

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

VANESSA FELTRIN LABRIOLA

Acoplamento dos processos ferro zero e Fenton para a
degradação de fenol, bisfenol A e tetrabromobisfenol A

SÃO CARLOS/SP

2024

VANESSA FELTRIN LABRIOLA

Acoplamento dos processos ferro zero e Fenton para a
degradação de fenol, bisfenol a e tetrabromobisfenol A

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

SÃO CARLOS/SP

2024

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:

Vanessa F. Labriola

Data: 02/04/2024

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

Labriola, Vanessa Feltrin

Acoplamento dos processos ferro zero e Fenton para a degradação de fenol, bisfenol A e tetrabromobisfenol A / Vanessa Feltrin Labriola. — São Carlos, 2024.

139 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

1. Fenol. 2. Bisfenol A. 3. Tetrabromobisfenol A. 4. Processo ferro zero. 5. Processo Fenton. I. Título.



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me proporciona fé, motivação e esperança.

A meus pais, Carlos Eduardo e Neide Aparecida, que sempre são pacientes e compreensivos comigo.

À minha irmã Karina, por sempre estar presente e dar uma palavra de apoio.

Ao meu namorado Thomas, por sempre estar presente e me auxiliando no decorrer do doutorado.

Aos meus amigos de laboratório Pedro, Fellipe, Rafaely, Chubraider, Cleyryson e Denise, que sempre me proporcionaram conhecimento e auxiliaram no decorrer dos meus experimentos.

Às minhas queridas Shirlei, Vânia e Kátia, pelos momentos de descontração e sorrisos que sempre proporcionaram.

Aos secretários da Pós-Graduação do IQSC, Andréia, Daniele, Gislei, Gustavo e Silvia pela simpatia e dedicação ao seu trabalho.

Ao professor Eduardo Bessa Azevedo, por ter acolhido meu tema com tanto carinho e pela paciência de ter sempre me atendido quando necessitei.

À Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, por proporcionar o conhecimento aos alunos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

Os compostos fenol, bisfenol A e tetrabromobisfenol A são poluentes amplamente encontrados em ambientes aquáticos, causando efeitos tóxicos no meio ambiente e no ser humano. O objetivo desta pesquisa foi estudar a degradação de três compostos fenólicos de complexidade crescente, em água ultrapura, utilizando o acoplamento do processo ferro zero (PFZ) ao processo Fenton. Os experimentos de degradação foram realizados e otimizados via planejamentos fatoriais 2^2 , utilizando-se a Metodologia de Superfícies de Resposta. A remoção dos compostos foi estudada em um sistema contínuo, em escala de bancada, composto de um reservatório de 4 L, um reator de leito fixo (recheado com a lã de aço, fonte de ferro zero) e um vaso de mistura antes do qual se adicionava constantemente uma solução peróxido de hidrogênio para ocorrer o processo Fenton. Foram obtidos os valores ótimos de pH e vazão (mL min^{-1}) para o PFZ; pH e concentração de peróxido de hidrogênio (mmol L^{-1}) para o processo Fenton. O grau de remoção dos compostos foi avaliado por cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, avaliou-se a ecotoxicidade ao organismo-teste *Raphidocelis subcapitata* e a atividade estrogênica (células MCF7) das amostras tratadas após o acoplamento dos processos. Após a otimização do sistema, independentemente da molécula, as condições operacionais e as remoções alcançadas foram bastante semelhantes: $5,4 < \text{pH} < 5,7$; $1,20 < C_{\text{H}_2\text{O}_2} < 1,54 \text{ mmol L}^{-1}$; e $97,1 < \text{remoção} < 98,8\%$. Os tempos de tratamento foram 9,3 e 4,0 min, para as vazões de 15 e 35 mL min^{-1} , respectivamente. O tempo para se atingir o estado estacionário do sistema aumentou com a complexidade da molécula. Vários produtos de degradação do BPA e do TBBPA foram identificados por espectrometria de massas, sendo eles, em geral, menos tóxicos e menos lipofílicos do que os compostos iniciais (ECOSAR 2.2). Ao final do tratamento, as amostras não causaram ecotoxicidade à *R. subcapitata* nem atividade estrogênica. Em suma, o acoplamento do PFZ (fonte de ferro: lã de aço) ao processo Fenton mostrou-se um sistema robusto, rápido, eficiente, de baixo custo e seguro para a remoção de fenol, BPA e TBBPA em meio aquoso.

Palavras-chave: Fenol, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, processo ferro zero, processo Fenton.

