

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

Rafaely Ximenes de Sousa Furtado

Estudo de degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbio: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia

São Carlos,

Junho/2020

Rafaely Ximenes de Sousa Furtado

Estudo de degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbio: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos,  
Junho/2020

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

**Assinatura:** *Rafaely Ximenes de Sousa Furtado*  
**Data:** *23.06.2020*

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

Furtado, Rafaely Ximenes de Sousa

Estudo de degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbio: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia / Rafaely Ximenes de Sousa Furtado. — São Carlos, 2020.

134 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica)— Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

1. PFOS. 2. Fotocatálise homogênea. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Processo biológico anaeróbio. 5. Ecotoxicologia. I. Título.



À minha família.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por seu amor e cuidado, e por me conceder força e esperança nos dias difíceis. Obrigada pelas bênçãos, lições e pela alegria que transborda em meu coração diariamente. Que seja dado a Ti, toda honra e toda glória!

Aos meus pais, Telma e Francisco, por todo amor e carinho. E não importa o quanto eu agradeça, nunca será suficiente. Amo vocês, com todo meu amor!

Às minhas avós, Maria Mercês (*in memoriam*) e Marize, por me ensinarem, através do exemplo, a honestidade, perseverança, humildade e gratidão. Em especial, minha Maria, que mesmo sendo materialmente simples, possuía uma riqueza imensurável de espírito (te amo além da vida!). Amo vocês!

Ao meu esposo, Sidnei, por ser meu amigo, parceiro e principal incentivador. Obrigada por todo amor e carinho demonstrado diariamente, por seus valiosos conselhos, e por estar sempre disponível todas as vezes em que precisei de um abraço e uma palavra de conforto. Obrigada por lutar comigo mais esta batalha. Te amo!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela oportunidade, confiança e riquíssimas discussões, não apenas sobre ciência, mas também sobre a vida. Muito obrigada por seus ensinamentos e pelos desafios propostos, que tanto contribuíram para que eu evoluísse profissionalmente durante esta jornada.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat, meu co-orientador, por me instruir no que diz respeito ao processo biológico anaeróbio, por ceder seu laboratório para montar os experimentos e os equipamentos para realizar as análises, pelas discussões científicas e por sua paciência.

Aos meus orientadores, Bessa e Zaiat, obrigada por me ensinarem através do exemplo a importância de ser um profissional humilde, acessível e competente na academia. Espero um dia, ser ao menos um pouco parecida com vocês neste sentido.

As minhas amigas: Ana Luiza, Ana Medina, Marcela e Marília. Meninas, obrigada pelas palavras de ânimo, pela cumplicidade, conselhos, risadas e muitos docinhos. Sou imensamente grata por ajudarem a tornar esta jornada mais leve. Foi um prazer compartilhar com vocês esta aventura. Até a próxima!

À Carolina Sabatini (Carol), por realizar minhas análises no cromatógrafo acoplado a espectrometria de massas. Obrigada, por sua participação no meu trabalho e por fazer sempre

além daquilo que era sua função. Sem sua ajuda e boa vontade, eu não teria chegado até aqui...  
Muito obrigada, de coração, por tudo!

Aos membros do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), em especial, à Isabel, Janja, Liliane, Mariê, Jeny e Guilherme Oliveira, pela paciência, amizade e por me ajudar a esclarecer diversas dúvidas sobre o processo biológico. Sou muito grata a cada um de vocês!

Aos meus queridos companheiros de laboratório: Vanessa, Williane, Felipe, Maykel, Chubraider, Pedro, Hiale e Celso; e a técnica e secretária, Vaninha e Kátia. Foi um prazer trabalhar ao lado de todos vocês! Obrigada pelas discussões científicas, risadas e docinhos.

À equipe da secretaria da pós-graduação do IQSC, em especial, à Gislei e à Andréia.

Agradeço à Capes pela concessão da bolsa de estudos.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

(Isaac Newton)

## RESUMO

Os compostos perfluorados são substâncias químicas amplamente utilizadas na indústria, especialmente em revestimentos têxteis, e, além disso, são persistentes, bioacumuláveis e interferentes endócrinos, e podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Por esta razão, a presente pesquisa teve por objetivo estudar a degradação, em baixas concentrações (inicialmente  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), de um composto perfluorado, da sub-classe dos ácidos sulfônicos (PFASs): o ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS), por três processos: 1) Fotocatálise homogênea ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ); 2) Fotocatálise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ); e 3) Processo biológico anaeróbio. Primeiramente, estudou-se a degradação por fotocatalise homogênea via planejamento experimental, obtendo-se na melhor condição experimental ( $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 2,0$ ), 44% de remoção do contaminante após 8 h de tratamento, com valor próximo ao estimado para a capacidade oxidativa do sistema (MOC), que foi de 49%. A degradação por fotocatalise heterogênea foi otimizada usando-se a metodologia de superfícies de resposta (MSR), cuja condição ótima foi usando-se  $C_{\text{TiO}_2} = 1,45 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 4,0$ , alcançando-se, em média, 83% de remoção do PFOS e 86% para a MOC do sistema após 8 h, respectivamente. Em ambos os processos fotocatalíticos, a degradação do PFOS obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem ( $0,34 \text{ h}^{-1}$  e  $0,64 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente), e, além disso, não foi observada a degradação por fotólise direta (UV). Na degradação do PFOS pelo processo biológico em condições anaeróbias, obtiveram-se 33% de remoção em 10 dias de tratamento. Neste período, não foram observadas a inibição da atividade metanogênica específica (AME) e nem a modificação significativa do consórcio microbiano (Domínios Archaea e Bacteria). Em todos os processos foram identificados produtos de degradação (PDs) e a estimadas as respectivas ecotoxicidades aguda e crônica para organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas). Foi observado que o caráter lipofílico dos PDs influencia as ecotoxicidades, embora não seja um fator determinante.

Palavras-chave: PFOS; Fotocatálise homogênea; Fotocatálise heterogênea; Processo biológico anaeróbio; Ecotoxicidade.

## ABSTRACT

Perfluorinated compounds are chemical substances widely used in industry, especially in textile coatings, and, in addition, they are persistent, bioaccumulative and endocrine disruptor, and can cause damage to human health and the environment. For this reason, this research aimed at studying the degradation, in low concentrations (initially  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), by three processes: 1) Homogeneous photocatalysis ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ); 2) Heterogeneous photocatalysis ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ); and 3) Anaerobic biological process. First, PFOS degradation was studied by homogeneous photocatalysis using a full factorial design. With the best experimental conditions ( $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.057 \mu\text{mol L}^{-1}$  and  $\text{pH} = 2.0$ ), one obtained 44% PFOS removal after 8 h of treatment, which was close to the estimated maximum oxidation capacity of the system (MOC): 49%. The PFOS degradation by heterogeneous photocatalysis was optimized using the response surface methodology (MSR), whose optimal conditions were  $C_{\text{TiO}_2} = 1.45 \text{ g L}^{-1}$  and  $\text{pH} = 4.0$ . This time, one achieved 83% PFOS removal after 8 h of treatment, again close to the estimated MOC: 86%. In both photocatalytic processes, PFOS degradation followed a pseudo-first order kinetics ( $0.34$  and  $0.64 \text{ h}^{-1}$ , respectively), and, degradation by direct photolysis (UV) was negligible. When PFOS was degraded by the anaerobic biological process, 33% removal was obtained in 10 days of treatment. During this period of time, neither inhibition of the specific methanogenic activity (AME) nor significant changes in the microbial consortium (Archaea and Bacteria domains) were observed. In all processes, degradation products (PDs) were identified and the respective acute and chronic ecotoxicities for aquatic organisms (fish, daphnids and algae) were estimated. It was observed that, although lipophilicity influenced ecotoxicities, it is not the only determining factor.

Keywords: PFOS; Homogeneous photocatalysis; Heterogeneous photocatalysis; Anaerobic biological process; Ecotoxicity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo dos compostos perfluorados (PFCs) no meio ambiente .....	28
Figura 2 – Sistema de oxidação química avançada .....	33
Figura 3 – Ciclo fotocatalítico da transferência de carga entre metal e ligante (TCLM) através do mecanismo de transferência eletrônica de: (a) esfera interna; e (b) esfera externa .....	47
Figura 4 – Aparato experimental: 1) Ventoinhas, 2) lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, 3) célula cilíndrica de vidro pyrex <sup>®</sup> , 4) barra magnética, 5) agitador magnético, 6) banho termostatzado .....	51
Figura 5 – Espectro de massas full scan em modo negativo no Q1 para o PFOS .....	55
Figura 6 – Espectro de massas product ion scan em modo negativo .....	56
Figura 7 – XIC do PFOS e suas respectivas condições cromatográficas com eluição: (a) isocrática; (b) gradiente .....	58
Figura 8 – XIC do PFOS para as transições com m/z (-) 99 e (-) 169, usando-se como fase móvel metanol e acetato de amônio 5 mmol L <sup>-1</sup> em modo isocrático 80:20 (em volume).....	60
Figura 9 – Curva analítica do PFOS em água (pH 6) obtida por CLAE-EM no intervalo de intervalo de 1 a 100 µg L <sup>-1</sup> .....	60
Figura 10 – (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície resposta obtidos para a remoção do PFOS (100 µg L <sup>-1</sup> ) por fotocátalise homogênea mediada por íons Fe <sup>3+</sup> .....	62
Figura 11 – Concentração do PFOS em função do tempo: (●) fotocátalise homogênea mediada por Fe <sup>3+</sup> e (●) fotólise direta. Linha sólida: Modelo de Chan e Chu (2003) ajustado. Parâmetros do modelo: ρ e σ. Resultados do modelo: k, MOC e R <sup>2</sup> .....	64
Figura 12 – Estimativa da lipofilicidade dos produtos de degradação obtidos a partir do processo fotoquímico mediado por íons Fe <sup>3+</sup> , usando-se o software Chemicalize. ....	67
Figura 13 – Estimativa da ecotoxicidade em três classes de organismos aquáticos (peixes, dafínideos e algas) para o PFOS e seus respectivos produtos de degradação, usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica. ....	68
Figura 14 – Representação do processo de fotocátalise heterogênea.....	74

Figura 15 – Aparato experimental: 1) Ventoinhas, 2) lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, 3) bomba de ar, 4) célula cilíndrica de vidro Pyrex®, 5) barra magnética, 6) agitador magnético, e 7) banho termostatizado .....	79
Figura 16 – Carga superficial das partículas de TiO <sub>2</sub> em função do pH da suspensão.....	83
Figura 17 – (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta obtidos para a remoção do PFOS (100 µg L <sup>-1</sup> ) por fotocatálise heterogênea .....	84
Figura 18 – Superfície de resposta representando a região ótima para a remoção do PFOS (100 µg L <sup>-1</sup> ) por fotocatálise heterogênea (TiO <sub>2</sub> /UV).....	87
Figura 19 – Concentração residual do PFOS em função do tempo de fotocatálise heterogênea. Linha sólida: Modelo de Chan e Chu (2003) ajustado. Parâmetros do modelo: $\rho$ e $\sigma$ . Resultados do modelo: $k$ , MOC e R <sup>2</sup> .....	88
Figura 20 – Estimativa da lipofilicidade do PFOS e de seus respectivos produtos de degradação (fotocatálise heterogênea), usando-se o software Chemicalize .....	90
Figura 21 – Estimativa da ecotoxicidade para três classes de organismos aquáticos (peixes, dafinídeos e algas) do PFOS e dos seus produtos de degradação, usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica.....	91
Figura 22 – Esquema simplificado do processo de digestão anaeróbia .....	96
Figura 23 – Procedimento para os ensaios de biodegradação em condições anaeróbias: 1) ensaio de biodegradação do PFOS; 2) controle; e 3) adsorção .....	101
Figura 24 – Curva de calibração da área PFOS/ área PI em esgoto doméstico simulado em pH .....	106
Figura 25 – Atividade metanogênica específica (AME): (a) AME com ajuste de uma função sigmoidal (Boltzmann) aos dados e (b) AME <sub>média</sub> da produção de metano. Ensaios em triplicata .....	110
Figura 26 – Dendograma obtido a partir do perfil de bandas do DGGE das amostras de biodegradação e controle: (a) Domínio Bacteria e (b) Domínio Archaea.....	111
Figura 27 – Estimativa da lipofilicidade dos produtos de biodegradação anaeróbia usando-se o software Chemicalize.....	114

Figura 28 – Estimativa da ecotoxicidade para três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) para o PFOS e seus respectivos produtos de biodegradação usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica ..... 115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura e propriedades do PFOS .....	31
Tabela 2 – Descrição da tabela ANOVA .....	38
Tabela 3 – Planejamento experimental $2^2$ com os níveis codificados.....	51
Tabela 4 – Parâmetros de operação do espectrômetro de massas .....	53
Tabela 5 – Condições otimizadas por infusão direta do PFOS .....	54
Tabela 6 – Composição da fase móvel em CLAE-EM para análise de PFOS .....	57
Tabela 7 – Resultados do planejamento experimental $2^2$ , com réplica em todos os pontos, obtido para degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) via processo fotoquímico mediado por íons $\text{Fe}^{3+}$ , após 4 h de irradiação .....	61
Tabela 8 – Resultados obtidos para degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), sem réplica, por fotocatalise homogênea mediada por íons $\text{Fe}^{3+}$ , após 4 h de irradiação.....	63
Tabela 9 – Identificação dos produtos de degradação formados a partir da degradação fotoquímica do PFOS mediada por $\text{Fe}^{3+}$ .....	65
Tabela 10 – Resultados obtidos no planejamento experimental completo $2^2$ (remoção de PFOS após 90 min) .....	83
Tabela 11 – Experimentos realizados ao longo do caminho de máxima inclinação e suas respectivas respostas (remoção do PFOS após 90 min) .....	85
Tabela 12 – Resultados obtidos para o planejamento composto central (PCC).....	86
Tabela 13 – ANOVA dos resultados do PCC .....	87
Tabela 14 – Produtos de degradação identificados durante a degradação do PFOS por fotocatalise heterogênea .....	89
Tabela 15 – Composição do esgoto doméstico simulado (EDS), $\text{DQO}_{\text{teórica}} = 500 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (Torres, 1992).....	101
Tabela 16 – Intermediários formados durante o processo de degradação anaeróbia .....	109
Tabela 17 – Índices ecológicos referentes aos Domínios Bacteria e Archaea das amostras de biodegradação e controle .....	112

Tabela 18 – Identificação dos produtos de biodegradação formados a partir da digestão em condição anaeróbia .....	113
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AME — Atividade Metanogênica Específica

BC — Banda de Condução

BV — Banda de Valência

CLAE — Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CE — *Collision Energy* (Energia de Colisão)

CXP — *Collision Cell Exit Potential* (Potencial de Saída da Célula de Colisão)

DAD — Detector de Arranjo de Diodos

DP — *Decomposition Potential* (Potencial de Decomposição)

DQO — Demanda Química de Oxigênio

EC<sub>50</sub> — Concentração de Efeito em 50% dos Organismos

E<sub>g</sub> — Energia de *band gap*

EM — Espectrometria de Massas

EPA — *Environmental Protect Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

ESI — *Electrospray Ionization*

ETAR — Estação de Tratamento de Águas Residuárias

ETE — Estação de Tratamento de Esgoto

LD — Limite de Detecção

LQ — Limite de Quantificação

MOC — Maximum Oxidative Capacity (Capacidade Oxidativa Máxima)

MRM — Monitoramento de Reações Múltiplas

MSR — Metodologia da Superfície Resposta

PFCs — *Perfluorinated Coumpounds* (Compostos Perfluorados)

PFOS — Ácido Perfluoro-octanossulfônico

pH<sub>ZC</sub> — pH de Carga Zero

PI — Padrão Interno

POA — Processo Oxidativo Avançado

POP — Poluente Orgânico Persistente

QTrap — Híbrido Quadrupolo/*Ion Trap*

ST — Sólidos Totais

SSV — Sólidos Suspensos Voláteis

TCML — Transferência de carga entre o metal e o ligante

UV — Ultravioleta

XIC — Extracted-ion chromatogram (cromatograma de íon extraído)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	21
REFERÊNCIAS.....	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	26
2.1.1 Aspectos gerais da poluição aquática .....	26
2.1.2 Compostos perfluorados .....	27
2.1.3 Ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS) .....	30
2.1.4 Fotocatálise homogênea ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ) .....	32
2.1.5 POAS (Processos Oxidativos Avançados): Fotocatálise Heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).....	33
2.1.6 Processo biológico .....	35
2.1.7 Planejamento experimental e otimização.....	36
REFERÊNCIAS.....	40
3. DEGRADAÇÃO DO PFOS POR FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ) .....	46
3.1 Introdução .....	47
3.2 Objetivos .....	49
3.2.1 Objetivos específicos .....	49
3.3 Materiais e Métodos.....	50
3.3.1 Reagentes.....	50
3.3.2 Experimentos de degradação por fotocatálise homogênea.....	50
3.3.3 Planejamento experimental.....	51
3.3.4 Modelo cinético para remoção do PFOS.....	52
3.3.5 Métodos analíticos.....	53

3.3.6 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e dos seus produtos de degradação .....	54
3.4 Resultados e Discussão .....	55
3.4.1 Condições de operação do espectrômetro de massas (Q-trap) .....	55
3.4.2 Condições cromatográficas acopladas a espectrometria de massas (CLAE-EM) .....	57
3.4.3 Experimentos de degradação do PFOS por fotocatalise homogênea .....	61
3.4.4 Cinética, fotólise e capacidade oxidativa máxima (MOC) do sistema .....	63
3.4.5 Identificação dos produtos de degradação .....	64
3.4.6 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e de seus produtos de degradação .....	66
3.5 Conclusão .....	69
REFERÊNCIAS .....	70
4. DEGRADAÇÃO DO PFOS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	73
4.1 Introdução .....	74
4.2 Objetivos .....	77
4.2.1 Objetivos específicos .....	77
4.3 Materiais e Métodos .....	78
4.3.1 Reagentes .....	78
4.3.2 Medida do potencial Zeta .....	78
4.3.3 Experimentos de degradação por fotocatalise heterogênea .....	78
4.3.4 Metodologia da superfície resposta .....	79
4.3.5 Modelo cinético para remoção do PFOS .....	80
4.3.6 Métodos analíticos .....	80
4.3.7 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e dos seus produtos de degradação .....	81
4.4 Resultados e Discussão .....	82

4.4.1 Análise da carga superficial do fotocatalisador (TiO <sub>2</sub> ): Medida do potencial Zeta .....	82
4.4.2 Otimização usando-se a metodologia da superfície resposta (MSR) .....	83
4.4.3 Cinética de degradação .....	88
4.4.4 Identificação dos produtos de degradação.....	89
4.4.5 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e de seus produtos de degradação .....	89
4.5 Conclusão.....	92
REFERÊNCIAS.....	93
5. DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO PFOS .....	95
5.1 Introdução .....	96
5.2 Objetivos .....	99
5.2.1 Objetivos específicos .....	99
5.3 Materiais e Métodos.....	100
5.3.1 Reagentes.....	100
5.3.2 Ensaio de biodegradação anaeróbia .....	100
5.3.3 Métodos analíticos.....	102
5.3.4 Atividade metanogênica específica .....	103
5.3.5 Análise de biologia molecular .....	104
5.3.6 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e dos seus produtos de biodegradação.....	105
5.4 Resultados e Discussão .....	106
5.4.1 Curva de calibração.....	106
5.4.2 Degradação biológica em condições anaeróbias.....	107
5.4.2.1 Ensaio abiótico de adsorção do PFOS nos frascos de vidro Duran ....	107
5.4.2.2 Ensaio de biodegradação do PFOS e controle.....	107

5.4.3 Atividade metanogênica específica.....	109
5.4.4 Biologia molecular.....	109
5.4.5 Identificação dos subprodutos de biodegradação .....	113
5.4.6 Lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica.....	114
5.5 Conclusão .....	117
5.5 REFERÊNCIAS .....	118
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	122
PERSPECTIVAS FUTURAS .....	123
APÊNDICES .....	124

# 1

## INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água é um problema mundial. Isso porque o crescente aumento populacional (a população mundial deve atingir 9,8 bilhões até 2050) e a expansão das atividades agrícolas e industriais, associados a estações de tratamento de águas residuárias (ETAR) que contam com instalações e estratégias limitadas para a remoção de poluentes orgânicos emergentes, têm contribuído para que diversos compostos químicos cheguem aos corpos d'água, causando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; UNITED NATIONS, 2019).

Dentre estes compostos, podem ser destacados os compostos perfluorados (PFCs). Os PFCs têm sido inseridos no meio ambiente desde 1940, sem que os danos que poderiam causar a longo prazo tenham sido levados em consideração pelos cientistas (TROJANOWICZ et al., 2018).

Os PFCs estão presentes em diversos produtos, tais como embalagens de alimentos, espumas de extintores de incêndio, filmes fotográficos, formulações de pesticidas, papéis, tapetes, utensílios antiaderentes etc. (KUCHARZYK et al., 2017; INGELIDO et al., 2018; LI et al., 2020).

Estes compostos têm atraído a atenção da comunidade científica, pois são recalcitrantes no meio ambiente, interferentes endócrinos, bioacumuláveis, biomagnificáveis e potencialmente tóxicos para seres humanos e animais. Além disso, são frequentemente detectados na água em diversas regiões do mundo (CARTER; FARRELL, 2010; FERNANDEZ et al., 2016; PAN et al., 2016; CENNAMO et al., 2018; WANG et al., 2018; LI et al., 2020).

O ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS) é um dos principais PFCs. Em 2009, esse composto foi classificado como poluente orgânico persistente (POP) na convenção de Estocolmo e desde então, teve seu uso reduzido mundialmente. Todavia, o PFOS continua sendo utilizado em algumas aplicações devido à inexistência de alternativas adequadas para sua substituição. Além disso, ainda hoje sua concentração em água é relativamente alta devido ao seu uso intensivo nos últimos anos e também por causa da sua estabilidade química, o que dificulta sua degradação (ZHI; LIU, 2015; POOTHONG et al., 2017; WANG et al., 2018).

Vale lembrar que os padrões de qualidade da água estão cada vez mais rigorosos, fazendo-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água que sejam eficientes na

remoção de compostos persistentes como o PFOS, mas que apresentem uma boa relação custo/benefício (WANG et al., 2018).

Nesse sentido, o objetivo principal desta Tese foi realizar o tratamento de água contaminada com PFOS, um composto orgânico pertencente a um subgrupo importante dos compostos perfluoroalquilícos, os ácidos sulfônicos, por meio de três processos: i) Fotocatálise homogênea ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ); ii) Fotocatálise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ); e iii) Tratamento biológico anaeróbio. Além disso, procurou-se identificar os produtos de degradação formados em cada processo e estimar suas respectivas lipofilicidade e ecotoxicidade (aguda e crônica) em três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas). Por fim, os resultados obtidos e sua respectiva discussão neste estudo mostram métodos de tratamento capazes de promover a degradação do PFOS de sistemas aquosos e os possíveis impactos que o contaminante e seus subprodutos de degradação podem causar aos organismos aquáticos.

## REFERÊNCIAS

- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M. D. J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B. D.; IQBAL, H. M. N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – a review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 612, p. 1516-1531, 2018.
- CARTER, K. E.; FARRELL, J. Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. **Separation Science and Technology**, Maryland Heights, v. 45, n. 6, p. 762-767, 2010.
- CENNAMO, N.; ZENI, L.; TORTORA, P.; REGONESI, M. E.; GIUSTI, A.; STAIANO, M.; D'AURIA, S.; VARRIALE, A. A high sensitivity biosensor to detect the presence of perfluorinated compounds in environment. **Talanta**, Amsterdam, v. 178, p. 955-961, 2018.
- FERNANDEZ, N. A.; RODRIGUEZ-FREIRE, L.; KESWANI, M.; SIERRA-ALVAREZ, R. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Environmental Science-Water Research & Technology**, Cambridge, v. 2, n. 6, p. 975-983, 2016.
- INGELIDO, A. M.; ABBALLE, A.; GEMMA, S.; DELLATTE, E.; IACOVELLA, N.; DE ANGELIS, G.; ZAMPAGLIONI, F.; MARRA, V.; MINIERO, R.; VALENTINI, S.; RUSSO, F.; VAZZOLER, M.; TESTAI, E.; DE FELIP, E. Biomonitoring of perfluorinated compounds in adults exposed to contaminated drinking water in the Veneto Region, Italy. **Environment International**, Oxford, v. 110, p. 149-159, 2018.
- KUCHARZYK, K. H.; DARLINGTON, R.; BENOTTI, M.; DEEB, R.; HAWLEY, E. Novel treatment technologies for PFAS compounds: a critical review. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 204, p. 757-764, 2017.
- LI, F.; DUAN, J.; TIAN, S. T.; JI, H. D.; ZHU, Y. M.; WEI, Z. S.; ZHAO, D. Y. Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: occurrence, impacts and treatment. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 380, p. 23, 2020.
- PAN, C. G.; LIU, Y. S.; YING, G. G. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: removal efficiency and exposure risk. **Water Research**, Oxford, v. 106, p. 562-570, 2016.
- POOTHONG, S.; THOMSEN, C.; PADILLA-SANCHEZ, J. A.; PAPADOPOULOU, E.; HAUG, L. S. Distribution of novel and well-known poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in human serum, plasma, and whole blood. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 51, n. 22, p. 13388-13396, 2017.
- TROJANOWICZ, M.; BOBROWSKI, K.; SZOSTEK, B.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; SZREDER, T.; BARTOSZEWICZ, I.; KULISA, K. A survey of analytical methods employed for monitoring of Advanced Oxidation/Reduction Processes for decomposition of selected perfluorinated environmental pollutants. **Talanta**, Amsterdam, v. 177, p. 122-141, 2018.

UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. Population Division. **World population prospects 2019: highlights** (ST/ESA/SER.A/423). New York, 2019. Disponível em: [https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019\\_Highlights.pdf](https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf). Acesso em: 26 dez. 2019.

WANG, J.; WANG, L.; XU, C.; ZHI, R.; MIAO, R.; LIANG, T.; YUE, X.; LV, Y.; LIU, T. Perfluorooctane sulfonate and perfluorobutane sulfonate removal from water by nanofiltration membrane: the roles of solute concentration, ionic strength, and macromolecular organic foulants. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 332, p. 787-797, 2018.

ZHI, Y.; LIU, J. Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: effect of carbon surface chemistry. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 202, p. 168-176, 2015.

# 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1.1 Aspectos gerais da poluição aquática

A água é um recurso natural abundante em nosso planeta e é indispensável à sobrevivência dos seres vivos. Segundo o PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 2015), a superfície terrestre é constituída por 70% de água, sendo que apenas 0,3% é doce e adequada para o consumo humano.

Nos últimos anos a demanda por água doce aumentou, principalmente, em virtude do crescimento populacional e industrial. Como consequência deste crescimento desenfreado, intensificou-se a contaminação dos corpos d'água causada pela presença de compostos orgânicos que apresentam resistência à biodegradação. Esses compostos são provenientes, em sua grande maioria, de resíduos de atividades domésticas, industriais, agrícolas e também do uso de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. Estes compostos têm sido detectados no meio ambiente em baixas concentrações, na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , são considerados compostos orgânicos persistentes (POPs) e, em alguns casos, apresentam potencial de interferência endócrina (BILA; DEZOTTI, 2007; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018).

Os interferentes endócrinos (IEs) são definidos como substâncias químicas que interferem em qualquer aspecto da ação hormonal nos seres humanos e animais (ENDOCRINE SOCIETY, 2015). Essas substâncias químicas agem no organismo de formas distintas: i) bloqueando e/ou mimetizando os hormônios naturais; ii) respondendo inadequadamente aos estímulos do corpo, como por exemplo, produzindo insulina quando não é necessário; e iii) estimulando o sistema endócrino a causar a superprodução ou subprodução de hormônios (ENDOCRINE SOCIETY, 2015).

Na literatura são relatadas as principais consequências da ação de IEs sob o organismo dos seres humanos e animais; dentre elas estão o câncer de próstata e de ovário, infertilidade, diminuição da qualidade do sêmen, diminuição da eclosão de ovos de tartarugas e alterações no sistema imunológico de mamíferos (BILA; DEZOTTI, 2007; BOLONG et al., 2009).

Os produtos químicos industriais incluem uma variedade de compostos orgânicos que apresentam ação de interferência endócrina como, por exemplo, defensivos agrícolas, alquifenóis, ftalatos, bisfenol A e compostos perfluorados (CASALS-CASAS; DESVERGNE, 2011).

## 2.1.2 Compostos perfluorados

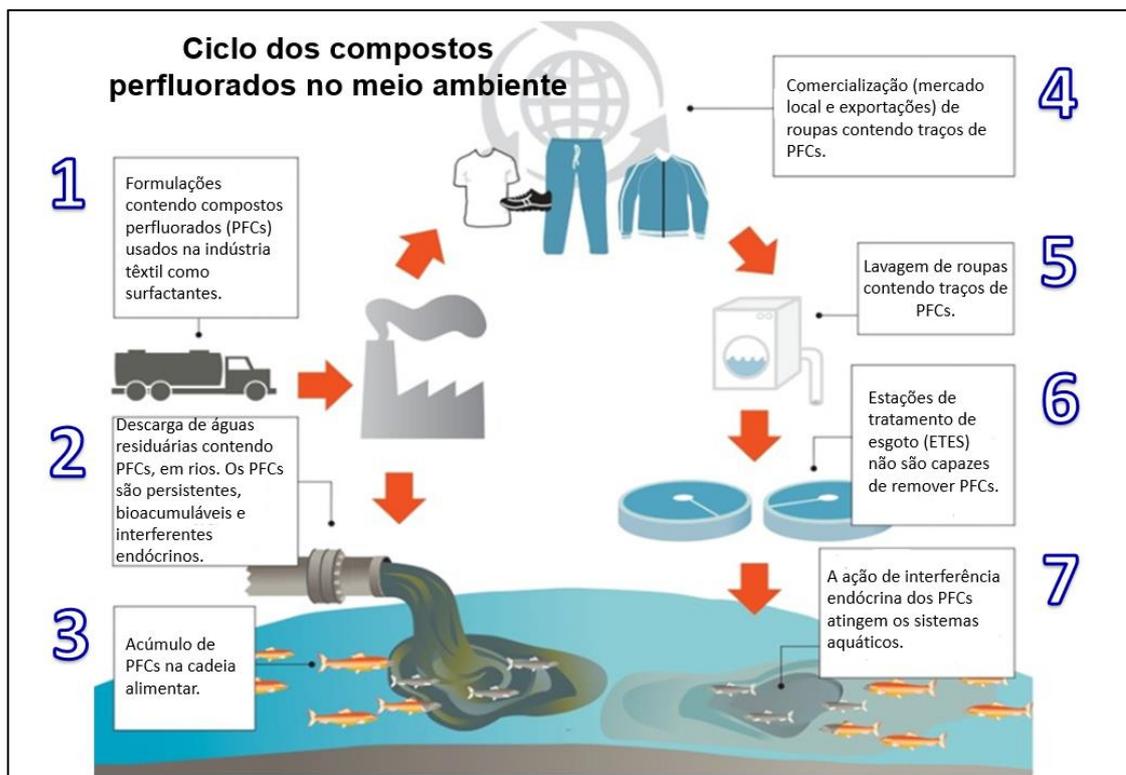
Os compostos perfluorados (PFCs) são compostos orgânicos com caráter anfifílico constituídos por uma cadeia perfluoroalquílica apolar do tipo  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}'$  ligada a um grupo funcional hidrofílico ( $\text{R}' = \text{CF}_2\text{OH}, \text{COOH}, \text{CO}-\text{NH}_2, \text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NHR}'_2$  ou  $\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ) cujas estruturas químicas apresentam comprimentos de cadeia variáveis, sendo amplamente utilizados na indústria em banhos de decapagem de eletrônicos e galvanoplastia, couros, polímeros, revestimentos têxteis e também estão presentes em diversos produtos como, por exemplo, lubrificantes, graxas, formulações de inseticidas e herbicidas, adesivos, papel, cosméticos, espumas de extintores de incêndio etc. (MOODY; FIELD, 2000; CARTER; FARRELL, 2010; BUCK et al., 2011; CHIRIKONA et al., 2015; KAROYO et al., 2015; KHANSARI et al., 2017; PARK et al., 2018).

Os PFCs são persistentes no meio ambiente e as principais propriedades físico-químicas responsáveis por sua elevada estabilidade são: i) alta energia da ligação  $\text{C}-\text{F}$  ( $\cong 466 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); ii) alta estabilidade térmica em comparação aos hidrocarbonetos; e iii) elevado potencial de redução do flúor em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) ( $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$ ,  $E^0 = 3,6 \text{ V}$ ) (BOSSI et al., 2008; VECITIS et al., 2009; ARVANITI; STASINAKIS, 2015; FERNANDEZ et al., 2016; PAN et al., 2016; MAN et al., 2018). Logo, os PFCs são bastante resistentes à hidrólise, fotólise, biodegradação, biotransformação e ao ataque de ácidos ou bases (BOSSI et al., 2008; FERNANDEZ et al., 2016; CUI et al., 2017).

