21, p. 11-25, 2011.

MUNHOZ, L. C.; ZAZYCKI, M. A.; SILVA, W. L.; OLIVEIRA, J. S. Síntese de cobaltita de ferro para uso na decomposição de contaminante orgânico em sistema foto-Fenton solar. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, v. 24, n. 1, p. 79-88, 2023.

MURNYAK, G.; VANDENBERG, J.; YAROSCHAK, P. J.; WILLIAMS, L. PRABHAKARAN, K.; HINZ, J. Emerging contaminants: Presentations at the 2009 Toxicology and Risk Assessment Conference. **Toxicology and Applied Pharmacology**, n. 254, p. 167, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOVAIS, C. M.; QUEIROZ, T. M.; JÚNIOR, S. S. Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos no estado do mato grosso: risco para o abastecimento urbano. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. 1667, 2021.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005.

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; GONÇALVES, A. R.; COSTA, R. S.; LIMA, F. J. L.; RÜTHER, R.; ABREU, S. L.; TIEPOLO, G. M.; PEREIRA, S. V.; SOUZA, J. G. **Atlas brasileiro de energia solar**. 2.ed. São José dos Campos: INPE, 2017. 88 p.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of the emerging environmental contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, p. 422, 2006.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de Campinas – Unicamp, Campinas, São Paulo, 2011.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 1, p.439-444, 1996.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00373-9).

SAMPAIO, M. G.; DANTAS, R. F. Otimização do processo Foto-Fenton para eliminação de corante em água. XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP. **Anais...** 2016. DOI: 10.19146/pibic-2016-51885.

SANTOS, B. D.; SILVA, M. C. G.; SANTOS, T. P.; SILVA, S. C. B. L.; CADENA, M. R. S.; CADENA, P. G. Efeitos de hormônios esteroides de contraceptivos orais combinados sobre os parâmetros comportamentais de *Betta splendens* (Regan, 1909). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 68, n. 2, p. 387-396, 2016.

SASS, J. B.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. **International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health**, v. 12, p. 260-267, 2006.

SAWADA, Y.; NAGAI, Y.; UEYAMA, M.; YAMAMOTO, I. Probable toxicity of surface-active agent in commercial herbicide containing glyphosate. **Lancet**, p. 299, 1988.

SCHMITZ, A. **Avaliação da genotoxicidade e geração de subprodutos na degradação e mineralização de ciprofloxacina pelo processo UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2018. 114f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis) - Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Cerro Largo, 2018.

SOUZA, D. R. D. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 2011. 125f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

TA, N.; HONG, J.; LIU, T.; SUN, C. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 187-194, 2006.

- TER HALLE, A.; RICHARD, C. Simulated solar light irradiation of mesotrione in natural waters. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 12, p. 3842-3847, 2006.
- TERZIC, S.; Senta, I.; AHEL, M.; GROS, M.; PETROVIĆ, M.; BARCELO, D.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T.; MARTÍ, I.; VENTURA, F.; JOVANCIĆ, P.; JABUCAR, D. Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. **Science of the Total Environment**, v. 399, p. 66-77, 2008.
- TIBA, C.; FRAIDENRAICH, N.; MOSZKOWICZ, M.; CAVALCANT, E. S. C.; LYRA, F. J. M.; NOGUEIRA, A. M. B.; GALLEGOS, H. G. **Atlas Solarimétrico do Brasil: banco de dados solarimétricos**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2000. 111p.
- TOMINACK, R. L.; YANG, G. Y.; TSAI, W. J.; CHUNG, H. M.; DENG, J. F. Taiwan National Poison Center: Survey of glyphosate-surfactant herbicide ingestions. **Clinical Toxicology**, v. 29, n. 1, p. 91-109, 1991.
- TORSTENSSON, L.; STARK, J. Persistence of glyphosate in forest soils. In: Weeds and weed control. 20th Swedish Weed Conference, Uppsala - Suécia, **Anais...** p. 1, 1979.
- VICTOR-COSTA, A. B.; BANDEIRA, S. M. C.; OLIVEIRA, A. G.; MAHECHA, G. A. B.; OLIVEIRA, C. A. Changes in testicular morphology and steroidogenesis in adult rats exposed to Atrazine. **Reproductive Toxicology**, v. 29, n. 3, p. 323-331, 2010.
- WIRBISKY, S. E.; FREEMAN, J. L. Atrazine exposure elicits copy number alterations in the zebrafish genome Comp. **Journal of Physiology and Biochemistry**, v. 194, p. 1-8, 2017.
- ZHENG, L.; ZHANG, Y.; YAN, Z.; ZHANG, J.; LI, L.; ZHU, Y.; ZHANG, Y.; ZHENG, X.; WU, J.; LIU, Z. Derivation of predicted no-effect concentration and ecological risk for atrazine better based on reproductive fitness. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 464-470, 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.04.006
- ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNET, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 121-126, 2010.
- ZHU, M.; WANG, L.; WANG, Y.; ZHOU, J.; DING, J.; LI, W.; XIN, Y.; FAN, S.; WANG, Z.; WANG, Y. Biointeractions of Herbicide Atrazine with Human Serum Albumin: UV-Vis, Fluorescence and Circular Dichroism Approaches. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, p. 116, 2018.



## 6 ARTIGO 2. Fotodegradação de seis corantes sintéticos pelo processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FeOx)

**RESUMO:** A preocupação global em relação aos recursos hídricos tem aumentado devido à escassez desses recursos e à crescente contaminação dos mananciais superficiais e subterrâneos por compostos químicos. A poluição decorrente de efluentes têxteis e hospitalares representa um problema sério, uma vez que uma porcentagem dos corantes utilizados pela indústria e em testes hematológicos acaba sendo lançada nos corpos hídricos sem tratamento. Esses corantes possuem propriedades químicas persistentes, alto potencial de bioacumulação e baixa biodegradabilidade, o que impede sua remoção por métodos convencionais de tratamento de água. Portanto, são necessárias pesquisas para desenvolver metodologias eficientes na remoção desses micropoluentes. Uma alternativa promissora é o uso de Processos Oxidativos Avançados, como o foto-Fenton, que é considerado de fácil implementação e baixo custo. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência do processo de foto-Fenton mediado por Ferrioxalato (FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV) solar e por lâmpada na degradação de seis corantes: Violeta de Metila, Azul de Metileno, corante de Giemsa, Safranina, Fucsina e May Grunwald. Através de um Delineamento Composto Central Rotacional 2<sup>3</sup>, foi determinado que as condições ideais do processo (FeOx = 2,59 mg / L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 64,88 mg / L<sup>-1</sup> e pH = 3,40) foram eficientes na degradação dos corantes estudados, com taxas de degradação de 96,23% para o Violeta de Metila, 95,50% para o Azul de Metileno, 91,89% para o Corante de Giemsa, 95,06% para a Safranina, 97,55% para a Fucsina e 90,70% para o corante de May Grunwald. O processo de foto-Fenton utilizando ferrioxalato demonstrou ser uma excelente alternativa para o tratamento desses contaminantes, indicando que tanto a radiação solar quanto a radiação ultravioleta apresentaram resultados semelhantes, sendo o tempo de exposição ideal em ambas as metodologias de 90 minutos. Os resultados deste estudo evidenciaram a eficiência da metodologia na oxidação de compostos químicos, sendo o ferrioxalato um componente eficaz na geração de íons Fe<sup>2+</sup> para a reação.

**Palavras-chave:** contaminantes emergentes, Processos Oxidativos Avançados, degradação, oxidação, ambiental.

### Evaluation of the degradation of six synthetic dyes by the photo-Fenton process mediated by ferrioxalate (FeOx)

**Abstract:** Global concern about water resources has increased due to their scarcity and the growing contamination of surface and groundwater by chemical compounds. Pollution from textile and hospital effluents is a significant issue, as a percentage of the dyes used in the industry and in hematology tests end up being discharged into water bodies without treatment. These dyes possess persistent chemical properties, high potential for bioaccumulation, and low biodegradability, making their removal challenging using conventional water treatment methods. Therefore, research is needed to develop efficient methodologies for removing these micropollutants. A promising alternative is the use of Advanced Oxidation Processes, such as the photo-Fenton process, which is considered easy to implement and cost-effective. The objective of this study was to evaluate the efficiency of the photo-Fenton process mediated by Ferrioxalate (FeOx / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV) using solar and lamp radiation in the degradation of six dyes: Methyl Violet, Methylene Blue, Giemsa Stain, Safranin, Fuchsine, and May Grunwald. Through a Central Composite Rotatable Design (CCRD) 2<sup>3</sup>, it was determined that the optimal process conditions (FeOx = 2.59 mg / L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 64.88 mg / L<sup>-1</sup>, and pH = 3.40) were effective in degrading the studied dyes, with degradation rates of 96.23% for Methyl Violet, 95.50% for Methylene Blue, 91.89% for Giemsa Stain, 95.06% for Safranin, 97.55% for Fuchsine, and 90.70% for May Grunwald. The photo-Fenton process using ferrioxalate proved to be an excellent alternative for treating these contaminants, with similar results observed for both solar and ultraviolet radiation, and the ideal exposure time in both methodologies was found to be 90 minutes.

The results of this study highlight the efficiency of the methodology in the oxidation of chemical compounds, with ferrioxalate playing an effective role in the generation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions for the reaction.