ABSTRACT

Phenol, bisphenol A and tetrabromobisphenol A are widespread pollutants in aquatic environments, causing toxic effects to the environment and to human beings. The goal of this research was to study the degradation of three phenolic compounds of increasing complexity, in ultrapure water, by coupling the Zero-Valent Iron (ZVI) and Fenton processes. The removal of the compounds was studied in a bench-scale, continuous flow system, comprised of a 4-L reservoir, a fixed-bed reactor (filled with steel wool, zero-valent iron source) and a mixing vessel, before which hydrogen peroxide was continuously added to promote the Fenton process. The degradation experiments were performed and optimized by 2^2 factorial designs, using the Response Surface Methodology. Optimal values were obtained for pH and flow rate (mL min^{-1}) in the ZVI process; pH and hydrogen peroxide concentration (mmol L^{-1}) in the Fenton process. The removal degree of the compounds were evaluated by high-performance liquid chromatography. Besides, the ecotoxicity towards *Raphidocelis subcapitata* and the estrogenic activity (MCF7 cells) of samples treated after coupling the processes were also evaluated. After the system optimization, regardless of the molecule, the operating conditions and the achieved removals were quite similar: $5.4 < \text{pH} < 5.7$, $1.20 < C_{\text{H}_2\text{O}_2} < 1.54 \text{ mmol L}^{-1}$, and $97.1 < \text{removal} < 98.8\%$. Treatment times were 9.3 and 4.0 min, for flow rates of 15 and 35 mL min^{-1} , respectively. The time to reach the system steady state increased with the molecule complexity. Several degradation products of BPA and TBBPA were identified by mass spectrometry, which were, in general, less toxic and less lipophilic than the initial compounds (ECOSAR 2.2). By the end of the treatment, samples neither caused ecotoxicity towards *R. subcapitata* nor estrogenic activity. In summary, coupling the ZVI process (iron source: steel wool) to the Fenton one proved to be a robust, fast, efficient, low-cost, and safe system for removing phenol, BPA, and TBBPA from water.

Keywords: Phenol, bisphenol A, tetrabromobisphenol A, zero-valent iron process, Fenton process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – As rotas e fontes de exposição humana de BPA	7
Figura 2 – Tipos e classificação dos POA	11
Figura 3 – Difratoograma de raios X da lã de aço comercial da marca Bombril®	15
Figura 4 – Sistema reacional completo: (a) esquema e (b) foto	24
Figura 5 – Reator recheado com lã de aço comercial.....	25
Figura 6 – Vaso de mistura.....	25
Figura 7 – Espectro de absorção no ultravioleta do fenol ($C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$).....	39
Figura 8 – Curva analítica do fenol ($\lambda_{\text{máx}} = 270 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $10 < C_{\text{fenol}} < 90 \text{ mg L}^{-1}$..	40
Figura 9 – Cromatograma do fenol em $\text{pH} = 6$, $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$	40
Figura 10 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção do fenol, PFZ (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)	42
Figura 11 – Superfície de resposta para a remoção do fenol ($\text{pH} = 6$, $t = 15 \text{ min}$).....	42
Figura 12 – Concentrações de Fe^{2+} obtidas em variados pH em função do tempo	43
Figura 13 – Taxa de corrosão do ferro metálico em função do pH	44
Figura 14 – Degradações preliminares do fenol com diferentes razões $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ em pH 3, 5 e 7	45
Figura 15 – Gráfico de Pareto obtido para a degradação do fenol, processo acoplado.....	47
Figura 16 – Superfície de respostas para a degradação do fenol, processo acoplado	48
Figura 17 – Superfície de contorno com os pontos adicionados do processo acoplado.....	49
Figura 18 – Gráfico de contorno com os novos pontos adicionados.....	50
Figura 19 – Concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total (mg L^{-1}) após o processo (a) Ferro Zero e (b) acoplado	51
Figura 20 – Remoção de fenol ao longo do tempo, após o processo acoplado. Input: Ampliação da remoção até 4 horas	51
Figura 21 – Curva analítica para ferro total no intervalo de 0,5 a 15 mg L^{-1}	52
Figura 22 – Espectro de absorção no ultravioleta do BPA (10 mg L^{-1}).....	55
Figura 23 – Curva analítica do BPA ($\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $0,5 < C_{\text{BPA}} < 10 \text{ mg L}^{-1}$..	56
Figura 24 – Cromatograma do BPA em $\text{pH} = 6$, $C_{\text{BPA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$	56

Figura 25 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção do BPA pelo PFZ	59
Figura 26 – Superfícies de respostas para a remoção do BPA ($C_{inicial}^{BPA} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$)....	59
Figura 27 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção do BPA, processo acoplado.....	61
Figura 28 – Superfície de respostas do planejamento fatorial 2^2 preliminar realizado para a remoção do BPA pelo acoplamento	62
Figura 29 – Representação gráfica do modelo ajustado aos dados durante a otimização (MSR) da remoção do BPA pelo processo acoplado: (a) gráfico de contorno e (b) superfície de respostas	64
Figura 30 – Concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total (mg L^{-1}) após o processo (a) Ferro Zero e (b) acoplado, BPA	66
Figura 31 – Remoção de BPA ao longo do tempo, após o processo acoplado. Input: Ampliação da remoção até 4 horas	66
Figura 32 – Curva analítica para H_2O_2 residual obtida para BPA, no intervalo de 0,1 a 10 mmol L^{-1} .	67
Figura 33 – Concentrações de H_2O_2 residual ao longo do tempo, após o processo acoplado, BPA..	68
Figura 34 – Cromatograma (análise de massas) da água empregada no preparo das soluções de BPA	69
Figura 35 – Análise de massas do BPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) após o PFZ: (a) TIC (cromatograma de íons totais) e (b) cromatograma referente ao BPA.....	70
Figura 36 – Produto de degradação (DP1) observado após o PFZ, no tempo de retenção 0,62 min: (a) espectro de massas de m/z 195,29 e (b) estrutura sugerida.....	71
Figura 37 – Produto de degradação (DP2) observado após o PFZ, no tempo de retenção 4,43 min: (a) espectro de massas; (b) espectro de íons fragmentados de m/z 209,09; (c) estrutura sugerida .	72
Figura 38 – Ensaio de citotoxicidade das amostras usando a linhagem MDA-MB-231 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT: (a) BPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$; (b) BPA (PFZ) e (c) BPA (PFZ + Fenton).....	75
Figura 39 – Ensaio de estrogenicidade das amostras usando a linhagem MCF7 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT: (a) BPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$; (b) BPA (PFZ) e (c) BPA (PFZ + Fenton).....	76
Figura 40 – Comparação do crescimento da biomassa algal (<i>Raphidocelis subcapitata</i>) durante o ensaio ecotoxicológico crônico das amostras oriundas da degradação de uma solução inicial contendo $100 \mu\text{g BPA L}^{-1}$	77