Os PFCs são introduzidos no meio ambiente por meio de fontes diretas, tais como: descarga industrial e de estações de tratamento de esgoto (ETEs), uso e consumo de produtos que contenham estes compostos; e fontes indiretas, estando presentes como impurezas em reações químicas ou como subprodutos de degradação de seus precursores (PREVEDOUROS et al., 2006; BOSSI et al., 2008; ARVANITI; STASINAKIS, 2015). Além disso, uma das principais vias de exposição dos seres humanos é por meio da ingestão de água e alimentos contaminados por estes compostos (MAN et al., 2018).

A Figura 1 ilustra, por exemplo, o ciclo de uso/descarte dos PFCs na indústria têxtil, levando à contaminação dos recursos hídricos e das espécies aquáticas que compõem a cadeia alimentar (GREENPEACE INTERNATIONAL, 2015).

Figura 1 – Ciclo dos compostos perfluorados (PFCs) no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de GREENPEACE INTERNATIONAL (2015).

Estudos recentes mostram que os PFCs têm sido detectados em animais marinhos destinados ao consumo humano. Na Coreia do Sul, por exemplo, cerca de 19 tipos de PFCs foram detectados em 302 amostras de frutos do mar processados (conserva, secos e salgados), que são vendidos comercialmente. As maiores concentrações encontradas foram as dos ácidos perfluoro-octanóico (PFOA), perfluoro-tridecanóico (PFTrDA) e perfluoro-octanossulfônico (PFOS), na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  (JEONG et al., 2019). Vassiliadou et al. (2015) estudaram os níveis de PFCs em peixes e moluscos crus e cozidos na Grécia. De acordo com os autores, o PFC predominante foi o PFOS, cuja concentração mais alta foi de  $20,4 \text{ ng g}^{-1}$  em uma amostra de peixe cru da espécie *Spicara smaris*.

Vários estudos têm descrito os efeitos dos PFCs nos organismos dos seres humanos e animais. Dentre estes, pode-se citar a redução da bexiga natatória de peixes-zebra após diferentes períodos de exposição ao PFOA em concentrações que variaram de  $0,70\text{--}4,28 \text{ mg L}^{-1}$  (HAGENAARS et al., 2014); alterações metabólicas em ratos devido à exposição ao PFOS durante o período gestacional e lactacional, tendo como principais consequências o surgimento de diabetes e desordem metabólica de lipídios na idade adulta (LV et al., 2013).

Grandjean et al. (2012) detectaram a presença de PFCs no sangue de 587 crianças ao nascerem e, mais tarde, entre 5 e 7 anos, avaliaram a influência destes compostos sobre a produção de anticorpos após a vacinação dessas crianças contra tétano e difteria. Os pesquisadores concluíram que existia uma relação direta entre a concentração dos PFCs presentes no sangue das crianças e a produção de anticorpos, sendo que as crianças que foram mais expostas aos PFCs produziram menores níveis de anticorpos em comparação às crianças não expostas.

Taniyasu et al. (2003) realizaram um estudo preliminar para estimar a presença de compostos perfluorados em águas superficiais no Japão e também em amostras de sangue de peixes e voluntários japoneses. Os autores identificaram a presença de perfluorados nas amostras de águas superficiais coletadas em Tóquio, em concentrações que variavam de 8–59 ng L<sup>-1</sup>. Além disso, estes compostos também foram identificados em sangue humano, em concentrações na ordem de 2,4–14 ng mL<sup>-1</sup> e em fígado de peixes da espécie *bluegill* retirados do lago Biwa, com concentrações de 254–310 ng g<sup>-1</sup>, evidenciando assim, a característica bioacumulativa destas substâncias.

Um estudo de monitoramento de PFCs em água bastante abrangente foi realizado por Gonzalez-Gaya et al. (2014), durante uma expedição pelos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico. Nessa pesquisa, os autores identificaram e quantificaram nove perfluorados de ácidos carboxílicos (PFCAs), três de ácido sulfônico (PFSAs) e duas sulfonamidas (PFASAs), em concentrações na ordem de pg L<sup>-1</sup>.

Na China, no rio Liaohe, PFCs dos subgrupos dos ácidos carboxílico e sulfônicos foram identificados em água e sedimentos em concentrações na faixa de 0,38–127,88 ng L<sup>-1</sup> e 1,72–10,44 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente (LV et al., 2019).

Arvaniti et al. (2014) realizaram um estudo de monitoramento de compostos perfluorados em amostras de águas residuárias na Grécia e detectaram a presença de 18 compostos perfluorados na ordem de ng L<sup>-1</sup>, sendo 10 pertencentes ao subgrupo dos ácidos carboxílicos (PFACs), 5 dos ácidos sulfônicos (PFASs) e 3 das sulfonamidas (PFSAs). Já Alder e Van der Voet (2015) analisaram amostras de lodo em algumas estações de tratamento de águas residuárias (ETAR) na Suíça e detectaram a presença de perfluorados, principalmente, ácidos sulfônicos e carboxílicos, em concentrações na ordem de mg kg<sup>-1</sup>.

No Brasil, no estado do Rio de Janeiro, foi detectada a presença de PFOA e PFOS em água potável e fluvial, em várias espécies de peixes e mexilhões da Baía de Guanabara, em concentrações na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  (QUINTE, 2010).

Schwanz et al. (2016) identificaram a presença de 16 PFCs em 38 amostras de água engarrafada e 58 amostras de água da torneira do Brasil, França e Espanha. De acordo com os pesquisadores, o PFOS foi o composto mais frequentemente encontrado em água da torneira com concentrações médias de 7,73, 15,33 e 15,83  $\text{ng L}^{-1}$  nas amostras francesa, espanhola e brasileira, respectivamente. É importante destacar, que o PFOS foi detectado em todas as amostras de água de torneira provenientes do Brasil analisadas neste estudo.

Atualmente, os PFCs estão entre os onze produtos químicos que devem ser eliminados prioritariamente pela indústria, de acordo com o Greenpeace (GREENPEACE INTERNATIONAL, 2015).

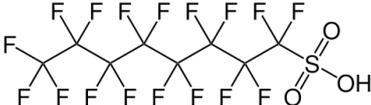
### **2.1.3 Ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS)**

Os perfluorados derivados de ácidos sulfônicos (PFASs) de cadeia longa, como o PFOS (Tabela 1), formam um subgrupo importante dos compostos perfluoroalquilícos e têm recebido atenção mundial devido à sua ocorrência em diversas matrizes ambientais, persistência e toxicidade. Em 2009, o PFOS foi incluído no anexo B da convenção de Estocolmo, como um poluente orgânico persistente (POP), restringindo o seu uso e a sua produção (ZHI; LIU, 2015; GUZMAN et al., 2016; SAKURAI et al., 2016; POOTHONG et al., 2017).

O PFOS possui uma natureza potencialmente carcinogênica e um tempo de meia-vida de aproximadamente 4,8 anos em seres humanos, 114 dias no ar atmosférico e 41 anos na água (25 °C) (KUCCHARZYK et al., 2017; LI et al., 2018; PARK et al., 2018).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), recomenda que o limite de PFOS em água potável não deve exceder 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (EPA, 2009).

Tabela 1 – Estrutura e propriedades do PFOS

Estrutura Química	Informações
	<p>Nome: Ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS)  Nome IUPAC: Ácido heptadecafluorooctano-1-sulfônico  Nº CAS: 1763-23-1<sup>a</sup>  Fórmula molecular: C<sub>8</sub>HF<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>a</sup>  Massa molar: 500,2 g mol<sup>-1a</sup>  Solubilidade em água: 680 mg L<sup>-1</sup> (25 °C)<sup>a</sup>  log D: 2,45 (25 °C, pH 7)<sup>a</sup>  pK<sub>a</sub>: -3,27<sup>a</sup>  Pressão de vapor: 3,31 × 10<sup>-4</sup> Pa (25 °C)<sup>b</sup></p>

Fonte: <sup>a</sup>WATER RESEARCH FOUNDATION, 2015; <sup>b</sup>RAHMAN, 2014.

O PFOS, devido à sua elevada estabilidade química, torna-se recalcitrante em relação à maioria das tecnologias convencionais de degradação (FERNANDEZ et al., 2016). Na literatura já há alguns estudos que envolvem metodologias alternativas para remoção dos PFCs, incluindo o PFOS, de sistemas aquosos. Taniyasu et al. (2013), por exemplo, investigaram no Havaí, em 2010, a fotodegradação de 21 compostos perfluoroalquilícos (PFAs). Dentre estes, o PFOS, cujas concentrações iniciais variavam de 0,8 a 380 µmol L<sup>-1</sup>. Os autores observaram que os PFAs de cadeia longa formavam preferencialmente, como produtos da degradação, compostos perfluorados de menor cadeia. Entretanto, estes perfluorados de menor cadeia eram mais estáveis e não degradaram durante 106 dias de exposição à radiação solar.

Campbell e Hoffmann (2015) estudaram a degradação sonoquímica dos seguintes compostos perfluorados: ácido perfluoro-butanossulfônico (PFBS), ácido perfluoro-butanóico (PFBA), ácido perfluoro-hexanossulfônico (PFHS), ácido perfluoro-hexanóico (PFHA), ácido perfluoro-octanóico (PFOA) e ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS). Segundo os autores, a degradação dos perfluoroalquilícos de menor cadeia era mais lenta, devido à sua maior persistência em comparação aos perfluorados de maior cadeia.

Trautman et al. (2015) estudaram a degradação eletroquímica, utilizando eletrodo de diamante dopado com boro, de 10 compostos perfluorados, inclusive o PFOS. As concentrações iniciais de carbono orgânico dissolvido nas amostras contendo os perfluoroalquilícos foram de 13 mg L<sup>-1</sup>. Os autores identificaram a formação de produtos perfluorados de cadeia mais curta e também de subprodutos inorgânicos. Além disso, concluíram que a degradação dos perfluorados obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem, observando-se um aumento do valor da constante com o aumento da cadeia carbônica.

Sun et al. (2017) estudaram a degradação dos ácidos perfluoro-octano sulfônico (PFOS), perfluoro-octanóico (PFOA), perfluoro-decanóico (PFDA), perfluoro-nonanóico (PFNA) e perfluoro-butanóico (PFBA), individualmente, pelo processo UV/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, usando-se uma lâmpada UV com emissão centrada em 365 nm (500 W) e temperatura da solução mantida a 50°C. Quando a concentração inicial de PFC foi 20 mg L<sup>-1</sup> e a de sulfito 2,4 g L<sup>-1</sup>, a taxa de degradação foi de 100% após 60 min de reação. Os pesquisadores também observaram que durante a degradação dos PFCs foram formados PFCs de cadeia curta.

#### 2.1.4 Fotocatálise homogênea (Fe<sup>3+</sup>/UV)

Nos últimos anos, os processos baseados na degradação por fotocatalise homogênea de compostos orgânicos recalcitrantes têm sido estudados como uma técnica alternativa para descontaminação de sistemas aquosos (HORI et al., 2007; YAMAMOTO et al., 2007; JIN et al., 2014; JIN et al., 2015). No entanto, no que diz respeito à degradação de PFCs por fotocatalise homogênea, há poucos artigos disponíveis na literatura.

O processo de fotocatalise homogênea consiste em utilizar íons metálicos de transição (por exemplo, Fe<sup>3+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>) como catalisadores, pois são capazes de coordenarem-se a diversos compostos químicos formando complexos. Do ponto de vista da fotoquímica ambiental, a formação destes complexos é de suma importância, pois ao serem irradiados podem promover a decomposição de poluentes orgânicos persistentes (JIN et al., 2014).

Hori et al. (2007), por exemplo, relataram que compostos perfluorados do subgrupo de ácidos carboxílicos de cadeia curta (C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> átomos de carbono), com concentração igual a 67,3 mmol L<sup>-1</sup>, puderam ser degradados por processo fotoquímico mediado por íons Fe<sup>3+</sup> (5 mmol L<sup>-1</sup>), usando-se uma lâmpada de Xe–Hg com emissão na faixa de 220 a 460 nm. Os pesquisadores demonstraram que as taxas de fotodegradação na presença de Fe<sup>3+</sup> foram até 5,3 vezes maior que as da fotólise direta, alcançando-se, em média, 36% de remoção após 24 h.

Jin et al. (2005) estudaram a degradação fotoquímica de 20 µmol L<sup>-1</sup> de PFOS mediada por íons Fe<sup>3+</sup> (100 µmol L<sup>-1</sup>) em pH 3, usando-se uma lâmpada UV com emissão centrada em 254 nm, obtendo-se 85,3% de remoção do composto após 24 h.

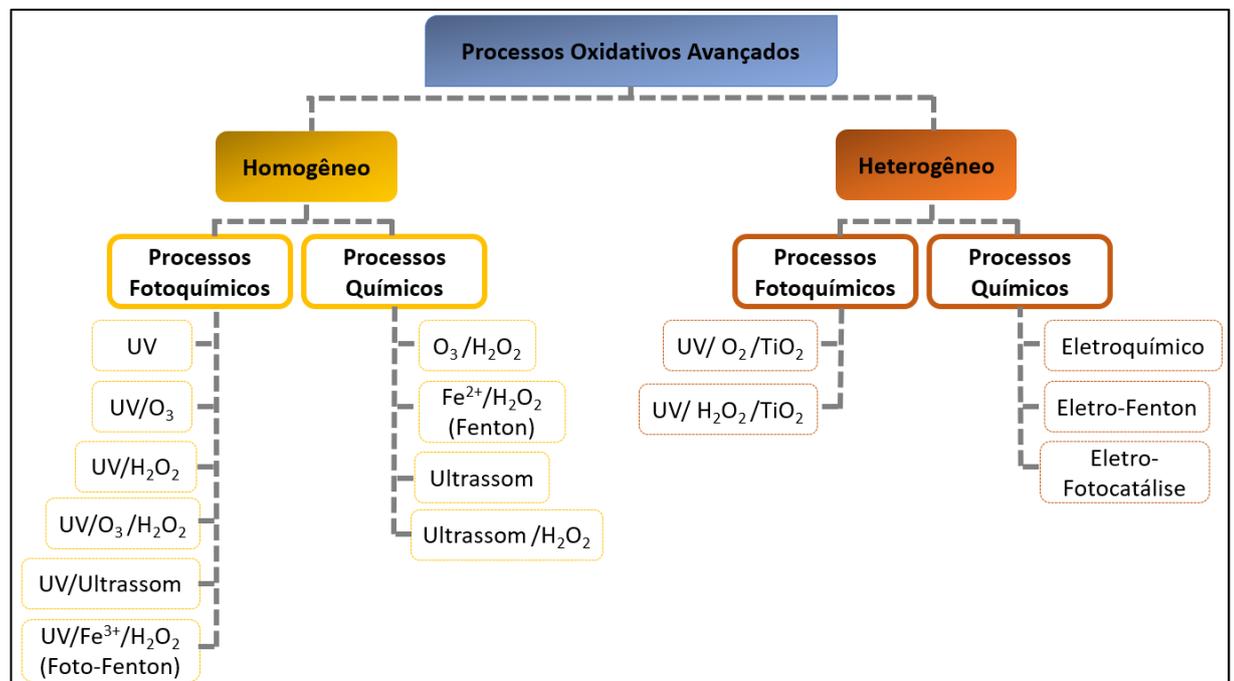
Nesse contexto, a fotocatalise homogênea usando-se íons  $\text{Fe}^{3+}$  mostra-se bastante promissora, pois trata-se de um método operacionalmente simples, com uma boa relação custo/benefício e eficiente para se degradar os PFCs.

### 2.1.5 POAs (Processos Oxidativos Avançados): Fotocatálise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm atraído grande interesse em virtude de sua eficiência. Os POAs são baseados na geração *in situ* do radical hidroxila, agente altamente oxidante ( $E^0 = 2,3 \text{ V}$  em relação ao EPH) e pouco seletivo, podendo reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, potencialmente promovendo sua total mineralização (TROJANOWICZ et al., 2018).

Os radicais hidroxila podem ser formados pela combinação de agentes oxidantes, irradiação e/ou catalisadores, conforme mostra a Figura 2.

Figura 2 – Sistemas de oxidação química avançada



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

Segundo Nogueira et al. (2007), a oxidação de compostos orgânicos via radical hidroxila é dependente da estrutura da substância a ser degradada, podendo ocorrer pelos seguintes mecanismos: i) abstração de hidrogênio, mecanismo principal com moléculas saturadas; ii) adição eletrofilica, mecanismo preponderante com moléculas insaturadas; e iii) transferência eletrônica, que ocorre quando os mecanismos anteriores não são favorecidos, como em hidrocarbonetos clorados, conforme mostram as Equações 1–3.



De acordo com a literatura, dentre as principais vantagens da utilização dos POAs para a remediação de águas contaminadas estão: a possibilidade de usá-los prévia ou posteriormente a processos tradicionais; a capacidade de transformar compostos recalcitrantes em biodegradáveis; a destruição dos compostos orgânicos poluentes, não somente a sua transferência de fase, como ocorre na maioria dos métodos convencionais de tratamento. Todavia, é importante ressaltar que pode haver a formação de compostos ainda mais tóxicos que os de origem (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ZELINSKI, 2017).

Nesse contexto, destaca-se a fotocatalise heterogênea, uma tecnologia que se baseia na oxidação de contaminantes por ação combinada de um semicondutor e uma fonte de radiação, no caso do  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, radiação ultravioleta ( $\lambda < 388 \text{ nm}$ ). (AHMED et al., 2011; SHAYEGAN et al., 2018).

A fotocatalise heterogênea é um processo extensivamente investigado e que tem mostrado resultados positivos na remoção de uma vasta classe de contaminantes orgânicos persistentes (POULIOS et al., 1998; SHAYEGAN et al., 2018; SHENDE et al., 2018; YANG et al., 2018). Como exemplos, podem-se citar o estudo desenvolvido por Mohagheghian et al. (2015), que empregaram  $\text{WO}_3$  como semicondutor e uma lâmpada UVC de média pressão de 125 W na degradação do inseticida diazinon cuja concentração variou entre 5–50  $\text{mg L}^{-1}$ , obtendo-se até 99,98% de remoção do composto orgânico após 120 min; Checkir et al. (2016) degradaram 10  $\text{mg L}^{-1}$  do corante azul de metileno via fotocatalise solar utilizando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  como semicondutores, alcançando uma taxa de remoção de 98% após 270 e 140 min, respectivamente.

Logo, devido a eficiência comprovada do processo de fotocatalise heterogênea na remoção de contaminantes persistentes, esta técnica foi utilizada nesta pesquisa, empregando-se como semicondutor o  $\text{TiO}_2$ , para promover a degradação do PFOS em sistemas aquosos.

### 2.1.6 Processo Biológico

Águas residuárias podem conter altas concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos (podendo chegar dezenas de  $\text{g L}^{-1}$ ), elevada quantidade de sólidos suspensos totais (SST), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (CHAN et al., 2009).

Nas estações de tratamento de águas residuárias (ETAR), os processos biológicos são os mais utilizados para a remoção da matéria orgânica, pois são economicamente viáveis e permitem a implementação de sistemas que operam em grande escala (KUNZ et al., 2002). Além disso, quase todas as águas residuárias contendo componentes biodegradáveis com uma relação de DBO/DQO de 0,5 ou superior podem ser tratadas por este método (CHAN et al., 2009).

Todavia, embora os processos biológicos alcancem resultados positivos em termos da remoção da matéria orgânica, é preciso reduzir: o tempo de tratamento, a área usada pelo processo, a produção de lodo, o consumo de energia e a emissão de gases poluentes de efeito estufa (VILLA et al., 2007; ALVARINO et al., 2018).

O processo biológico deve atender a algumas exigências para o tratamento de águas residuárias: i) reduzir a DBO; ii) se possível, degradar compostos recalcitrantes; e iii) fornecer um efluente que não altere o equilíbrio do receptor final, tais como rios e lagos (MENDES et al., 2005).

O tratamento biológico pode ser dividido em aeróbio e anaeróbio. O primeiro consiste em se utilizar micro-organismos aeróbios e/ou facultativos na presença de oxigênio livre ou dissolvido para converter os resíduos orgânicos em biomassa e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). No segundo, os micro-organismos usados são anaeróbios e/ou facultativos, na ausência de oxigênio, com o intuito de degradar resíduos orgânicos complexos, transformando-os em metano,  $\text{CO}_2$  e água (MENDES et al., 2005; CHAN et al., 2009).

O tratamento biológico anaeróbio possui algumas vantagens em relação ao aeróbio, tais como: menor custo, geração de biogás (que pode ser aproveitado como fonte de energia), ausência de equipamentos de aeração, baixa produção de lodo (aproximadamente 10 a 20% do volume produzido no tratamento aeróbio), redução da demanda de energia e da quantidade de nutrientes (MENDES et al., 2005; AMOR et al., 2015).

Todavia, a eliminação de compostos recalcitrantes utilizando-se o processo biológico é bastante difícil, pois as estações de tratamento de água e esgoto não foram projetadas para remover compostos orgânicos específicos, tais como o PFOS. Logo, é necessário investigar qual/quais condições são capazes de favorecer a biodegradação e/ou biotransformação destes contaminantes em compostos que sejam biodegradáveis. Por essa razão, neste trabalho, a biodegradação do PFOS em condição anaeróbia foi investigada, com o intuito de se avaliar o efeito deste contaminante sob a ação dos micro-organismos, bem como, identificar e avaliar a ecotoxicidade dos produtos de biodegradação formados.

### **2.1.7 Planejamento Experimental e Otimização**

A otimização das condições experimentais de um determinado sistema ou método analítico tem sido conduzida, na maioria das vezes, de forma negligente pelos experimentadores, os quais têm tomado decisões baseadas mais no empirismo do que em fatos concretos, que podem ser comprovados e explicados de forma estatística, científica e, principalmente, química (PEREIRA FILHO, 2015).

Barros Neto et al. (2010) enfatizam que um pesquisador que não conheça a metodologia do planejamento fatorial pode obter conclusões confusas ou ainda pode realizar experimentos que não o levem a conclusão alguma, causando o desperdício de recursos financeiros, de tempo e a geração de resíduos.

O planejamento fatorial baseia-se em princípios estatísticos e permite aos pesquisadores extrair do sistema em estudo, com um mínimo de experimentos, o máximo de informações úteis, tais como: as interações sinérgicas ou antagônicas entre as variáveis em estudo; prever a resposta do sistema em uma condição que não foi testada na prática; conhecer antecipadamente quantos experimentos deverão ser realizados para alcançar determinado

objetivo, gerando assim, menos resíduos químicos, e contribuindo para economia de tempo e com os princípios da Química Verde (PEREIRA FILHO, 2015).

O número de experimentos a serem realizados em um planejamento fatorial pode ser calculado pela Equação 4, na qual  $N$  é o número total de combinações,  $I$  é o número de níveis (valores de uma variável) e  $m$  é o número de variáveis independentes, camadas de fatores (BARROS NETO et al., 2010):

$$N = I^m \quad (4)$$

Em um planejamento fatorial  $2^k$  (2 níveis,  $k$  fatores), os fatores são codificadas em (-) e (+) para representar os níveis baixo e alto, respectivamente. Segundo Pereira Filho (2015), esta codificação é necessária para se atribuir, inicialmente, a mesma relevância a todos os fatores. É importante destacar que os experimentos são sempre realizados aleatoriamente, a fim de se minimizar os erros sistemáticos.

A otimização de experimentos em Química é feita frequentemente empregando-se a metodologia de superfície resposta (MSR), que é uma ferramenta estatística composta de três etapas: i) planejamento fatorial completo  $2^k$  para se avaliar a significância estatística dos fatores para um intervalo de 95% de confiança e se calcular o erro experimental (Equação 5, na qual  $v_n$  e  $s_n^2$  são o número de graus de liberdade e a variância de cada uma das réplicas, respectivamente); ii) experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação com o intuito de se encontrar a região ótima; e iii) planejamento composto central (PCC) para se obter a equação polinomial que descreve o comportamento das respostas e se determinar a condição de máxima degradação (BARROS NETO et al., 2010).

$$\text{Erro experimental} = \sqrt{\frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_n s_n^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_n}} \quad (5)$$

A qualidade do modelo polinomial gerado pode ser verificada pela ferramenta análise de variância (ANOVA, *Analysis of Variance*), conforme mostrado na Tabela 2, na qual  $p$  é o número de coeficientes do polinômio ajustado,  $n$  é o número de experimentos,  $m$  é o número de experimentos independentes,  $\hat{y}_i$  é a resposta prevista pelo modelo e  $\bar{y}$  é a média das respostas experimentais (BARROS NETO et al., 2010).

Tabela 2 – Descrição da tabela ANOVA

Parâmetro	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)
Regressão (SQ <sub>R</sub> )	$\sum_i^m \sum_j^{n_j} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$\frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos (SQ <sub>r</sub> )	$\sum_i^m \sum_j^{n_j} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$\frac{SQ_r}{n - p}$
Erro puro (SQ <sub>ep</sub> )	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$\frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Falta de ajuste (SQ <sub>faj</sub> )	$\sum_i^m \sum_j^{n_j} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$\frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Total (SQ <sub>T</sub> )	$\sum_i^m \sum_j^{n_j} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	
R <sup>2</sup>	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		

Fonte: Barros Neto et al. (2015).

A análise da significância estatística da regressão pode ser realizada usando-se os valores das médias quadráticas (MQ) por meio do Teste F. Ao se comparar  $MQ_R$  e  $MQ_r$ , é desejável que a primeira seja maior que a segunda, e que o F calculado seja maior que o F tabelado (PEREIRA FILHO, 2015). De acordo com Barros Neto et al. (2010) se a razão  $MQ_R$  e  $MQ_r$  (Equação 6) é maior que  $F_{p-1, n-1}$ , há evidência estatística para descartar a hipótese nula de que os desvios gerados pela regressão são iguais aos desvios gerados pelos resíduos.

$$F_{p-1, n-1} \cong \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (6)$$

Segundo Pereira Filho (2015), o modelo obtido só é confiável e pode ser utilizado para fazer previsões, quando o valor de F calculado é cerca de 10 vezes maior que o valor obtido para o F tabelado em um intervalo de 95% de confiança. No entanto, o autor destaca que outro teste F proveniente das  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$  (Equação 7) também é importante e deve ser analisado

para se avaliar se o modelo está (ou não) bem ajustado aos dados. Valores muito altos de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  em comparação ao F tabelado significam que o modelo não está ajustado.

$$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (7)$$

## REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011.
- ALDER, A. C.; VAN DER VOET, J. Occurrence and point source characterization of perfluoroalkyl acids in sewage sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 129, p. 62-73, 2015.
- ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J.; OMIL, F. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 615, p. 297-306, 2018.
- AMOR, C.; LUCAS, M. S.; GARCÍA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; DE HEREDIA, J. B.; PERES, J. A. Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, Philadelphia, v. 50, n. 2, p. 161-168, 2015.
- ARVANITI, O. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; DASENAKI, M. E.; VENTOURI, E. I.; STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S. Simultaneous determination of eighteen perfluorinated compounds in dissolved and particulate phases of wastewater, and in sewage sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 6, n. 5, p. 1341-1349, 2014.
- ARVANITI, O. S.; STASINAKIS, A. S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 524-525, p. 81-92, 2015.
- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M. D. J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B. D.; IQBAL, H. M. N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – a review. **Science of The Total Environment**, Amsterda, v. 612, p. 1516-1531, 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Porto Alegre: Bookman, 2010. p. 15-20.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651, 2007.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, Amsterdam, v. 239, n. 1-3, p. 229-246, 2009.
- BOSSI, R.; STRAND, J.; SORTKJÆR, O.; LARSEN, M. M. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. **Environment International**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 443-450, 2008.

BUCK, R. C.; FRANKLIN, J.; BERGER, U.; CONDER, J. M.; COUSINS, I. T.; DE VOOGT, P.; JENSEN, A. A.; KANNAN, K.; MABURY, S. A.; LEEUWEN, S. P. J. V. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. **Integrated Environmental Assessment and Management**, Hoboken, v. 7, n. 4, p. 513-541, 2011.

CAMPBELL, T.; HOFFMANN, M. R. Sonochemical degradation of perfluorinated surfactants: power and multiple frequency effects. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 156, p. 1019-1027, 2015.

CARTER, K. E.; FARRELL, J. Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. **Separation Science and Technology**, Amsterdam, v. 45, n. 6, p. 762-767, 2010.

CASALS-CASAS, C.; DESVERGNE, B. Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption. **Annual Review of Physiology**, Palo Alto, v.73, p.135-162, 2011.

CENNAME, N.; ZENI, L.; TORTORA, P.; REGONESI, M. E.; GIUSTI, A.; STAIANO, M.; D'AURIA, S.; VARRIALE, A. A high sensitivity biosensor to detect the presence of perfluorinated compounds in environment. **Talanta**, Amsterdam, v. 178, p. 955-961, 2018.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 155, n. 1, p. 1-18, 2009.

CHIRIKONA, F.; FILIPOVIC, M.; OOKO, S.; ORATA, F. Perfluoroalkyl acids in selected wastewater treatment plants and their discharge load within the Lake Victoria basin in Kenya. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 187, n. 5, p. 238, 2015.

CUI, Y.; LV, S.; LIU, J.; NIE, S.; CHEN, J.; DONG, Q.; HUANG, C.; YANG, D. Chronic perfluorooctanesulfonic acid exposure disrupts lipid metabolism in zebrafish. **Human & Experimental Toxicology**, Filand, v. 36, n. 3, p. 207-217, 2017.

ENDOCRINE SOCIETY. **Endocrine-disrupting chemicals in the European Union**. Washington, 2020. Disponível em: <https://www.endocrine.org/advocacy/position-statements/endocrine-disrupting-chemicals-in-the-european-union>. Acesso em: 15 jun. 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Provisional health advisories for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS)**. Washington, 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/pfoa-pfos-provisional.pdf>. Acesso em: 31 jan. 2018.

FERNANDEZ, N. A.; RODRIGUEZ-FREIRE, L.; KESWANI, M.; SIERRA-ALVAREZ, R. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Environmental Science-Water Research & Technology**, Cambridge, v. 2, n. 6, p. 975-983, 2016.

GONZALEZ-GAYA, B.; DACHS, J.; ROSCALES, J. L.; CABALLERO, G.; JIMENEZ, B. Perfluoroalkylated substances in the global tropical and subtropical surface oceans. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 48, n. 22, p. 13076-13084, 2014.

GRANDJEAN, P.; ANDERSEN, E. W.; BUDTZ-JORGENSEN, E.; NIELSEN, F.; MOLBAK, K.; WEIHE, P.; HEILMANN, C. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. **Jama-Journal of the American Medical Association**, Chicago, v. 307, n. 4, p. 391-397, 2012.

- GREENPEACE INTERNATIONAL. **Eleven hazardous chemicals which should be eliminated**. Amsterdam, 2020. Disponível em: <https://wayback.archive-it.org/9650/20200410001353/http://p3raw.greenpeace.org/international/en/campaigns/detox/fashion/about/eleven-flagship-hazardous-chemicals/>. Acesso em: 18 jun.. 2020.
- GUZMAN, M. M.; CLEMENTINI, C.; PEREZ-CARCELES, M. D.; REJON, S. J.; CASCONA, A.; MARTELLINI, T.; GUERRANTI, C.; CINCELINI, A. Perfluorinated carboxylic acids in human breast milk from Spain and estimation of infant's daily intake. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 544, p. 595-600, 2016.
- HAGENAARS, A.; STINCKENS, E.; VERGAUWEN, L.; BERVOETS, L.; KNAPEN, D. PFOS affects posterior swim bladder chamber inflation and swimming performance of zebrafish larvae. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 157, p. 225-235, 2014.
- HORI, H.; YAMAMOTO, A.; KOIKE, K.; KUTSUNA, S.; OSAKA, I.; ARAKAWA, R. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 3, p. 572-578, 2007.
- INGELIDO, A. M.; ABBALLE, A.; GEMMA, S.; DELLATTE, E.; IACOVELLA, N.; DE ANGELIS, G.; ZAMPAGLIONI, F.; MARRA, V.; MINIERO, R.; VALENTINI, S.; RUSSO, F.; VAZZOLER, M.; TESTAI, E.; DE FELIP, E. Biomonitoring of perfluorinated compounds in adults exposed to contaminated drinking water in the Veneto Region, Italy. **Environment International**, Oxford, v. 110, p. 149-159, 2018.
- JEONG, Y. J.; BANG, S.; KIM, J.; CHUN, S. H.; CHOI, S.; KIM, J.; CHUNG, M. S.; KANG, G. J.; KANG, Y. W.; KIM, J.; KHO, Y.; JOO, Y.; LEE, K. W. Comparing levels of perfluorinated compounds in processed marine products. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 126, p. 199-210, 2019.
- JIN, L.; ZHANG, P.; SHAO, T.; ZHAO, S. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 271, p. 9-15, 2014.
- JIN, L.; ZHANG, P. Y.; SHAO, T. Factors influencing the ferric ion-mediated photochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in water. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, Terre Haute, v. 18, n. 1, p. 147-154, 2015.
- KAROYO, A. H.; SIDHU, P. S.; WILSON, L. D.; HAZENDONK, P.; BORISOV, A. Counterion anchoring effect on the structure of the solid-state inclusion complexes of beta-cyclodextrin and sodium perfluorooctanoate. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 38, p. 22225-22243, 2015.
- KHANSARI, M. R.; YOUSEFSANI, B. S.; KOBARFARD, F.; FAIZI, M.; POURAHMAD, J. In vitro toxicity of perfluorooctane sulfonate on rat liver hepatocytes: probability of destructive binding to CYP 2E1 and involvement of cellular proteolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, n. 29, p. 23382-23388, 2017.
- KUCHARZYK, K. H.; DARLINGTON, R.; BENOTTI, M.; DEEB, R.; HAWLEY, E. Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 204, p. 757-764, 2017.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

- LI, F.; DUAN, J.; TIAN, S. T.; JI, H. D.; ZHU, Y. M.; WEI, Z. S.; ZHAO, D. Y. Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: occurrence, impacts and treatment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 380, n. 122506, p. 1-23, 2020.
- LI, L.; LI, X.; CHEN, X.; CHEN, Y.; LIU, J.; CHEN, F.; GE, F.; YE, L.; LIAN, Q.; GE, R.-S. Perfluorooctane sulfonate impairs rat Leydig cell development during puberty. **Chemosphere**, Oxford, v. 190, p. 43-53, 2018.
- LV, J.; GUO, C.; LIANG, S.; ZHANG, Y.; XU, J. Partitioning behavior, source identification, and risk assessment of perfluorinated compounds in an industry-influenced river. **Environmental Sciences Europe**, London, v. 31, n. 55, p. 1-10, 2019.
- LV, Z. Q.; LI, G. Q.; LI, Y. Y.; YING, C. J.; CHEN, J.; CHEN, T.; WEI, J.; LIN, Y.; JIANG, Y.; WANG, Y. J.; SHU, B. H.; XU, B.; XU, S. Q. Glucose and lipid homeostasis in adult rat is impaired by early-life exposure to perfluorooctane sulfonate. **Environmental Toxicology**, Hoboken, v. 28, n. 9, p. 532-542, 2013.
- MAN, Y. B.; CHOW, K. L.; TSANG, Y. F.; LAU, F. T. K.; FUNG, W. C.; WONG, M. H. Fate of bisphenol A, perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in two different types of sewage treatment works in Hong Kong. **Chemosphere**, Oxford, v. 190, p. 358-367, 2018.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, São Paulo, v. 32, n.1, p. 188-197, 2009.
- MENDES, A. A.; CASTRO, H.; PEREIRA, E. B.; FURIGO JÚNIOR, A. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005.
- MOHAGHEGHIAN, A.; KARIMI, S. A.; YANG, J. K.; SHIRZAD-SIBONI, M. Photocatalytic degradation of diazinon by illuminated WO<sub>3</sub> nanopowder. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 57, n. 18, p. 8262-8269, 2016.
- MOODY, C. A.; FIELD, J. A. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 34, n. 18, p. 3864-3870, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- PAN, C.-G.; LIU, Y.-S.; YING, G.-G. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: removal efficiency and exposure risk. **Water Research**, Oxford, v. 106, p. 562-570, 2016.
- PARK, S.; ZENOBIO, J. E.; LEE, L. S. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) removal with Pd<sup>0</sup>/nFe<sup>0</sup> nanoparticles: adsorption or aqueous Fe-complexation, not transformation? **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 342, p. 20-28, 2018.
- PEREIRA FILHO, E. **Planejamento fatorial em química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Edufscar, 2015. p. 9-12.