**Keywords:** emerging contaminants, Advanced Oxidation Processes, degradation, oxidation, environmental.

## 6.1 Introdução

A escassez de recursos hídricos de boa qualidade associada à crescente contaminação dos mananciais superficiais e subterrâneos por compostos químicos têm gerado uma maior preocupação com esses recursos em todo mundo (Dos Santos et al., 2023). Na atualidade, o aumento do uso de compostos capazes de causar danos aos recursos naturais tem sido associado a um crescente número de relatos de contaminações, devido a deficiências nos processos de tratamento de resíduos, gerando grandes impactos nos corpos hídricos (Raimundo, 2011; Bora; Mewada, 2017; Li et al., 2017; Fruehwirth et al., 2020).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos derivados quase que exclusivos do petróleo, utilizados para coloração de materiais devido a sua capacidade de absorver radiação na zona visível do espectro eletromagnético e, por isso, possuem aplicação em diversas indústrias (Bathia et al., 2017; Jamee; Siddique, 2019; Shindhal et al., 2021). Contudo, o descarte de corantes e outros poluentes hospitalares e industriais são hoje objeto de grande preocupação de pesquisadores da área ambiental. As tecnologias ambientais convencionais concentram-se principalmente na separação de poluentes do meio ambiente e isso resultou no aumento da produção de resíduos tóxicos concentrados (Vogelpohl; Kim, 2004; Shindhal et al., 2021).

A poluição causada por efluentes têxteis e hospitalares se caracteriza como um problema grave. Estima-se que de um a quinze por cento dos corantes utilizados pela indústria e em testes hematológicos cheguem aos corpos hídricos sem nenhum tipo de tratamento (Kunz; Zamora, 2002; Dos Santos et al., 2023). O descarte desses materiais altera a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar, reduzindo a atividade fotossintética de organismos aquáticos, colocando em risco a estabilidade destes locais, provocando modificações na biologia local e toxicidade destes sistemas (Kunz; Zamora, 2002; Muhammad et al., 2008; Li et al., 2017).

Estudos recentes relatam que durante o ciclo de vida dos corantes sintéticos, são gerados diversos impactos ambientais e à saúde de animais e seres humanos, uma vez que estes compostos são relatados como recalcitrantes, tóxicos, bioacumulativos, mutagênicos e também carcinogênicos (Yagub et al., 2014; Tkaczyk et al., 2020; Dos Santos, 2023).

São produzidos, anualmente, aproximadamente 1 milhão de toneladas de corantes para o uso têxtil e em processos hospitalares (Jamee; Siddique, 2019; Shindhal et al., 2021). Entre os muitos corantes usados por este setor, está o violeta de metila ( $C_{24}H_{28}N_3Cl$ ), corante básico de caráter catiônico e altamente solúvel. Frequentemente, esse composto é detectado em águas residuais de vários tipos de indústrias, como a de cosméticos, alimentos, têxteis e fabricação de papel (Kim et al., 2016). Esse corante é considerado um composto tóxico às vidas aquáticas, pois inibe a fotossíntese das plantas, prejudicando o meio ambiente de maneira geral. Nos humanos, a sua exposição prolongada pode causar diversos problemas graves (Xu et al., 2011; Bertolini; Fungaro, 2011).

Assim como o violeta de metila, o corante azul de metileno é amplamente utilizado nas indústrias têxtil e hospitalar. Este é classificado como um corante do tipo básico, possuindo estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ . Oliveira (2012) o classificou como “composto modelo” para o estudo de remoção de contaminantes em água, sendo muito utilizado em testes de adsorção, mas ainda em pouca escala nos processos oxidativos avançados (POAs).

A safranina ( $C_{20}H_{19}N_4Cl$ ), também conhecida como vermelho básico, e a Fucsina, corante de cor magenta com a fórmula química  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ , são dois corantes catiônicos utilizados no meio hospitalar para coloração de lâminas através da técnica de gram, assim como pela indústria geral para o tingimento de algodão, lã, seda, couro, fibras acrílicas e papel. Estes corantes apresentam grande intensidade de cor, mesmo em baixa concentração, o que torna necessário o estudo de metodologias para removê-los (Crini et al., 2007; Yagub et al., 2014; Cabrini; Nardi, 2020).

Outros corantes presentes nas rotinas hospitalares e análises clínicas são o May Grunwald (eosina B ( $C_{20}H_8Br_2N_2O_9$ )) e azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ) e o corante de Giemsa (eosina Y ( $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$ )), azure B ( $C_{15}H_{16}ClN_3S$ ) e azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ). Esses corantes são utilizados com a finalidade de corar células de sangue periférico, medula óssea ou para estudo citológico de elementos celulares. Seu descarte nem sempre adequado pode acarretar a contaminação dos corpos hídricos, gerando grandes impactos ambientais (Piaton et al., 2015).

Devido às suas características químicas, alto potencial de persistência no ambiente, bioacumulação e baixa capacidade de degradação natural, os corantes não são eliminados pelos tratamentos de água convencionais (Shindhal et al., 2021). Por essa razão, não existem métodos eficazes que os retirem por completo da água pelos tratamentos implementados (Pinto et al., 2014; Li et al., 2017), sendo necessárias pesquisas que descrevam metodologias funcionais na remoção deste tipo de micropoluinte. Além disso, raras são as substâncias monitoradas ou regulamentadas com relação ao tempo de vida e seus impactos na fauna e na flora quando lançadas no ambiente de forma inadequada (Martini et al., 2015; Santos et al., 2016).

Uma alternativa para a degradação desses compostos nocivos é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados, como o foto-Fenton, uma vez que sua metodologia é considerada de simples aplicação, baixo custo e possui bons resultados na descontaminação de alguns tipos de soluções (Nogueira et al., 2007; Doumic et al., 2015; Shindhal et al., 2021; Dos Santos, 2023). Segundo Marques e Da Conceição (2022), a procura por essa metodologia é de 28,5% do total de publicações envolvendo tratamentos de efluentes contaminados com corantes.

A aplicação dessa técnica junto a uma estação de tratamento de água (ETA), como uma aliada aos tratamentos de efluentes convencionais já implementados seria uma boa opção na remoção de compostos coloridos da água (Cai et al., 2021; Oliveira, 2022). Contudo, devido à faixa de pH limitada que o processo de foto-Fenton mediado por ferro atua, utilizar outros compostos como fornecedores de íons  $Fe^{3+}$  para a reação se torna uma alternativa. Um exemplo é o Ferrioxalato ( $FeOx$ ), que permanece solubilizado em faixas de pH menos ácidas (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Aplin et al., 2001; Oliveira, 2022; Dos Santos, 2023).

Nos últimos anos, diversos estudos científicos se concentraram no uso dessa metodologia para o tratamento de contaminantes em corpos hídricos; portanto, conhecer o processo e sua máxima eficiência de aplicação é de grande importância científica (Domic et al., 2015, Oliveira, 2022), utilizando metodologias e estatísticas que forneçam previsões de resultados, auxiliando na economia de trabalho, reações e custos, tornando esse processo ainda mais atrativo (Nogueira et al., 2007; Doumic et al., 2015; Davuluri et al., 2019).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência do processo de foto-Fenton mediado por Ferrioxalato ( $FeOx / H_2O_2 / UV$ ) solar e por lâmpada na degradação de 6 corantes sintéticos: Violeta de Metila (VM), Azul de Metileno (AM), corante de Giemsa (G), Safranina (S), Fucsina (F) e May Grunwald (MG), com base nos resultados ótimos gerados por um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

## **6.2 Material e Métodos**

Os procedimentos do estudo e análises foram realizados em conjunto pelo Laboratório de Saúde Única da Fundação de Saúde Itaipuapy, localizado em Foz do Iguaçu, PR, e pelo Laboratório RHESA, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus de Cascavel, PR.

### 6.2.1 Reagentes e preparação das soluções estoque

Os efluentes sintéticos utilizados neste trabalho foram preparados a partir de uma solução estoque simulada de cada contaminante, sendo os corantes Violeta de Metila ( $C_{24}H_{28}N_3Cl$ ) (Dinâmica®), Azul de Metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) (Neon®), Corante de Giemsa (Renylab®), Safranina ( $C_{20}H_{19}N_4^+ \cdot Cl^-$ ) (Dinâmica®), Fucsina ( $C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$ ) (Renylab®) e May Grunwald (Renylab®), todos padronizados na diluição 1 mL para cada 20 mL de água deionizada. Inicialmente, foi realizada a produção de água deionizada através do sistema MilliQ integral de ultra purificação de água (Merck®, SA). A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (Glasslab® GL20), e armazenada à temperatura ambiente em vidro âmbar, com capacidade de 2 L. Para experimentação foram utilizadas alíquotas de 20 mL para cada contaminante.

Foram utilizadas alíquotas do reagente Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$  (Merck® Millipore, 30% (v/v),  $34,01 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade da solução ( $\rho$ )  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$ ). A quantidade necessária para atingir a concentração desejada de  $H_2O_2$  foi calculada levando-se em conta o seu peso molar e o volume de solução. Foram utilizadas alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH, Alphatec®, P.M.  $40,0 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\rho$   $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ ) e ácido clorídrico (HCl, Alphatec®, P.M.  $36,40 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\rho$   $1,19 \text{ g cm}^{-3}$ ), ambos a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para os ajustes do pH das soluções.

A concentração dos corantes após exposição foi determinada por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, utilizando o Cromatógrafo Shimadzu® Prominence GC-2010, e por Espectrofotômetro UV-vis (Thermo-Scientific® Evolution 201), de acordo com metodologia proposta por Zheng et al. (2010) e Liu et al. (2015).