Figura 41 – Ecotoxicidades (a) agudas e (b) crônicas estimadas usando-se o software ECOSAR 2.2: ■/■ Peixes, ■/■ Dafnídeos e ■/■ Algas verdes.....	79
Figura 42 – Lipofilicidades ($\log D_{pH=7,4}$) estimadas usando-se a plataforma Chemicalize.....	80
Figura 43 – Espectro de absorção no ultravioleta do TBBPA, em metanol ($C_{TBBPA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$)	82
Figura 44 – Curva analítica do TBBPA ($\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $0,5 < C_{TBBPA} < 10 \text{ mg L}^{-1}$	83
Figura 45 – Cromatograma do TBBPA (em metanol), $C_{TBBPA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$	83
Figura 46 – Gráfico de Pareto obtido para remoção do TBBPA no PFZ.....	86
Figura 47 – Superfície de respostas para a remoção do TBBPA ($C_{\text{inicial TBBPA}} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$).....	86
Figura 48 – Gráfico de Pareto obtido para a degradação do TBBPA, processo acoplado	88
Figura 49 – Superfície de respostas para o planejamento fatorial 2^2 preliminar realizado para a remoção de TBBPA pelo processo acoplado	89
Figura 50 – Concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total (mg L^{-1}) após o processo (a) Ferro Zero e (b) acoplado, TBBPA	91
Figura 51 – Remoção de TBBPA ao longo do tempo, após o processo acoplado. Input: Ampliação da remoção até 4 horas.....	91
Figura 52 – Curva analítica para H_2O_2 residual obtida para a degradação do TBBPA ($0,1$ a 10 mmol L^{-1})	92
Figura 53 – Concentrações de peróxido residual ao longo do tempo, após o processo acoplado .	93
Figura 54 – Análise cromatográfica da água empregada no preparo das soluções de TBBPA	94
Figura 55 – Análise cromatográfica da solução de TBBPA ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após o PFZ: (a) TIC (cromatograma de íons totais) e (b) cromatograma referente ao TBBPA.....	95
Figura 56 – Produto de degradação (DP4) observado após o PFZ, no tempo de retenção $0,50 \text{ min}$: (a) espectro de massas; (b) íons fragmentados de m/z 198,08 e (c) estrutura sugerida.....	96
Figura 57 – Espectro de massas da solução de TBBPA ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após o PFZ: (a) tempo de retenção = $0,65 \text{ min}$ e (b) tempo de retenção = $4,43 \text{ min}$	97
Figura 58 – Cromatograma de íons totais (TIC) da solução de TBBPA ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após o processo Fenton	97

Figura 59 – Ensaio de citotoxicidade das amostras usando a linhagem MDA-MB-231 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT: (a) TBBPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) TBBPA (PFZ) e (c) TBBPA (PFZ + Fenton)	100
Figura 60 – Ensaio de estrogenicidade das amostras usando a linhagem MCF7 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT: (a) TBBPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) TBBPA (PFZ) e (c) TBBPA (PFZ + Fenton)	101
Figura 61 – Comparação do crescimento da biomassa algal (<i>Raphidocelis subcapitata</i>) durante o ensaio ecotoxicológico crônico das amostras contendo 100 $\mu\text{g TBBPA L}^{-1}$	102
Figura 62 – Ecotoxicidades (a) agudas e (b) crônicas estimadas usando-se o software ECOSAR 2.2: ■/■ Peixes, ■/■ Dafnídeos e ■/■ Algas verdes	103
Figura 63 – Lipofilicidades ($\log D_{\text{pH} = 7,4}$) estimadas usando-se a plataforma Chemicalize.....	104
Figura 64 – Estruturas do fenol, BPA e TBBPA.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do fenol.....	5
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do bisfenol A.....	6
Tabela 3 – Substitutos mais comuns de BPA na indústria	8
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do tetrabromobisfenol A	9
Tabela 5 – Derivados de TBBPA e suas aplicações.....	10
Tabela 6 – Caracterização de lã de aço comercial por espectrometria de fluorescência de raios-X... 14	
Tabela 7 – Exemplos de pesquisas utilizando-se POA e PFZ para a degradação de fenol em água.. 18	
Tabela 8 – Exemplos de pesquisas utilizando-se POA e PFZ para a degradação de BPA em água .. 20	
Tabela 9 – Exemplos de pesquisas utilizando-se POA e PFZ para a degradação de TBBPA em água..... 21	
Tabela 10 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do PFZ (fenol), com fatores reais e codificados... 26	
Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do processo acoplado, com fatores reais e codificados..... 26	
Tabela 12 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do PFZ, com fatores reais e codificados..... 27	
Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do processo acoplado, com fatores reais e codificados..... 27	
Tabela 14 – Condições utilizadas no espectrômetro de massas (modo ESI) para as análises dos produtos de degradação	32
Tabela 15 – Resultados de degradação do fenol pelo PFZ (pH = 6, t = 15 min)	41
Tabela 16 – Matriz experimental e remoções (%) alcançadas do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da degradação do fenol pelo processo acoplado	46
Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da degradação do fenol pelo processo acoplado.....	48
Tabela 18 – Resultado dos pontos adicionados ao planejamento experimental, processo acoplado.. 49	
Tabela 19 – Resultado dos novos pontos adicionados, processo acoplado	50
Tabela 20 – Principais estudos sobre a degradação do fenol pelo acoplamento do Processo Ferro Zero com o Fenton.....	54
Tabela 21 – Figuras de mérito calculadas para o procedimento analítico.....	57
Tabela 22 – Resultados do planejamento do BPA pelo PFZ.....	58