- POOTHONG, S.; THOMSEN, C.; PADILLA-SANCHEZ, J. A.; PAPADOPOULOU, E.; HAUG, L. S. Distribution of novel and well-known poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in human serum, plasma, and whole blood. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 51, n. 22, p. 13388-13396, 2017.
- POULIOS, I.; KOSITZI, M.; KOURAS, A. Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Lausanne, v. 115, n. 2, p. 175-183, 1998.
- PREVEDOUROS, K.; COUSINS, I. T.; BUCK, R. C.; KORZENIOWSKI, S. H. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 40, n. 1, p. 32-44, 2006.
- QUINTE, N. S. **Determination of perfluorinated compounds (PFCs), polybrominated diphenylethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in water and biota samples from selected areas in Brazil and Germany, and a primary evaluation of the degradation potential of emerging substitutes of PFCs**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0610609\\_10\\_pretextual.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0610609_10_pretextual.pdf). Acesso em: 20 mar. 2016.
- RAHMAN, M. F. **Removal of perfluorinated compounds from ultrapure and surface waters by adsorption and ion exchange**. Orientador: Sigrid Peldszus. 2014. 290f (Tese de Doutorado) - University of Waterloo, Ontario, 2014.
- SAKURAI, T.; SERIZAWA, S.; KOBAYASHI, J.; KODAMA, K.; LEE, J.-H.; MAKI, H.; ZUSHI, Y.; SEVILLA-NASTOR, J. B.; IMAIZUMI, Y.; SUZUKI, N.; HORIGUCHI, T.; SHIRAISHI, H. Temporal trends for inflow of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) to Tokyo Bay, Japan, estimated by a receptor-oriented approach. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 539, p. 277-285, 2016.
- SCHWANZ, T. G.; LLORCA, M.; FARRÉ, M.; BARCELÓ, D. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 539, p. 143-152, 2016.
- SHAYEGAN, Z.; LEE, C.-S.; HAGHIGHAT, F. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – a review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 334, p. 2408-2439, 2018.
- SHENDE, T. P.; BHANVASE, B. A.; RATHOD, A. P.; PINJARI, D. V.; SONAWANE, S. H. Sonochemical synthesis of Graphene-Ce-TiO<sub>2</sub> and Graphene-Fe-TiO<sub>2</sub> ternary hybrid photocatalyst nanocomposite and its application in degradation of crystal violet dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 41, p. 582-589, 2018.
- SUN, M.; ZHOU, H.; XU, B.; BAO, J. X. Distribution of perfluorinated compounds in drinking water treatment plant and reductive degradation by UV/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> process. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 25, n. 8, p. 7443-7453, 2018.
- TANIYASU, S.; KANNAN, K.; HORII, Y.; HANARI, N.; YAMASHITA, N. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 12, p. 2634-2639, 2003.

TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; YAMAZAKI, E.; PETRICK, G.; KANNAN, K. The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 5, p. 1686-1692, 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: processos oxidativos avançados – conceitos teóricos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004. p. 1-83.

TRAUTMANN, A. M.; SCHELL, H.; SCHMIDT, K. R.; MANGOLD, K. M.; TIEHM, A. Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. **Water Science and Technology**, London, v. 71, n. 10, p. 1569-1575, 2015.

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

UNITED NATIONS. **World population prospects 2019**. New York, 2019. Disponível em: [https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019\\_Highlights.pdf](https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf). Acesso em: 26 dez 2019.

VASSILIADOU, I.; COSTOPOULOU, D.; KALOGEROPOULOS, N.; KARAVOLTSOS, S.; SAKELLARI, A.; ZAFEIRAKI, E.; DASSENAKIS, M.; LEONDIADIS, L. Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish. **Chemosphere**, Oxford, v. 127, p. 117-126, 2015.

VECITIS, C. D.; PARK, H.; CHENG, J.; MADER, B. T.; HOFFMANN, M. R. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, Beijing, v. 3, n. 2, p. 129-151, 2009.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2007.

WANG, J.; WANG, L.; XU, C.; ZHI, R.; MIAO, R.; LIANG, T.; YUE, X.; LV, Y.; LIU, T. Perfluorooctane sulfonate and perfluorobutane sulfonate removal from water by nanofiltration membrane: The roles of solute concentration, ionic strength, and macromolecular organic foulants. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 332, p. 787-797, 2018.

WATER RESEARCH FOUNDATION. **Removal of perfluoroalkyl substances by PAC adsorption and anion exchange**. Alexandria, 2015. Disponível em: <http://www.waterrf.org/PostingReportLibrary/4344.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2016.

YAMAMOTO, T.; NOMA, Y.; SAKAI, S. I.; SHIBATA, Y. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 16, p. 5660-5665, 2007.

YANG, L.; HAKKI, A.; WANG, F.; MACPHEE, D. E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 222, p. 200-208, 2018.

ZELINSKI, D. W. **Degradação fotocatalítica de edulcorantes artificiais em solução aquosa**. Orientadora: Luciana Igarashi Mafra. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

# 3

## DEGRADAÇÃO DO PFOS POR FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

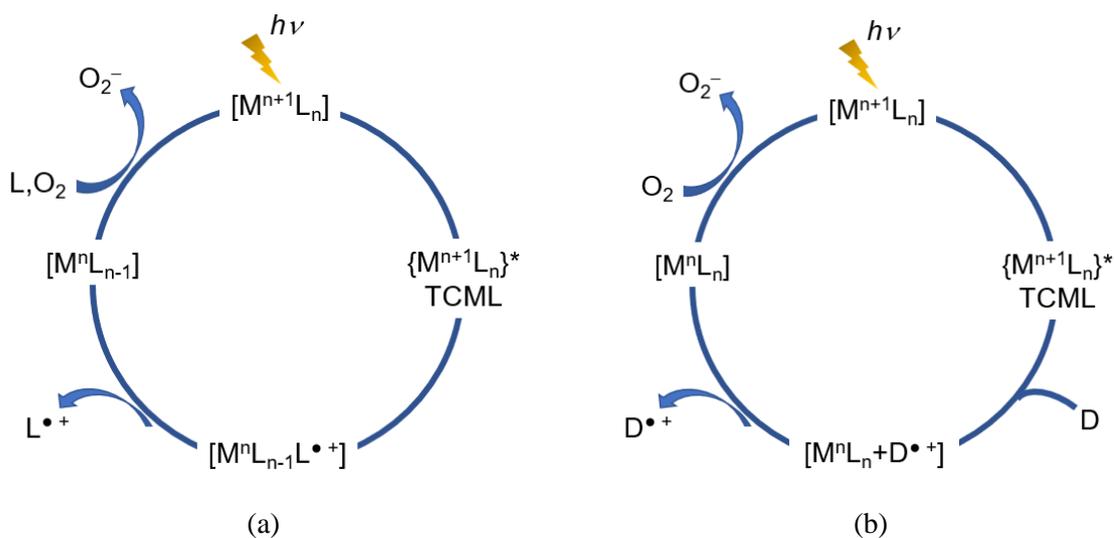
### 3.1 INTRODUÇÃO

O processo de fotocatalise homogênea mediado por íons metálicos de transição ocorre devido à formação de um complexo organometálico com o contaminante, possibilitando assim, sua decomposição quando irradiado (HORI et al., 2007).

A fotocatalise homogênea se dá quando a luz absorvida por complexos cujo centro metálico (normalmente um metal de transição) tem, pelo menos, dois números de oxidação possíveis (além do 0), induz a transferência de carga entre o metal e o ligante (TCML). Essa transferência pode se dar por dois mecanismos: de esfera interna ou externa.

No primeiro caso, um complexo  $[M^{n+1}L_n]$  é excitado por luz de comprimento de onda adequado. Em seguida, ocorre a TCML: o metal é reduzido e produz-se um radical ligante oxidado ( $L^{\bullet+}$ ). Com a saída de  $L^{\bullet+}$ , o complexo  $[M^nL_{n-1}]$  reage com outra molécula de ligante e com o oxigênio molecular, regenerando o complexo inicial (Figura 3a). No mecanismo de esfera externa, o complexo  $[M^{n+1}L_n]$  excitado reage com uma espécie doadora de elétrons (D), reduzindo-se o metal e produzindo-se um radical oxidado ( $D^{\bullet+}$ ). Com a saída de  $D^{\bullet+}$ , o complexo  $[M^nL_n]$  reage com o oxigênio molecular, novamente regenerando o complexo (Figura 3b) (CIESLA et al., 2004).

Figura 3 – Ciclo fotocatalítico da transferência de carga entre metal e ligante (TCML) através do mecanismo de transferência eletrônica de: (a) esfera interna; e (b) esfera externa.



Fonte: Adaptado de Ciesla et al. (2004).

É importante ressaltar que em ambos os mecanismos de transferência eletrônica (esfera interna ou externa), o íon metálico central é foto-reduzido e re-oxidado pelo oxigênio molecular ao seu estado de oxidação inicial, enquanto que o ligante ou um composto químico doador de elétrons é oxidado. Nesse contexto, o íon metálico desempenha o papel de fotocatalisador, possibilitando assim, a existência de ciclos fotocatalíticos fechados (CIESLA et al., 2004).

Diversos íons de metais de transição são capazes de coordena-se aos compostos orgânicos, como:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Porém, o uso dos íons férricos neste processo é mais atrativo devido seu baixo custo e sua alta disponibilidade, já que é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (CIESLA et al., 2004; WANG et al., 2008).

A fotocatalise homogênea dos compostos perfluorados do subgrupo dos ácidos carboxílicos tem sido investigada. Wang et al. (2008), por exemplo, estudaram a decomposição fotoquímica do ácido perfluoro-octanóico (PFOA,  $48 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) na presença de íons férricos ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio (254 nm, 23 W). Segundo os autores, foram obtidas 47,3% de remoção e 15,4% de defluoração, após 4 h. A remoção e a defluoração aumentaram para 80,2% e 47,8%, respectivamente, quando a concentração dos íons férrico aumentou para  $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Nos últimos anos, o processo de degradação fotoquímica do PFOS mediado por íons  $\text{Fe}^{3+}$  também tem sido estudado e os resultados para remoção deste contaminante de sistemas aquosos têm sido positivos (WANG et al., 2008; JIN, LING et al., 2014; JIN; ZHANG, 2015). No entanto, são poucas as publicações que discutem sua degradação por este processo.

Assim, este capítulo teve por objetivo estudar a degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por fotocatalise homogênea mediada pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , avaliando-se a influência da concentração dos íons férricos e do pH na remoção do contaminante.

## 3.2 OBJETIVOS

Estudar a degradação do ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS) em meio aquoso por fotocatalise homogênea mediada por íons férricos.

### 3.2.1 Objetivos específicos:

- Avaliar a influência do pH e da concentração dos íons férricos via planejamento experimental;
- Estimar a capacidade oxidativa máxima do sistema (MOC);
- Identificar os subprodutos de degradação;
- Estimar a lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica (*in silico*) do PFOS e dos seus respectivos subprodutos de degradação.

### 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.3.1 Reagentes

Acetato de amônio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, nitrato de ferro(III) nonahidratado (todos da Synth, > 98%), metanol grau CLAE (Panreac, 99,9%), e perfluorooctanossulfonato de potássio (Sigma Aldrich, 98%) foram usados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura.

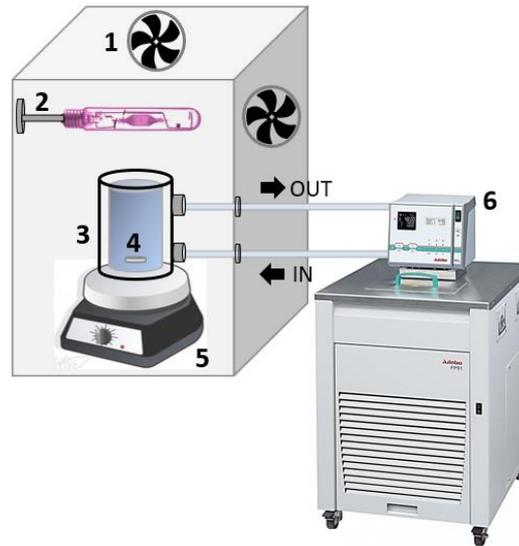
#### 3.3.2 Experimentos de degradação por fotocatalise homogênea

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb), no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, usando-se uma célula cilíndrica de vidro Pyrex<sup>®</sup> com 100 mL de solução de PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) contendo os íons férricos, uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão como fonte de radiação ultravioleta (250 W, Philips HPL-N) posicionada a 13 cm da solução, um sistema de exaustão para evitar o superaquecimento da lâmpada e um banho termostaticado para manter a temperatura em 25°C (Figura 4). Em seguida, a solução foi irradiada por 4 h.

Após os experimentos, o pH foi ajustado para 10, com o intuito de precipitar as espécies de ferro presentes na solução, usando-se solução de NaOH ( $5 \text{ mol L}^{-1}$ ). A seguir, as soluções foram filtradas em membranas de celulose regenerada de  $0,22 \mu\text{m}$  e submetida a análise por CLAE-EM.

Figura 4 – Aparato experimental: 1) Ventoinhas, 2) lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, 3) célula cilíndrica de vidro Pyrex®, 4) barra magnética, 5) agitador magnético, e 6) banho termostático.



### 3.3.3 Planejamento experimental

Todos os experimentos de degradação foram realizados via planejamento fatorial, com o objetivo de se investigar o efeito das variáveis e de se determinar quais delas eram estatisticamente significativas, no intervalo de 95% de confiança, para o sistema estudado. Sendo assim, os experimentos foram realizados com base em um planejamento fatorial completo  $2^2$  com duplicatas em todos os pontos, totalizando 8 experimentos.

Os fatores estudados e seus respectivos níveis foram: concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (0,095 e  $0,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e pH (2,5 e 3,5), conforme mostra a Tabela 3. Os experimentos foram realizados aleatoriamente, conforme as combinações geradas pelo software Statística<sup>®</sup> 12, com o intuito de minimizar os erros sistemáticos.

Tabela 3 – Planejamento fatorial  $2^2$  com os níveis codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0,095	0,95
pH	2,5	3,5

### 3.3.4 Modelo cinético para a remoção do PFOS

A cinética de remoção do PFOS foi determinada usando-se o modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003), mostrado na Equação 8, onde  $C$  é a concentração de PFOS no tempo  $t$  (h),  $C_0$  é a concentração de PFOS no tempo  $t = 0$ , e  $\rho$  (h) e  $\sigma$  (adimensional) são duas constantes relacionadas à taxa de reação inicial e a capacidade máxima de oxidação (MOC), respectivamente (CHAN; CHU, 2003; SANTANA et al., 2019).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (8)$$

A inclinação da Equação 8 pode ser matematicamente resolvida tomando-se sua derivada no tempo, como mostrado na Equação 9:

$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = -\frac{\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad (9)$$

Quando  $t$  é zero, a inclinação pode ser calculada pela Equação 10,  $-1/\rho$  (h<sup>-1</sup>), e seu significado físico é a taxa de remoção inicial do PFOS.

$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = -\frac{1}{\rho} \quad (10)$$

Por outro lado, quando  $t$  é longo o suficiente, aproximando-se do infinito,  $1/\sigma$  é a fração máxima de remoção teórica de PFOS, que é equivalente à capacidade máxima de oxidação (MOC) do processo (Equação 11).

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad (11)$$

As constantes características ( $\rho$  e  $\sigma$ ) foram estimadas pelo pacote Solver (software Excel®), usando-se os métodos de resolução não linear e de mínimos quadrados do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG).

### 3.3.5 Métodos analíticos

O monitoramento da concentração do PFOS foi feito por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM).

O sistema é constituído por um cromatógrafo líquido (Agilent Technologies, 1200), equipado com um compartimento de coluna com controle de temperatura (Infinity, 1290), uma bomba quaternária (Infinity, 1260), injetor automático (Infinity, 1260) com capacidade de volume de injeção de 0,1 a 100  $\mu\text{L}$ , e um detector de arranjo de diodos (DAD — Infinity, 1209).

A fase móvel empregada foi metanol e acetato de amônio 5  $\text{mmol L}^{-1}$  em modo isocrático 80:20 (em volume), utilizando-se uma coluna  $\text{C}_{18}$  (Agilent — Poroshell 120 EC- $\text{C}_{18}$ , 2.7  $\mu\text{m}$ , 3  $\times$  50 mm), com vazão de 200  $\mu\text{L min}^{-1}$ , temperatura da coluna de 40°C e volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ .

O espectrômetro de massas era um híbrido triplo quadrupolo linear/ion trap (QTrap 5500, AB SCIEX), com fonte de ionização electrospray (ESI), operando em modo negativo. Os parâmetros de operação são mostrados na Tabela 4:

Tabela 4 – Parâmetros de operação do espectrômetro de massas

Parâmetro	Valor
Cortina de gás	20 psi
Gás de colisão	Médio
Temperatura	350 °C
Voltagem do spray	– 4.500 V
Gás de aquecimento	50 psi
Gás de nebulização	50 psi

A Tabela 5 fornece os detalhes das condições instrumentais otimizadas por infusão direta: potencial de decomposição (DP), energia de colisão (CE), potencial de saída da célula de colisão (CXP) e dwell time (ms). É importante destacar que o PFOS foi quantificado por

monitoramento de reações múltiplas (MRM), usando-se a transição dos íons produtos com m/z 99 para quantificar, e m/z 169 para confirmar a identidade do composto.

Tabela 5 – Condições otimizadas por infusão direta do PFOS

m/z em Q1	m/z em Q3	Dwell Time (ms)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
499	99	200	-18	-56	-19
499	169	200	-18	-46	-25

A identificação dos subprodutos de degradação foi feita usando-se um espectrômetro de massas de alta resolução LTQ-orbitrap Velos (Thermo Fisher Scientific) conectado a um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Thermo Scientific Accela 1250 Pump). A análise foi realizada usando-se uma coluna cromatográfica C<sub>18</sub> (Agilent — Poroshell 120 EC-C18, 2,7 µm, 3 × 50 mm), com vazão de 200 µL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20 µL. A fase móvel foi 80:20 (em volume) metanol e acetato de amônio 5 mmol L<sup>-1</sup> (modo isocrático).

O espectrômetro de massas foi operado com ionização ESI em modo negativo, nas seguintes condições: tensão de pulverização 4,99 kV, temperatura do aquecedor de fonte 300°C e temperatura do capilar 350°C.

### 3.3.6 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e dos seus produtos de degradação

A lipofilicidade (log D, pH 7,4) e as ecotoxicidades aguda e crônica em três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) foram estimados usando-se os softwares Chemicalize e ECOSAR 1.11 (USEPA, 2012), respectivamente. A ecotoxicidade aguda indica o LC<sub>50</sub> (concentração letal para 50% dos organismos testados) e o EC<sub>50</sub> (concentração do composto para qual 50% do efeito é observado nos organismos testados). A ecotoxicidade crônica foi estimada com base na média geométrica do LOEC (concentração de menor efeito observado) e o NOEC (concentração de efeito não observado).

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

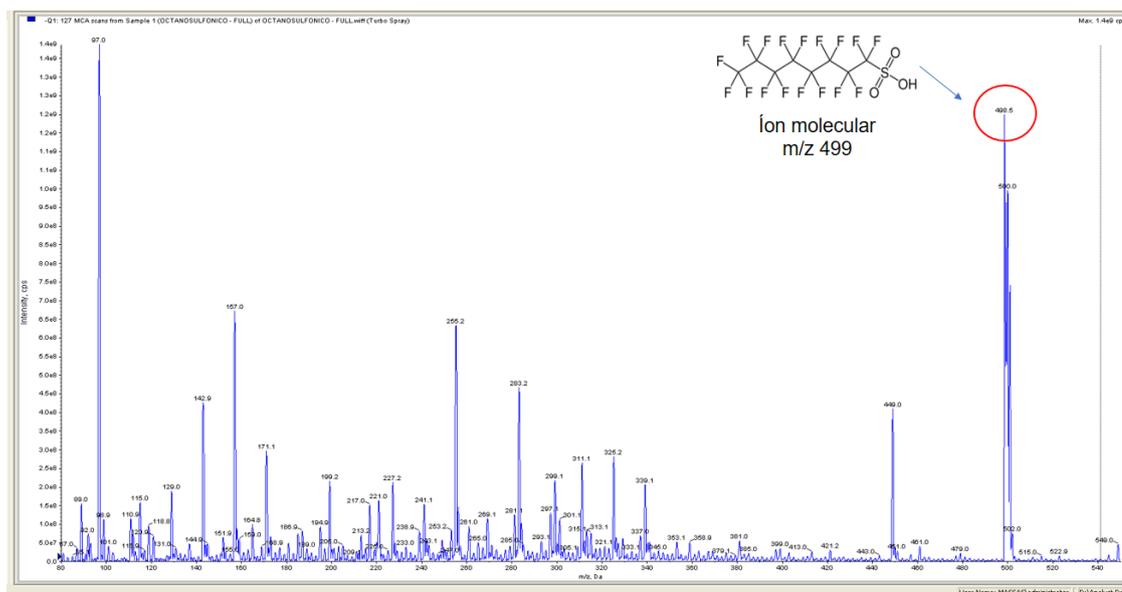
#### 3.4.1 Condições de operação do espectrômetro de massas (Q-trap)

Primeiramente, foram estudadas as condições de ionização. Para isso, realizou-se a infusão direta do PFOS, solubilizado em metanol (fase móvel) com concentração de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ , para otimizar os parâmetros de voltagem de cada transição, conforme resultados apresentados na Tabela 5.

De posse do *full scan* do composto no primeiro quadrupolo (Q1) e do *product ion scan* no terceiro quadrupolo (Q3), obtiveram-se as informações ótimas de potencial de decomposição (DP), energia de colisão (CE), potencial de saída da célula de colisão (CXP) e *dwell time* (ms) dos principais íons precursores e produtos.

A Figura 5 mostra o espectro de varredura (*full scan*) obtido em modo negativo, no primeiro quadrupolo (Q1), para se identificar o íon molecular referente ao PFOS.

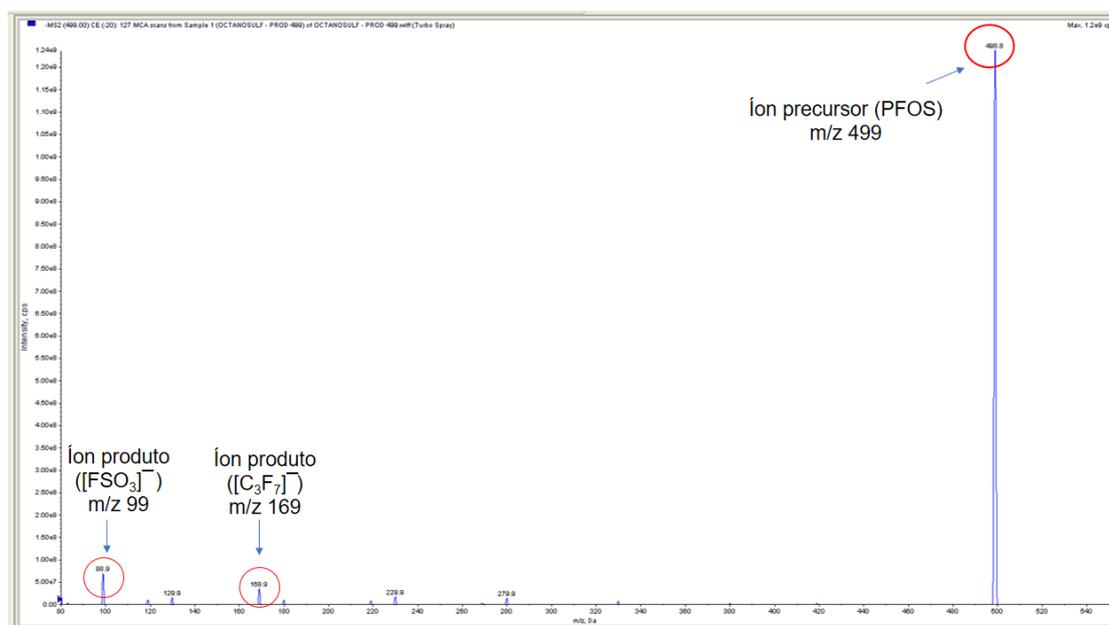
Figura 5 – Espectro de massas full scan em modo negativo no Q1 para o PFOS.



De acordo com a literatura, o íon com  $m/z$  499 (modo negativo de ionização) corresponde ao íon molecular do PFOS (KUEHL; ROZYNOV, 2003; VOOGT; SÁEZ, 2006; JIN, LING et al., 2014).

Na etapa seguinte, o íon precursor com  $m/z$  499 foi fragmentado, obtendo-se no terceiro quadrupolo (Q3) os íons produtos com  $m/z$  99, 130, 169, 230 e 280, como mostrado na Figura 6. Para assegurar que estes íons produtos formados eram provenientes do íon molecular conhecido (PFOS), foram realizados “testes de paternidade”, selecionando-se a massa dos fragmentos dos íons produtos e solicitando que o equipamento mostrasse seu respectivo íon precursor. Após isso, concluiu-se o procedimento para realização de monitoramento de reações múltiplas (MRM).

Figura 6 – Espectro de massas product ion scan em modo negativo.



Todavia, embora o espectro *product ion scan* mostre cinco principais fragmentos para o PFOS, somente os íons produtos com  $m/z$  99 e 169 foram escolhidos para realizar a quantificação e a identificação do composto, respectivamente, no modo MRM, por serem os íons de maior intensidade. Esses íons correspondem aos fragmentos  $[\text{FSO}_3]^-$  e  $[\text{C}_3\text{F}_7]^-$  desprotonados (KUEHL; ROZYNOV, 2003; VOOGT; SÁEZ, 2006).

### 3.4.2 Condições cromatográficas acopladas à espectrometria de massas (CLAE-EM)

De acordo com Lanças (2009), a análise de compostos orgânicos com caráter ácido, que se encontram em sua forma aniônica dentro da faixa de pH empregada em cromatografia líquida, como o PFOS, representam grandes desafios para os analistas. Por essa razão, buscou-se na literatura artigos científicos que descrevessem a fase estacionária da coluna cromatográfica e as principais fases móveis utilizadas na análise deste composto em CLAE-EM.

Os artigos científicos que descrevem metodologias para análise de PFOS em CLAE-EM empregam usualmente colunas C<sub>18</sub> e fase móvel cuja composição é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição da fase móvel em CLAE-EM para análise de PFOS

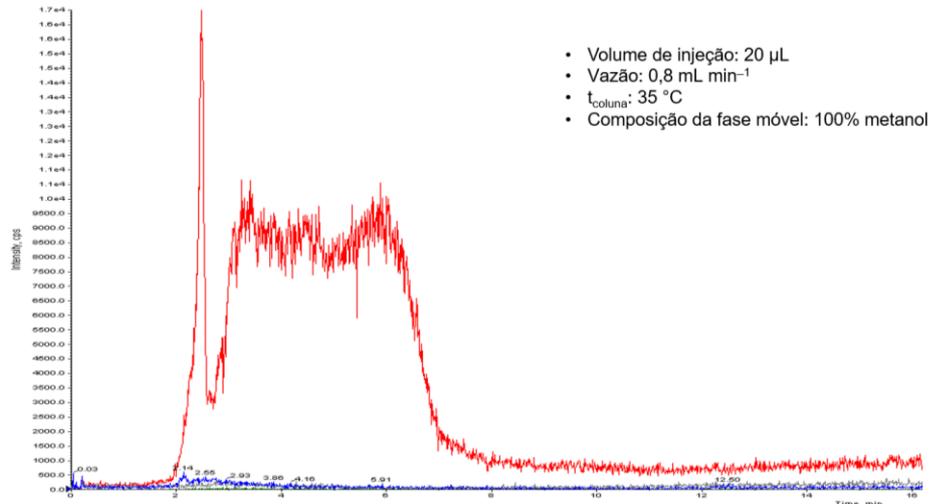
Solvente A	Solvente B		Tipo de Eluição	Referência
	NH <sub>4</sub> OAc	(mmol L <sup>-1</sup> )		
Metanol	—		Isocrático	JIN et al. (2014)
	10			D'EON et al. (2009)
	50			ZHANG et al. (2015)
Metanol	5		Gradiente	NIU et al. (2012)
	5			ZHUO et al. (2016)
	2			CAMPBELL et al. (2009)
	2			JIN e ZHANG et al. (2015)
	5			PAIANO et al. (2012)
Acetonitrila	2		Gradiente	ESPARZA et al. (2011)
	10			POOTHONG et al. (2012)
	10			INOUE et al. (2004)

Sendo assim, com base nas informações previamente obtidas na literatura, iniciaram-se os testes para a análise do PFOS em CLAE-EM, usando-se uma coluna cromatográfica C<sub>18</sub> (C<sub>18</sub>-ODS da Zorbax, 5 µm, 250 × 4,60 mm). Além disso, as seguintes composições de fase móvel foram testadas com e sem gradiente de eluição: i) metanol e água; ii) metanol e acetato de amônio 5 mmol L<sup>-1</sup>; iii) acetonitrila e água; iv) acetonitrila e acetato de amônio 5 mmol L<sup>-1</sup>; v) metanol; e vi) acetonitrila. Todavia, os resultados obtidos nesta etapa não foram satisfatórios, pois em todas as condições testadas foram obtidos cromatogramas de íon extraído

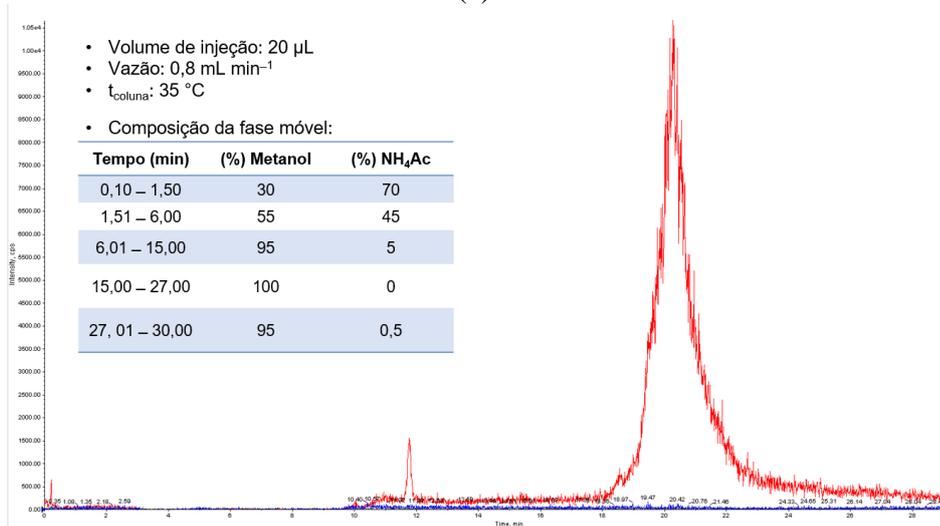
(XIC) com tempo de retenção muito longo, sem definição dos picos, e com baixa intensidade das transições monitoradas.