### 6.2.2 Preparo do complexo Ferrioxalato

A solução de ferrioxalato ( $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ ) foi preparada em sala escura a partir de uma solução de  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  de Ácido Oxálico Dihidratado ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , Vetec®, 99,5%, P.M.  $126,07 \text{ g mol}^{-1}$ ) e  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Fe^{3+}$  ( $FeCl_3$ , Êxodo®, P.M.  $162,30 \text{ g mol}^{-1}$ ) (Schmitz, 2018). Todas as amostras tratadas e não tratadas foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005), e todos os reagentes e solventes químicos apresentaram pureza de grau analítico (Monteagudo et al., 2011).

### 6.2.3 Degradação dos compostos químicos pelo processo UV / $H_2O_2$

Para a experimentação in situ, o módulo/reator experimental utilizado consistiu em uma caixa de inox para maximizar a ação da irradiação, com um vidro frontal de proteção UV. Ele possui dimensões de 130 cm de comprimento, 62 cm de largura e 50 cm de profundidade. É equipado com uma lâmpada ultravioleta (30 W, Philips® TUV PL-S), que emite irradiação em um comprimento de onda de 254 nm. Para a realização dos

experimentos, foi utilizado um béquer de borossilicato de 500 ml e agitador magnético (Glasslab® GL20) para homogeneizar a solução, e adicionado um pHmetro marca Precision Scientific Instrument® para medição do pH da amostra (Figura 6).

Para realização da experimentação *ex situ*, as amostras foram expostas a radiação solar utilizando um béquer de borossilicato de 500 ml e agitador magnético (Glasslab® GL20) para homogeneizar a solução. Para análise do pH das amostras, foi utilizado um pHmetro (Precision Scientific Instrument®) acoplado ao sistema. A experimentação ocorreu entre janeiro e março, e novembro e dezembro de 2021, que, historicamente, segundo o Atlas Solarimétrico do Brasil (TIBA et al., 2000), são os meses de maior incidência solar na região oeste do estado do Paraná, com média de 18 a 22 MJ / m<sup>2</sup> diário.

Para medição dos valores de incidência solar, foi utilizado um equipamento de medição de radiação solar, utilizando como parâmetro avaliativo os dados disponibilizados no Atlas Brasileiro de Energia Solar (Pereira et al., 2017), e através do software SunData v.3.0, disponibilizado gratuitamente de forma on-line.

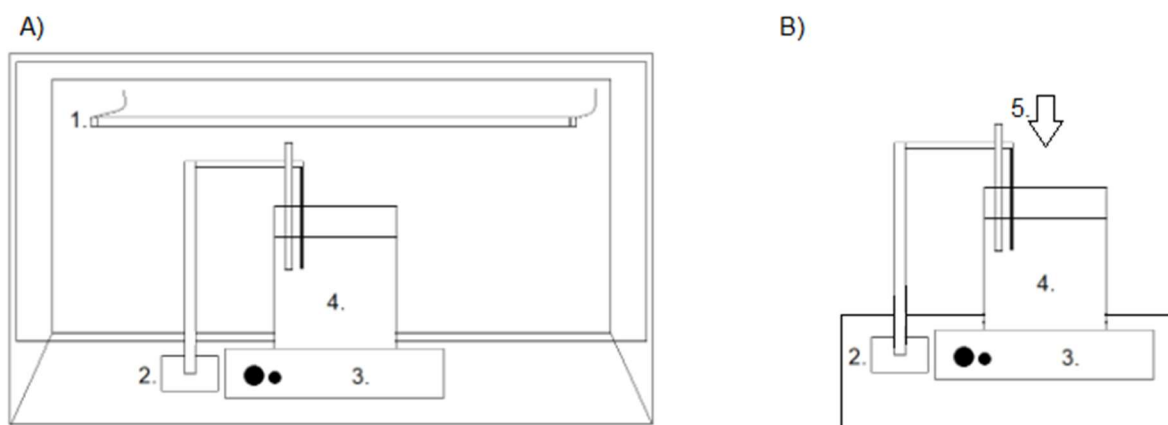


Figura 6 Modelo utilizado para experimentação e teste com corantes. a) *in situ* e b) *ex situ*, sendo: 1) Lâmpada UV; 2) pHmetro; 3) agitador magnético; 4) béquer de reação; 5) Irradiação solar.

#### 6.2.4 Procedimentos Experimentais

Para a realização dos experimentos do processo foto-Fenton, foi adicionado no reator um volume de 500 mL para cada uma das soluções contaminadas com 25 mL de cada corante. Depois disso, sob constante agitação (~60 rpm) e utilizando as soluções padrões de NaOH (1, 0,5 e 0,25 M) e HCl (1, 0,5 e 0,25 M), o pH da solução foi ajustado e aferido nos valores requeridos para cada experimento. Para iniciar a reação, foi adicionado o oxidante peróxido de hidrogênio em concentrações pré-estabelecidas e a posterior exposição à fonte de irradiação. As reações foram realizadas com a solução à temperatura ambiente (~20 - 30 °C). Em tempos de irradiação pré-estabelecidos, foram retiradas alíquotas de 10 mL para realizar as determinações analíticas.

### 6.2.5 Análises Estatísticas

A avaliação das variáveis de processo no sistema foto-Fenton heterogêneo foi realizada empregando a Metodologia de Superfície de Resposta (MRS) (Meyers; Montgomery, 2002), através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)  $2^3$  (Borba et al., 2018), incluindo seis pontos axiais e três pontos centrais, totalizando 17 experimentos para cada contaminante. Como variável dependente foi empregada a eficiência de degradação (ED %), e três variáveis independentes: Ferrioxalato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $q_i$ ), Peróxido de Hidrogênio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $q_{ij}$ ) e pH inicial da solução ( $q_j$ ), apresentando cinco níveis para cada variável independente (Tabela 9). A faixa de pH avaliada foi de 3 a 5, valores em que a atividade do sistema foto-Fenton é mais efetiva (Dias et al., 2014).

As concentrações estudadas de Ferrioxalato e Peróxido de Hidrogênio foram baseadas nos resultados ótimos encontrados em estudos preliminares de Monteagudo et al. (2011) e Schmitz (2018). O erro puro foi estimado através de três repetições no ponto central. Todos os modelos foram validados e a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares, quadráticos e suas interações foram obtidas por uma análise de variância (ANOVA) com 95% de nível de confiança, verificando sua qualidade de ajuste pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e seu significado estatístico pelo teste-F (Dias et al., 2014; Schmitz, 2018). Os dados foram ajustados de acordo com um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 6).

$$R = a + \sum_{i=1}^k a_i q_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k a_{ij} q_i q_j \quad \text{Eq.(6)}$$

Sendo (R) a resposta experimental, ( $q_{i-j}$ ) o valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado (POR), (a) a constante do modelo, ( $a_i$ ) o coeficiente dos termos lineares ajustados, (k) o número de respostas experimentais, e ( $a_{ii-j}$ ) coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados. A análise estatística foi realizada utilizando o Software Statistica®, versão 7.

Tabela 9 Níveis decodificados dos reagentes utilizados em estudo

Fator		Níveis				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Ferrioxalato	$\text{mg L}^{-1}$	1,000	1,404762	2	2,595238	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\text{mg L}^{-1}$	25,000	35,11905	50	64,880952	75
pH	-	3	3,404762	4	4,595238	5

Foram realizados 17 ensaios em duplicata, totalizando 34 experimentos para cada contaminante (Lucena et al., 2018). Todos os experimentos para montagem do DCCR foram

realizados em um tempo reacional de 120 minutos (Schmitz, 2018). Utilizando os resultados ótimos encontrados pelo modelo, foram realizados testes do tempo de irradiação UV / vis necessário para máxima degradação dos contaminantes, retirando alíquotas em 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. A degradação dos compostos poluentes ( $C_c$ ) (%) foi calculada relacionando as concentrações inicial ( $C_i$  - mg L<sup>-1</sup>) e final ( $C_f$  - mg L<sup>-1</sup>) de acordo com a Equação 9.

$$C_c = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad \text{Eq. (9)}$$

### 6.2.6 Influência da concentração inicial dos contaminantes

Para verificar a influência da concentração dos contaminantes na eficiência do processo de foto-Fenton, foram realizados experimentos variando as concentrações dos contaminantes em 50, 250 e 500 mg L<sup>-1</sup>, mantendo fixas as condições ótimas operacionais dadas pelo DCCR, com tempo fixado em 90 min.

### 6.2.7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

A determinação da concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada utilizando-se Espectrofotômetro UV-vis (Thermo-Scientific®, Evolution 201). Para a leitura do branco foi utilizado um balão volumétrico de 10 mL, sendo adicionados 1,035 mL do reagente preparado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, e água destilada até completar o volume do balão. Posteriormente foram realizadas as leituras do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando a mesma metodologia, adicionando 1 mL da amostra de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A realização das leituras de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual (mg L<sup>-1</sup>) foram realizadas em uma banda de intensidade com comprimento de onda de máxima absorção em 450 nm (Nogueira et al., 2005). A porcentagem de utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi calculada relacionando as concentrações inicial ( $C_0$  - mg L<sup>-1</sup>) e final ( $C_f$  - mg L<sup>-1</sup>) do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. de acordo com a Equação 10.

$$\text{Consumo de H}_2\text{O}_2(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad \text{Eq.(10)}$$

## 6.3 Resultados e Discussão

Os testes representados pelo item codificado nº 4 (Tabela 10) apresentaram-se como resultados ótimos, possuindo a maior taxa de degradação entre todos os corantes. Com esses resultados, foram realizados os testes nos tempos pré-determinados, verificando a



diferença entre a degradação dos corantes pela metodologia in situ (UV) (Figura 7) e ex situ (solar) (Figura 8).