Tabela 23 – Matriz experimental e remoções (%) alcançadas do planejamento preliminar durante a otimização (MRS) da remoção de BPA pelo processo acoplado	60
Tabela 24 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da remoção do BPA pelo processo acoplado	62
Tabela 25 – Degradações obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação de BPA, processo acoplado.....	63
Tabela 26 – Resultado do planejamento composto central 2 ² , BPA	64
Tabela 27 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento durante a otimização (MSR) da remoção de BPA pelo processo acoplado	65
Tabela 28 – Resumo dos produtos de degradação de BPA	73
Tabela 29 – Classificação de risco dos poluentes aquáticos em função de suas ecotoxicidades e lipofilicidades	81
Tabela 30 – Figuras de mérito do método analítico empregado nas amostras de água.....	84
Tabela 31 – Resultados do planejamento do TBBPA pelo PFZ	85
Tabela 32 – Matriz experimental e remoções (%) alcançadas do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da remoção do TBBPA pelo processo acoplado	87
Tabela 33 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da remoção do TBBPA pelo processo acoplado	89
Tabela 34 – Degradações obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação de TBBPA, processo acoplado.....	90
Tabela 35 – Resumo dos produtos de degradação de TBBPA.....	98
Tabela 36 – Comparação do desempenho do tratamento proposto em função da molécula degradada.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila-Butadino-Estireno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	Bisfenol A
CAS	Chemical Abstracts Service
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DDT	Dose Diária Tolerável
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês, <i>Dispersive Liquid-Liquid MicroExtraction</i>)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido Desoxiribonucléico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECOSAR	Ecological Structure Activity Relationships
EFSA	Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (do inglês, <i>The European Food Safety Authority</i>)
EM	Espectrometria de Massas
EPH	Eletrodo-Padrão de Hidrogênio
ESI	Ionização por Electrospray (do inglês, <i>ElectroSpray Ionization</i>)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FBS	Fetal Bovine Serum
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (do inglês, <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MSR	Metodologia fde Superfícies de Resposta
MTT	Brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOR	Norfloxacino

PFZ	Processo Ferro Zero
POA	Processos Oxidativos Avançados
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RhB	Rodamina B
RNA	Ácido Ribonucléico
RSD	Desvio-Padrão Relativo (do inglês, <i>Relative Standard Deviation</i>)
SMT	Sulfametazina
STZ	Sulfatiazol
TBBPA	Tetrabromobisfenol A
TPP	Tetrapolifosfato
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, <i>United States Environmental Protection Agency</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Fenol	4
2.2	Bisfenol A.....	5
2.4.1	Substitutos do Bisfenol A.....	8
2.3	Tetrabromobisfenol A.....	9
2.3.1	Produtos derivados do Tetrabromobisfenol A.....	10
2.4	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	11
2.4.1	Processo Fenton.....	12
2.5	Processo Ferro Zero.....	13
2.6	Lã de Aço.....	14
2.7	Acoplamento dos Processos Ferro Zero e Fenton na Literatura.....	15
2.8	Degradação de Fenol na Literatura.....	17
2.9	Degradação de Bisfenol A na Literatura	19
2.10	Degradação do Tetrabromobisfenol A na Literatura.....	19
3	OBJETIVOS	22
3.1	Objetivo Geral	22
3.2	Objetivos Específicos	22
4	MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1	Reagentes.....	23
4.2	Procedimento Experimental.....	23
4.2.1	Aparato Experimental.....	23
4.2.2	Fenol	26
4.2.3	BPA e TBBPA.....	27