A Figura 7 mostra o XIC e a respectiva condição cromatográfica para os melhores resultados alcançados durante a primeira etapa de investigação do método.

Figura 7 – XIC do PFOS e suas respectivas condições cromatográficas com eluição: (a) isocrática; (b) gradiente



(a)



(b)

Como é possível se observar na Figura 6a, o uso da fase móvel com 100% de metanol possibilitou a diminuição no tempo de retenção do PFOS, embora não tenha sido obtido um pico cromatográfico definido. Na Figura 6b é possível notar que quando a fase móvel era constituída por metanol e acetato de amônio  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , com eluição em modo gradiente, ocorria um aumento no tempo de retenção do composto e o pico cromatográfico obtido possuía uma melhor definição, em comparação com o cromatograma mostrado na Figura 6a.

Todavia, um dos problemas enfrentados durante esta etapa foi a ausência de reprodutibilidade das condições testadas. Então, optou-se por substituir a coluna usada na primeira fase de testes, por outra coluna (Agilent – Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub>,  $2,7 \mu\text{m}$ ,  $3 \times 50 \text{ mm}$ ) com a mesma fase estacionária, porém com menor comprimento e tamanho de partículas.

De acordo com Lanças (2009), a coluna cromatográfica é considerada o “coração do sistema”, já que é nela que ocorre a separação, objetivo da cromatografia. Sendo assim, o autor ressalta que para diminuir o tempo de análise o ideal é escolher colunas com menor comprimento. Além disso, colunas com menor tamanho de partícula possibilitam um aumento na transferência de massa entre a fase estacionária e a fase móvel, possibilitando uma melhor eficiência na separação e economia do solvente. Portanto, a coluna escolhida para prosseguir com os testes em CLAE-EM atendia estas exigências.

Na segunda etapa de investigação das condições cromatográficas, foram testadas as mesmas composições da fase móvel usadas na primeira etapa, pois devido à ausência de reprodutibilidade na etapa 1 não foi possível afirmar qual seria a melhor composição.

Na segunda etapa, o melhor resultado para condição CLAE-EM foi obtido empregando-se como fase móvel o metanol e o acetato de amônio  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  em modo isocrático 80:20 (em volume), com vazão de  $200 \mu\text{L min}^{-1}$ , temperatura da coluna de  $40^\circ\text{C}$  e volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$ . O XIC do PFOS nestas condições apresentou um pico cromatográfico definido, com tempo de retenção igual a 2 min e alta intensidade para as transições monitoradas:  $m/z 499 \rightarrow 99$  e  $499 \rightarrow 169$ ), como pode ser observado na Figura 8.

A curva de calibração (Figura 9) do PFOS em água (pH 6) foi feita em triplicata, com concentrações variando de 1 a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método foram calculados com base nos parâmetros da curva, de acordo com a resolução RE n° 899/2003 da ANVISA, e os resultados obtidos foram LOD e LOQ iguais a 3,43 e  $11,45 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O coeficiente de correlação foi de 0,99, atendendo assim às exigências da ANVISA e do IMETRO.

Figura 8 – XIC do PFOS para as transições com  $m/z$  (-) 99 e (-) 169, usando-se como fase móvel metanol e acetato de amônio  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  em modo isocrático 80:20 (em volume).

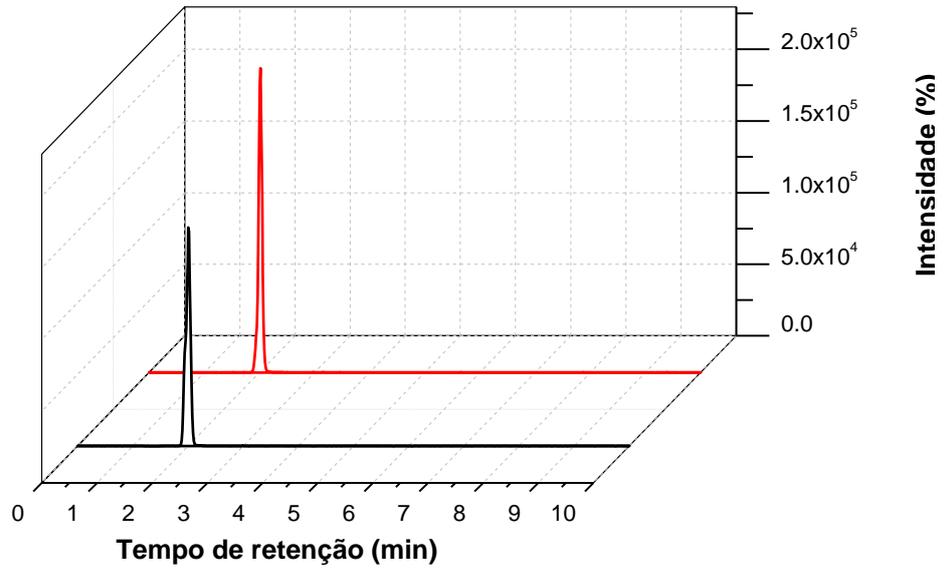
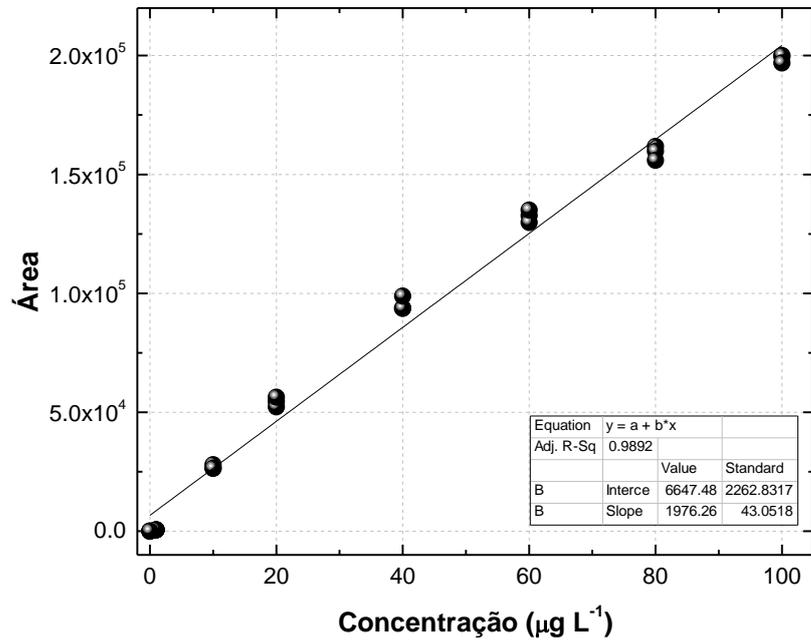


Figura 9 – Curva analítica do PFOS em água (pH 6) obtida por CLAE-EM no intervalo de 1 a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .



### 3.4.3 Experimentos de degradação do PFOS por fotocatalise homogênea

As variáveis e seus respectivos níveis estudados para degradar o PFOS via fotocatalise homogênea mediada por íons  $\text{Fe}^{3+}$  foram escolhidos com base no trabalho desenvolvido por Jin et al. (2015). No entanto, é importante ressaltar que nesta Tese as concentrações do PFOS e dos íons férricos usadas foram aproximadamente 100 vezes menores que as relatadas, pois o intuito deste trabalho foi se observar o comportamento da degradação do contaminante em concentrações ambientais.

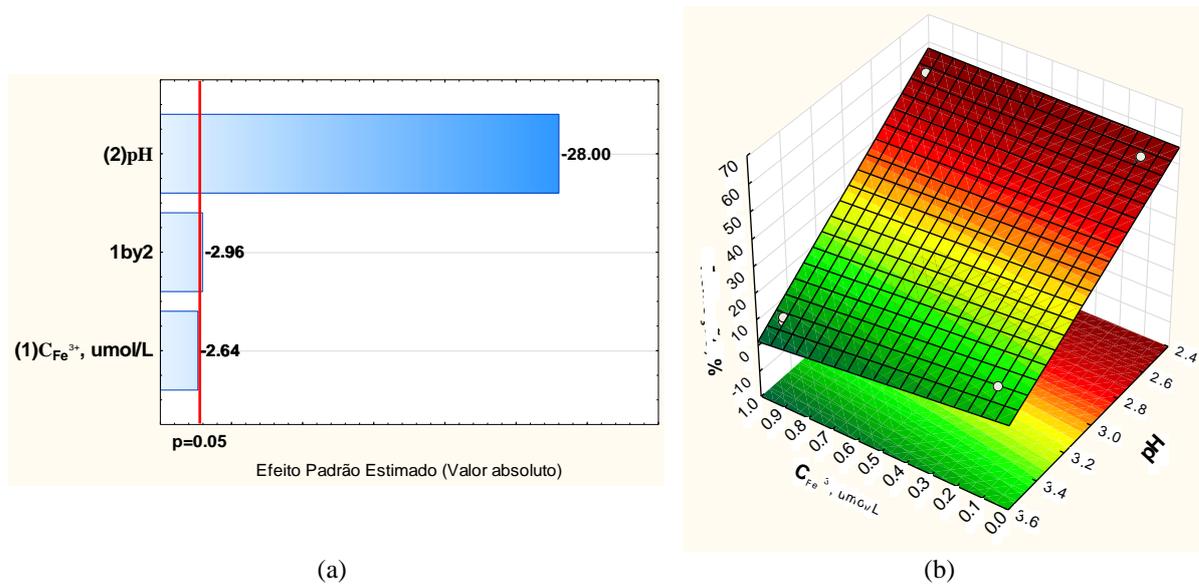
Na Tabela 7 são apresentados os resultados de remoção do PFOS para o planejamento fatorial completo  $2^2$  realizado, com réplica em todos os pontos, com as variáveis codificadas entre parênteses.

Tabela 7 – Resultados do planejamento experimental  $2^2$ , com réplica em todos os pontos, obtido para degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) via processo fotoquímico mediado por íons  $\text{Fe}^{3+}$ , após 4 h de irradiação

Experimento	$\text{Fe}^{3+}$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	pH	Remoção (%)
1	0,095 (-1)	2,5 (-1)	51,1
2	0,095 (-1)	2,5 (-1)	53,5
3	0,95 (+1)	2,5 (-1)	54,0
4	0,95 (+1)	2,5 (-1)	51,5
5	0,095 (-1)	3,5 (+1)	17,3
6	0,095 (-1)	3,5 (+1)	12,7
7	0,95 (+1)	3,5 (+1)	5,92
8	0,95 (+1)	3,5 (+1)	7,45
Erro experimental = 2,11%			

O erro experimental foi de 2,11%, ou seja, relativamente baixo, possibilitando assim avaliar a significância estatística dos fatores estudados, em um intervalo de 95% de confiança, por meio do gráfico de Pareto (Figura 10a) gerado pelo software Statistica® 12. De acordo com o resultado, dentre os fatores estudados, apenas o pH foi estatisticamente significativo (barras que ultrapassam a linha vermelha correspondente à  $p = 0,05$ ). No gráfico de superfície de resposta (Figura 10b) é possível notar que quanto menor o valor de pH, maiores as taxas de remoção do PFOS.

Figura 10 – (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta obtidos para a remoção do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por fotocatalise homogênea mediada por íons  $\text{Fe}^{3+}$ .



Jin et al. (2015), autores do artigo utilizado como ponto de partida deste estudo, também avaliaram a influência da concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (20, 50 e  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) no processo de degradação via fotocatalise homogênea para a remoção do PFOS. Eles concluíram que quanto maior a concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , maiores eram as taxas de remoção e de defluoração do composto. Os autores também verificaram a influência do pH (2,5, 3,0 e 3,6) na eficiência do processo, e, segundo eles, a melhor condição, dentre as estudadas, foi usando-se  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e pH 3,0 para degradar  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PFOS, obtendo-se 85,3% de remoção do contaminante após 24 h de irradiação, utilizando-se uma lâmpada UV (254 nm).

Desse modo, com o intuito de se verificar a relevância da concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  para o processo, quatro novos experimentos foram realizados, sem réplicas, nas seguintes condições:  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  0,019 e  $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$  e pH 2,0 e 2,5.

A faixa de concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e pH foram escolhidos a partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial (Tabela 7), que mostra que quando a concentração do  $\text{Fe}^{3+}$  foi menor ( $0,095 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), houve um aumento sutil na remoção do PFOS (experimentos realizados em pH 3,5). Logo, do ponto de vista da Química Verde é mais interessante trabalhar com concentrações mais baixas. No que diz respeito ao pH, foi observado que quanto menor o valor do pH, maior a remoção do composto. Os resultados destes ensaios podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos para degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), sem réplica, por fotocatalise homogênea mediada por íons  $\text{Fe}^{3+}$ , após 4 h de irradiação

Experimento	$\text{Fe}^{3+}$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	pH	Remoção (%)
1	0,019	2,0	55,1
2	0,019	2,5	36,1
3	0,057	2,0	71,4
4	0,057	2,5	34,7

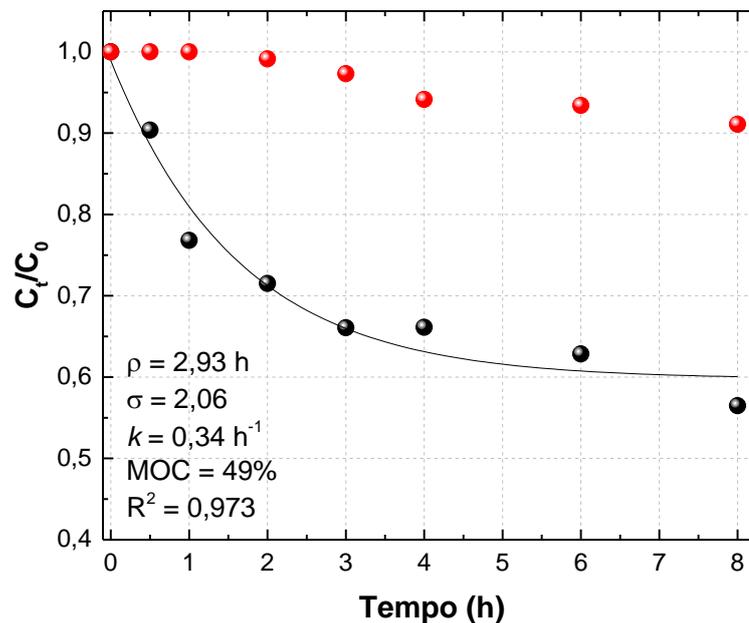
A partir destes resultados foi possível notar-se o efeito da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  no processo, conforme descrito previamente por Wang et al. (2008) e Jin et al. (2015). Além disso, também foi possível se observar que, para uma mesma concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ , as remoções aumentaram quando o pH diminuiu, conforme descrito anteriormente.

É possível notar a partir da análise dos resultados obtidos via planejamento experimental (Tabela 7) juntamente com os 4 experimentos adicionais que a melhor condição, dentre as estudadas, é usando-se  $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e pH 2,0. Embora exista uma tendência de aumento da degradação em meios mais ácidos, em termos operacionais, meios muito ácidos não são viáveis. Portanto, escolheu-se a condição  $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e pH 2,0 para se prosseguir com os experimentos.

#### 3.4.4 Cinética, fotólise e capacidade oxidativa máxima (MOC) do sistema

A cinética de remoção do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi obtida, em duplicata, usando-se  $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e pH 2,5. O perfil de remoção da concentração do PFOS em função do tempo de degradação por fotocatalise homogênea e fotólise direta podem ser vistos na Figura 11.

Figura 11 – Concentração do PFOS em função do tempo de degradação: (●) fotocatalise homogênea mediada por  $\text{Fe}^{3+}$  e (●) fotólise direta. Linha sólida: Modelo de Chan e Chu (2003) ajustado. Parâmetros do modelo:  $\rho$  e  $\sigma$ . Resultados do modelo:  $k$ , MOC e  $R^2$ .



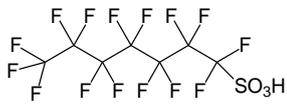
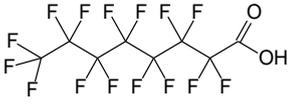
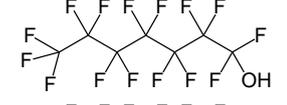
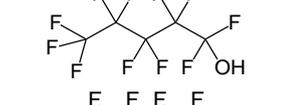
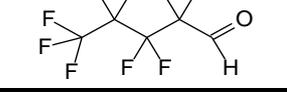
Os resultados mostram que a degradação do PFOS por fotocatalise homogênea mediada por  $\text{Fe}^{3+}$  ocorreu rapidamente nas primeiras 3 h de tratamento. A partir desse tempo, a cinética de degradação foi bem lenta. Nas condições estudadas, foi obtida uma remoção de 44% de PFOS em 8 h de degradação. Esse resultado é próximo ao valor estimado para a capacidade máxima de oxidação (MOC) do sistema, que foi de 49% de remoção do contaminante.

Na Figura 11 também é possível se observar que a remoção de PFOS por fotólise direta foi pequena durante 8 h de irradiação (menor que 10%). Segundo a literatura, não há evidências de degradações elevadas do PFOS por fotólise direta. Yamamoto et. al. (2007), por exemplo, irradiaram uma solução aquosa de PFOS ( $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando-se uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (254 nm, 32 W), obtendo-se 8% de remoção do contaminante após 24 h. Yuan et al. (2001), também não observaram a degradação do PFOS ( $0,37 \text{ mmol L}^{-1}$ ) por fotólise direta usando-se uma lâmpada de Hg–Xe (220 a 460 nm, 200 W) após 12 h de irradiação.

### 3.4.5 Identificação dos produtos de degradação

Alguns dos produtos de degradação (PD) do PFOS por fotocatalise homogênea mediada por  $\text{Fe}^{3+}$  foram identificados e estão listados na Tabela 9, além das suas respectivas fórmulas moleculares e estruturais, nomes IUPAC, erros da análise (ppm) e razões  $m/z$  para a forma desprotonada da molécula  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

Tabela 9 – Identificação dos produtos de degradação formados a partir da degradação fotoquímica do PFOS mediada por  $\text{Fe}^{3+}$

Fórmula Molecular	Nome IUPAC	Erro (ppm)	$m/z$	Fórmula Estrutural Proposta
$\text{C}_7\text{HF}_{15}\text{O}_3\text{S}$	Ácido 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluoroheptano-1-sulfônico	-2,6	448,93231	
$\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$	Ácido 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctan-1-óico	-1,9	412,96533	
$\text{C}_7\text{HF}_{15}\text{O}$	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluoroheptan-1-ol	-3,8	384,97041	
$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_2$	Ácido 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroheptan-1-óico	-3,5	362,96852	
$\text{C}_6\text{HF}_{13}$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorohexano	8,5	318,97869	
$\text{C}_5\text{HF}_{11}\text{O}$	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-undecafluoropentan-1-ol	9,8	284,97680	
$\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}$	2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentan-1-al	-1,7	246,9799	

De acordo com a literatura, a degradação do PFOS pode acontecer por duas vias. A primeira se dá com a formação do PD1 ( $m/z$  449,  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{H}$ ), que se inicia após a dissociação do grupo  $\text{SO}_3^-$ , já que a ligação C-S ( $272 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) possui menor energia de ligação em comparação com a ligação C-F ( $450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e C-C ( $346 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), seguida da perda de uma unidade de  $\text{CF}_2$ . Então, a cadeia perfluoroalquílica recombina-se com o grupo sulfônico, originando o respectivo subproduto de degradação (MORIWAKI et al., 2005; YAMAMOTO et al., 2007; KIM et al., 2019).

A segunda via, ocorre com a formação da espécie ( $C_8F_{17}^\bullet$ ), que se dá a partir da quebra da ligação C–S do PFOS (Yang et al., 2013), que pode reagir com a  $H_2O$  formando a molécula  $C_8F_{17}H$ , que após a perda de 2 moléculas de  $CF_2$  dá origem ao intermediário PD5 ( $m/z$  319,  $C_6HF_{13}$ ) ou  $C_8F_{17}OH$ , um álcool instável, que pode se decompor formando álcoois de cadeia mais curta, como o PD3 ( $m/z$  385,  $C_7HF_{15}O$ ) e o PD6 ( $m/z$  285,  $C_5HF_{11}O$ ) (YANG et al., 2013; KIM et al., 2018; KIM et al., 2019) ou, ainda, eliminar 2 moléculas de HF, seguida da reação de hidrólise, formando o intermediário PD2 ( $m/z$  413,  $C_8HF_{15}O_2$ ) (JIN et al., 2014; KIM et al., 2019). Essa última molécula, pode se decompor formando ácidos perfluorocarboxílicos de cadeia curta, como o PD4 ( $m/z$  363,  $C_7HF_{13}O_2$ ) (JIN et al., 2014; KIM et al., 2018)

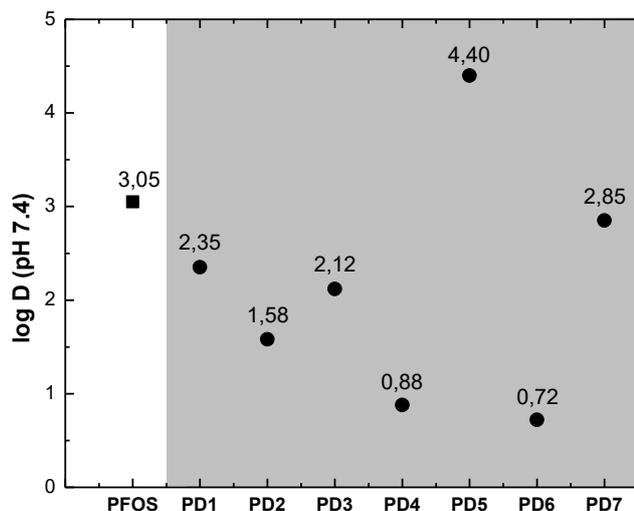
A literatura não é muito clara quanto à formação do PD7 ( $m/z$  247,  $C_5HF_9O$ ). No entanto, este intermediário já foi identificado anteriormente por Yamamoto et al. (2007).

### **3.4.6 Estimativa da lipofilicidade e da ecotoxicidade do PFOS e de seus produtos de degradação**

A estimativa da lipofilicidade (coeficiente de distribuição,  $\log D$ ) dos PD é de suma importância, pois o caráter lipofílico dos compostos está diretamente ligado à capacidade de se solubilizarem em meio apolar, como por exemplo, no tecido adiposo de seres humanos e animais. De acordo com Bharate et al. (2016), quanto mais distante de 0 for o valor do  $\log D$ , maior o caráter lipofílico da molécula.

O  $\log D$ , diferentemente do  $\log K_{OW}$  (coeficiente de partição octanol/água), leva em consideração a variedade de espécies que compostos ionizáveis podem formar em função do pH. Por essa razão, neste trabalho, as estimativas foram feitas em pH 7,4, pois este é o pH fisiológico (CSIZMADIA et al., 1997; BHARATE et al., 2016). Desse modo, os resultados podem ser vistos na Figura 12

Figura 12 – Estimativa da lipofilicidade dos produtos de degradação obtidos a partir do processo fotoquímico mediado por íons  $\text{Fe}^{3+}$ , usando-se o software Chemicalize.



Observando-se a Figura 12, é possível notar-se que o PFOS e seus PD possuem  $\log D_{\text{pH } 7,4} > 0$ . Isto é um indicativo do potencial de bioacumulação destes compostos, representando risco à saúde dos seres vivos (BHARATE et al., 2016; SOUSA et al., 2019). Todavia, todos os PD, com exceção do PD5, são menos lipofílicos do que o PFOS, demonstrando um menor potencial de bioacumulação.

O PD1 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 2,35$ ) e o PD7 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 2,85$ ) são mais hidrofílicos em comparação ao PFOS ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 3,05$ ), devido à menor cadeia perfluoroalquílica, consequentemente conferindo-lhe maior solubilidade em água.

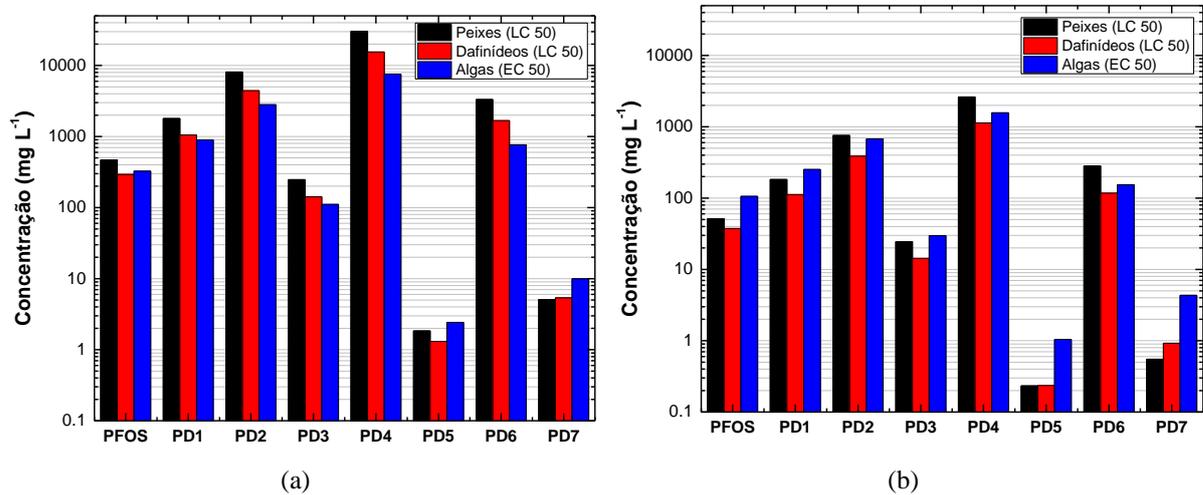
O PD2 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 1,58$ ) embora possua 8 de átomos de carbono na cadeia principal, assim como o PFOS, trata-se de um ácido carboxílico, tendo a capacidade de formar fortes ligações de hidrogênio com a água aumentando, assim, sua solubilidade neste solvente. O PD4 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 0,88$ ), assim como o PD2, também é um perfluorocarboxílico, no entanto, de menor cadeia, o que consequentemente aumenta sua solubilidade em solvente polar.

O PD3 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 2,12$ ) e o PD6 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 0,72$ ) são álcoois, cuja hidrofílicoidade aumenta com a diminuição do tamanho da cadeia carbônica principal. É importante ressaltar que embora o PD3 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 2,12$ ) possua 7 átomos de carbono na cadeia, assim como o PD4 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 0,88$ ), sua lipofilicidade é maior em relação a este intermediário, pois a capacidade de formar ligações de hidrogênio do ácido carboxílico é maior que a do álcool.

A maior lipofilicidade do PD5 ( $\log D_{pH\ 7,4} = 4,40$ ) em relação ao PFOS ( $\log D_{pH\ 7,4} = 3,05$ ), e a todos os outros intermediários, se dá pela ausência de grupos oxigenados em sua estrutura.

É de suma importância se conhecer o impacto ambiental que o descarte de efluentes contendo estes intermediários podem causar aos seres vivos. Por essa razão, as ecotoxicidades aguda e crônica foram estimadas para três classes de organismos aquáticos: peixes, dafnídeos e algas (Figura 13).

Figura 13 – Estimativa da ecotoxicidade em três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) para o PFOS e seus respectivos produtos de degradação, usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica.



Na Figura 13 é possível se observar que o perfil ecotóxico agudo e crônico é bastante similar para todos os níveis tróficos, exceto pela ordem de grandeza das concentrações de efeito crônico que são aproximadamente uma ordem de magnitude menor. Além disso, nota-se que os intermediários PD3, PD5 e PD7 são mais tóxicos que o PFOS. Isso mostra que, embora a lipofilicidade seja um fator associado à ecotoxicidade de poluentes aos organismos aquáticos, não é um fator determinante.

### 3.5 CONCLUSÃO

A partir do planejamento experimental, foi possível concluir que para que ocorra a degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) via fotocatalise homogênea e que sejam obtidos resultados satisfatórios de remoção do contaminante, não é necessário o uso de concentrações elevadas de  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme observados em outros trabalhos da literatura.

A degradação do PFOS via fotocatalise homogênea, nas condições estudadas ( $0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e pH 2,0), apresentou taxas de remoção efetivas em apenas 8 h de tratamento, com valor próximo ao estimado para a MOC do sistema. Todavia, o contaminante não foi completamente degradado por este processo. A degradação do PFOS obedeceu à uma cinética de pseudo-primeira ordem.

A lipofilicidade do PFOS e de seus respectivos PDs é um fator que influencia na ecotoxicidade (aguda e crônica). No entanto, não é um fator determinante no que diz respeito aos organismos estudados (peixes, dafinídeos e algas).

## REFERÊNCIAS

- BHARATE, S. S.; KUMAR, V.; VISHWAKARMA, R. A. Determining partition coefficient (Log P), distribution coefficient (Log D) and ionization constant (pKa) in early drug discovery. **Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening**, Sharjah, v. 19, n. 6, p. 461-469, 2016.
- CAMPBELL, T. Y.; VECITIS, C. D.; MADER, B. T.; HOFFMANN, M. R. Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 113, n. 36, p. 9834-9842, 2009.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, Oxford, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.
- CIESLA, P.; KOCOT, P.; MYTYCH, P.; STASICKA, Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 224, n. 1-2, p. 17-33, 2004.
- CSIZMADIA, F.; TSANTILI-KAKOULIDOU, A.; PANDERI, I.; DARVAS, F. Prediction of distribution coefficient from structure. 1. Estimation method. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Hoboken, v. 86, n. 7, p. 865-871, 1997.
- D'EON, J. C.; CROZIER, P. W.; FURDUI, V. I.; REINER, E. J.; LIBELO, E. L.; MABURY, S. A. Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: discovery of a new class of perfluorinated acids. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Hoboken, v. 28, n. 10, p. 2101-2107, 2009.
- ESPARZA, X.; MOYANO, E.; DE BOER, J.; GALCERAN, M. T.; VAN LEEUWEN, S. P. J. Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC-MS/MS. **Talanta**, Amsterdam, v. 86, p. 329-336, 2011.
- HORI, H.; YAMAMOTO, A.; KOIKE, K.; KUTSUNA, S.; OSAKA, I.; ARAKAWA, R. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 3, p. 572-578, 2007.
- INOUE, K.; OKADA, F.; ITO, R.; KAWAGUCHI, M.; OKANOUCI, N.; NAKAZAWA, H. Determination of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonylamide in human plasma by column-switching liquid chromatography-electrospray mass spectrometry coupled with solid-phase extraction. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 810, n. 1, p. 49-56, 2004.
- JIN, L.; ZHANG, P.; SHAO, T.; ZHAO, S. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 271, p. 9-15, 2014.
- JIN, L.; ZHANG, P. Y.; SHAO, T. Factors influencing the Ferric ion-mediated photochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in water. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, Terre Haute, v. 18, n. 1, p. 147-154, 2015.

- JIN, L.; ZHANG, P. Y. Photochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in an anoxic alkaline solution by 185 nm vacuum ultraviolet. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 280, p. 241-247, 2015.
- KIM, T.-H.; LEE, S.-H.; KIM, H. Y.; DOUDRICK, K.; YU, S.; KIM, S. D. Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 361, p. 1363-1370, 2019.
- KIM, T. H.; YU, S.; CHOI, Y.; JEONG, T. Y.; KIM, S. D. Profiling the decomposition products of perfluorooctane sulfonate (PFOS) irradiated using an electron beam. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 631-632, p. 1295-1303, 2018.
- KUEHL, D. W.; ROZYNOV, B. Chromatographic and mass spectral studies of perfluorooctanesulfonate and three perfluorooctanesulfonamides. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, Chichester, v. 17, n. 20, p. 2364-2369, 2003.
- MORIWAKI, H.; TAKAGI, Y.; TANAKA, M.; TSURUHO, K.; OKITSU, K.; MAEDA, Y. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. **Environmental Science & Technology**, Amsterdam, v. 39, n. 9, p. 3388-3392, 2005.
- NIU, J. F.; LIN, H.; XU, J. L.; WU, H.; LI, Y. Y. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce-doped modified porous nanocrystalline PbO<sub>2</sub> film electrode. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 46, n. 18, p. 10191-10198, 2012.
- PAIANO, V.; FATTORE, E.; CARRA, A.; GENEROSO, C.; FANELLI, R.; BAGNATI, R. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in fish fillet samples. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, London, v. 2012, n. 719010, p. 1-5, 2012.
- POOTHONG, S.; BOONTANON, S. K.; BOONTANON, N. Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in food packaging using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 205, p. 139-143, 2012.
- SANTANA, C. S.; RAMOS, M. D. N.; VELLOSO, C. C. V.; AGUIAR, A. Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 16, n. 9, p. 16, 2019.
- SOUSA, R. X. F.; AZEVEDO, E. B.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of aqueous alachlor and atrazine: products identification, lipophilicity, and ecotoxicity. **Eclética Química Journal**, Araraquaa, v. 44, n. 1SI, p. 12-25, 2019.
- VOOGT, P. D.; SÁEZ, M. Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 25, n. 4, p. 326-342, 2006.
- WANG, Y.; ZHANG, P.; PAN, G.; CHEN, H. Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254nm UV light. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, n. 1, p. 181-186, 2008.
- YAMAMOTO, T.; NOMA, Y.; SAKAI, S. I.; SHIBATA, Y. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 16, p. 5660-5665, 2007.