Os resultados da ANOVA ( $p < 0,05$ ) evidenciaram que o modelo é eficiente para descrever a degradação dos corantes utilizando ambas as fontes energéticas estudadas, sendo capaz de explicar 94% da variabilidade observada para a eficiência de degradação dos compostos ( $R^2$  de 0,94). A qualidade do ajuste do modelo foi de  $R^2_{\text{ajustado}} (> 0,85)$ , o qual demonstra a qualidade do modelo. O teste F indicou valores muito baixos ( $< 0,001$ ), indicando que o modelo também possui alta significância.

Tabela 10 Valores de pós-reação em ppm e taxa de degradação dos corantes estudados

Decodificado	Fe	H2O2	pH	Corantes											
	mg/L	mg/L		VM	%	AM	%	G	%	S	%	F	%	MG	%
1	1,405	35,12	3,405	1,99	90,07	2,85	85,73	1,76	91,18	2,01	89,96	1,06	94,72	3,80	81,00
2	2,595	35,12	3,405	1,49	92,57	2,67	86,63	3,00	85,00	3,09	84,57	1,20	93,98	3,71	81,47
3	1,405	64,88	3,405	1,01	94,97	1,93	90,33	1,87	90,63	2,48	87,58	1,91	90,46	2,99	85,05
4	2,595	64,88	3,405	0,75	96,23	0,90	95,50	1,62	91,89	0,99	95,06	0,49	97,55	1,86	90,70
5	1,405	35,12	4,595	3,85	80,74	4,86	75,70	4,82	75,91	3,86	80,69	1,93	90,34	2,16	89,22
6	2,595	35,12	4,595	4,20	78,99	4,87	75,65	4,89	75,55	3,78	81,11	2,06	89,72	2,28	88,59
7	1,405	64,88	4,595	3,52	82,39	3,99	80,05	4,09	79,56	3,68	81,59	2,16	89,21	2,96	85,18
8	2,595	64,88	4,595	3,26	83,72	3,86	80,72	4,01	79,95	3,85	80,77	2,82	85,91	3,00	85,00
9	1	50	4	4,00	79,99	4,11	79,46	3,89	80,55	2,90	85,50	2,07	89,66	3,09	84,56
10	3	50	4	3,93	80,36	3,75	81,26	3,05	84,75	2,91	85,47	2,03	89,83	3,19	84,07
11	2	25	4	2,98	85,12	3,06	84,70	3,11	84,46	3,11	84,47	3,00	85,00	2,80	85,99
12	2	75	4	3,86	80,70	4,09	79,53	4,19	79,06	3,59	82,07	2,93	85,33	2,11	89,44
13	2	50	3	0,93	95,33	1,88	90,61	3,58	82,11	2,98	85,08	2,79	86,07	2,17	89,16
14	2	50	5	4,98	75,08	4,86	75,71	4,09	79,57	4,03	79,85	3,09	84,56	3,01	84,96
15	2	50	4	1,18	94,09	2,74	86,30	2,97	85,13	3,01	84,98	3,15	84,24	2,91	85,46
16	2	50	4	2,00	90,00	2,20	89,00	3,10	84,50	2,00	90,00	2,06	89,72	2,97	85,16
17	2	50	4	2,88	85,62	3,97	80,13	4,02	79,90	3,02	84,88	3,00	85,01	3,76	81,22

Nota: A decodificação 4 representa os valores ótimos estimados

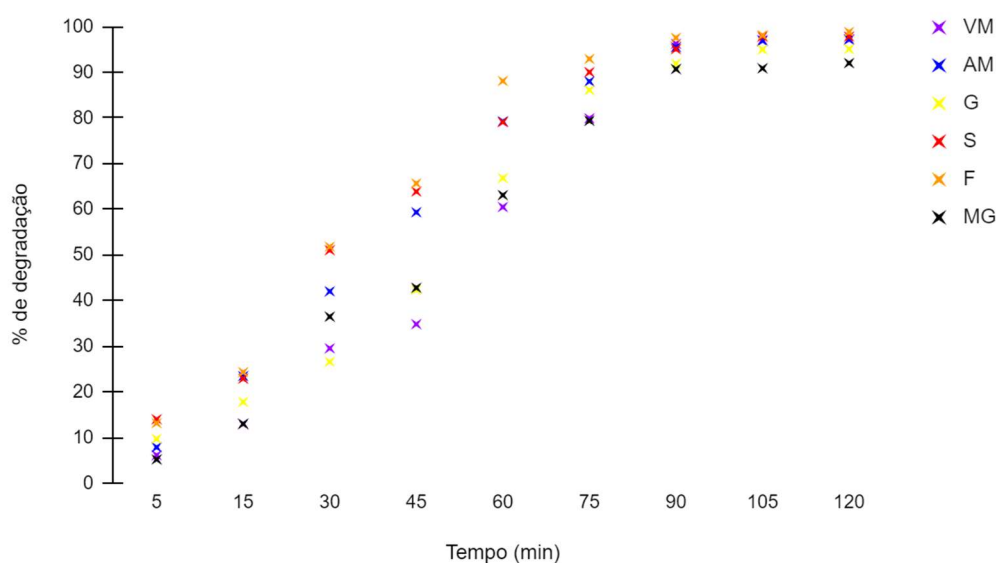


Figura 7 Porcentagem de degradação dos 6 corantes pela metodologia *in situ* (UV) em tempos pré-determinados.

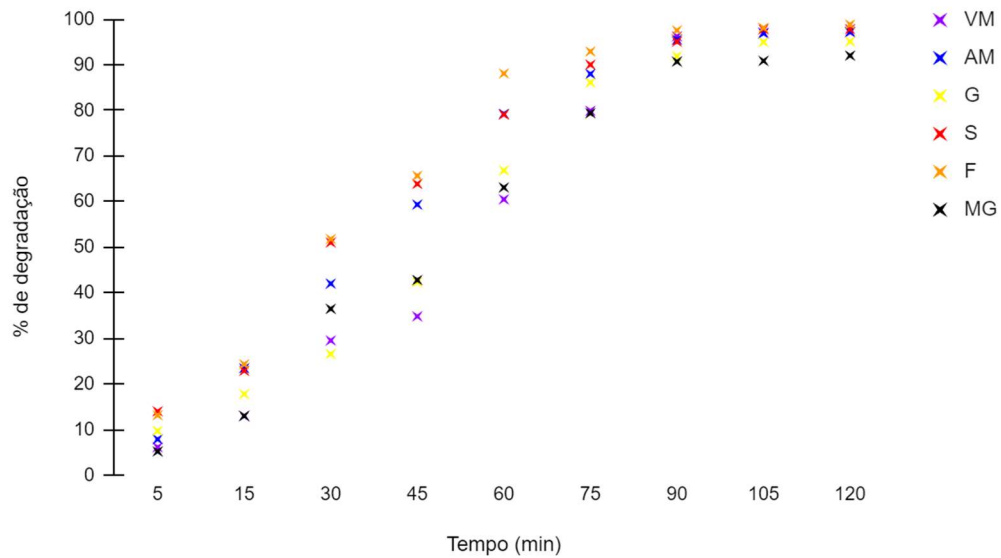


Figura 8 Porcentagem de degradação dos 6 corantes pela metodologia *ex situ* (solar) em tempos pré-determinados.

Percebe-se a similaridade entre os resultados dos testes utilizando ambas as metodologias, não apresentando diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ). O tempo considerado ideal para a exposição luminosa nos padrões estudados foi de 90 minutos ( $R^2 = 99,71$ ). Acima desse tempo, a taxa de degradação cai consideravelmente se comparada aos tempos anteriores ( $p > 0,05$ ), não sendo interessante manter o processo ativo no caso de exposição UV, diminuindo assim seu custo de aplicação. Os níveis quantificados por UV / vis estão descritos na Figura 9.