4.3	Métodos para Detecção e Quantificação de BPA e TBBPA	28
4.4	Validação do Método Analítico.....	29
4.5	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	29
4.6	Determinação da Concentração de Ferro.....	30
4.7	Determinação do Peróxido de Hidrogênio Residual	31
4.8	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria De Massas (CLAE-EM).....	31
4.9	Ensaio de Atividade Estrogênica	32
4.10	Ensaio de Ecotoxicidade.....	36
4.11	Estimativa da Ecotoxicidade e da Lipofilicidade	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Fenol	39
5.1.1	Estudos do Processo Ferro Zero	41
5.1.2	Degradação do Fenol pelo Acoplamento do Processo Ferro Zero ao Fenton	43
5.1.3	Comparação com outros Trabalhos na Literatura	53
5.2	Bisfenol A.....	55
5.2.1	Validação do Método Analítico.....	57
5.2.2	Estudos do Processo Ferro Zero	57
5.2.3	Remoção pelo Processo Ferro Zero Acoplado ao Fenton	60
5.2.4	Análise por Espectrometria de Massas.....	69
5.2.5	Ensaio de Atividade Estrogênica.....	73
5.2.6	Ensaio de Ecotoxicidade Crônica (<i>Raphidocelis Subcapitata</i>)	77
5.2.7	Estimativas <i>in silico</i> da Ecotoxicidade e da Lipofilicidade.....	78
5.3	Tetrabromobisfenol A.....	81
5.3.1	Validação do Método Analítico.....	84

5.3.2	Estudos do Processo Ferro Zero	85
5.3.3	Remoção pelo Processo Ferro Zero Acoplado ao Fenton	87
5.3.4	Análise por Espectrometria de Massas	94
5.3.5	Ensaio de Atividade Estrogênica.....	98
5.3.6	Ensaio de Ecotoxicidade Crônica (<i>Raphidocelis Subcapitata</i>)	102
5.3.7	Estimativas <i>in silico</i> da Ecotoxicidade e da Lipofilicidade.....	102
6	COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO.....	104
7	CONCLUSÕES	108
8	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	109
	REFERÊNCIAS	110
	APÊNDICE.....	123

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água é um problema global que afeta muitas partes do mundo, e que tem sido agravado pela crescente demanda de água devido ao crescimento populacional, à urbanização e às alterações climáticas (He et al., 2021). Além disso, outro desafio enfrentado pela gestão da água é a presença de contaminantes de preocupação emergentes, tais como: fármacos, interferentes endócrinos e produtos de higiene pessoal (Bashir et al., 2023).

Esses contaminantes representam uma ameaça significativa para a saúde humana e o meio ambiente, principalmente devido aos efeitos adversos aos organismos, estando presentes na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} nos corpos d'água (Khan et al., 2023). Uma das principais portas de entrada desses contaminantes no meio ambiente são as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) (Mishra et al., 2023).

Grande parte desses contaminantes não são regulados pelos padrões convencionais de qualidade da água essencialmente, e podem ser substâncias naturais ou sintéticas (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017). Dentre esses compostos, dois merecem destaque: o bisfenol A (BPA) e tetrabromobisfenol A (TBBPA), frequentemente encontrados em corpos d'água (Gil-Solsona et al., 2022).

O BPA é usado como um intermediário na produção de policarbonatos, resinas epóxi, retardantes de chama etc. (Xie et al., 2020). O BPA é obtido pela reação de duas moléculas de fenol com uma de acetona (Eladak et al., 2015). É moderadamente solúvel em água (120 a 300 mg L^{-1} a 25°C , $\text{pH} = 7$), tem baixa volatilidade e é um interferente endócrino (Vasiljevic; Harner, 2021).

O TBBPA tem chamado grande atenção nas últimas décadas devido ao seu amplo uso como retardante de chama (Liu et al., 2023). O TBBPA é obtido pela bromação do BPA, sendo persistente, lipofílico, interferente endócrino e possuindo alto poder de bioacumulação e biomagnificação, gerando riscos para a saúde humana e o meio ambiente (Yang et al., 2014; Pieroni; Leonel; Fillman, 2017).

A presença de fenóis e compostos fenólicos nos efluentes industriais vem se tornando uma crescente fonte de poluição devido à sua toxicidade e à baixa eficiência dos tratamentos convencionais em removê-los (Pavithra et al., 2023; Bibi et al., 2023). O fenol é um contaminante orgânico amplamente encontrado no meio ambiente. Ele é frequentemente escolhido como um poluente-modelo para se testar novas tecnologias de tratamento devido à grande disponibilidade de informações sobre a sua remoção e degradação no tratamento de águas e esgotos (Busca et al., 2018).

Devido à maioria dos processos de tratamento de água convencionais não serem capazes de remover esses compostos de forma eficiente, à frequente precariedade dos tratamentos de efluentes domésticos e à preservação dos ecossistemas aquáticos, estudos têm sido incentivados com o objetivo de se identificar e se quantificar contaminantes em baixas concentrações, para que se possa minimizar o descarte e desenvolver processos eficientes para removê-los (Ramesh et al., 2023; Teodosiu et al., 2018).

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como alternativas ou complementos promissores aos tratamentos convencionais, pois são capazes de remover eficientemente uma ampla variedade de contaminantes, incluindo os emergentes. Os POAs são processos que geram radicais como: hidroxila (altamente reativos e pouco seletivos), sulfatos e cloretos, que são capazes de oxidar diversas substâncias (García-Espinoza et al., 2023; Vieira et al., 2021).

Dentre os POAs, o processo Fenton se baseia na reação entre peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} em meio ácido (máxima eficiência em pH entre 2,5 a 3) gerando radicais hidroxila e Fe^{3+} . É um processo bem consolidado, mas apresenta algumas desvantagens: (a) a alta quantidade de sal de ferro necessária que, no final do processo, gera lodo (que terá de ser descartado) e (b) a faixa limitada de pH de trabalho (Mirzaei et al. 2017).