YANG, S. W.; CHENG, J. H.; SUN, J.; HU, Y. Y.; LIANG, X. Y. Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation. **Plos One**, San Francisco, v. 8, n. 10, p. 10, 2013.

YUAN, Q. Z.; RAVIKRISHNA, R.; VALSARAJ, K. T. Reusable adsorbents for dilute solution separation. 5. Photodegradation of organic compounds on surfactant-modified titania. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 24, n. 1-2, p. 309-318, 2001.

ZHANG, C. H.; WANG, L. L.; LI, J.; SU, P. D.; PENG, C. Removal of perfluorinated compounds in wastewater treatment plant effluents by electrochemical oxidation. **Water Science and Technology**, London, v. 71, n. 12, p. 1783-1789, 2015.

ZHUO, Q. F.; LUO, M. Q.; GUO, Q. W.; YU, G.; DENG, S. B.; XU, Z. C.; YANG, B.; LIANG, X. L. Electrochemical oxidation of environmentally persistent perfluorooctane sulfonate by a novel lead dioxide anode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 213, p. 358-367, 2016.

# 4

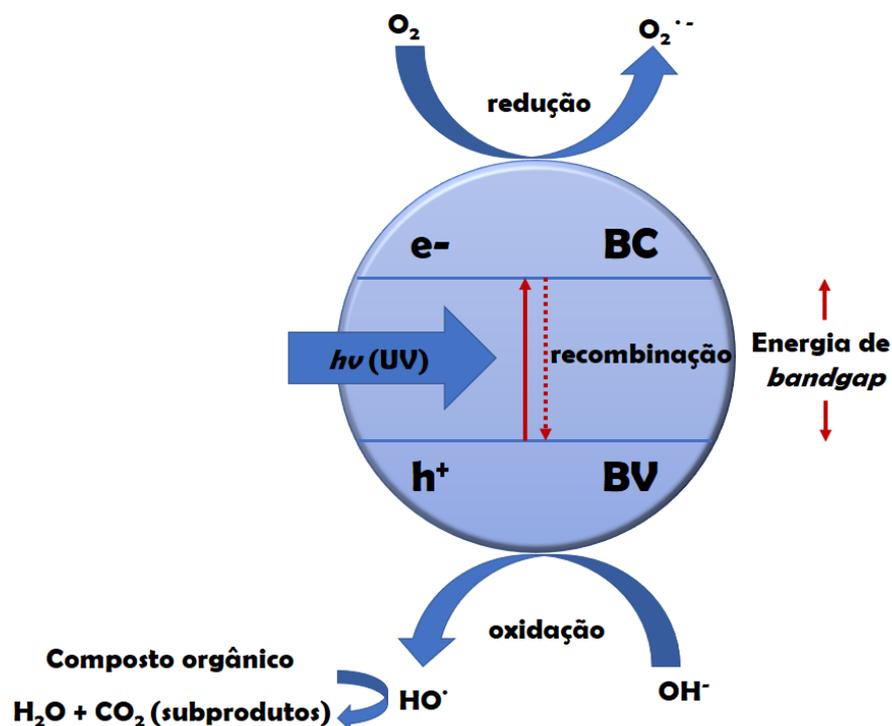
## DEGRADAÇÃO DO PFOS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

## 4.1 INTRODUÇÃO

Na fotocatalise heterogênea, o semiconductor mais utilizado é o  $\text{TiO}_2$  devido às suas propriedades físico-químicas, tais como: estabilidade química, longa durabilidade, elevada hidrofiliabilidade, fotoatividade, baixa toxicidade e baixo custo (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

O  $\text{TiO}_2$ , assim como os demais semicondutores, possui bandas de valência (BV) e de condução (BC) separadas por uma região “proibida”, denominada *bandgap*. Assim, o processo de fotocatalise é caracterizado pela absorção de fótons, com energia igual ou superior ao *bandgap*, fazendo com que elétrons da banda de valência sejam promovidos para a de condução, formando assim, uma lacuna  $\text{h}^+$  na banda de valência conforme representado na Figura 14.

Figura 14 – Representação do processo de fotocatalise heterogênea.



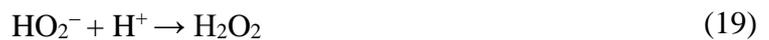
Fonte: Adaptado de Shayegan et al. (2018).

De acordo com a literatura, essas lacunas apresentam potenciais (+2,0 a +3,5 V) suficientemente positivos para formar radicais hidroxila a partir de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do semiconductor, podendo assim, oxidar as substâncias

orgânicas presentes no meio reacional, conforme as Equações 12–14 (HOFFMANN et al., 1995; NOGUEIRA; JARDIM, 1998):



As Equações de 15–21 descrevem as reações que ocorrem na BC (LEGRINI et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995):



A fotocatalise heterogênea é um processo verde e econômico que tem sido extensivamente estudado para degradar diversos tipos de contaminantes orgânicos e que tem mostrado resultados positivos, como por exemplo, na remoção de sulfametoxazol (25 mg L<sup>-1</sup>) usando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio (15 W) e como catalisador a heterojunção de TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> (100 mg L<sup>-1</sup>), alcançando 97% de remoção do fármaco em 120 min (RODRIGUES et al., 2019). Baeissa et al. (2016) estudaram a degradação do corante têxtil verde malaquita (100 mg L<sup>-1</sup>), altamente tóxico para as células humanas, usando-se uma lâmpada de xenônio (300 W) e nanopartículas de Au/NaNbO<sub>3</sub> (0,4 g L<sup>-1</sup>), obtendo cerca de 90% de remoção após 60 min. Por fim, Zuniga-Benitez e Penuela (2017) investigaram a degradação de metilparabeno (1 mg L<sup>-1</sup>), um agente microbiano usado em produtos de higiene e cuidados pessoais, usando-se uma lâmpada de xenônio (350 W), o fotocatalisador TiO<sub>2</sub> (1,27 g L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (145 mg L<sup>-1</sup>), obtendo-se 90% de remoção após 30 min.

No que diz respeito à degradação de compostos perfluorados por fotocatalise heterogênea, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Dilert, Bahnemann e Hidaka (2007), que estudaram

a degradação do ácido perfluoro-butanóico (PFBA,  $4 \text{ mmol L}^{-1}$ ), usando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio (75 W) e  $\text{TiO}_2$  ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ), obtendo 19% de mineralização após 60 min. Chen et al. (2016) investigaram a degradação do ácido perfluoro-octanóico (PFOA,  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) usando-se uma lâmpada UV (254 nm) e como catalisadores o  $\text{TiO}_2$  (P25) e  $\text{PbTiO}_2$  ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , cada). Segundo os pesquisadores, a remoção do PFOA no sistema UV/ $\text{PbTiO}_2$  foi 32,5 vezes mais rápida que o sistema UV/ $\text{TiO}_2$ , alcançando, em média, 90% de remoção e 20% de defluorinação, respectivamente, após 12 h.

Assim sendo, o objetivo deste capítulo foi otimizar a degradação do PFOS ( $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) por fotocatalise heterogênea (UV/ $\text{TiO}_2$ ) utilizando-se a metodologia da superfície resposta (MSR) e avaliando-se a influência da concentração do catalisador e do pH.

## 4.2 OBJETIVOS

Otimizar a degradação do ácido perfluoro-octano sulfônico (PFOS) por fotocatalise heterogênea (UV/TiO<sub>2</sub>) usando-se a metodologia da superfície resposta (MSR).

### 4.2.1 Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da concentração do catalisador (TiO<sub>2</sub>) e do pH;
- Estimar a capacidade oxidativa máxima do sistema (MOC);
- Identificar os subprodutos de degradação;
- Estimar a lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica (*in silico*) do PFOS e dos seus respectivos subprodutos de degradação.

## **4.3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.3.1 Reagentes**

Todos os reagentes, incluindo acetato de amônio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, (todos da Synth, > 98%), metanol grau CLAE (Panreac, 99,9%), perfluoro-octanossulfonato de potássio (Sigma Aldrich, 98%) e dióxido de titânio (Evonik, P25) foram usados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura.

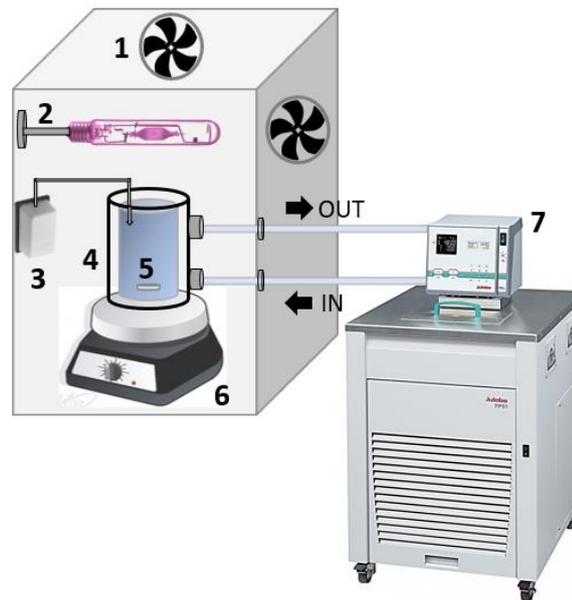
### **4.3.2 Medida do potencial Zeta**

A medida do potencial zeta foi realizada para se determinar a carga superficial das partículas de TiO<sub>2</sub> em função do pH da suspensão. Para isso, as partículas foram dispersas em água, em uma faixa de pH entre 2 e 8. O equipamento usado para realizar a medida foi o Malver Zetasizer, modelo Nano — ZS, usando-se células DTS1070 com o modelo de cálculo Smoluchowski.

### **4.3.3 Experimentos de degradação por fotocatálise heterogênea**

Os experimentos foram realizados em uma célula cilíndrica de vidro Pyrex<sup>®</sup> (aberta na parte superior) contendo 100 mL de solução de PFOS (100 µg L<sup>-1</sup>). Uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (bulbo externo removido), posicionada 13 cm acima da solução, foi usada como fonte de radiação ultravioleta (250 W, Philips HPL-N). Além disso, também foram usados uma bomba de ar para saturar a solução com oxigênio, um sistema de exaustão para evitar o superaquecimento da lâmpada, um agitador magnético para manter as partículas de TiO<sub>2</sub> em suspensão e um banho termostatizado para manter a temperatura em 25°C (Figura 15).

Figura 15 – Aparato experimental: 1) Ventoinhas, 2) lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, 3) bomba de ar, 4) célula cilíndrica de vidro Pyrex®, 5) barra magnética, 6) agitador magnético, e 7) banho termostatizado.



A quantidade de  $\text{TiO}_2$  e o pH foram ajustados de acordo com o planejamento experimental realizado. Primeiramente, o fotocatalisador foi adicionado à solução de PFOS. A célula foi mantida no escuro por 30 min sob agitação e borbulhamento de ar para alcançar o equilíbrio de adsorção. Após isso, a solução foi irradiada por 90 min e, então, o catalisador foi removido da suspensão usando-se um sistema de filtração à vácuo empregando-se membranas de acetato de celulose (47 mm de diâmetro e 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade).

#### 4.3.4 Metodologia da superfície resposta

A metodologia de superfície resposta (MSR) é uma ferramenta estatística baseada no ajuste de uma equação polinomial aos dados experimentais, conforme mostrado no Capítulo 2, item 2.1.7 (ARCHIN et al., 2019).

Primeiramente, realizou-se o planejamento experimental inicial, em duplicata, totalizando 8 experimentos. Os fatores estudados e seus respectivos níveis foram:  $C_{\text{TiO}_2}$  (0,75 e 1,25  $\text{g L}^{-1}$ ) e pH (3,6 e 5,6). Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente para se evitar erros sistemáticos.

Calculou-se então o erro experimental como mostrado na Equação 5 (Capítulo 2, item 2.1.7). Em seguida, verificou-se a significância estatística dos fatores estudados, e ajustou-se um modelo linear aos resultados obtidos. Desse modo, com base na superfície plana descrita por este modelo, sete novos experimentos foram realizados ao longo do caminho de máxima inclinação:  $C_{TiO_2}$  (1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; e 2,2 g L<sup>-1</sup>) e pH (4,6; 4,1; 3,6; 3,1; 2,6; 2,1; e 1,6), respectivamente. A condição experimental na qual se obteve a maior degradação, dentre as estudadas no caminho de máxima inclinação, foi tomada como o ponto central de um planejamento composto central (PCC):  $C_{TiO_2}$  (1,1; 1,2; 1,4; 1,6; e 1,7 g L<sup>-1</sup>) e pH (2,9; 3,1; 3,6; 4,1; e 4,3). É importante ressaltar que o PCC foi realizado em triplicata no ponto central.

Por fim, um modelo de segunda ordem foi ajustado aos resultados obtidos e o ponto ótimo foi determinado. Novamente, o erro experimental foi estimado e o ajuste do modelo foi verificado por uma análise da variância (ANOVA). Além disso, experimentos de adsorção e fotólise foram realizados no ponto ótimo para avaliar as contribuições individuais para a degradação do PFOS.

#### **4.3.5 Modelo cinético para remoção do PFOS**

O modelo cinético para a remoção do PFOS foi determinado conforme o método proposto por Chan e Chu (2003), como mostrado no Capítulo 3, item 3.3.4.

#### **4.3.6 Métodos analíticos**

A análise usada para se determinar a concentração do PFOS antes e após o processo de degradação por fotocatalise heterogênea e a identificação dos subprodutos de degradação foi feita por CLAE-EM, conforme descrito no Capítulo 3, item 3.3.5.

#### **4.3.7 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e dos seus produtos de degradação**

As estimativas da lipofilicidade e da ecotoxicidade foram feitas *in silico*, seguindo-se a metodologia descrita no Capítulo 3, item 3.3.6.

## 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

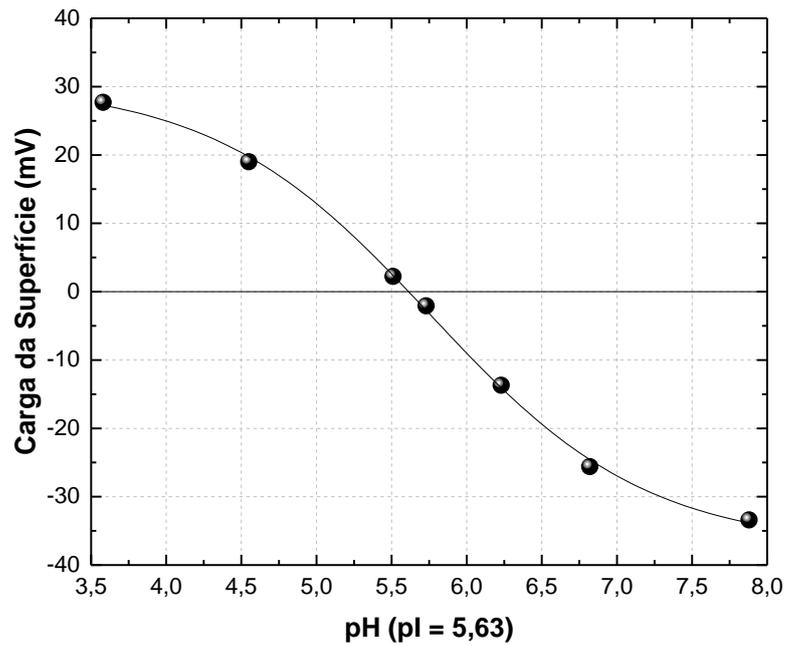
### 4.4.1 Análise da carga superficial do fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>): Medida do potencial Zeta

Na fotocatalise heterogênea um dos parâmetros mais importantes é o pH da suspensão. Isto ocorre porque o pH pode alterar drasticamente as propriedades da superfície do fotocatalisador, e conseqüentemente, a eficiência da degradação. Em relação ao TiO<sub>2</sub>, o grupo superficial titanol ( $\equiv\text{TiOH}$ ), possui natureza anfotérica na água e seus equilíbrios ácido-base são mostrados nas Equações 22–23:



De acordo com Hoffmann et al. (1995), suas respectivas constantes de ionização são:  $\text{p}K_{a1} = 4,5$  e  $\text{p}K_{a2} = 8,0$  (para Degussa P25) e o ponto isoelétrico ( $\text{pI}$ ) do  $\equiv\text{TiOH}$  é 6,25. Contudo, as condições de síntese podem alterar bastante as propriedades da superfície de um sólido, por isso, o  $\text{pI}$  do TiO<sub>2</sub> usado nestes experimentos (Evonik P25) foi determinado. A Figura 16 mostra os potenciais Zeta medidos na faixa de  $3,5 < \text{pH} < 8,0$ .

O  $\text{pI}$  medido foi aproximadamente 5,6, de fato diferente do relatado anteriormente. Essa medida permitiu escolher cuidadosamente a faixa de pH a ser estudada no planejamento experimental. Como o  $\text{p}K_a$  do PFOS é  $-3,4$ , sua forma aniônica predomina em toda faixa de pH (0–14). Portanto, para se evitar a repulsão eletrostática entre o PFOS e o TiO<sub>2</sub> (em outras palavras, favorecer a adsorção), os níveis de pH escolhidos para serem investigados foram 3,6 e 5,6.

Figura 16 – Carga superficial das partículas de TiO<sub>2</sub> em função do pH da suspensão.

#### 4.4.2 Otimização usando-se a metodologia de superfície resposta (MSR)

A Tabela 10 mostra os resultados da remoção do PFOS para o planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> (fatores codificados entre parênteses). O erro experimental foi de 2,23%, pequeno o suficiente para permitir determinar se os fatores estudados eram realmente estatisticamente significativos (95% de confiança).

Tabela 10 – Resultados obtidos no planejamento experimental completo 2<sup>2</sup> (remoção de PFOS após 90 min)

Experimento	TiO <sub>2</sub> (x <sub>1</sub> ) (g L <sup>-1</sup> )	pH (x <sub>2</sub> )	Remoção de PFOS (%)
1	0,75 (-1)	5,6 (+1)	20,0
2	0,75 (-1)	5,6 (+1)	19,6
3	1,25 (+1)	5,6 (+1)	27,9
4	1,25 (+1)	5,6 (+1)	25,2
5	0,75 (-1)	3,6 (-1)	29,6
6	0,75 (-1)	3,6 (-1)	29,7
7	1,25 (+1)	3,6 (-1)	36,1
8	1,25 (+1)	3,6 (-1)	30,4
Erro experimental = 2,23%			

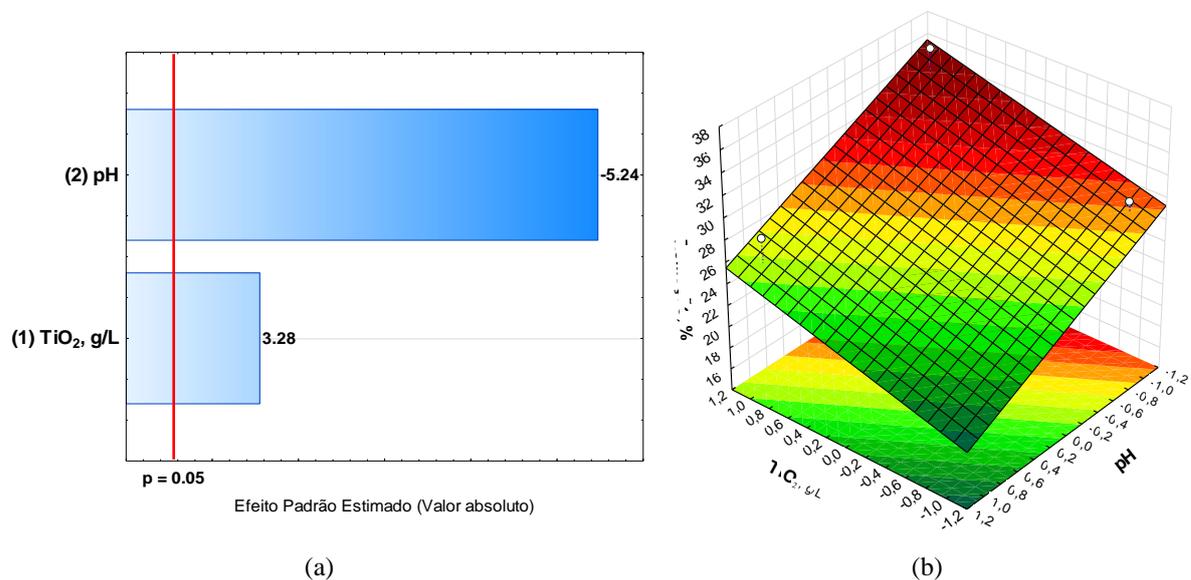
$$\text{Fatores codificados: } x_1 = \frac{C_{TiO_2} - 1,00}{0,25} \text{ e } x_2 = \frac{pH - 4,6}{1,0}$$

Em seguida, um modelo linear (sem interações entre os fatores) foi ajustado aos dados experimentais, com auxílio do software Statistica 12<sup>®</sup>. A Equação 24 mostra o polinômio estimado. O erro calculado para todos os coeficientes polinomiais foi de  $\pm 0,79$ , o que os torna estatisticamente significativos.

$$\text{Remoção de PFOS (\%)} = 27,31 + 2,59x_1 - 4,14x_2 \quad (24)$$

O gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores (Figura 18a) e a superfície resposta definida pela Equação 24 (Figura 18b) foram geradas. No gráfico de Pareto (Figura 17a), as estimativas dos efeitos são plotadas como barras cujos tamanhos são proporcionais a esses efeitos (valores absolutos). As barras que cruzam a linha vermelha de referência ( $p = 0,05$ ) são estatisticamente significativas (intervalo de confiança de 95%).

Figura 17 - (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta obtidos para a remoção do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por fotocatalise heterogênea.



Pode-se observar na Figura 17a que dentro dos níveis testados, o efeito do pH da suspensão é maior que o da concentração de  $\text{TiO}_2$ . Além disso, para aumentar a remoção deve-

se diminuir o pH e aumentar a concentração de  $\text{TiO}_2$  (números negativos e positivos próximos as barras, respectivamente).

A diminuição do pH aumenta a protonação da superfície do catalisador, consequentemente aumentando sua carga positiva. Portanto, como o PFOS é totalmente desprotonado, qualquer que seja o pH, um pH menor aumenta a atração eletrostática entre o PFOS e a superfície do  $\text{TiO}_2$  facilitando a adsorção e, por conseguinte, a fotocatalise heterogênea.

Quanto mais  $\text{TiO}_2$  for adicionado ao meio reacional, mais sítios ativos estarão disponíveis. No entanto, não deve-se exceder um determinado valor a partir do qual a opacidade da dispersão é tão alta que impede que os fótons atinjam a superfície do catalisador (LIU et al., 2009; LU, 2013). Provavelmente, o efeito do  $\text{TiO}_2$  foi menos significativo que o pH porque o sistema reacional já estava próximo a este valor característico.

As condições para o caminho de máxima inclinação foram definidas tomando-se como referência o coeficiente de maior efeito (valor absoluto), que foi o pH (4,14). Portanto, para cada diminuição do pH ( $\Delta x_{pH}$ ), foi calculado um aumento correspondente na concentração de  $\text{TiO}_2$  ( $\Delta x_{\text{TiO}_2}$ ), levando-se em consideração o coeficiente do outro fator (2.59), como mostrado na Equação 25 (fatores codificados). Os experimentos realizados em unidades reais e suas respectivas respostas são mostrados na Tabela 11.

$$\Delta x_{\text{TiO}_2} = \frac{2.59}{4.14} \Delta x_{pH} \quad (25)$$

Tabela 11 – Experimentos realizados ao longo do caminho de máxima inclinação e suas respectivas respostas (remoção do PFOS após 90 min)

Experimento	$\text{TiO}_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH	Remoção de PFOS (%)
9	1,0	4,6	29,5
10	1,2	4,1	30,7
11	1,4	3,6	35,5
12	1,6	3,1	32,9
13	1,8	2,6	23,7
14	2,0	2,1	15,1

Pode-se observar que a remoção do PFOS aumentou do experimento 9 ao 11. Entretanto, as remoções diminuíram do experimento 12 ao 14, o que pode ser atribuído à opacidade excessiva da suspensão e/ou sequestro de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) pelo íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (SPINKS; WOODS, 1990; LU, 2013). Portanto, pode-se dizer que a região ótima está em torno do experimento 11. Este ponto foi considerado o centro de um PCC, cujas condições experimentais e respectivas respostas (remoções de PFOS) são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos para o planejamento composto central (PCC)

Experimento	TiO <sub>2</sub> (x <sub>1</sub> ) (g L <sup>-1</sup> )	pH (x <sub>2</sub> )	Remoção de PFOS (%)
15	1,6 (+1)	4,1 (+1)	40,0
16	1,2 (-1)	4,1 (+1)	29,6
17	1,1 ( $-\sqrt{2}$ )	3,6 (0)	39,4
18	1,4 (0)	4,3 ( $+\sqrt{2}$ )	36,7
19	1,4 (0)	3,6 (0)	37,8
20	1,7 ( $+\sqrt{2}$ )	3,6 (0)	23,9
21	1,6 (+1)	3,1 (-1)	12,9
22	1,2 (-1)	3,1 (-1)	34,7
23	1,4 (0)	3,6 (0)	37,8
24	1,4 (0)	3,6 (0)	39,1
25	1,4 (0)	2,9 ( $-\sqrt{2}$ )	16,4

Erro experimental = 0,75%

$$\text{Fatores codificados: } x_1 = \frac{C_{\text{TiO}_2} - 1,4}{0,2} \text{ e } x_2 = \frac{\text{pH} - 3,6}{0,5}.$$

Um modelo de segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais. A Equação 26 apresenta o polinômio estimado ( $R^2 = 0.978$ ) juntamente com o erro calculado para cada coeficiente polinomial, mostrando que todos foram significativos.

$$\text{PFOS Removal (\%)} = 38,2 - 4,16x_1 - 3,24x_1^2 + 6,34x_2 - 5,79x_2^2 + 8,05x_1x_2 \quad (26)$$

$\pm 0,43$      $\pm 0,27$      $\pm 0,32$      $\pm 0,27$      $\pm 0,32$      $\pm 0,38$

A Tabela 13 apresenta a ANOVA para este modelo. O modelo foi adequadamente ajustado aos dados experimentais (regressão estatisticamente significativa), porque a razão  $MQ_{\text{Regressão}}/MQ_{\text{Resíduo}}$  é 44,7, maior que o F crítico  $F_{5,5}$  (5.05); além disso, a razão  $MQ_{\text{falta de ajuste}}/MQ_{\text{Erro puro}}$  é 11,6, menor que o F crítico  $F_{3,2}$  (19.1). No entanto, este

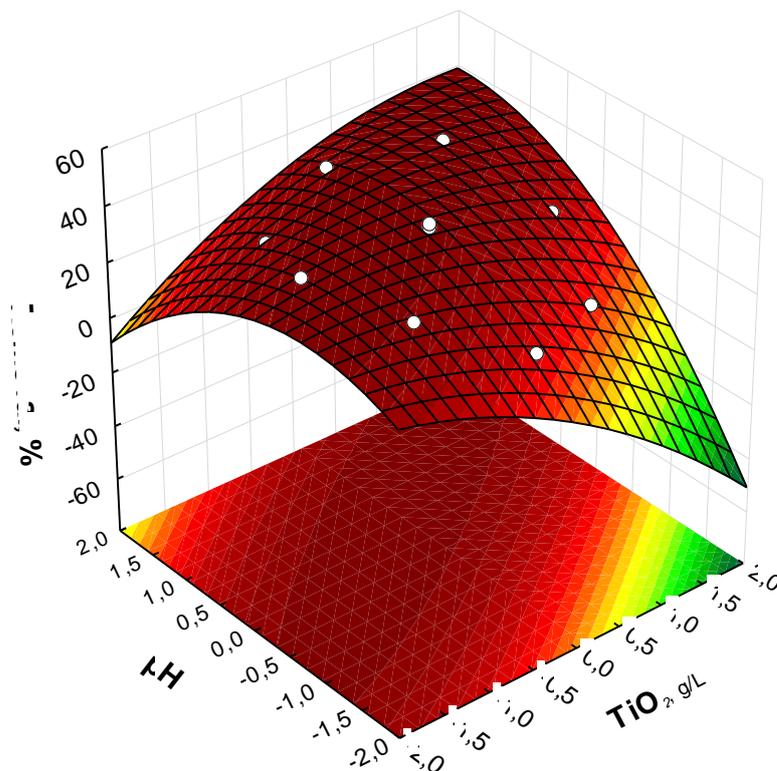
modelo não é preditivo, pois a primeira razão não foi pelo menos dez vezes maior que o  $F_{5,5}$ . A Figura 18 mostra a superfície de resposta descrita pela Equação 26. O máximo dessa função é encontrado em  $x_1 = +0,27$  e  $x_2 = +0,73$ , isto é,  $C_{TiO_2} = 1,45 \text{ g L}^{-1}$  e  $pH = 4,0$ .

Tabela 13 – ANOVA dos resultados do PCC

Parâmetro	SQ	GL	MQ
Regressão	923,5	5	184,7
Resíduo	20,7	5	4,13
Falta de ajuste	19,5	3	6,51
Erro puro	1,13	2	0,56
Total	944,1	10	
$R^2$	0,978		
$R^2$ máximo	0,999		

SQ – soma quadrática;  
 GL – graus de liberdade;  
 MQ – média quadrática.

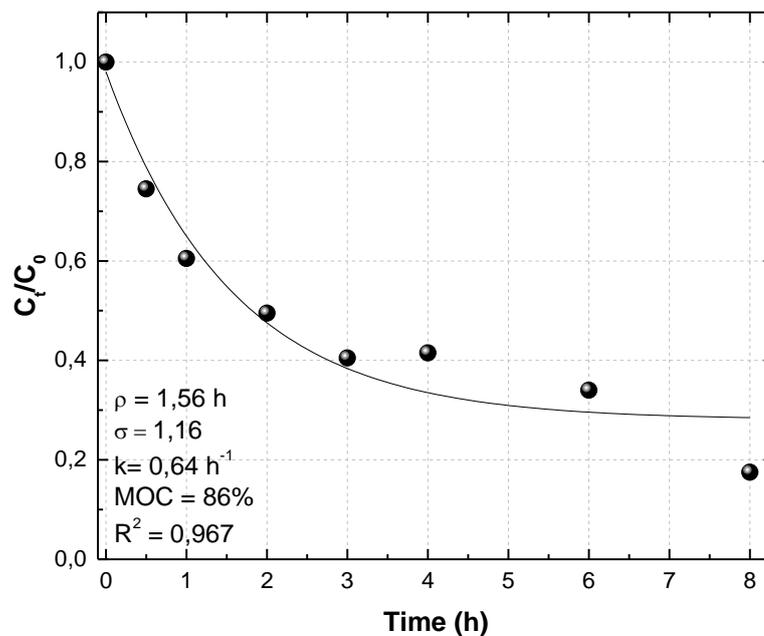
Figura 18 – Superfície de resposta representando a região ótima para a remoção do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).



#### 4.4.3 Cinética de degradação

A cinética de degradação do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi realizada, em duplicata, no ponto ótimo ( $1.45 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$  e pH 4.0). A Figura 19 mostra o perfil de concentração do PFOS em função do tempo de degradação via fotocatalise heterogênea. É possível observar que a taxa de degradação fotocatalítica foi mais rápida nas primeiras 3 h de tratamento, diminuindo significativamente após isso. A capacidade oxidativa máxima (MOC) prevista e a taxa de degradação obtida para o sistema nas condições otimizadas, após 8 h de tratamento, foi de 86% e 83%, respectivamente.

Figura 19 – Concentração residual do PFOS em função do tempo de fotocatalise heterogênea. Linha sólida: Modelo de Chan e Chu (2003) ajustado. Parâmetros do modelo:  $\rho$  e  $\sigma$ . Resultados do modelo:  $k$ , MOC e  $R^2$ .



Neste estudo, as contribuições individuais dos processos de fotólise direta (luz UV) e adsorção do composto no fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ) também foram avaliados. Diversos autores relatam que a degradação do PFOS por fotólise direta é negligenciável, conforme mostrado e discutido no Capítulo 3, item 3.4.4 (HORI et al., 2006; YANG et al., 2013; JIN et al., 2014). No que diz respeito às remoções obtidas por meio dos experimentos de adsorção do PFOS no fotocatalisador na ausência de luz em 0,5, 1, 3 e 8 h, os resultados obtidos foram 33,4, 52,3, 89,6 e 100%, respectivamente. Logo, a remoção por adsorção é maior que a taxa de degradação alcançada na fotocatalise heterogênea. Isto é um indicativo de que o mecanismo de adsorção na ausência de luz foi diferente daquele na presença de luz.

#### 4.4.4 Identificação dos produtos de degradação

A Tabela 14 mostra os produtos de degradação (PDs) identificados durante a decomposição fotocatalítica do PFOS nas condições otimizadas.