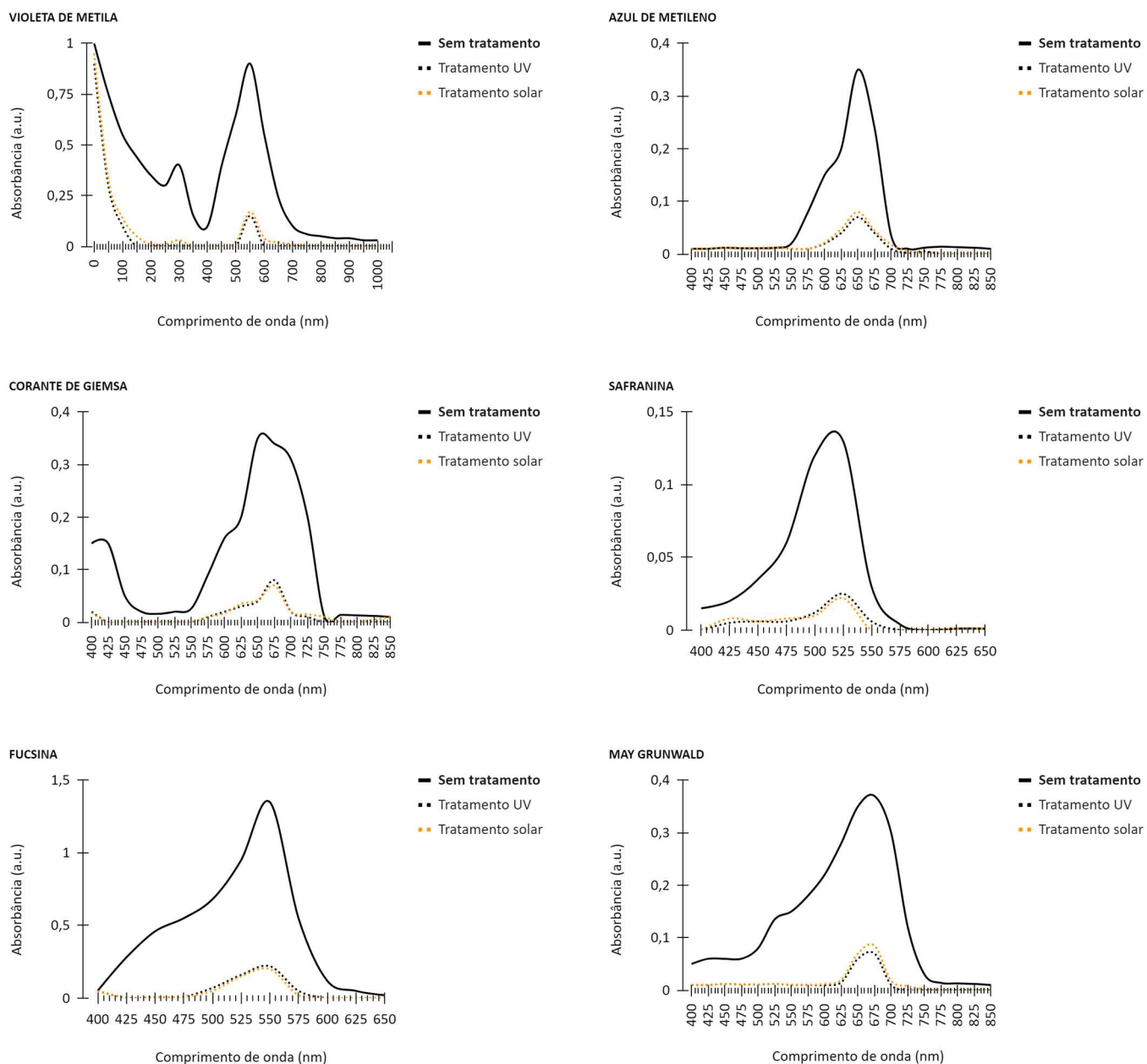


Figura 9 Avaliação UV / vis da degradação dos corantes estudados pré e pós-tratamento na condição ideal de experimentação.

Nota: Tempo = 90 min.

Segundo Nogueira et al. (2007) e Lucena et al. (2018), padrões de resultado encontrados em ambas as metodologias são importantes para a validação das concentrações dos reagentes e sua metodologia. Resultados similares entre as metodologias in situ e ex situ são esperados, principalmente quando utilizadas lâmpadas UV acima de 15W se a radiação solar do dia de teste for alta (Lima, 2014, Hassan et al., 2019). Nos dias de experimentação ex situ, o índice solar foi medido entre 'muito alto' e 'extremo', sendo os dois maiores índices da escala UV (08 e 10 em uma escala de 10).

Em síntese, a degradação de corantes por POA's envolve a rápida quebra da estrutura dos grupos cromóforos, resultando na formação de derivados aromáticos. Secundariamente, ocorre a formação de fragmentos menores fenólicos, que são transformados em moléculas de ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o ácido oxálico e o ácido acético. Essa sequência de degradação é observada como parte do mecanismo geral de transformação das moléculas estudadas (Gözmen et al., 2009; Javani; Kumar, 2018).

Segundo Salvador et al. (2012), a modificação da região responsável pelo sinal espectral na região ultravioleta confirma essa informação, uma vez que a destruição do cromóforo, associada ao processo de perda da intensidade de cor, ocorre de forma mais rápida do que a diminuição do sinal na faixa de 200 a 300 nm. No entanto, mesmo considerando essa questão, é importante ressaltar que a região que indica a absorção por espécies aromáticas apresenta uma redução significativa em sua intensidade após aproximadamente 20 minutos de reação, demonstrando a ocorrência de uma degradação avançada.

Os testes alterando a concentração inicial do contaminante demonstraram que quanto maior a concentração dos compostos poluentes, menor a resposta da reação de foto-Fenton ( $p < 0,05$ ), conforme evidenciado na Figura 10, indicando que em locais de alta carga de corantes, torna-se necessária a adaptação do protocolo.

Ao se modificar a concentração de poluentes para mais, pode haver uma redução na eficiência do processo devido a vários fatores (Kodavatiganti et al., 2021): 1) disponibilidade de radicais hidroxila. Quando a concentração de compostos orgânicos é muito alta, a demanda por radicais hidroxila pode superar a capacidade de criação desses radicais, resultando em uma baixa capacidade de degradação (Ninkar, 2018; Oliveira, 2022); 2) Com uma alta concentração de poluentes, pode ocorrer uma competição entre os compostos com os radicais hidroxila, principalmente por sítios de reação, levando a uma diminuição na taxa de reação de degradação dos poluentes, pois os radicais hidroxila podem ser perdidos em reações secundárias (Radoń et al., 2019; Nascimento et al., 2020); e 3) Em altas concentrações de poluentes, podem ocorrer reações indesejadas que levem à criação de subprodutos de reação tóxicos (Salvador et al., 2012; De Brito, 2015; Benassi, 2021; Linhares et al., 2023).

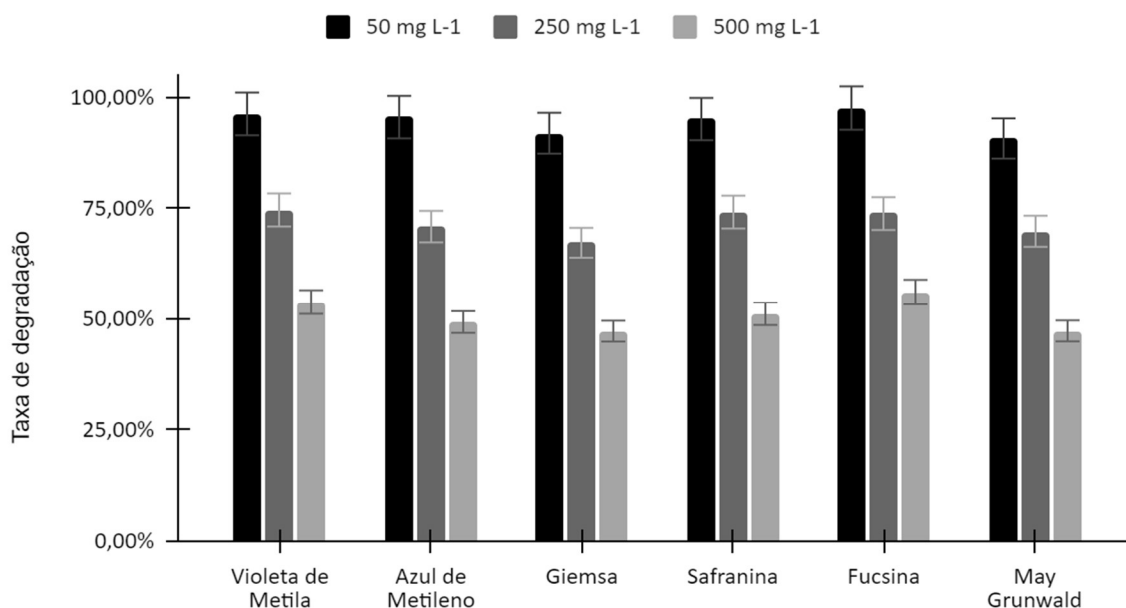


Figura 10 Influência da concentração inicial dos corantes na degradação total após 90 minutos de reação padronizada de foto-Fenton.

Segundo De Brito (2015) e Ramos et al. (2021), a concentração do contaminante em estudo é um fator que influencia a fotocatalise, pois a taxa de oxidação irá depender da concentração inicial do contaminante orgânico, já que a taxa de oxidação fotocatalítica e a concentração do composto são diretamente proporcionais, mas com o passar do tempo, a taxa de oxidação se estabiliza, sendo inalterada pela concentração do contaminante. Resultados similares foram detectados por Hermosilla et al. (2009) e Lucena et al. (2018) ao modificar a concentração de material contaminante trabalhando com lixiviados de aterros sanitários. Para a utilização de reatores em escala real, sugere-se a adequação do protocolo em casos de contaminação de água por alta concentração de corantes, visto que a concentração inicial dos compostos influenciou diretamente o processo da fotocatalise realizado.

Os valores das concentrações de peróxido de hidrogênio inicial ( $C_0$ ) e final ( $C_1$ ) dos testes in situ estão descritos na Tabela 11. Não houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) nos valores residuais para as reações in situ e ex situ, demonstrando que a reação ocorreu de forma similar em ambas as condições. Percebe-se um padrão decrescente nos valores de  $H_2O_2$  conforme o tempo de teste avança, indicando que não seria interessante manter o sistema por mais de 120 minutos, devido a total utilização do reagente nas concentrações utilizadas.