Uma alternativa para ambas as deficiências é o uso do processo ferro zero (PFZ) como fonte de Fe^{2+} para o processo Fenton. A corrosão do Fe^0 se dá lentamente, gerando uma concentração baixa o suficiente de Fe^{2+} para não gerar lodo; além disso, pode-se trabalhar em meios próximos à neutralidade. É um processo promissor para o tratamento de diferentes poluentes, tais como:

compostos halogenados, nitrogenados, fosfatos, metais tóxicos, fenóis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e corantes (Blanco et al., 2016; Ahmed et al., 2021; Martone et al., 2022).

O PFZ, embora consiga degradar alguns tipos de contaminantes orgânicos, não os mineraliza, fazendo com que subprodutos de redução se acumulem durante o processo (Xiong et al., 2015). Assim, posicionar o processo Fenton após o PFZ é uma boa estratégia para aumentar a degradação, a mineralização dos poluentes e contribuir significativamente para a melhoria da qualidade da água (Martone et al., 2022). Além disso, utilizar lã de aço comercial é uma alternativa de baixo custo às nanopartículas de ferro, comumente utilizadas no PFZ (Santos-Juanes et al., 2019; Lienqueo-Aburto et al., 2023).

Assim, este trabalho propõe estudar primeiramente a degradação do fenol em meio aquoso (água ultrapura) pelo acoplamento do PFZ com o processo Fenton, utilizando lã de aço comercial como fonte de ferro zero. Isso porque o fenol é um composto estruturalmente simples, sendo considerado um poluente-modelo utilizado para testar novas tecnologias de tratamento. Posteriormente, será estudada a degradação do BPA e do TBBPA, que são dois contaminantes de preocupação emergente, também pelo sistema acoplado. Além das respectivas degradações, verificar-se-á a inativação biológica dos contaminantes emergentes e a ocorrência de subprodutos após os processos redutivo e oxidativo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

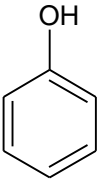
2.1 FENOL

Fenol é o nome vulgar do hidroxibenzeno e é o nome genérico para qualquer molécula que contenha um ou mais grupos hidroxila ligados a um anel aromático. Em 1834, o fenol foi obtido por Runge, que o isolou do alcatrão e o nomeou ácido carbólico. Laurent, em 1841, obteve-o em forma cristalina, determinou sua composição e o nomeou ácido fenólico, que posteriormente foi abreviado para fenol. Finalmente, Kekulé formulou sua estrutura molecular em 1858 (Nguyen; Kryachko; Vanquickenbome, 2003; Weber; Weber; Boyman-Kleine, 2012).

Ele é um importante insumo da indústria química, usado na fabricação de herbicidas, medicamentos, tintas, cosméticos e lubrificantes. O maior uso de fenol (35%) é como intermediário na produção de resinas fenólicas e também como precursor de vários plastificantes. A condensação com a acetona gera o BPA, um importante precursor de policarbonatos e epóxidos. A hidrogenação parcial do fenol gera a ciclohexanona, precursor do nylon. O fenol também é um precursor versátil de fármacos como, por exemplo, o ácido acetilsalicílico (Weber; Weber; Boyman-Kleine, 2012; Plotkin, 2016).

É também um dos componentes da extração líquido/líquido (fenol-clorofórmio) comumente empregada em biologia molecular para a obtenção de ácidos nucleicos. Dependendo do pH da solução, pode-se extrair tanto o DNA quanto o RNA das amostras (Tan; Yiap, 2009). A Tabela 1 lista as principais características físico-químicas deste composto.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do fenol.

Estrutura Química	Informações
	<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Fenol • Nome IUPAC: hidroxibenzeno • N° CAS: 108-95-2 • Aparência: coloração rósea (sólido), incolor (líquido) • Fórmula molecular: C₆H₆O • Massa molar: 94,11 g mol⁻¹ • log D* (0 ≤ pH ≤ 8) = 1,67 • pKa = 9,89 • Solubilidade em água (20°C, pH = 7): 8,3 g/100 mL

* log D representa o coeficiente octanol-água dos compostos a um determinado pH.

Fonte: PubChem Substance Database (2020), Chemicalize (2024).

Em efluentes industriais, geralmente são encontrados mais de um tipo de poluente fenólico (Villegas et al., 2016; Anku; Mamo; Govender, 2017) e os com estruturas mais complexas são frequentemente mais tóxicos que o fenol (Phu et al., 2001). Os compostos mais comumente encontrados são: fenol, cresóis, clorofenóis e nitrofenóis. Sua presença em corpos d'água não se dá naturalmente, devendo-se principalmente às indústrias de plástico, celulose, farmacêuticas, pesticidas, fertilizantes e refinarias de petróleo (Busca et al., 2018).