Tabela 14 – Produtos de degradação identificados durante a degradação do PFOS por fotocatalise heterogênea

Fórmula Molecular	Nome IUPAC	Erro (ppm)	<i>m/z</i>	Fórmula Estrutural Proposta
$C_7HF_{15}O_3S$	Ácido 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluoroheptano-1-sulfônico	5,0	448.93497	
$C_7H_5F_{11}O_2S$	Ácido 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoroheptano-1-sulfínico	9,1	360.97836	
$C_6H_3F_{11}O_2S$	Ácido 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-undecafluoroheptano-1-sulfínico	8,4	346.96234	

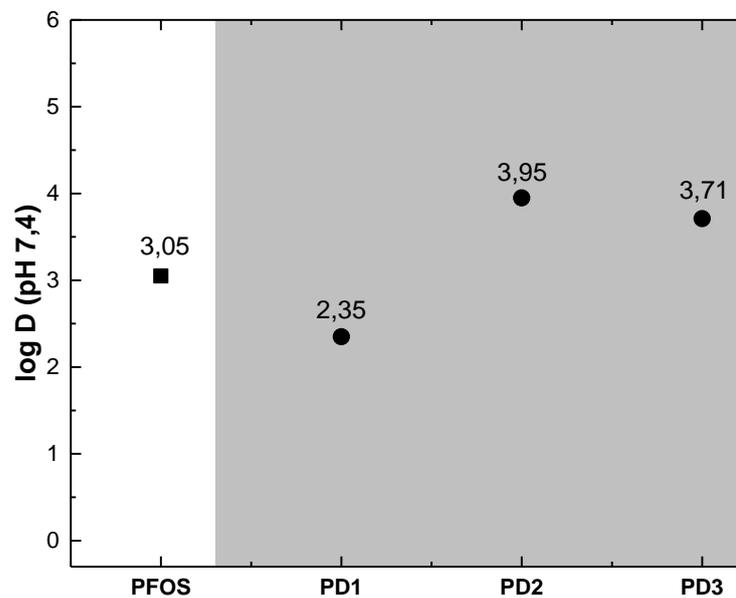
Inicialmente, o PD1 ( $m/z$  449,  $C_7F_{15}SO_3H$ ) foi identificado. Esse intermediário é formado após a dissociação do grupo  $SO_3^-$  e a perda de uma unidade de  $CF_2$ , seguida pela recombinação da cadeia perfluoroalquílica com o grupo  $SO_3^-$  (MORIWAKI et al., 2005; YANG et al., 2013). Este intermediário também foi identificado por Moriwaki et al. (2005) e Yamamoto et al. (2007). A subsequente adição de  $H^+$  e perda de um átomo de oxigênio, forma o PD2 ( $m/z$  361,  $C_7F_{11}SO_2H_5$ ). Este último, após perder uma unidade de  $CH_2$ , resulta no PD3 ( $m/z$  347,  $C_6F_{11}SO_2H_3$ ).

#### 4.4.5 Estimativa da lipofilicidade e da ecotoxicidade do PFOS e de seus produtos de degradação

O coeficiente de distribuição (Log D) descreve a lipofilicidade de compostos ionizáveis, pois considera a variedade de espécies que um composto pode assumir em função da variação

do pH. Sendo assim, as estimativas foram realizadas em pH 7,4, pois trata-se do pH fisiológico (CSIZMADIA et al., 1997; BHARATE et al., 2016). A determinação do log D (pH 7,4) é importante para se estimar a capacidade de bioacumulação de compostos orgânicos em seres vivos, pois quanto maiores forem os valores de log D, maior a probabilidade do composto se dissolver nas camadas lipídicas dos seres vivos. Por esse motivo, o log D (pH 7,4) do PFOS e de seus respectivos produtos de degradação foram estimados e podem ser vistos na Figura 20.

Figura 20– Estimativa da lipofilicidade do PFOS e de seus respectivos produtos de degradação (fotocatálise heterogênea), usando-se o software Chemicalize.

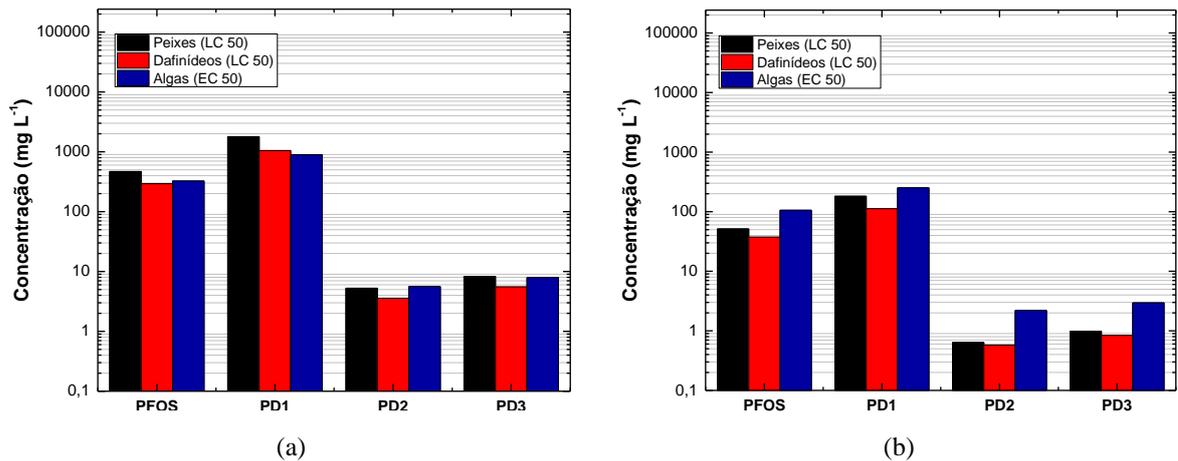


A Figura 20 mostra que o PFOS e todos os PDs formados têm  $\log D > 0$ , indicando um fator de risco para os seres humanos e animais, devido a possibilidade destes compostos dissolverem-se nas camadas de gordura do organismo. Isto ocorre porque o  $\log D > 0$  indica que o composto orgânico se dissolve preferencialmente em meio apolar, enquanto que o  $\log D < 0$  indica que o composto se dissolve preferencialmente em meio polar (BHARATE et al., 2016). Em outras palavras, isto significa que compostos com  $\log D < 0$  podem ser parcialmente ou totalmente eliminados pela urina.

O PD1 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 2,35$ ) é menos lipofílico que o PFOS ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 2,85$ ) devido a menor cadeia perfluoroalquílica em comparação ao seu composto de origem. No entanto, o PD2 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 3,95$ ) e PD3 ( $\log D_{\text{pH } 7,4} = 3,71$ ) são mais lipofílicos que o PFOS devido a perda do átomo de oxigênio, altamente hidrofílico.

Com o intuito de se avaliar o risco que o PFOS e os seus PDs representam aos seres vivos aquáticos, as ecotoxicidades aguda e crônica foram estimadas para três classes de organismos distintas (peixes, dafnídeos e algas) usando-se o software ECOSAR 1.11. Os resultados podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 – Estimativa da ecotoxicidade para três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) do PFOS e dos seus produtos de degradação, usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica.



É possível se observar que o perfil de ecotoxicidade aguda e crônica são similares, embora as concentrações que exercem ecotoxicidade crônica sejam, aproximadamente, uma ordem de grandeza menores que aquelas que exercem ecotoxicidade aguda. O PD1 é o menos tóxico para peixes, dafnídeos e algas, se comparados ao PFOS. No entanto, o PD2 e PD3 são menos tóxicos que seu composto de origem para todos os organismos-teste (ecotoxicidade aguda e crônica). Estes resultados confirmam que a lipofilicidade destes compostos influenciam diretamente no efeito ecotóxico para os organismos estudados.

## 4.5 CONCLUSÃO

Determinar o ponto isoelétrico do fotocatalisador foi imprescindível para se evitar ineficiências do processo causadas pela repulsão eletrostática entre o PFOS e o  $\text{TiO}_2$ .

A otimização do processo de degradação por fotocátalise heterogênea usando-se a MSR permitiu extrair do sistema informações estatisticamente válidas, bem como, mostrou a influência da variação da concentração de  $\text{TiO}_2$  e pH na remoção do contaminante.

O PFOS pode ser degradado por fotocátalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) em condições amenas (usando-se  $1,45 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  e pH 4,0 à temperatura ambiente) com remoção significativa em apenas 8 h de tratamento, alcançando-se quase a totalidade da capacidade oxidativa do sistema. No entanto, não foi observada a completa remoção do PFOS por este processo.

A degradação inicial do PFOS por fotocátalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) obedeceu à uma cinética de pseudo-primeira ordem.

A lipofilicidade dos PDs identificados afetaram a ecotoxicidade aguda e crônica deles para peixes, dafinídeos e algas.

## REFERÊNCIAS

- ARCHIN, S.; SHARIFI, S. H.; ASADPOUR, G. Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 239, p. 1-15, 2019.
- BAEISSA, E. S. Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 672, p. 564-570, 2016.
- BHARATE, S. S.; KUMAR, V.; VISHWAKARMA, R. A. Determining partition coefficient (Log P), distribution coefficient (Log D) and ionization constant (pKa) in early drug discovery. **Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening**, Sharjah, v. 19, n. 6, p. 461-469, 2016.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, Oxford, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.
- CHEN, M. J.; LO, S. L.; LEE, Y. C.; KUO, J.; WU, C. H. Decomposition of perfluorooctanoic acid by ultraviolet light irradiation with Pb-modified titanium dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 303, p. 111-118, 2016.
- CSIZMADIA, F.; TSANTILI-KAKOULIDOU, A.; PANDERI, I.; DARVAS, F. Prediction of distribution coefficient from structure. 1. Estimation method. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Hoboken, v. 86, n. 7, p. 865-871, 1997.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HORI, H.; NAGAOKA, Y.; YAMAMOTO, A.; SANO, T.; YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; KUTSUNA, S.; OSAKA, I.; ARAKAWA, R. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 40, n. 3, p. 1049-1054, 2006.
- JIN, L.; ZHANG, P.; SHAO, T.; ZHAO, S. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 271, p. 9-15, 2014.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water-treatment. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- LIU, W.; CHEN, S.; ZHAO, W.; ZHANG, S. Study on the photocatalytic degradation of trichlorfon in suspension of titanium dioxide. **Desalination**, Amsterdam, v. 249, n. 3, p. 1288-1293, 2009.
- LU, M. **Photocatalysis and water purification**: from fundamentals to recent applications. San Diego: John Wiley & Sons, 2013. p. 4.

MORIWAKI, H.; TAKAGI, Y.; TANAKA, M.; TSURUHO, K.; OKITSU, K.; MAEDA, Y. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 39, n. 9, p. 3388-3392, 2005.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

RODRIGUES, M. H. M.; SOUSA, P. A. R.; BORGES, K. C. M.; COELHO, L. M.; GONÇALVES, R. F.; TEODORO, M. D.; MOTTA, F. V.; NASCIMENTO, R. M.; GODINHO JUNIOR, M. Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub>/TiO<sub>2</sub> particles. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 808, p. 1-9, 2019.

SHAYEGAN, Z.; LEE, C.-S.; HAGHIGHAT, F. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – a review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 334, p. 2408-2439, 2018.

YAMAMOTO, T.; NOMA, Y.; SAKAI, S. I.; SHIBATA, Y. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 16, p. 5660-5665, 2007.

YANG, S. W.; CHENG, J. H.; SUN, J.; HU, Y. Y.; LIANG, X. Y. Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation. **Plos One**, San Francisco, v. 8, n. 10, p. 10, 2013.

ZUNIGA-BENITEZ, H.; PENUELA, G. A. Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: effect of operational parameters and mineralization/biodegradability studies. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, n. 7, p. 6022-6030, 2017.

# 5

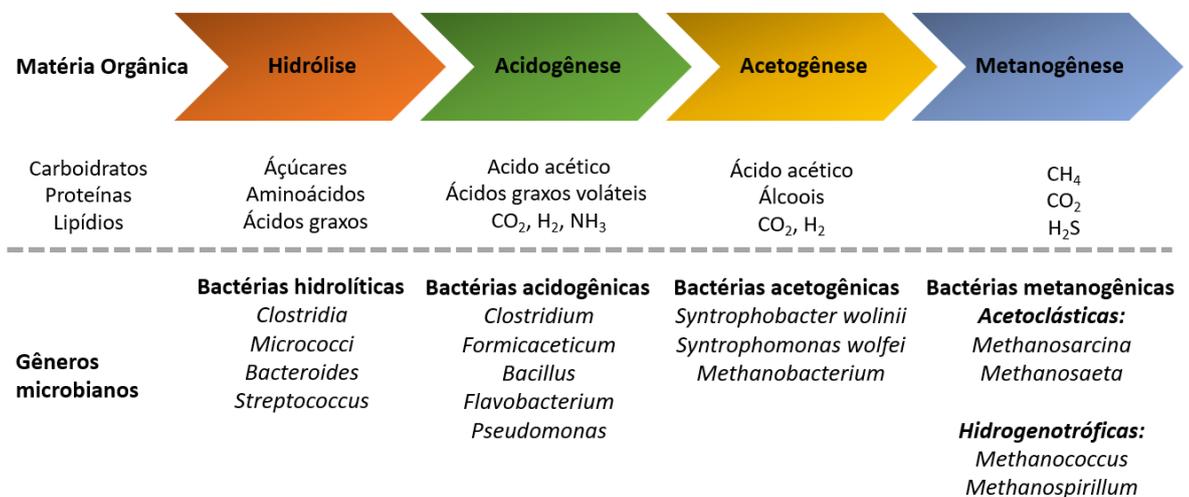
## DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO PFOS

## 5.1 INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre na ausência de oxigênio e que promove conversão da matéria orgânica em gases (biogás), tais como, metano, dióxido de carbono, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, pela ação de micro-organismos (ROUCHES et al., 2016).

O processo de digestão anaeróbia passa por diversos estágios bioquímicos (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) que envolvem a quebra de compostos orgânicos complexos, por exemplo, carboidratos, proteínas e lipídios; estes são usados como substrato primário com o intuito de induzir a ação enzimática e o crescimento celular, num processo denominado de metabolismo. Nesse contexto, é importante destacar que há um grupo de bactérias específico atuando em cada estágio bioquímico, conforme mostrado na Figura 22 (TRAN et al., 2013; ARIF et al., 2018).

Figura 22 – Esquema simplificado do processo de digestão anaeróbia.



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

Na primeira fase do processo ocorre a hidrólise da matéria orgânica, convertendo as macromoléculas em monômeros solúveis e tornando-os disponíveis para as bactérias acidogênicas. Por sua vez, os produtos finais da hidrólise são transformados em ácidos

orgânicos de cadeia curta como, por exemplo, ácidos acético, butírico e propiônico, e também em etanol, dióxido de carbono, hidrogênio e amônia; a acetogênese é o estágio em que ocorrem as reações de oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica. Nesta fase, há uma relação simbiótica entre os micro-organismos responsáveis pela oxidação anaeróbia e as espécies formadoras de metano. Por fim, ocorre a metanogênese que é a etapa de produção de metano a partir do ácido acético (metanogênese acetoclástica) e dióxido de carbono e hidrogênio (metanogênese hidrogenotrófica) (CHERNICHARO, 2007; ARIF et al., 2018).

O processo de digestão anaeróbia é bastante complexo, pois envolve a formação de vários intermediários metabólicos que precisam ser mantidos em equilíbrio dinâmico para que não ocorra perda da eficiência. Para isso, alguns parâmetros precisam ser levados em consideração, por exemplo, a composição do substrato, o pH e a temperatura do meio (CHERNICHARO, 2007).

O ácido perfluoro-octano sulfônico (PFOS) é frequentemente detectado nos corpos d'água e em estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) em baixas concentrações, da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$  (GONZALEZ-GAYA et al., 2014; ARVANITI; STASINAKIS, 2015; CRONE et al., 2019; ENDIRLIK et al., 2019). Essas baixas concentrações dificultam o processo de biodegradação, pois o PFOS não pode ser a única fonte de carbono, uma vez que não é capaz de fornecer a quantidade de energia mínima necessária para que haja atividade microbiológica. Logo, faz-se necessário a utilização de um co-substrato que seja capaz de sustentar o crescimento microbiano e induzir as enzimas e/ou cofatores para que ocorra a biodegradação do poluente. Este processo é denominado de cometabolismo (TRAN et al., 2013).

Além disso, o processo biológico via cometabolismo é recomendado quando o poluente orgânico a ser degradado é potencialmente tóxico e resistente a biodegradação, como é o caso do PFOS. Dessa forma, o cometabolismo proporciona a conversão do composto orgânico persistente em um intermediário que seja participante das rotas metabólicas dos micro-organismos, possibilitando assim, sua biotransformação (PALATSI et al., 2011; TRAN et al., 2013; OLIVEIRA, 2016).

São relatados diversos trabalhos sobre a degradação biológica anaeróbia de compostos orgânicos em baixas concentrações e/ou persistentes via cometabolismo, alcançando-se resultados positivos (GAUTHIER et al., 2010; DELGADILLO-MIRQUEZ et al., 2011; FONSECA et al., 2018; GONZALEZ-GIL et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019).

Nesse contexto, esta etapa da pesquisa teve por objetivo estudar a degradação biológica do PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em condição anaeróbia via cometabolismo e usando-se esgoto doméstico simulado como co-substrato.

## 5.2 OBJETIVOS

Estudar a biodegradação do ácido perfluoro-octano sulfônico (PFOS) em condição anaeróbia metanogênica.

### 5.2.1 Objetivos específicos:

- Avaliar a atividade metanogênica específica (AME);
- Comparar a similaridade da comunidade microbiana do inóculo usado nos experimentos de biodegradação do PFOS e no controle após os ensaios de digestão anaeróbia;
- Identificar os subprodutos de biodegradação do PFOS;
- Estimar a lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica (*in silico*) dos subprodutos de biodegradação.

## 5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.3.1 Reagentes

Acetato de amônio, amido, celulose, cloreto de cálcio, cloreto de sódio, cloreto de magnésio, hidróxido de sódio, hidrogenocarbonato de sódio (todos da Synth, > 98%), ácido clorídrico (Synth, 37%), sacarose (Native Produtos da Natureza), óleo (Liza), detergente neutro (Ypê), extrato de carne (Hexis), metanol grau CLAE (Panreac, 99,9%), e perfluorooctanosulfonato de potássio (Sigma Aldrich, 98%) foram usados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura.

### 5.3.2 Ensaios de biodegradação anaeróbia em batelada

Os ensaios de digestão anaeróbia foram realizados em batelada, usando-se como inóculo o lodo proveniente do abatedouro avícola Dacar, no Estado de São Paulo. Os experimentos foram montados e analisados no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

Na etapa seguinte, o lodo foi lavado para a remoção de matéria orgânica residual. Esta lavagem foi realizada conforme a metodologia adaptada de Silva (2017), que consiste em centrifugar a suspensão do lodo em uma solução de nutrientes (compostos inorgânicos), neste caso, proveniente do esgoto doméstico simulado (Tabela 15) por 5 min; e em seguida, o sobrenadante é descartado (SILVA, 2017). O processo de lavagem foi realizado em três vezes.

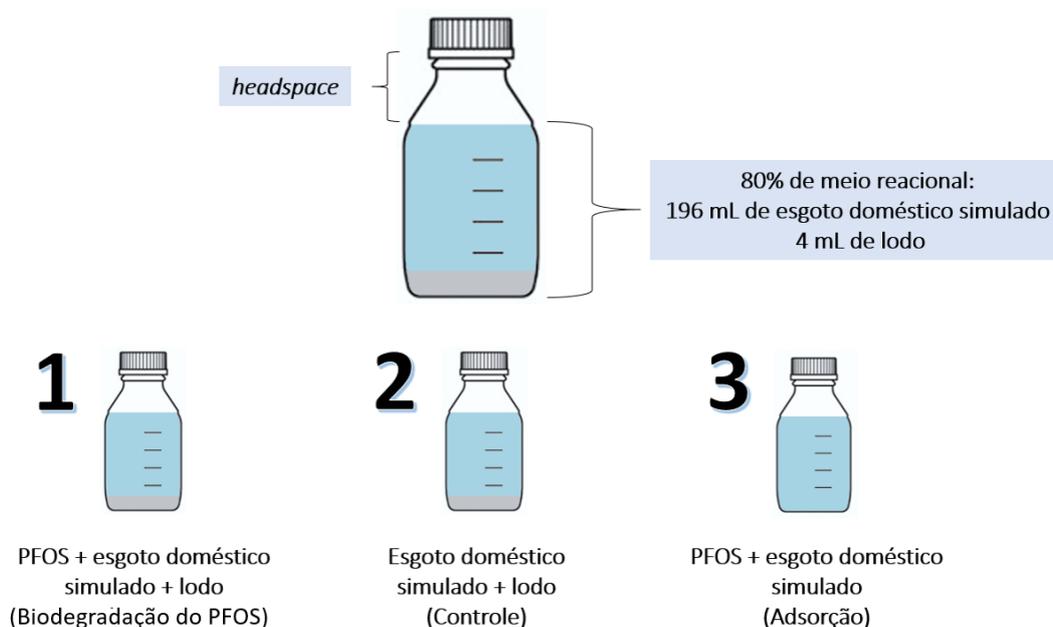
A segunda etapa consistiu na montagem dos ensaios em batelada. Para isso, foram utilizados frascos Duran<sup>®</sup> de 250 mL, previamente esterilizados em autoclave, preenchidos com 200 mL de meio reacional (lodo lavado, esgoto doméstico simulado e 100 µg L<sup>-1</sup> de PFOS), conforme mostrado na Figura 23. O lodo foi adicionado de modo que fosse obtida uma concentração de 0,072 g ST (sólidos totais) L<sup>-1</sup>, em cada frasco.

Tabela 15 – Composição do esgoto doméstico simulado (EDS),  $DQO_{teórica} = 500 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (Torres, 1992)

Composto	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Sacarose	35
Amido	114
Celulose	34
Extrato de carne	208
Óleo de soja	51
$\text{NaHCO}_3$	200
$\text{NaCl}$	250
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7
$\text{CaCl}_2$	4,5

Nota: 3 gotas de detergente/L de esgoto doméstico simulado.

Figura 23 – Procedimento para os ensaios de biodegradação em condições anaeróbias: 1) ensaio de biodegradação do PFOS; 2) controle; e 3) adsorção.



O pH inicial da suspensão foi ajustado em 6 usando-se solução de  $\text{HCl } 5 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, borbulhou-se nitrogênio gasoso por 5 min com o intuito de eliminar o oxigênio dissolvido da suspensão. O frasco foi então hermeticamente fechado com septo de butila e mantido em câmara de agitação ( $150 \pm 2 \text{ rpm}$ ) na ausência de luz e temperatura controlada de  $35^\circ\text{C}$ . O tempo de duração das bateladas foi de 10 dias.

É importante ressaltar que os experimentos foram montados em três condições distintas:

1) Ensaio de biodegradabilidade contendo a biomassa, esgoto doméstico e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de PFOS; 2) ensaio controle, contendo apenas a biomassa e o EDS para se avaliar a produção de metano sem a influência do contaminante; e 3) ensaio para se avaliar a adsorção do composto ao vidro do frasco Duran<sup>®</sup> (borissilicato), contendo apenas o EDS e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de PFOS (Figura 24). Todos os experimentos foram realizados em triplicata nas condições descritas anteriormente.

Ao final dos ensaios de biodegradabilidade, foi realizada a extração do contaminante do lodo, com o intuito de se determinar a concentração do PFOS adsorvido na biomassa. Para tal, foi utilizado o método adaptado de Ferreira (2014), que consiste em adicionar à 0,5 g de biomassa fresca, 2 mL de acetonitrila, mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h em mesa agitadora na ausência de luz. Em seguida, a amostra foi centrifugada e separou-se o sobrenadante. Foram adicionados 2 mL de metanol ao lodo e repetiu-se o procedimento. O sobrenadante das duas etapas foi misturado e seco com gás nitrogênio. Por fim, a amostra foi ressuspensa em 1 mL de água ultrapura, filtrada em membrana de celulose regenerada de 0,22  $\mu\text{m}$  e submetida a análise por CLAE-EM.

### 5.3.3 Métodos analíticos

O monitoramento da concentração do PFOS foi feito por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas Q-trap, conforme descrito no Capítulo 3, item 3.3.5, usando-se o ácido perfluoro-octanóico como padrão interno (PI). A análise de identificação dos subprodutos de biodegradação foi realizada em um sistema de cromatografia líquida acoplado ao espectrômetro de massas de alta resolução LTQ-Orbitrap Velos (Capítulo 3, item 3.3.5).

O metano produzido nos ensaios de digestão anaeróbia foi quantificado em um cromatógrafo gasoso (GC2014, Shimadzu), equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna cromatográfica carboxen 1010 plot (30 cm  $\times$  0,53 mm) operando com temperatura de 130°C. O gás de arraste usado neste sistema é argônio, com vazão de 20 mL  $\text{min}^{-1}$ .

A análise para identificação dos ácidos lático e levulínico e do furfural formados durante o processo de digestão anaeróbia foi feita em um cromatógrafo líquido (Shimadzu) equipado

com detector UV (210 nm), usando-se uma coluna cromatográfica aminex HPX 87H (9  $\mu\text{m}$ , 1,30 cm  $\times$  7,8 mm) com temperatura de 43°C, cujo eluente foi uma solução de ácido sulfúrico 0,005 mol L<sup>-1</sup>, em modo isocrático, vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 100  $\mu\text{L}$ . A análise de *n*-butanol e dos ácidos acético, propiônico, isobutírico, isovalérico e capróico foram feitas usando-se um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC 2010) equipado com detector FID, uma coluna cromatográfica HP INNOVAX (0,25  $\mu\text{m}$ , 30m  $\times$  0,25 mm) e um injetor automático (COMBI-PAL). A análise foi realizada com rampa de temperatura, até atingir a temperatura de 170°C, e as temperaturas do detector e injetor foram mantidas a 280 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste usado nas análises foi o hidrogênio com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 400  $\mu\text{L}$ .

A análise de demanda química de oxigênio (DQO<sub>filtrada</sub>) foi feita por espectrofotometria (método 5220D) e a análise de sólidos foi realizada por gravimetria (método 2540) (APHA; AWWA; WEF, 2005).

#### 5.3.4 Atividade metanogênica específica

A atividade metanogênica específica (AME) indica o potencial de biodegradabilidade em condição anaeróbia, bem como, avalia a influência da presença de compostos orgânicos potencialmente tóxicos, como o PFOS, sob a atividade da biomassa (HUSSAIN; DUBEY, 2017).

Assim, para se determinar a AME dos ensaios realizados em batelada, foram retiradas diariamente alíquotas do gás do *headspace* e o metano produzido foi quantificado por cromatografia gasosa. Dessa forma, a AME foi expressa em mmol de CH<sub>4</sub> g<sub>ST</sub><sup>-1</sup> cujos dados são apresentados em um gráfico em função do tempo. A seguir, os dados foram ajustados à uma função sigmoideal (Boltzman) e a AME<sub>média</sub> foi calculada, em mmol de CH<sub>4</sub> g<sub>ST</sub><sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, conforme mostra a Equação 27:

$$AME_{m\acute{e}dia} = \frac{\int_0^t AME dt}{\int_0^t dt} \quad (27)$$

### 5.3.5 Análise de biologia molecular

A análise de similaridade da comunidade microbiana foi realizada para a biomassa usada nos ensaios de biodegradação do PFOS e o controle, após o processo de digestão anaeróbia. Para isso, foi utilizado o método molecular (PCR-DGGE). As siglas PCR e DGGE vêm do inglês *Polymerase Chain Reaction* (reação em cadeia da polimerase) e *Denaturing Gradient Gel Electrophoresis* (eletroforese em gel de gradiente desnaturante), respectivamente.

A primeira etapa consistiu na obtenção do DNA genômico das amostras (1 g, cada) após a lise celular, usando-se pérolas de vidro (150-212  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e extração do DNA com tampão fosfato salino (PBS, do inglês *Phosphate-buffered saline*), fenol e clorofórmio, conforme descrito por Griffiths et al. (2000). A quantificação do DNA foi realizada usando-se um espectrofotômetro Nanodrop™ 2000 (Termo Scientific™).

Em seguida, foi realizada a PCR para replicar o DNA extraído das amostras, usando-se os sets de primers 968FGC e 1401R, referentes ao domínio *Bacteria*, no termociclador (Eppendorf AG – 22331 Hamburgo) seguindo-se as etapas: desnaturação inicial a 95°C por 7 min; 35 ciclos de desnaturação a 95°C por 45 s; anelamento a 56°C por 45 s; extensão a 72°C por 60 s; extensão final a 72°C por 10 min; e, por fim, resfriamento a 4°C (NÜBEL et al., 1996; MACÊDO et al., 2019).

A análise de DGGE foi realizada a partir da amostra obtida na PCR. Esta análise foi feita no DCode™ Universal Mutation Detection System (Bio – Rad), usando-se 75 V e temperatura de 60°C por 16 h. Em seguida, a leitura das bandas do DGGE foi feita no sistema de fotodocumentação (L.PixTouch – Locus Biotechnology) sob a exposição de luz ultravioleta (254 nm). Então, com base no perfil de bandas do DGGE foram realizados os cálculos do coeficiente de similaridade (Correlação de Pearson) e a construção do dendograma usando-se o software BioNumerics 7.0. Os índices ecológicos Chao\_1, Shannon (H) e Simpson (1-D) foram calculados usando-se o *software* Past.

### **5.3.6 Estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade do PFOS e seus produtos de biodegradação**

A estimativa da lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica em três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) foram realizadas conforme descrito no Capítulo 3, item 3.3.6, usando-se os *software* Chemicalize e ECOSAR 1.11, respectivamente.

## 5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

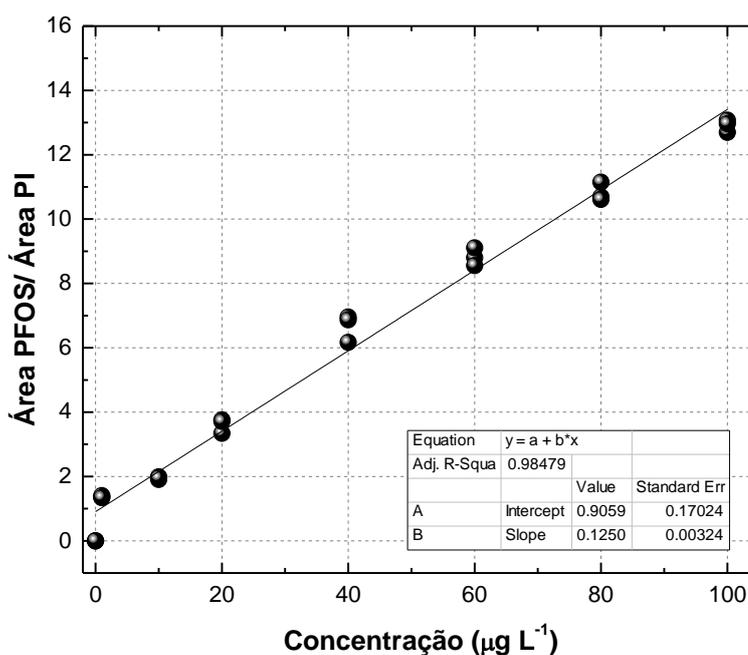
### 5.4.1 Curva de calibração

Uma curva de calibração foi obtida, em triplicata (EDS, pH 6), usando-se o ácido perfluoro-octanóico (PFOA) como padrão interno (PI), com o intuito de se obter uma melhor faixa de linear (Figura 24).

O coeficiente de correlação obtido para esta curva foi de 0,985. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), para que exista um ajuste ideal dos dados o coeficiente de correlação deve ser, no mínimo, 0,99. O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) recomenda o valor mínimo de 0,90. Assim, o resultado obtido encontra-se na faixa recomendada pela literatura.

Os limites de detecção e quantificação foram de 4,08 e 13,61  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Estas figuras de mérito foram calculadas com base nos parâmetros da curva, de acordo com a resolução RE n° 899/2003 da ANVISA.

Figura 24 – Curva de calibração da área PFOS/ área PI em esgoto doméstico simulado em pH 6.



## 5.4.2 Degradação biológica em condições anaeróbias

### 5.4.2.1 Ensaio abiótico de adsorção do PFOS nos frascos de vidro Duran

Ensaio contendo apenas o EDS e o PFOS ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), na ausência de biomassa, foram realizados para se avaliar se havia adsorção do composto ao material do frasco usados nos ensaios em batelada. Após os experimentos, não foi observada variação na concentração inicial do composto e a remoção da  $\text{DQO}_{\text{filtrada}}$  foi de 10% em relação à concentração inicial, percentual dentro da faixa de erro desta análise. Além disso, não houve contribuição da fotólise, uma vez que os experimentos foram realizados na ausência de luz. Estes ensaios corroboram a estabilidade química do PFOS, conforme relatado previamente pela literatura, já que este composto têm sido frequentemente detectado em amostras de água em diversas regiões do mundo, estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) e até mesmo em seres humanos e animais (YU et al., 2009; FERNANDEZ et al., 2016; CUI et al., 2017; MAN et al., 2018).

### 5.4.2.2 Ensaios de biodegradação do PFOS e controle

Os ensaios de biodegradação foram realizados usando-se lodo, EDS e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de PFOS. Os experimentos controle foram realizados sob as mesmas condições experimentais dos ensaios de biodegradação durante 10 dias, porém na ausência do PFOS, conforme descrito na seção experimental.