Tabela 11 Valores das concentrações de peróxido de hidrogênio inicial ( $C_0$ ) e final ( $C_1$ ) dos testes com corantes in situ

Tempo (min)	$C_0$	$C_1$	% res.	$C_0$	$C_1$	% res.
	Violeta de Metila			Azul de Metileno		

Tempo (min)	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	% res.	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	% res.
5	64,88	61,59	94,93	64,88	60,10	92,63
15	64,88	56,28	86,74	64,88	54,23	83,59
30	64,88	47,52	73,25	64,88	45,08	69,48
45	64,88	38,99	60,10	64,88	35,08	54,07
60	64,88	29,84	46,00	64,88	29,78	45,90
75	64,88	20,87	32,17	64,88	21,03	32,42
90	64,88	13,97	21,54	64,88	14,93	23,01
105	64,88	10,16	15,66	64,88	7,04	10,84
120	64,88	6,84	10,54	64,88	2,84	4,37
	Corante de Giemsa			Safranina		
5	64,88	63,11	97,27	64,88	60,09	92,61
15	64,88	56,08	86,44	64,88	57,03	87,91
30	64,88	48,26	74,38	64,88	47,16	72,68
45	64,88	36,10	55,64	64,88	39,90	61,50
60	64,88	30,09	46,37	64,88	33,11	51,03
75	64,88	20,68	31,87	64,88	25,87	39,87
90	64,88	13,03	20,08	64,88	18,36	28,30
105	64,88	8,37	12,89	64,88	11,20	17,26
120	64,88	2,80	4,32	64,88	4,71	7,26
	Fucsina			Corante de May Grunwald		
5	64,88	62,01	95,57	64,88	63,00	97,11
15	64,88	57,37	88,42	64,88	59,06	91,03
30	64,88	48,89	75,35	64,88	49,38	76,11
45	64,88	37,06	57,13	64,88	40,70	62,73
60	64,88	30,00	46,23	64,88	34,83	53,69
75	64,88	20,11	31,00	64,88	25,99	40,06
90	64,88	15,63	24,10	64,88	17,05	26,28
105	64,88	6,01	9,26	64,88	11,00	16,95
120	64,88	2,10	3,24	64,88	3,01	4,65

Os valores residuais descritos na Tabela 5 indicam que seria possível a utilização de menores quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, já que os valores residuais ficaram acima de 20% para todos os corantes analisados (Rosa et al., 2020). A Figura 11 representa a espectroscopia UV / vis do residual de peróxido de hidrogênio.

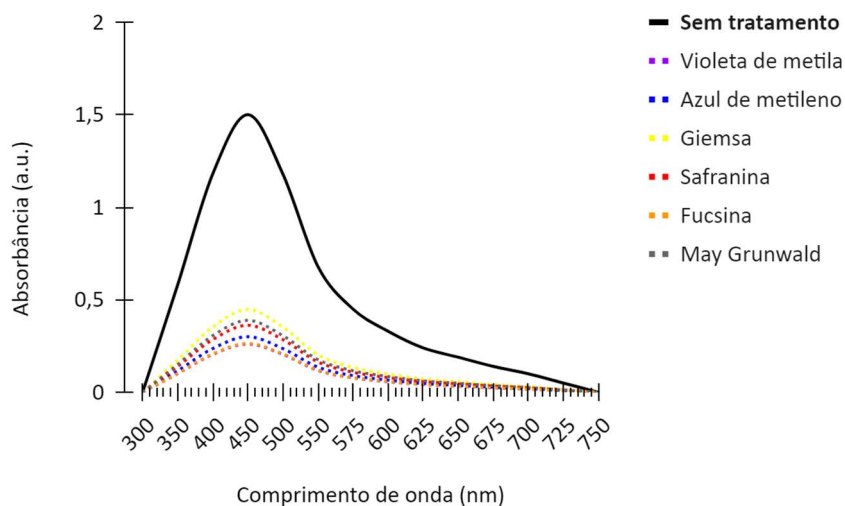


Figura 11 Avaliação UV / vis dos níveis residuais de  $H_2O_2$  pós-tratamento na condição ideal de experimentação in situ.

O peróxido de hidrogênio possui um papel fundamental, sendo a fonte dos radicais hidroxila que estarão disponíveis na reação, estes responsáveis pela degradação dos poluentes (Samsami et al., 2020). É crucial manter um nível residual adequado de  $H_2O_2$  por diversas razões. Em primeiro lugar, um excesso desse composto acarreta reações secundárias que não são interessantes, como a formação de subprodutos indesejados ou até mesmo tóxicos. É importante destacar que, em altas concentrações, o reagente poderá competir com a formação de radicais hidroxila, reduzindo assim a eficiência do processo na degradação (De Brito, 2015; Santos Jr. et al., 2021).

Porém, níveis baixos desse composto no processo de foto-Fenton podem levar a uma produção inadequada de radicais hidroxila, comprometendo severamente a degradação dos poluentes (Sampaio; Dantas, 2016; Shahid; Choi, 2020). Portanto, encontrar um equilíbrio torna-se importante, em que os níveis residuais desse reagente sejam suficientes para promover a disponibilização de radicais hidroxila, mas não em excesso a ponto de causar efeitos colaterais à reação.

O controle dos níveis residuais de  $H_2O_2$  durante os processos de foto-Fenton são fundamentais para garantir a uma degradação linear, eficiente e sustentável dos compostos químicos desejados. Em uma escala real, fora do ambiente controlado, isso pode ser alcançado por meio do ajuste da concentração inicial ou a adição gradual durante o processo (De Brito, 2015; Silva et al., 2021). Essas abordagens permitem manter os níveis adequados de  $H_2O_2$ , promovendo a liberação efetiva de radicais hidroxila e otimizando a eficácia do processo de degradação dos poluentes.

Oliveira (2012) obteve valores de degradação acima de 70% ao utilizar reatores UV para degradação de corantes sintéticos utilizando baixas concentrações de  $H_2O_2$ , evidenciando que uma alta concentração desse composto é prejudicial ao sistema,

diminuindo a degradação dos corantes a pouco mais de 50%, além de gerar maiores valores residuais, corroborando com a necessidade de um equilíbrio na composição do sistema.

A Tabela 12 apresenta um comparativo entre metodologias, carreadores e seus resultados de degradação, utilizando corantes sintéticos de uso hospitalar e também da indústria têxtil.

Tabela 12 Comparação da utilização de metodologias e carreadores distintos na degradação de corantes sintéticos

Método	Contaminante	Carreador	pH	%t $\cong$	Referência
UV	Azul de Metileno	Fe <sup>2+</sup>	3	55%	Sampaio e Dantas, 2016.
UV	RB5	Fe <sup>3+</sup> / Co	2,5 - 3	92%	Santos, 2019.
	RB5	Fe <sup>3+</sup> / Ni	2,5 - 3	97%	
	RB5	Fe <sup>3+</sup> / Zn	2,5 - 3	91%	
UV	Azul QR 19	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	75%	Salvador et al., 2012.
	Laranja Reativo 16	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	3	82%	
UV	Preto Biozol UC	Fe <sup>2+</sup>	3	95%	Martins et al., 2011.
UV	Vermelho 09	Fe <sup>3+</sup>	3	82%	Bortoti et al., 2016.
	Vermelho 09	Fe <sup>3+</sup>	5	95%	
UV	Amarelo ARLE	Fe <sup>2+</sup>	2,3	96%*	Manenti et al., 2010.
	Laranja TGL				
	Cor (PtCo)				
	Preto FR				
	Escarlate BNLE				
	Marinho BLE				
	Azul FGLE				
UV	Cristal Violeta	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	6,8	93%	Biazati et al., 2023.
UV	Índigo Azul	Fe <sup>2+</sup>	2,8	80%	Benassi, 2021.
Solar	Reactive Yellow 145	FeOx	6,7	73%	Castro et al., 2015.
UV	<i>Efluente Têxtil Bruto</i>	FeOx	2,8 - 5	74%	Justino, 2016.
UV	<i>Efluente Têxtil Bruto</i>	FeOx	5	95%	Justino et al., 2019.
UV	<i>Efluente Têxtil Bruto</i>	FeOx	2,8	98%	Souza, 2016.
Solar	<i>Efluente Têxtil Bruto</i>	Fe <sup>2+</sup>	3	95%	Starling, 2016.
Solar	<i>Efluente Têxtil Bruto</i>	FeOx	5	98%	



\* Todos os corantes foram adicionados à mesma amostra.

É evidente que existe uma preferência pelo uso da metodologia UV nos testes de foto-Fenton, devido à facilidade de controle de todas as variáveis envolvidas (Vorontsov, 2019). Além disso, é importante mencionar que poucos estudos são conduzidos utilizando uma faixa de pH próxima à neutralidade. Isso ocorre principalmente devido à baixa solubilidade do ferro em pH acima de 3. Nesse contexto, a utilização de complexos ferrosos se torna relevante, uma vez que existem relatos na literatura (Tabela 12) de uma boa taxa de degradação em pH próximo a 7. Portanto, a escolha desses complexos permite explorar essa faixa de pH específica e obter resultados promissores em termos de degradação, permitindo a realização do processo em larga escala. No caso deste estudo, o pH utilizado ainda é um dificultador da realização do processo em uma escala mais ampla, porém, em pH mais próximo de 5, a previsão de degradação segundo o modelo utilizado seria de aproximadamente 80%, resultados próximos à metodologia padrão em pH ácido utilizada por Benassi et al. (2021), e por Biazati et al. (2023) em pH 6,8 utilizando  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  como mediador.