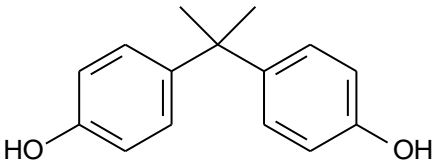
2.2 BISFENOL A

O Bisfenol A é o nome vulgar do 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano e está incluído no grupo dos derivados de difenilmetanos e bisfenóis, possuindo dois grupos hidroxifenil. Foi primeiramente sintetizado em 1891, por Dianin, que combinou fenol com acetona na presença de um catalisador ácido. Em 1936 sua atividade estrogênica foi descoberta. Na década de 1950, cientistas descobriram que a reação do BPA com o fosgênio produzia uma resina dura e transparente conhecida como policarbonato, que passou a ser amplamente utilizada em embalagens para alimentos e bebidas, dispositivos médicos e de segurança, papéis térmicos e compostos odontológicos. O BPA

rapidamente se tornou um dos produtos químicos mais produzidos e usados em todo o mundo, mesmo possuindo atividade estrogênica conhecida (Eladak et al., 2015).

Cerca de 65% da produção de BPA são utilizados na manufatura de policarbonatos, 28% em resinas epóxi e uma pequena parcela é usada como retardante de chama (7%). Devido à sua propriedade de resistir a altas temperaturas (até 145°C) e ter boa resistência e dureza, os policarbonatos são utilizados em diversas aplicações como garrafas de água, eletrodomésticos, equipamentos médicos etc. As resinas epóxi são amplamente utilizadas como revestimentos para embalagens de alimentos e bebidas, em tintas, e produtos eletrônicos devido à estabilidade térmica e resistência a ácidos e óleos (Abraham; Chakraborty, 2019). A Tabela 2 lista as principais características físico-químicas deste composto.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do bisfenol A

Estrutura Química	Informações
	<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Bisfenol A • Nome IUPAC: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano • N° CAS: 80-05-7 • Aparência: cristais brancos, comprimidos ou flocos (sólidos); incolor (líquido) • Fórmula molecular: C₁₅H₁₆O₂ • Massa molar: 228,29 g mol⁻¹ • log D (0 ≤ pH ≤ 8) = 3,64 • pKa₁ = 9,6; pKa₂ = 10,2 • Solubilidade em água (20°C, pH = 7): 300 mg L⁻¹

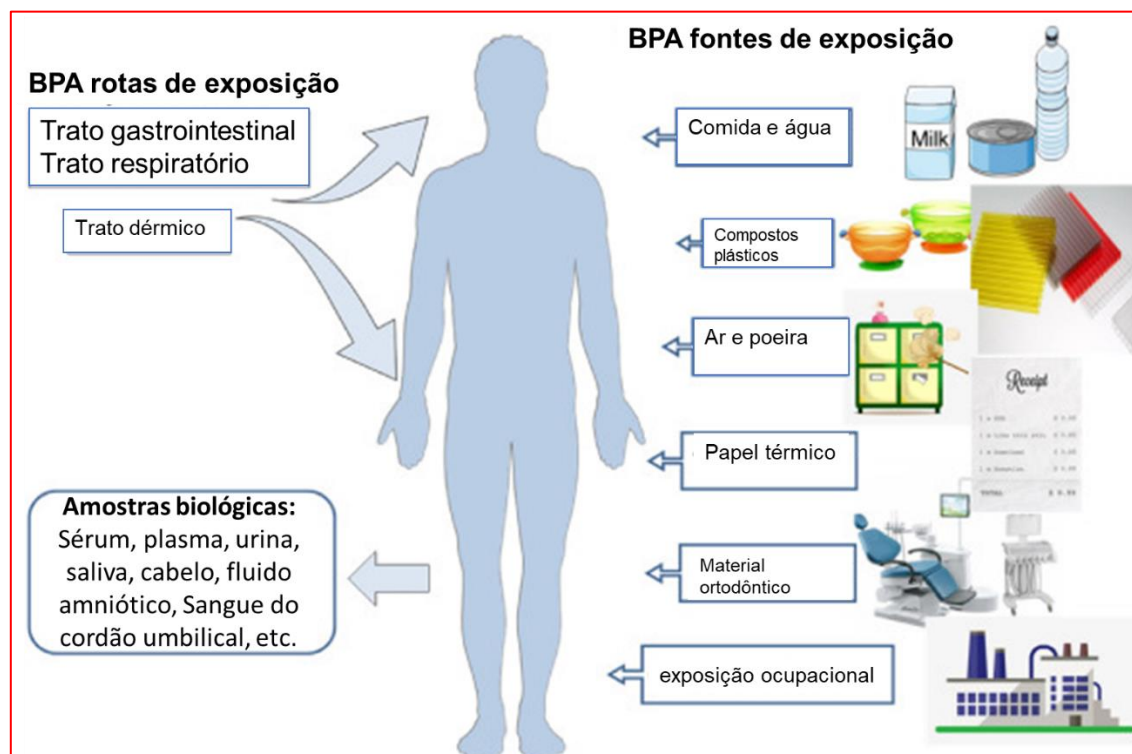
Fonte: PubChem Substance Database (2022), Chemicalize (2024).

Devido à sua produção em massa e aplicações generalizadas, a presença de BPA é ubíqua no ambiente. Além disso, dados sugerem que existe uma associação entre a concentração de BPA e o desenvolvimento de tumores, incluindo câncer de próstata, mama, pulmão etc. Com base em vários estudos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA) estabeleceram uma dose diária tolerável (DDT) correspondente a 0,04 µg kg⁻¹ de massa corporal por dia (Pivonello et al., 2020; Monica; Anbalagan;

Miriyam, 2023). Em animais, as doses são de $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, definidas pelo Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos (Pivonello et al., 2020).