Todos os experimentos foram realizados em pH 6, pois segundo Chernicharo (2007), pH abaixo de 6 e acima de 8,3 devem ser evitados em sistemas anaeróbios, já que podem inibir a ação das bactérias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas, que são sensíveis ao pH. Além disso, as bactérias acidogênicas e acetogênicas possuem um crescimento ótimo na faixa de pH 5 – 6, embora sejam ativas em valores de pH mais baixos.

É importante ressaltar que ao final dos experimentos de biodigestão anaeróbia, a variação de pH foi de  $0,2 \pm 0,06$  em todas as condições estudadas (biodegradação, controle e adsorção), ou seja, a eficiência do processo não foi afetada por mudanças bruscas no pH.

No processo de digestão anaeróbia a temperatura é um fator bastante importante, pois embora a produção de metano ocorra em uma faixa ampla de temperatura (0 a 97°C), há uma faixa considerada ótima para condições mesofílicas (30 e 35°C). Por essa razão, os experimentos foram realizados a temperatura controlada de 35°C. Mudanças bruscas de temperatura podem provocar um desbalanceamento das principais populações bacterianas (bactérias e arqueias), tendo como consequência uma perda na eficiência do processo (CHERNICHARO, 2007).

Nos ensaios de biodegradação do PFOS foi alcançada uma remoção de 31% do composto, em relação a concentração inicial. Este resultado é referente à análise feita na fase líquida. Além disso, foi realizada a extração do contaminante do lodo para verificar a remoção do PFOS por adsorção na biomassa. Logo, pode-se concluir que o PFOS foi biodegradado e/ou biotransformado por meio do tratamento anaeróbio nas condições estudadas.

Kwon et al. (2014) estudaram a biodegradação do PFOS (1.400 e 1.800  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) por um grupo de micro-organismos aeróbio específico, *Pseudomonas aeruginosa*, uma bactéria mesofílica, obtida de amostras de lodo coletadas em 15 estações de tratamento de águas residuárias e também do solo destas estações. O inóculo foi incubado por 48 h, em pH 7 e temperatura de 35°C na presença de 0.1% de glicose, degradando aproximadamente 67% de PFOS, em relação a concentração inicial.

No que diz respeito à biodegradação anaeróbia do PFOS, não foram encontrados na literatura outros trabalhos que pudessem ser comparados à presente pesquisa. Todavia, os álcoois fluorotelômeros, um dos precursores dos ácidos perfluoroalquilcarboxílicos e sulfônicos, como o PFOS, é biodegradado em condições anaeróbias e metanogênicas (ZHANG et al., 2013; GHATTAS et al., 2017).

O álcool e alguns dos principais ácidos orgânicos formados durante o processo de digestão anaeróbia, e suas respectivas concentrações são mostrados na Tabela 16. Conforme é possível observar, os compostos formados durante os ensaios de digestão anaeróbia foram os mesmos, com exceção do *n*-butanol, formado apenas no experimento de biodegradação contendo o PFOS. A remoção de  $\text{DQO}_{\text{filtrada}}$  para as bateladas de biodegradação contendo o PFOS e o controle foram de 77 e 64%, em relação a concentração inicial, respectivamente.

Não foram encontrados artigos científicos que mencionassem os ácidos orgânicos formados durante o processo de degradação biológica do PFOS para que se pudesse compará-los com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 16 – Intermediários formados durante o processo de degradação anaeróbia

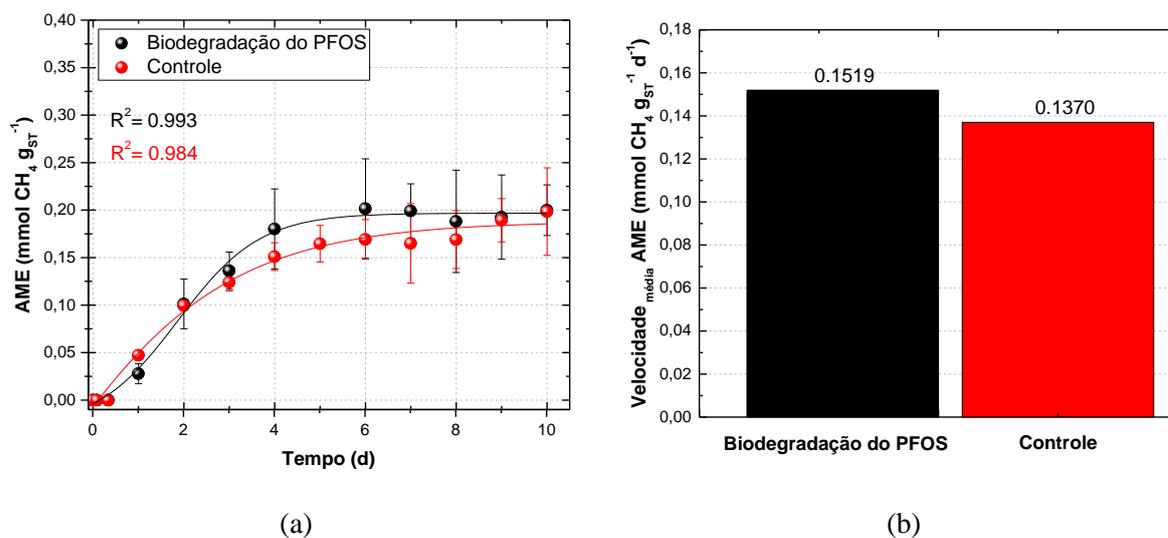
Compostos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	
	Biodegradação	Controle
<i>n</i> -butanol	—	5,2
Acido acético	87,9	99,7
Etanol	33,1	123,0
Ácido propiônico	1,6	6,3
Ácido isobutírico	12,2	14,7
Ácido butírico	22,2	32,5
Ácido isovalérico	28,3	31,0
Ácido valérico	34,1	31,1
Ácido capróico	19,8	16,9
Ácido láctico	67,1	69,5
Ácido levulínico	31,2	30,7
Furfural	1,7	1,1

Os intermediários (ácidos orgânicos voláteis) formados durante o processo de degradação e suas respectivas concentrações para as amostras de biodegradação e controle foram semelhantes, evidenciando que a presença do PFOS não inibiu ou prejudicou a atividade dos micro-organismos durante o processo de digestão anaeróbia.

#### 5.4.3 Atividade metanogênica específica

Os resultados obtidos para a atividade metanogênica específica (AME) e AME média, são mostrados na Figura 26. É possível observar que a presença do PFOS não inibiu a produção de metano em comparação ao experimento controle (Figura 25a), conforme é possível notar por meio das barras de erro. A AME média de produção de metano ratifica esta informação, uma vez que em ambos os ensaios a AME média são próximas (Figura 25b).

Figura 25 – Atividade metanogênica específica (AME): (a) AME com ajuste de uma função sigmoideal (Boltzmann) aos dados e (b) AME<sub>média</sub> da produção de metano. Ensaios em triplicata.



Os resultados alcançados nessa seção, são semelhantes aos obtidos por Ochoa-Herrera et al. (2016), que realizaram um estudo para avaliar a degradação e a inibição da produção de metano na presença de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de PFOS em condições metanogênicas (pH 7,2) e mesofílicas ( $30^\circ\text{C}$ ) por 14 h, usando lodo granular anaeróbico de estação de tratamento de água residuária (Arizona, Estados Unidos) com concentração de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  de SSV (sólidos suspensos voláteis), na presença de co-substrato. Os autores concluíram que o PFOS não é biodegradável nas concentrações estudadas, e também, não houve inibição da atividade metanogênica específica, mesmo em altas concentrações ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ).

McNamara et al. (2015) também estudaram a exposição do PFOS ( $60$  e  $80 \text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ ) sob as comunidades microbianas do lodo utilizado no tratamento de esterco de vaca (Haubenschild Farms, nos Estados Unidos), cuja concentração foi de  $12 \text{ g L}^{-1}$  de SV (sólidos voláteis), em condições anaeróbica, usando um reator contínuo com temperatura controlada de  $37^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos mostram que em 140 dias de experimento, não houve inibição da atividade metanogênica específica na presença do contaminante.

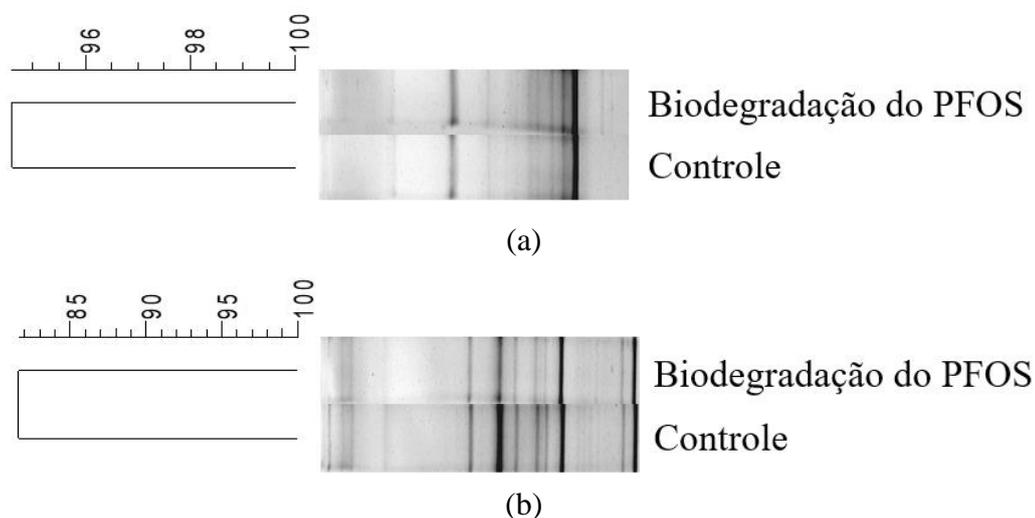
#### 5.4.4 Biologia molecular

A população bacteriana da biomassa usada nos ensaios de biodegradação do PFOS e controle, após os experimentos de digestão anaeróbia, foram comparadas por PCR/DGGE. A Figura 26 mostra o dendograma (coeficiente de similaridade) para os Domínios Bacteria e Archaea, obtidos a partir da imagem do gel do DGGE.

Nesse sentido, é importante destacar que o Domínio Bacteria é constituído principalmente pelas bactérias acidogênicas e acetogênicas e o Archaea é formado pelas arqueias metanogênicas (ROUCHES et al., 2016; ARIF et al., 2018).

O coeficiente de similaridade da comunidade microbiana presente nas amostras de biodegradação do PFOS e controle após o tratamento anaeróbio, foram de 94,5 e 81,0% para os Domínios Bacteria e Archaea, respectivamente. Isso significa que nas condições estudadas, a concentração de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de PFOS não foi suficiente para causar modificações significativas no consórcio microbiano, principalmente nas populações que compõem o do Domínio Bacteria.

Figura 26 – Dendograma obtido a partir do perfil de bandas do DGGE das amostras de biodegradação e controle: (a) Domínio Bacteria e (b) Domínio Archaea.



Os índices ecológicos de diversidade (Shannon) e riqueza relativa (Chao-1) das amostras de biodegradação do PFOS e controle são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17 – Índices ecológicos referentes aos Domínios Bacteria e Archaea das amostras de biodegradação e controle

Índices ecológicos	Domínio Bacteria		Domínio Archaea	
	Biodegradação do PFOS	Controle	Biodegradação do PFOS	Controle
Shannon	2,07	1,87	2,27	2,33
Chao -1	12	10	14	13

Estes resultados mostram que houve um pequeno aumento no índice de diversidade de Shannon, na amostra de biodegradação do PFOS em comparação à do controle, das populações de bactérias em relação às arqueias. A riqueza relativa de Chao-1 mostra também um pequeno aumento na amostra de biodegradação em comparação à do controle em ambos os domínios.

Logo, pode-se considerar que o PFOS, em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), e tempo de degradação de 10 dias, não causaram alterações significativas nos valores dos índices ecológicos das amostras de biodegradação do PFOS em comparação ao controle. Além disso, os resultados obtidos nesta etapa em conjunto com o perfil da AME e AME<sub>média</sub>, confirmam que a presença do PFOS, nas condições estudadas, não influenciou significativamente a produção de metano pelo consórcio microbiano.

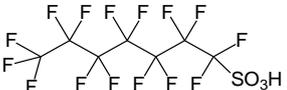
Liu et al. (2017) realizaram a análise de diversidade alfa para avaliar os efeitos que a degradação do PFOS ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), em condição aeróbia, causou à comunidade microbiana após 45 dias operando um reator contínuo. Os resultados obtidos pelos pesquisadores, para o sequenciamento do gene 16S- RNAr do Domínio Bacteria, mostram que houve uma pequena diminuição do índice de Shannon na presença do PFOS (8,23) em comparação ao reator controle (8,88). É possível notar que o resultado obtido pelos autores para o índice de Shannon possui o comportamento inverso ao alcançado nesta pesquisa, e isto pode provavelmente estar relacionado à alta concentração do contaminante, que foi 300 vezes maior que a usada neste trabalho. Todavia, os autores notaram que os resultados para o índice de Chao-1 das amostras contendo o PFOS (1928) foram maiores em comparação ao controle (1404), semelhante ao resultado observado nesta pesquisa.

Não foram encontrados na literatura outros trabalhos que estudaram a degradação do PFOS por processo biológico, até o momento, e que tenham sido discutidos os índices ecológicos, para que pudessem ser comparados aos resultados obtidos neste trabalho.

### 5.4.5 Identificação dos subprodutos de biodegradação

Foram identificados quatro produtos de biodegradação (PBs) anaeróbia do PFOS (Tabela 18). Além disso, também são apresentados os nomes IUPAC com as respectivas estruturas, o erro da análise (ppm), e a razão  $m/z$  dos compostos em sua forma desprotonada  $[M+H]^-$ .

Tabela 18 – Identificação dos produtos de biodegradação formados a partir da digestão em condição anaeróbia

Formula Molecular	Nome IUPAC	Erro (ppm)	$m/z$	Fórmula Estrutural
$C_7HF_{15}O_3S$	Ácido 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluoroheptano-1-sulfônico	3,66615	448,93396	
$C_7HF_{15}$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-pentadecafluoroheptano	6,18900	368,97778	
$C_8HF_{15}O$	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluoro-octanal	5,80162	396,97041	
$C_5HF_9$	2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentanal	9,33186	246,98230	

De acordo com os resultados obtidos e com base nas informações presentes na literatura, o processo de degradação do PFOS se inicia com a clivagem da ligação C–S ( $272 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), devido à sua menor energia de ligação em comparação com a ligação C–F ( $450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e C–C ( $346 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (KIM et al., 2019). Logo, o PB1 ( $m/z$  449,  $C_7F_{15}SO_3H$ ) é formado após a dissociação do grupo  $SO_3^-$ , seguida da perda de uma unidade de  $CF_2$  e recombinação da cadeia perfluoroalquila com o grupo sulfônico, conforme descrito por Moriwaki et al. (2005) e Yamamoto et al. (2007). É importante ressaltar que estes autores também identificaram este intermediário em seus respectivos estudos.

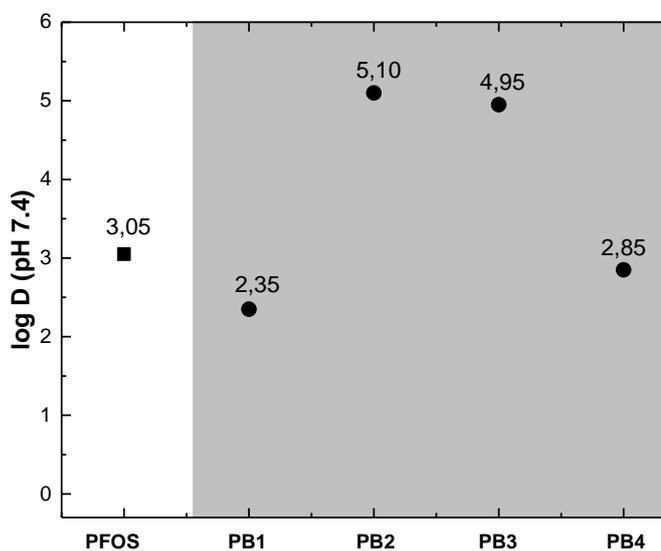
O intermediário PB2 ( $m/z$  369,  $C_7F_{15}H$ ) é formado a partir da dissociação do grupo sulfônico do subproduto com  $m/z$  449, seguida da adição de um próton  $H^+$ . Este produto de degradação também foi identificado por Yamamoto et al. (2007), Jin et al. (2014) e Kim et al. (2018).

O PB3 ( $m/z$  397,  $C_8F_{15}OH$ ), após a perda de  $-C_3F_6$ , dá origem a outro intermediário, o PB4 ( $m/z$  247,  $C_5F_9OH$ ). Estes subprodutos também foram identificados por Yamamoto et al. (2007), porém, os autores também não conseguem explicar o mecanismo de reação para o surgimento destes intermediários.

#### 5.4.6 Lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica

A lipofilicidade de um composto pode ser estimada com base em seu coeficiente de distribuição ( $\log D$ ) que diferentemente do coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{OW}$ ), leva em consideração a variedade de espécies que compostos ionizáveis podem formar em função do pH. A lipofilicidade dos produtos formados a partir da biodegradação anaeróbia do PFOS foi estimada em pH 7,4, por ser este o pH fisiológico (CSIZMADIA et al., 1997; BHARATE et al., 2016). Os resultados podem ser vistos na Figura 27.

Figura 27 – Estimativa da lipofilicidade dos produtos de biodegradação anaeróbia usando-se o software Chemicalize.



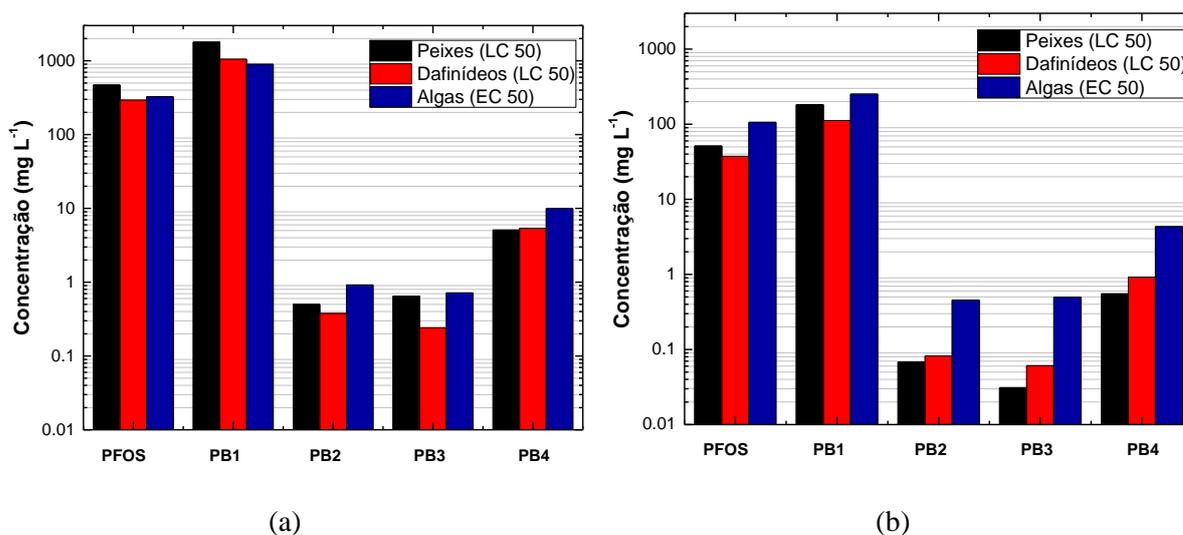
Os resultados mostram que todos os PBs, incluindo o PFOS, possuem  $\log D_{pH\ 7,4} > 0$ . Logo, estes valores representam um indicativo de que estes compostos possuem potencial de bioacumulação, podendo alojar-se nas camadas lipídicas dos animais e dos seres humanos (BHARATE et al., 2016).

Os PB1 ( $\log D_{pH\ 7,4} = 2,35$ ) e PB4 ( $\log D_{pH\ 7,4} = 2,85$ ), possuem o valor do  $\log D_{pH\ 7,4}$  menor que o do PFOS ( $\log D_{pH\ 7,4} = 3,05$ ). Isso ocorre porque o PB1 e PB4 possuem uma cadeia alquila menor que a do PFOS, devido à perda de uma unidade de  $CF_2$  e  $C_3F_6$ , respectivamente, conferindo-lhes maior solubilidade em água em relação ao PFOS. Todavia, embora o PB1 possua maior cadeia alquila em comparação ao PB4, sua solubilidade em meio aquoso é levemente maior, devido à presença de maior quantidade de átomos de oxigênio.

Os intermediários PB2 ( $\log D_{pH\ 7,4} = 5,10$ ) e PB3 ( $\log D_{pH\ 7,4} = 4,95$ ) possuem  $\log D_{pH\ 7,4}$  maior que o do PFOS, devido à perda do grupo sulfônico ( $SO_3^-$ ) e menor quantidade de átomos de oxigênio em sua estrutura em comparação ao PFOS, respectivamente. Além disso, embora o PB2 possua menor cadeia carbônica (7 átomos de carbono) em relação ao PB3 (8 átomos de carbono), este último possui um grupo oxigenado na extremidade de sua estrutura, contribuindo levemente para uma melhora de sua solubilidade em água em comparação ao PB2, já que este, não possui em sua estrutura grupos funcionais hidrofílicos.

Levando-se em consideração o risco que o lançamento do efluente tratado biologicamente nas condições estudadas possa representar aos organismos aquáticos, foram estimadas as ecotoxicidades aguda e crônica para três classes de organismos (peixes, dafnídeos e algas). Os resultados podem ser vistos na Figura 28.

Figura 28 – Estimativa da ecotoxicidade para três classes de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) para o PFOS e seus respectivos produtos de biodegradação usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica.



O perfil ecotóxico agudo e crônico são similares. A principal diferença está nas concentrações de efeito crônico que são, aproximadamente, uma ordem de magnitude menor que as concentrações observadas para a ecotoxicidade aguda.

As estimativas das ecotoxicidades aguda e crônica também mostram um perfil similar ao obtido para os coeficientes de distribuição (log D, pH 7,4), exceto para o PB4. Embora o PB4 (log D = 2,85) seja mais hidrofílico que o PFOS (log D = 3,05), ele possui potencial ecotóxico agudo e crônico nos três níveis tróficos (peixes, daphnias e algas) maior que seu composto de origem.

Os resultados mostram que o PB1 é o menos tóxico, dentre os subprodutos formados, inclusive, que o PFOS, para todos os organismos (peixes, daphnias e algas).

## 5.5 CONCLUSÃO

O PFOS, em concentrações próximas as ambientais ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), é biodegradável sob condições metanogênicas e mesofílicas, alcançando-se, em média, uma remoção de 31% em 10 dias de tratamento.

O PFOS não inibiu a atividade metanogênica específica (AME). Ademais, os resultados obtidos para AME média dos ensaios de biodegradação do PFOS e controle foram próximos, evidenciando assim, que não houve inibição causada pela presença do contaminante.

A comunidade microbiana dos ensaios controle e biodegradação do PFOS apresentaram similaridade superior a 80% para os Domínios Bacteria e Archae, após o tratamento biológico. Além disso, os índices ecológicos para as amostras de biodegradação do PFOS e controle foram próximos.

A lipofilicidade é um fator que influencia o potencial ecotóxico agudo e crônico dos PBs analisados, porém, não é um fator determinante.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005. p. 1496.
- ARIF, S.; LIAQUAT, R.; ADIL, M. Applications of materials as additives in anaerobic digestion technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 97, p. 354-366, 2018.
- ARVANITI, O. S.; STASINAKIS, A. S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 524-525, p. 81-92, 2015.
- BHARATE, S. S.; KUMAR, V.; VISHWAKARMA, R. A. Determining Partition Coefficient (Log P), Distribution Coefficient (Log D) and Ionization Constant (pKa) in early drug discovery. **Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening**, Sharjah, v. 19, n. 6, p. 461-469, 2016.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic reactors**. London: IWA Publishing, 2007. p. 23-76.
- CRONE, B. C.; SPETH, T. F.; WAHMAN, D. G.; SMITH, S. J.; ABULIKEMU, G.; KLEINER, E. J.; PRESSMAN, J. G. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Philadelphia, v. 49, n. 24, p. 2359-2396, 2019.
- CSIZMADIA, F.; TSANTILI-KAKOULIDOU, A.; PANDERI, I.; DARVAS, F. Prediction of distribution coefficient from structure. 1. Estimation method. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Hoboken, v. 86, n. 7, p. 865-871, 1997.
- CUI, Y.; LV, S.; LIU, J.; NIE, S.; CHEN, J.; DONG, Q.; HUANG, C.; YANG, D. Chronic perfluorooctanesulfonic acid exposure disrupts lipid metabolism in zebrafish. **Human & Experimental Toxicology**, London, v. 36, n. 3, p. 207-217, 2017.
- DELGADILLO-MIRQUEZ, L.; LARDON, L.; STEYER, J. P.; PATUREAU, D. A new dynamic model for bioavailability and cometabolism of micropollutants during anaerobic digestion. **Water Research**, Oxford, v. 45, n. 15, p. 4511-4521, 2011.
- ENDIRLIK, B. U.; BAKIR, E.; BOSGELMEZ, II; EKEN, A.; NARIN, I.; GURBAY, A. Assessment of perfluoroalkyl substances levels in tap and bottled water samples from Turkey. **Chemosphere**, Oxford, v. 235, p. 1162-1171, 2019.
- FERNANDEZ, N. A.; RODRIGUEZ-FREIRE, L.; KESWANI, M.; SIERRA-ALVAREZ, R. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Environmental Science-Water Research & Technology**, Cambridge, v. 2, n. 6, p. 975-983, 2016.
- FERREIRA, T. C. R. **Identificação e pré-concentração dos produtos da fotodegradação de antimicrobianos**. Orientador: Álvaro José dos Santos Neto. 2014. 147 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FONSECA, R. F.; DE OLIVEIRA, G. H. D.; ZAIAT, M. Development of a mathematical model for the anaerobic digestion of antibiotic-contaminated wastewater. **Chemical Engineering Research & Design**, Rugby, v. 134, p. 319-335, 2018.

GAUTHIER, H.; YARGEAU, V.; COOPER, D. G. Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 7, p. 1701-1706, 2010.

GHATTAS, A.-K.; FISCHER, F.; WICK, A.; TERNES, T. A. Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. **Water Research**, Oxford, v. 116, p. 268-295, 2017.

GOMES, P.; TOMITA, I. N.; SANTOS-NETO, A. J.; ZAIAT, M. Rapid determination of 12 antibiotics and caffeine in sewage and bioreactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 407, n. 29, p. 8787-8801, 2015.

GONZALEZ-GAYA, B.; DACHS, J.; ROSCALES, J. L.; CABALLERO, G.; JIMENEZ, B. Perfluoroalkylated substances in the global tropical and subtropical surface oceans. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 48, n. 22, p. 13076-13084, 2014.

GONZALEZ-GIL, L.; MAURICIO-IGLESIAS, M.; SERRANO, D.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Role of methanogenesis on the biotransformation of organic micropollutants during anaerobic digestion. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 622, p. 459-466, 2018.

GRIFFITHS, R. I.; WHITELEY, A. S.; DONNELL, A. G.; BAILEY, M. J. Rapid Method for Coextraction of DNA and RNA from natural environments for analysis of ribosomal DNA- and rRNA-based microbial community composition. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 66, n. 12, p. 5488, 2000.

HUSSAIN, A.; DUBEY, S. K. Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents. **Applied Water Science**, Heidelberg, v. 7, n. 2, p. 535-542, 2017.

JIN, L.; ZHANG, P.; SHAO, T.; ZHAO, S. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 271, p. 9-15, 2014.

KIM, T.-H.; LEE, S.-H.; KIM, H. Y.; DOUDRICK, K.; YU, S.; KIM, S. D. Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 361, p. 1363-1370, 2019.

KIM, T.-H.; YU, S.; CHOI, Y.; JEONG, T.-Y.; KIM, S. D. Profiling the decomposition products of perfluorooctane sulfonate (PFOS) irradiated using an electron beam. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 631-632, p. 1295-1303, 2018.

MACÊDO, W. V.; SANTOS, C. E. D.; GUERRERO, R. D. B. S.; SAKAMOTO, I. K.; AMORIM, E. L. C. D.; AZEVEDO, E. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z. Establishing simultaneous nitrification and denitrification under continuous aeration for the treatment of multi-electrolytes saline wastewater. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 288, p. 121529, 2019.

- MAN, Y. B.; CHOW, K. L.; TSANG, Y. F.; LAU, F. T. K.; FUNG, W. C.; WONG, M. H. Fate of bisphenol A, perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in two different types of sewage treatment works in Hong Kong. **Chemosphere**, Oxford, v. 190, p. 358-367, 2018.
- MCNAMARA, P. J.; LAPARA, T. M.; NOVAK, P. J. The Effect of perfluorooctane sulfonate, exposure time, and chemical mixtures on methanogenic community structure and function. **Microbiology Insights**, Oxford, v. 8, p. 1-7, 2015.
- MORIWAKI, H.; TAKAGI, Y.; TANAKA, M.; TSURUHO, K.; OKITSU, K.; MAEDA, Y. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. **Environmental Science & Technology**, Amsterdam, v. 39, n. 9, p. 3388-3392, 2005.
- NÜBEL, U.; ENGELLEN, B.; FELSKÉ, A.; SNAIDR, J.; WIESHUBER, A.; AMANN, R. I.; LUDWIG, W.; BACKHAUS, H. Sequence heterogeneities of genes encoding 16S rRNAs in *Paenibacillus polymyxa* detected by temperature gradient gel electrophoresis. **Journal of Bacteriology**, Washington, v. 178, n. 19, p. 5636, 1996.
- OCHOA-HERRERA, V.; FIELD, J. A.; LUNA-VELASCO, A.; SIERRA-ALVAREZ, R. Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Environmental Science: processes & impacts**, Cambridge, v. 18, n. 9, p. 1236-1246, 2016.
- OLIVEIRA, B. M.; ZAIAT, M.; OLIVEIRA, G. H. D. The contribution of selected organic substrates to the anaerobic cometabolism of sulfamethazine. **Journal of Environmental Science and Health Part B: pesticides food contaminants and agricultural wastes**, Philadelphia, v. 54, n. 4, p. 263-270, 2019.
- OLIVEIRA, G. H. D. D. **Remoção de sulfametazina em reatores anaeróbios tratando água residuária de suinocultura**. Orientador: Marcelo Zaiat. 2016. 197 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- PALATSI, J.; VIÑAS, M.; GUIVERNAU, M.; FERNANDEZ, B.; FLOTATS, X. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: main process limitations and microbial community interactions. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 3, p. 2219-2227, 2011.
- ROUCHES, E.; HERPOËL-GIMBERT, I.; STEYER, J. P.; CARRERE, H. Improvement of anaerobic degradation by white-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 59, p. 179-198, 2016.
- SILVA, T. H. G. D. **Acoplamento entre processos biológicos e oxidativos avançados para o tratamento de esgoto sanitário: degradação de fármacos e reúso seguro**. Orientador: Eduardo Bessa Azevedo. 2017. 150 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- TRAN, N. H.; URASE, T.; NGO, H. H.; HU, J. Y.; ONG, S. L. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 146, p. 721-731, 2013.
- TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários**. Orientador: Eugenio Foresti. 1992. 185 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

YAMAMOTO, T.; NOMA, Y.; SAKAI, S. I.; SHIBATA, Y. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. **Environmental Science & Technology**, Amsterdam, v. 41, n. 16, p. 5660-5665, 2007.

YU, J.; HU, J.; TANAKA, S.; FUJII, S. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. **Water Research**, Oxford, v. 43, n. 9, p. 2399-2408, 2009.

ZHANG, S.; SZOSTEK, B.; MCCAUSLAND, P. K.; WOLSTENHOLME, B. W.; LU, X.; WANG, N.; BUCK, R. C. 6:2 and 8:2 fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a wwtp under methanogenic conditions. **Environmental Science & Technology**, Amsterdam, v. 47, n. 9, p. 4227-4235, 2013.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de degradação do PFOS pelos processos de fotocatalise homogênea e heterogênea, e biológico anaeróbio, em baixas concentrações ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), são inéditos, alcançando remoções significativa do contaminante em condições brandas e tempos razoáveis.

Dentre os processos estudados, a fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) foi a que propiciou a maior remoção do PFOS em apenas 8 h de tratamento.

A degradação do PFOS via fotocatalise homogênea ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ) e heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) obedeceram à uma cinética de pseudo primeira-ordem. Além disso, as remoções do PFOS obtidas foram próximas aos valores estimados para a MOC dos dois sistemas, respectivamente.

O PFOS pode ser degradado por processo biológico anaeróbio, sem causar inibição na produção de metano e mudanças significativas no consórcio microbiano dos Domínios Archaea e Bacteria.

O intermediário com  $m/z$  499 foi identificado em todos os processos de degradação estudados nesta Tese.

O processo biológico formou os PDs mais lipofílicos.