Além disso, os dados relacionados aos corantes de uso hospitalar são escassos em comparação com a indústria têxtil, que tem sido amplamente estudada devido à sua conhecida capacidade de contaminação. A ciência tem direcionado mais atenção para compreender os impactos dos corantes têxteis, uma vez que podem representar um potencial risco para a saúde e o meio ambiente. No contexto hospitalar, a pesquisa envolvendo a contaminação de corantes ainda está em estágios iniciais. O direcionamento de pesquisas envolvendo a contaminação de efluentes por fármacos (Sarmiento et al., 2022) e efluentes gerais (Xavier; Lopes, 2023) ainda são objetos de maior atenção. Portanto, mais estudos são necessários para compreender plenamente os efeitos dos corantes utilizados nesse setor específico.

Na literatura, o uso do ferrioxalato como fonte de ferro em processo foto-Fenton tem se mostrado até 30 vezes mais eficiente que os processos UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV-Vis /  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  (Safarzadeh-Amiri et al., 1997). A utilização de  $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{solar}$  na degradação de agrotóxicos pode ser até 50 vezes mais eficiente que os processos  $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{solar}$  e  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{solar}$  (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Safarzadeh-Amiri et al., 1997). Alguns compostos resistentes ao tratamento biológico, como EDTA e corantes como vermelho reativo 235, também podem ser degradados pelo sistema  $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{solar}$  (Aplin et al., 2001; Emilio et al., 2002). Nogueira e colaboradores (2005) avaliaram a degradação de formol, corante verde de malaquita, 4-clorofenol e dos herbicidas tebutiuron e diuron utilizando os sistemas  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{solar}$  e  $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{solar}$ , e obtiveram respostas positivas, similares às encontradas neste estudo.

Oliveira (2022), utilizando luz ultravioleta como fonte energética e magnetita como fonte de íons de ferro, obteve máximos de 41,0 e 45,2% de degradação dos grupos cromóforos e aromáticos estudados; porém, em exposição solar, os valores de degradação foram inferiores a 25%, indicando que seria necessária uma adequação do protocolo para a utilização da metodologia proposta em escala real, diferentemente deste estudo.

O uso do processo foto-Fenton solar emerge como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contaminados. A utilização da energia solar, uma fonte limpa e de baixíssimo custo apresenta benefícios significativos em termos de economia (Castro et al., 2015; Vorontsov, 2019; Silva et al., 2021), como observado neste trabalho.

#### 6.4 Conclusão

A concentração dos compostos  $H_2O_2$  e  $FeOx$  indicada pelo DCCR foi eficiente para degradar os corantes estudados, alcançando entre 90,7 e 97,55% de degradação. O pH empregado e o tempo de exposição luminosa foram adequados, padronizando-se uma metodologia otimizada para evitar gastos excessivos em caso de experiência in situ, e economia de tempo no caso de exposição solar. Tanto a exposição à energia UV quanto a solar mostraram-se viáveis, com resultados muito próximos. Em áreas com alta incidência diária de raios UV, recomenda-se o uso do processo foto-Fenton com energia solar, evitando custos adicionais com eletricidade e a necessidade de lâmpadas/protetores UV.

A utilização do complexo  $FeOx$  permitiu a realização da fotodegradação em faixa de pH maior que os complexos de ferro tradicionalmente utilizados, gerando alta capacidade oxidativa e menores interferências da variação de pH nos resultados.

Este estudo demonstra a eficácia dessa abordagem no tratamento de efluentes, destacando a importância do foto-Fenton solar como uma solução sustentável e economicamente vantajosa, sendo uma ferramenta poderosa na degradação de compostos químicos coloridos, auxiliando nos tratamentos de água convencionais. Estudos futuros envolvendo a viabilidade de aplicação em escala real são interessantes, visando a utilização da metodologia para auxiliar no tratamento de água já implementado pelas cidades.

#### 6.5 Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21.ed. 2005. Washington – DC: APHA. 1546p.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe (III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water science and technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.

BATHIA, D.; SHARMA, N. R.; SINGH, J.; KANWAR, R. S. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 19, 2017.

BENASSI, J. C. **Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV) e oxidação fotoquímica (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**. 2021. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, 2021.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production. **Anais...** São Paulo, 2011.

BIAZATI, L. B.; FERREIRA, S. A. D.; NUNES, R. F.; ALMEIDA, Y. L. S.; MOURA, Y. M.; CASTRO, E. V. R.; LELIS, M. F. F. Otimização da Degradação do Corante Cristal Violeta em Solução Aquosa pelo Processo Fenton com Ferrita Preparada a partir de Rejeito de Mineração de Ferro. **Revista Virtual de Química**, v. 1, p. 1-12, 2023. DOI: 10.21577/1984-6835.20220138

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p.1393-1421, 2017.

BORBA, F. H.; SEIBERT, D.; PELLEZ, L. ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. E. Desirability function applied to the optimization of the Photoperoxi-Electrocoagulation process conditions in the treatment of tannery industrial Wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 207-216, 2018.

BORTOTI, A. A.; ROSA, M. F.; BARICCATTI, R. A.; LOBO, V. S. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. **Semina: Ciências exatas e tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 81-90, 2016.

CABRINI, M. P.; NARDI, M. C. C. Produção de biocarvão de resíduos de laranja aplicado como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com o corante fucsina básica. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 101028-101035, 2020.

CAI, Q. Q. JOTHINATHAN, L.; DENG, S. H.; ONG, S. L.; NG, H. Y.; HU, J. Y. 11 - Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment. In: SHAH, M. P. (Ed.). **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**, Elsevier, 2021. p. 199-254.

CASTRO, L.; MARCELINO, R. B. P.; STARLING, M. C.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Foto reator solar para remoção de poluentes e desinfecção de água: critérios de projeto e montagem. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 9441-9449, 2015.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97-110, 2007.

DAVULURI, S. B.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P. V.; KUMAR, M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 2-20, 2019.

DE BRITO, C. H. V.; DE ALMEIDA, L. B. S. **Estudo de Eficiência do processo Foto-Fenton sobre o processo Fenton na degradação de Amostras contendo Fenol**. 2015.

40f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2015.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 302-313, 2014.

DOS SANTOS, R. M. S.; NASCIMENTO, R. F.; SILVA, L. C.; CARVALHO FILHO, J. A. A.; PAIVA, A. L. R. Contaminação dos recursos hídricos por micropoluentes emergentes e os possíveis métodos de tratamento para sua remoção. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 8, n. 2, p. 70-85, 2023.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M. C. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>

EMILIO, C. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M.; MANSILLA, H. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 121-127, 2002.

FRUEHWIRTH, M.; SBIZZARO, M.; ROSA, D. M.; SAMPAIO, S. C.; REIS, R. R. Adsorption of atrazine by biochars produced from byproducts of the wood industry. **Engenharia Agrícola**, v. 40, p. 769-776, 2020.

GÖZMEN, B.; KAYAN, B.; GIZIR, A. M.; HESENOV, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. **Journal of Hazardous materials**, v. 168, n. 1, p. 129-136, 2009.

HASSAN, A. K.; RAHMAN, M. M.; CHATTOPADHAY, G.; NAIDU, R. Kinetic of the degradation of sulfanilic acid azochromotrop (SPADNS) by Fenton process coupled with ultrasonic irradiation or L-cysteine acceleration. **Environmental Technology & Innovation**, v. 15, p. 100380, 2019.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photoFenton processes. **The Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3473-3481, 2009.

JAMEE, R.; SIDDIQUE, R. Biodegradation of Synthetic Dyes of Textile Effluent by Microorganisms: an Environmentally and Economically Sustainable Approach. **European Journal of Microbiology and Immunology**, 9, n. 4, p. 114-118, 2019.

JANANI, S.; KUMAR, S. S. Performance analysis of different textile effluent treatment processes involving marine diatom *Odontellaaurit*. **Environmental Technology & innovation**. v. 11, p. 153-164, 2018.

JUSTINO, N. M. **Processo foto-fenton solar mediador por ferrioxalato (FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) aplicado ao tratamento de efluente têxtil**. 2016. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

JUSTINO, N. M.; BATTISTELLI, A. A.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á.; SOUZA, K. V.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-

- Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, p. 33-43, 2019.
- KIM, Y.; BAE, J.; PARK, H.; SUH, J.-K.; YOU, Y.-W.; CHOI, H. Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics. **Water Research**, v. 101, p. 187-194, 2016.
- KODAVATIGANTI, S.; BHAT, A. P.; GOGATE, P. R. Intensified degradation of Acid Violet 7 dye using ultrasound combined with hydrogen peroxide, Fenton, and persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 279, p. 119673, 2021.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LI, L.; SUWANATE, S.; VISVANATHAN, C. Performance evaluation of attached growth membrane bioreactor for treating polluted surface water. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 3-8, 2017.
- LIMA, N. S. **Degradação oxidativa de líquidos iônicos baseados em imidazólio utilizando processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar**. 2014. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju, SE, 2014.
- LINHARES, H. P.; RIBEIRO, J. A. S.; SOUSA, E. J. R.; LIMA, F. F.; BUARQUE, H. L. B.; ELOI, W. M.; SILVA, G. M. M.; ARAÚJO, R. S. Remoção de corante vermelho ácido em solução aquosa via processo Fenton. **Águas Subterrâneas**, v. 37, n. 1, 2023.
- LIU, N.; CHARRUA, A. B.; WENG, C.-H.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 55, 2015.
- LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H.; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, p. 499-507, 2018.
- MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, v. 12, n. 1, 2010.
- MARQUES, C. F.; DA CONCEIÇÃO, V. M. Alternativas tecnológicas de tratamento de efluentes têxteis: Uma revisão bibliométrica. **Revista Internacional de Ciências**, v. 12, n. 3, p. 194-212, 2022.
- MARTINI, E.; BARBOZA, M. L. D.; DEPIN, M. H.; ALQUINI, F.; OENNING, A. F. P. Revisão de literatura sobre a presença de etinilestradiol e cafeína na água potável e seus efeitos sobre o organismo humano. **Novos Saberes**, v. 2, n. 1, p. 58-69, 2015.
- MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 261-270, 2011.
- MATTOS, I. L. D.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

- MEYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology**: process and product optimization using designed experiments. 1.ed. John Wiley & Sons, New York, 2002.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTÍN, I. Photodegradation of reactive blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 702-709, 2011.
- MUHAMMAD, A.; SHAFEEQ, A.; BUTT, M. A.; RIZVI, Z. H.; CHUGHTAI, M. A.; REHMAN, S. Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (AOPs). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p.453-59, 2008.
- NASCIMENTO, G. E.; CAVALCANTI, V. O. M.; SANTANA, R.; SALES, D. C. S. Degradation of a sunset yellow and tartrazine dye mixture: optimization using statistical design and empirical mathematical modeling. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, p. 1-17, 2020.
- NIMKAR, U. Sustainable chemistry: A solution to the textile industry in a developing world. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 9, p. 13-17, 2018.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91. 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- OLIVEIRA, M. A. S. D. **Degradação de mistura de corantes em efluente têxtil sintético via processos fenton e foto-Fenton homogêneos e heterogêneos**. 2022. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2022.
- OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**. 2012. 80f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2012.
- PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; GONÇALVES, A. R.; COSTA, R. S.; LIMA, F. J. L.; RÜTHER, R.; ABREU, S. L.; TIEPOLO, G. M.; PEREIRA, S. V.; SOUZA, J. G. **Atlas brasileiro de energia solar**. 2.ed. São José dos Campos: INPE, p. 88, 2017.
- PIATON, E.; FABRE, M.; GOUBIN-VERSINI, I.; BRETZ-GRENIER, M.-F.; COURTADE-SAÏDI, M.; VINCENT, S.; BELLEANNÉE, G.; THIVOLET, F.; BOUTONNAT, J.; DEBAQUE, H.; FLEURY-FEITH, J.; VIELH, P.; COCHAND-PRIOU, B.; EGELÉ, C.; BELLOCQ, M.-P.; MICHIELS, J.-F. Recommandations techniques et règles de bonne pratique pour la coloration de May-Grünwald-Giemsa : revue de la littérature et apport de l'assurance qualité. **Annales de Pathologie**, v. 35, n. 4, p. 294-305, 2015.
- PINTO, G. M.; SILVA, K. R.; PEREIRA, R. F. A. B.; SAMPAIO, S. I. Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219-224, 2014.
- RADOŃ, A.; ŁOŃSKI, S.; WARSKI, T.; BABILAS, R. Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 1018-1025, 2019.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de Campinas – Unicamp, Campinas, São Paulo, 2011.

RAMOS, M. D. N.; SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V. SILVA, A. H. M.; MAGALHÃES, F.; AGUIAR, A. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 366-386, 2021.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; GAMARRA, F. M. C.; SANTANA, J. C. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of cleaner production**, v. 246, p. 119012, 2020.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 1, p.439-444, 1996.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00373-9)

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR., L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 932-938, 2012.

SAMPAIO, M. G.; DANTAS, R. F. Otimização do processo Foto-Fenton para eliminação de corante em água. XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP. **Anais...** 2016. DOI: 10.19146/pibic-2016-51885.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M.-H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process safety and environmental protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SANTOS JR, S. G.; SANTANA, R. M. R.; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F. S.; SILVA, P. M.; PAIVA, P. M. G.; LUCENA, A. L. A.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. Tratamento de poluentes orgânicos persistentes em reator de led com sulfato ferroso e resíduos de ferro para processo Fenton. **Revista Engenharia e Gestão Ambiental (EEMJ)**, v. 20, n. 6 de 2021.

SANTOS, B. D.; SILVA, M. C. G.; SANTOS, T. P.; SILVA, S. C. B. L.; CADENA, M. R. S.; CADENA, P. G. Efeitos de hormônios esteróides de contraceptivos orais combinados sobre os parâmetros comportamentais de *Betta splendens* (Regan, 1909). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 68, n. 2, p. 387-396, 2016.

SANTOS, F. L. D. **Degradação do corante têxtil RB5 em efluente modelo via processo de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton visando o reuso de água**. 2019. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2019.

SARMENTO, U. C.; SOUZA, T. P.; MARINI, A. T.; LOPES, E. C. M. B. Benzodiazepínicos: farmacologia, uso, contaminação ambiental e métodos analíticos para sua determinação. **Perspectivas Experimentais e Clínicas, Inovações Biomédicas e Educação em Saúde (PECIBES)**, v. 8, n. 2, p. 15-24, 2022.

SCHMITZ, A. **Avaliação da genotoxicidade e geração de subprodutos na degradação e mineralização de ciprofloxacina pelo processo UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2018. 114f. Dissertação

(Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis) - Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Cerro Largo, 2018.

SHAHID, M. K.; CHOI, Y. Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 495, p. 165823, 2020.

SHINDHAL, T.; RAKHOLIYA, P. VARJANI, S.; PANDEY, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; NG, H. Y.; TAHERZADEH, M. J. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, v. 12, n. 1, p. 70-87, 2021.

SILVA, M. P.; RAKHOLIYA, P. VARJANI, S.; PANDEY, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; NG, H. Y.; TAHERZADEH, M. J. Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using amino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized graphene oxide as nanocatalyst. **Environmental Advances**, v. 4, p. 100064, 2021.

SOUZA, P. M. S. **Utilização do processo foto-Fenton induzido com ferrioxalato no tratamento de efluentes têxteis**. 2016. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

STARLING, M. C. V. M. **Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. 2016. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

TIBA, C.; FRAIDENRAICH, N.; MOSZKOWICZ, M.; CAVALCANT, E. S. C.; LYRA, F. J. M.; NOGUEIRA, A. M. B.; GALLEGOS, H. G. **Atlas Solarimétrico do Brasil: banco de dados solarimétricos**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2000. 111p.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 19, 2020.

VOGELPOHL, A.; KIM, S. M. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 33-40, 2004.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 103-112, 2019.

XAVIER, R. S.; LOPES, A. J. O tratamento dos efluentes hospitalares como elemento primordial para a sustentabilidade. **Peer Review**, v. 5, n. 16, p. 160-172, 2023.

XU, R.-K.; XIAO, S.-C.; YUAN, J.-H.; ZHAO, A.-Z. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource technology**, v. 102, n. 22, p. 10293-10298, 2011.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNET, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 121-126, 2010.





## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de foto-Fenton utilizando ferrioxalato ( $\text{FeOx} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) demonstrou ser uma excelente alternativa no tratamento dos contaminantes estudados. Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que o ferrioxalato desempenha um papel eficiente no fornecimento de íons  $\text{Fe}^{2+}$  para a reação, ocorrendo de maneira direta ao longo de todo o período de exposição à luz. Nos testes práticos, alcançou-se uma taxa de degradação de 99,04% para o herbicida atrazina e 99,98% para o herbicida glifosato; para os corantes Violeta de Metila, as taxas de degradação foram de 96,23%, Azul de Metileno com 95,50%, Giemsa com 91,89%, Safranina com 95,06%, Fucsina com 97,55%; e May Grunwald com 90,70%. É importante ressaltar o alto potencial de degradação dos contaminantes utilizando o processo de foto-Fenton carregado por ferrioxalato, com a vantagem adicional de um baixo custo para a implementação dessa metodologia.

A determinação do ponto ótimo gerado pelo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)  $2^3$  para a máxima degradação dos contaminantes estudados ( $\text{FeOx} = 2,59 \text{ mg} / \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 64,88 \text{ mg} / \text{L}^{-1}$ , e  $\text{pH} = 3,40$ ) foi significativa para a degradação dos 8 compostos químicos. No entanto, é recomendável que o protocolo seja adaptado em casos de contaminação por altas concentrações de corantes e agroquímicos, uma vez que a influência da concentração inicial desses compostos no processo de fotocatalise é evidente.

A radiação solar (*ex situ*) e ultravioleta utilizada para os testes *in situ* (30 W) foi adequada para realizar a degradação dos materiais, com resultados muito semelhantes. Em ambas as metodologias, o tempo ótimo de exposição para a máxima degradação foi de 90 minutos. Em cidades com alta incidência diária de raios UV, recomenda-se realizar o processo de foto-Fenton utilizando energia solar, pois isso elimina a necessidade de custos adicionais com energia elétrica e a implementação de lâmpadas ou dispositivos de proteção UV.

Com base nos dados obtidos neste estudo, observa-se que a degradação dos compostos químicos ocorreu exclusivamente por meio do processo de foto-Fenton, e não por degradação natural dos compostos.

Ao aplicar a metodologia em efluentes agroindustriais, é recomendável conduzir estudos para avaliar a formação de compostos secundários e a toxicidade do material tratado. Essas investigações permitem determinar a necessidade ou não de uma segunda forma de tratamento do efluente e a viabilidade de reintroduzir o material tratado no meio ambiente. Além disso, é interessante realizar testes em faixas de pH mais amplas, a fim de executar a metodologia sem o risco de interferência dessa variável em caso de oscilações, ou a necessidade de tornar o pH do efluente muito ácido. Dessa forma, é possível obter

informações abrangentes sobre a eficácia do tratamento e tomar medidas adequadas para garantir a segurança e a sustentabilidade do processo.