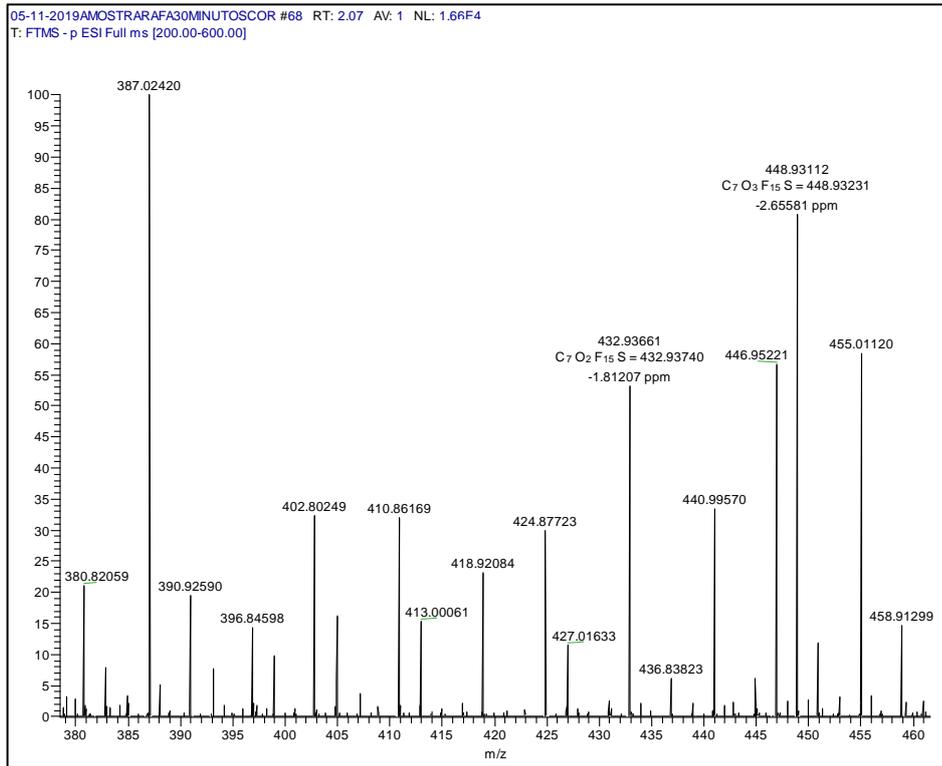
De modo geral, foi observado que a lipofilicidade influencia a ecotoxicidade aguda e crônica dos organismos aquáticos estudados (peixes, dafnídeos e algas), porém, não é um fator determinante.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

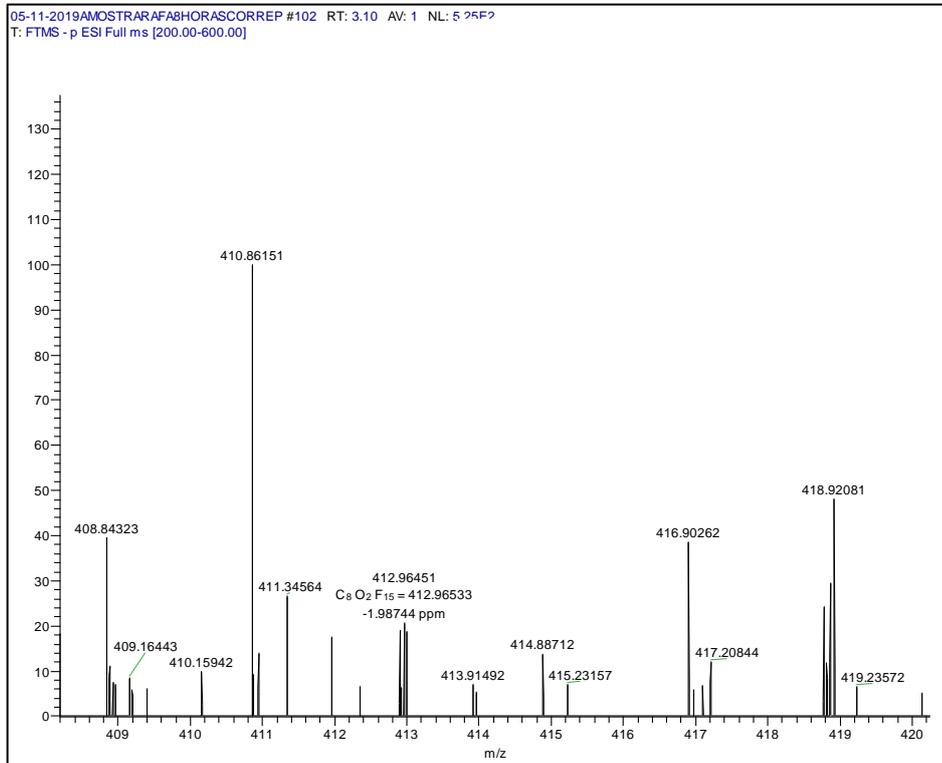
- Na fotocatalise homogênea e heterogênea, realizar experimentos usando-se lâmpada com emissão na região do ultravioleta e visível, com intuito de simular a radiação solar.
- Otimizar a degradação anaeróbia do PFOS em batelada usando-se a MSR;
- Estudar a degradação do PFOS por processo biológico em um reator contínuo com câmara anaeróbia e aeróbia;
- Verificar a ecotoxicidade (aguda e crônica) da solução tratada em organismos vivos e comparar aos resultados obtidos *in silico*.

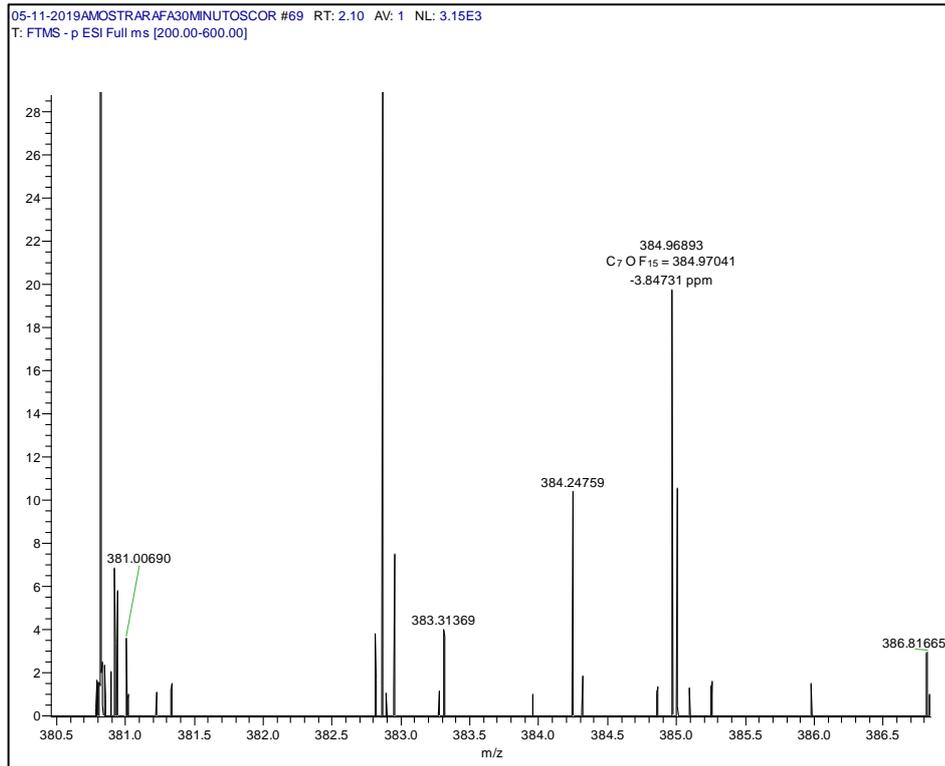
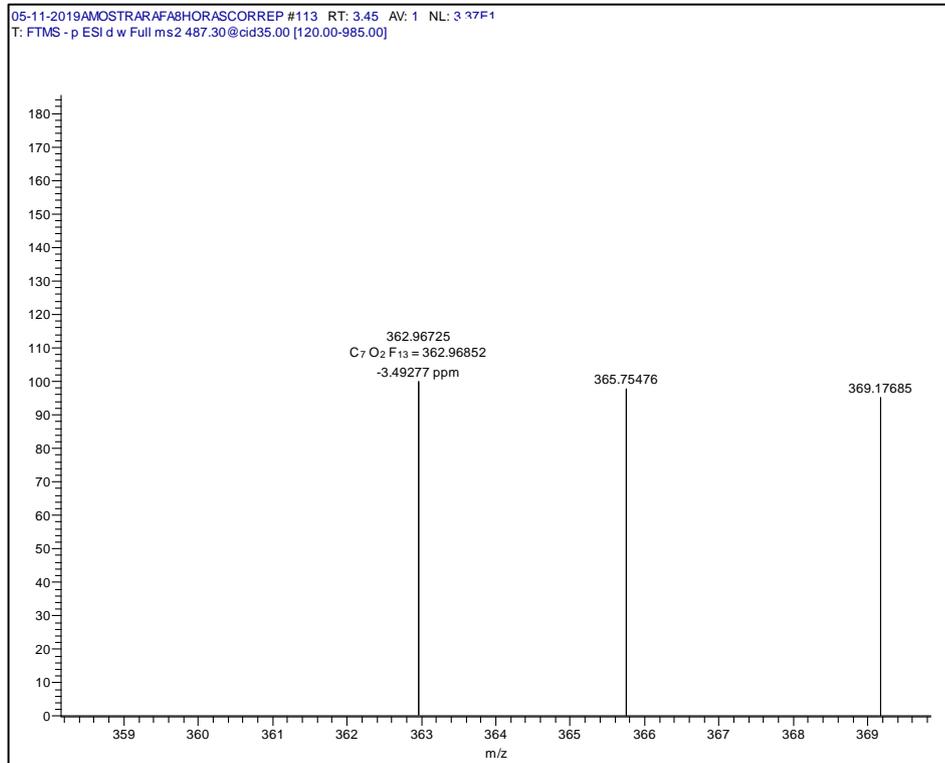
**APÊNDICE A**  
**(PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO: FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA)**

PD1 ( $m/z$  449,  $C_7F_{15}SO_3H$ ):

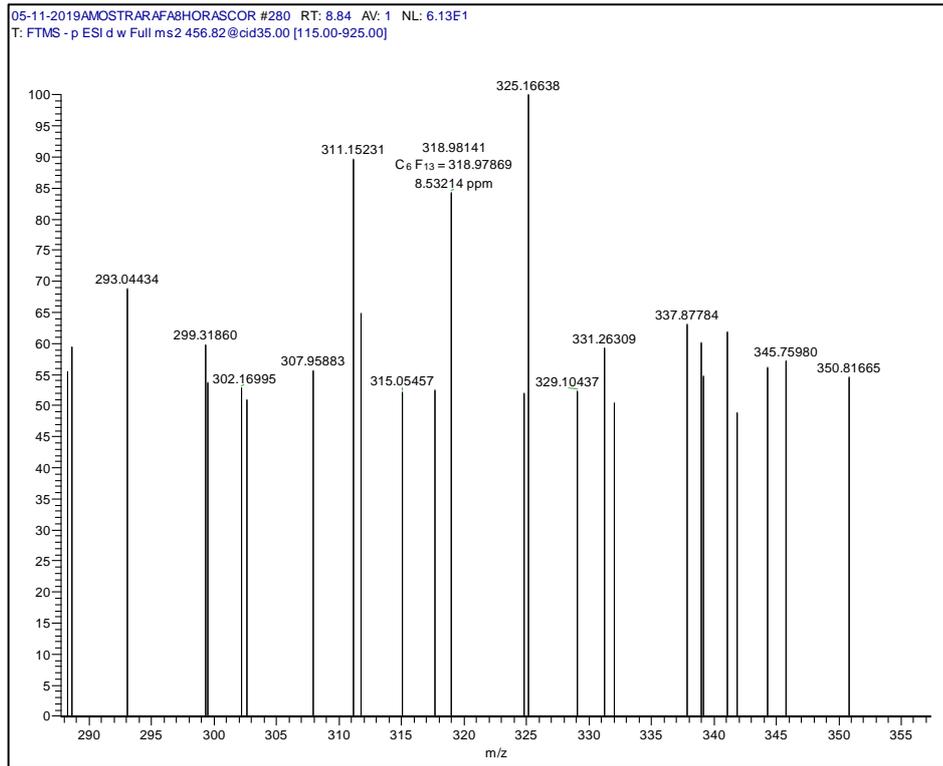


PD2 ( $m/z$  413,  $C_8HF_{15}O_2$ ):

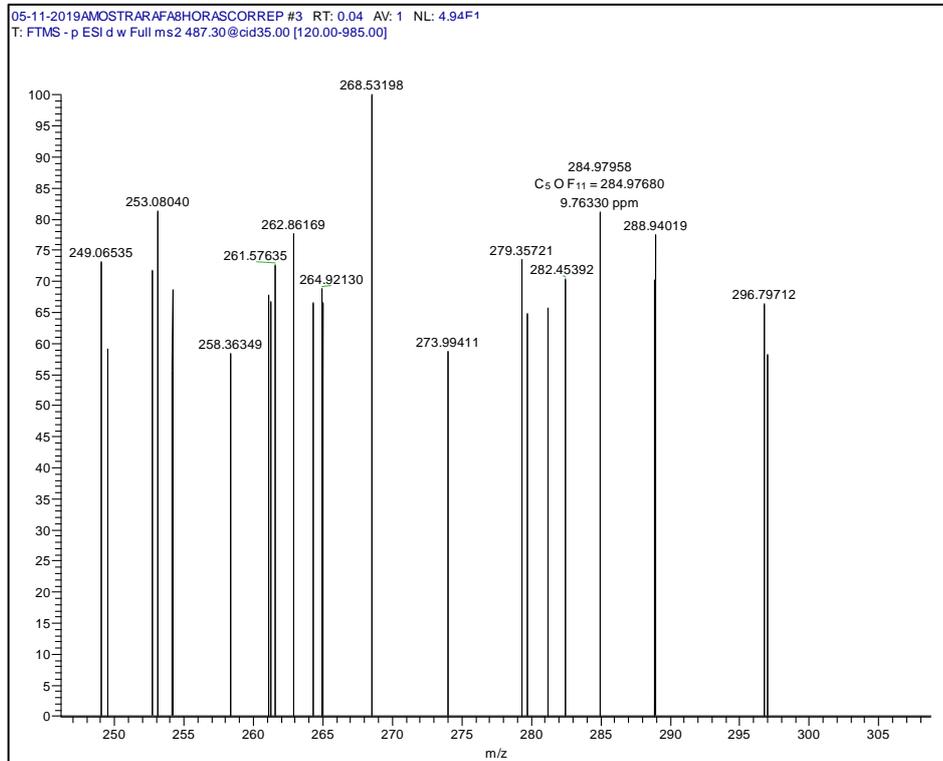


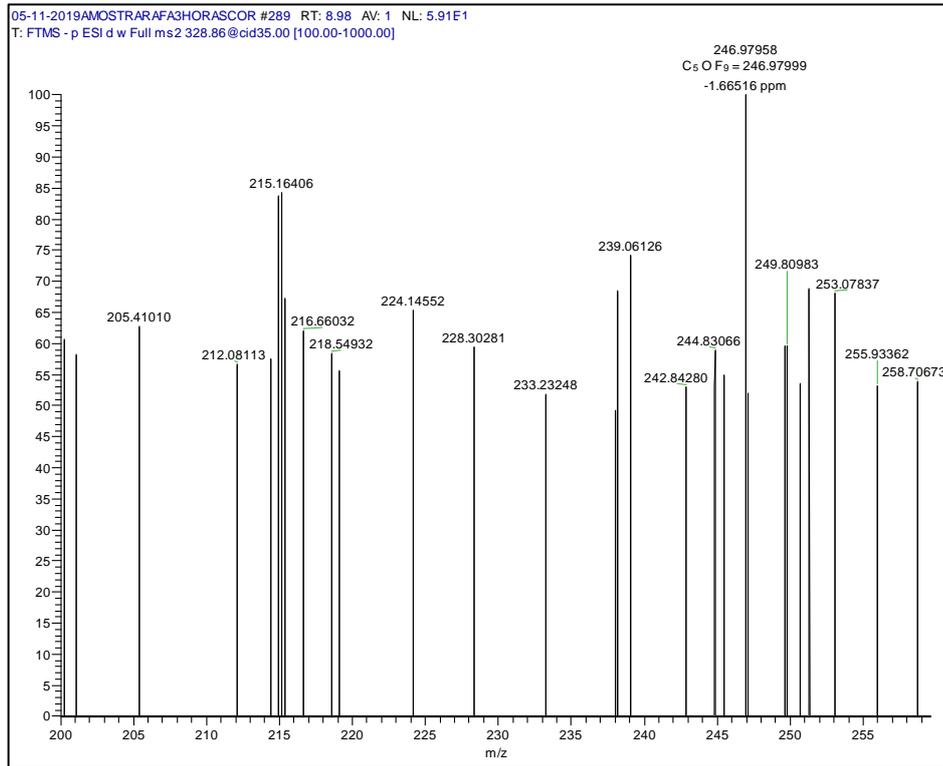
PD3 ( $m/z$  385,  $C_7HF_{15}O$ )PD4 ( $m/z$  363,  $C_7HF_{13}O_2$ )

PD5 ( $m/z$  319,  $C_6HF_{13}$ )

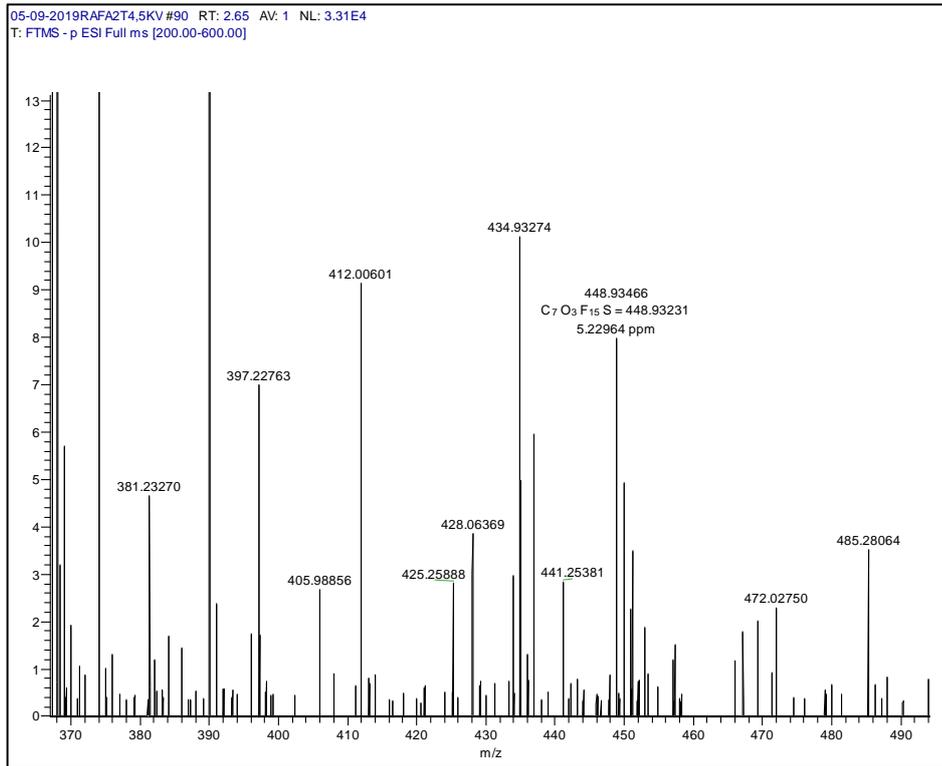
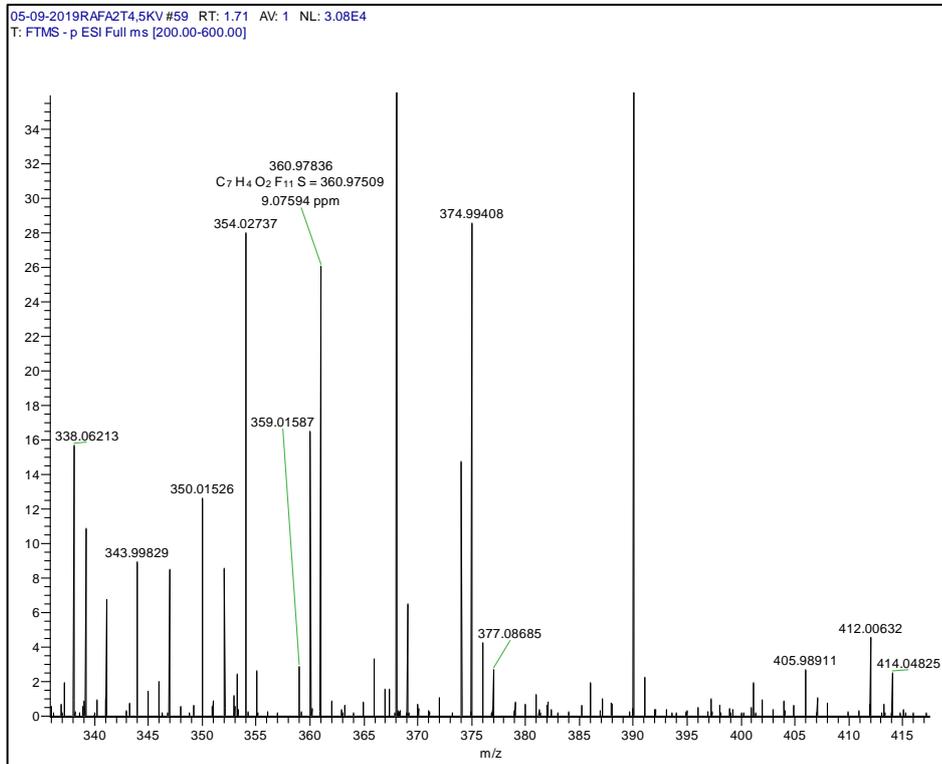


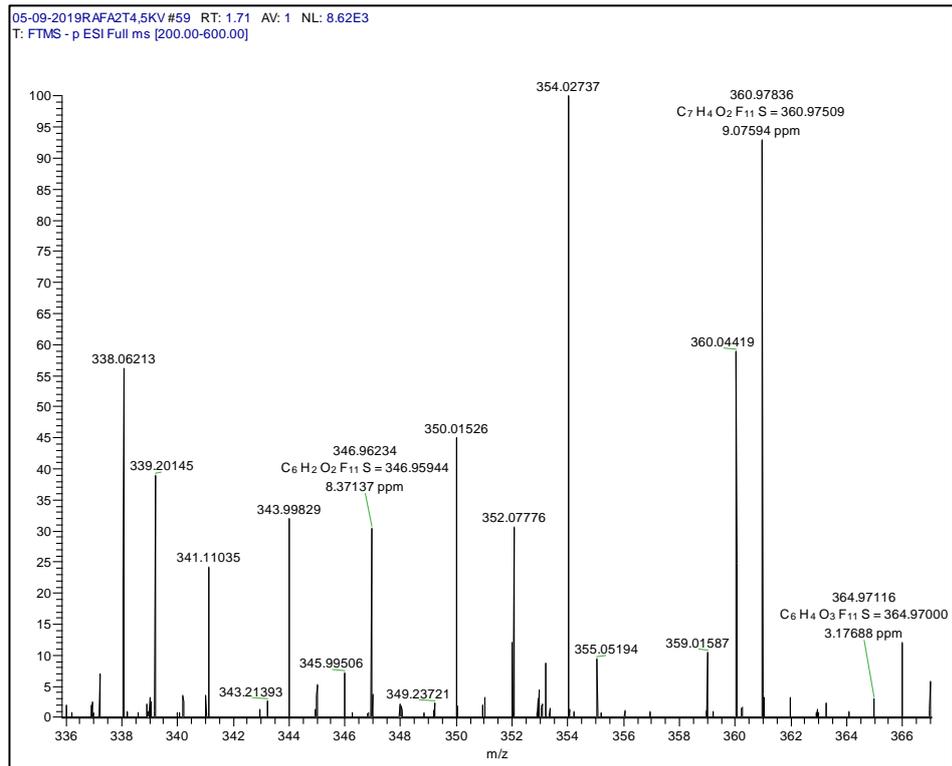
PD6 ( $m/z$  285,  $C_5HF_{11}O$ )



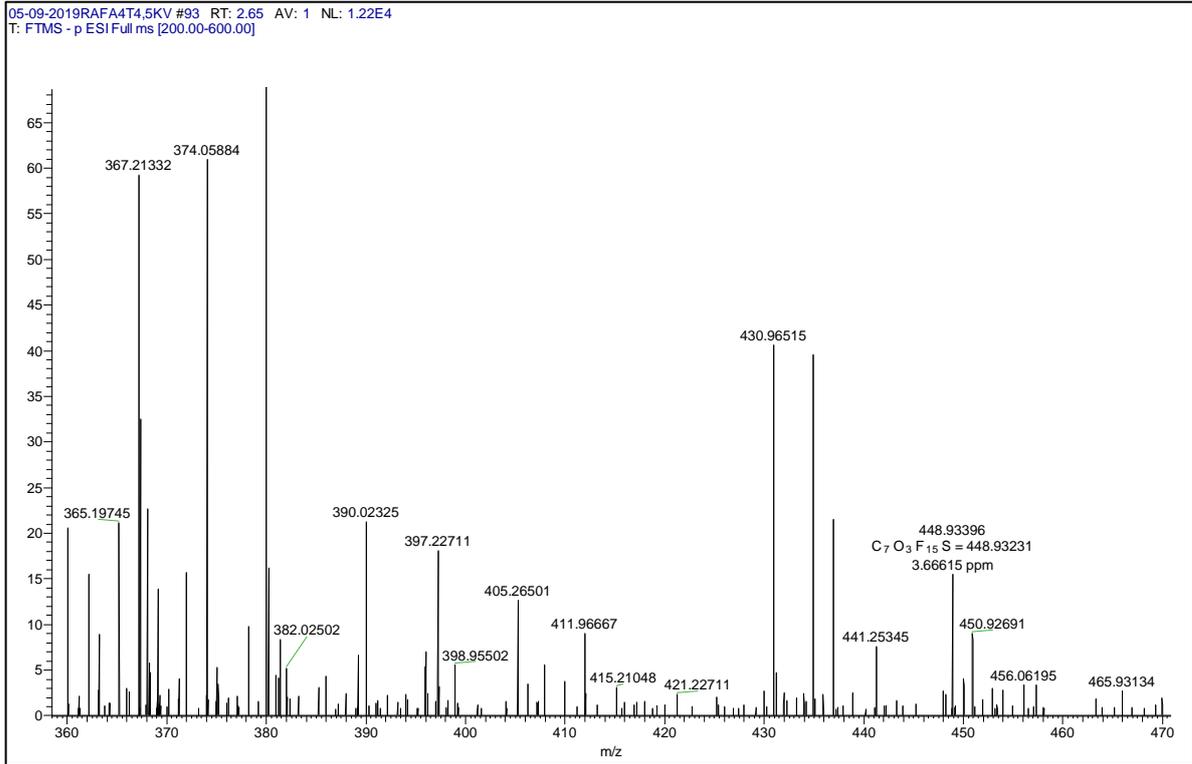
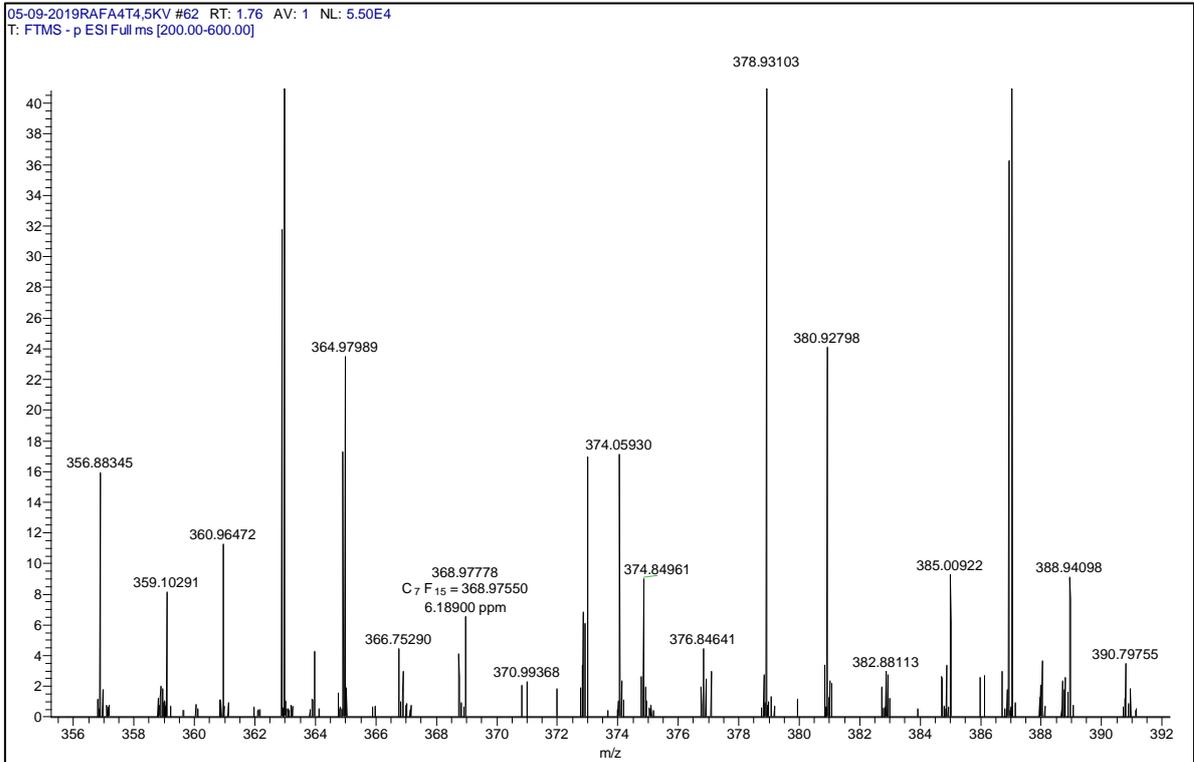
PD7 ( $m/z$ , 247,  $C_5HF_9O$ )

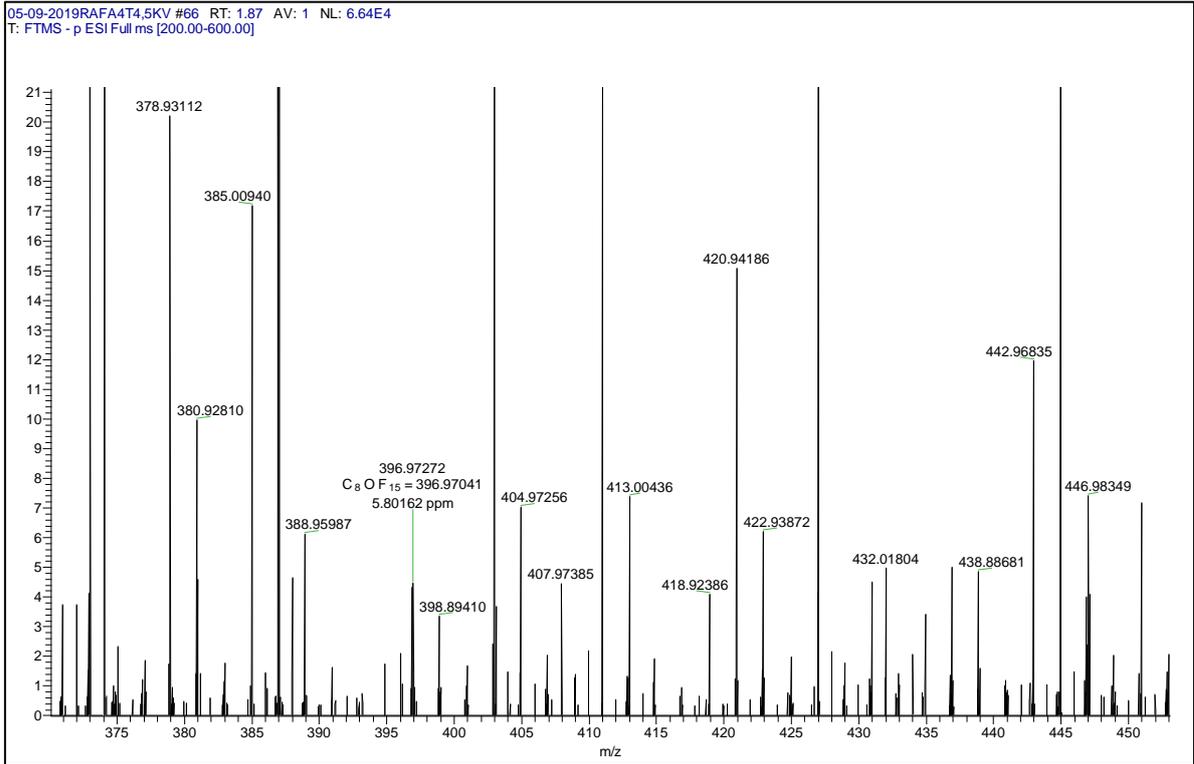
**APÊNDICE B**  
**(PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO: FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA)**

PD1 ( $m/z$  449,  $C_7F_{15}SO_3H$ ):PD2 ( $m/z$  361,  $C_7F_{11}SO_2H_5$ ):

PD3 ( $m/z$  347,  $C_6F_{11}SO_2H_3$ )

**APÊNDICE C**  
**(PRODUTOS DE BIODEGRADAÇÃO: DEGRADAÇÃO POR**  
**PROCESSO BIOLÓGICO ANAERÓBIO)**

PB1 ( $m/z$  449,  $C_7F_{15}SO_3H$ )PB2 ( $m/z$  369,  $C_7F_{15}H$ )

PB3 ( $m/z$  397,  $C_8F_{15}OH$ )PB4 ( $m/z$  247,  $C_5F_9OH$ )