As principais fontes de BPA para o meio ambiente estão associadas à liberação do monômero do BPA formado durante a produção, ao tratamento do material ou à degradação de vários polímeros. O BPA pode entrar nos organismos através do trato digestivo, trato respiratório e ser absorvido pela pele, dentre os quais o trato digestivo é a maior fonte de absorção. No corpo humano, o BPA pode ser detectado no sangue, urina, leite materno e tecidos. A Figura 1 resume as principais fontes de exposição e rotas de entrada do BPA em humanos (Ma et al., 2019).

Figura 1 – As rotas e fontes de exposição humana de BPA



Fonte: Ma et al. (2019).

O BPA é metabolizado pelo fígado e excretado pela urina. A maior rota de exposição da população em geral ao BPA é a ingestão de comida, sendo sua liberação dependente de altas temperaturas e condições alcalinas, seguida da inalação de ar e poeira, e a lixiviação de produtos ortodônticos à base de resina (Pivonello, 2020; Ma et al., 2019).

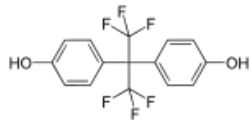
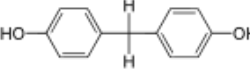
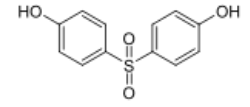
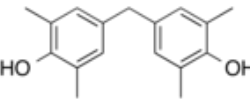
Diversos estudos têm destacado os efeitos negativos do BPA no sistema reprodutor feminino. Particularmente, tem sido demonstrado que o BPA apresenta uma elevada afinidade pelos receptores estrogênicos, mimetizando o comportamento do estrogênio (Cimmino et al., 2020).

No Brasil, desde o início de 2011, os fabricantes são obrigados por lei a informar a presença de BPA nos produtos que comercializam. A fabricação e importação de mamadeiras que contenham BPA está proibida conforme a Resolução RDC nº 41/2011 (Brasil, 2011). Para outros produtos plásticos, os limites máximos de BPA foram definidos com base em ensaios toxicológicos (Anvisa, 2020).

2.4.1 SUBSTITUTOS DO BISFENOL A

Algumas indústrias, preocupadas com os efeitos do BPA na saúde humana, passaram a fabricar produtos livres de BPA (*BPA-free*), mas eles podem ainda conter outros bisfenóis, como os bisfenóis S e F, que também podem trazer riscos à saúde (Gil-Solsona et al., 2022). A Tabela 3 mostra alguns dos bisfenóis substitutos do BPA nas indústrias.

Tabela 3 – Substitutos mais comuns de BPA na indústria

Estrutura química	Nome
	Bisfenol AF
	Bisfenol F
	Bisfenol S
	Tetrametil bisfenol F

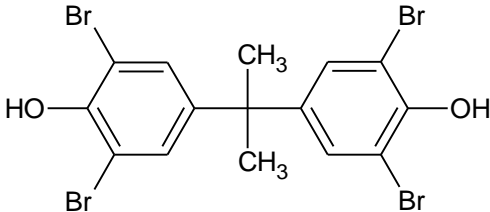
Fonte: Harnett, Chin e Schuh (2021).

2.3 TETRABROMOBISFENOL A

Tetrabromobisfenol A (TBBPA) é o nome vulgar do 2,6-dibromo-4-[2-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propan-2-il]fenol. Seu processo de produção envolve a bromação do BPA (gerando uma mistura de compostos de fórmula $C_{15}H_{16-x}Br_xO_2$, $1 \leq x \leq 4$) na presença de metanol (Echa, 2006). Desde 1960, o TBBPA é utilizado na indústria para melhorar a proteção contra incêndios, sendo um retardante de chama (Bell et al., 2016). Seu principal uso é em placas de circuito eletrônicos, resinas de policarbonato, móveis e outros equipamentos, sendo utilizado em mais de 70% dos aparelhos elétricos e eletrônicos do mundo (Yu et al., 2019). A Tabela 4 lista as principais características físico-químicas deste composto.

Estudos mostram que o TBBPA pode ser liberado no meio ambiente durante a produção, o processamento e a disposição de rejeitos. O TBBPA pode ser encontrado em diversos tipos de matrizes, tais como: água superficial (na faixa de $ng L^{-1}$), solo, poeira, ar, lodo de esgoto e sedimentos (Malkoske et al., 2016). Também pode se acumular na cadeia alimentar, sendo a ingestão de alimentos a sua principal rota de exposição (DDT: adultos – $1,34 ng kg^{-1} dia^{-1}$; bebês – $6,62 a 10,1 ng kg^{-1} dia^{-1}$), seguida do contato com poeira (DDT: inalação – $0,018 ng kg^{-1} dia^{-1}$; ingestão – $0,97 ng kg^{-1} dia^{-1}$) (Yu et al., 2019; Zhou; Yin; Faiola, 2020).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do tetrabromobisfenol A

Estrutura Química	Informações
	<ul style="list-style-type: none"> • Nome: Tetrabromobisfenol A • Nome IUPAC: 2,6-dibromo-4-[2-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propan-2-il]fenol • N° CAS: 79-94-7 • Aparência: cristais brancos (sólido); incolor (líquido) • Fórmula molecular: $C_{15}H_{12}Br_4O_2$ • Massa molar: $543,87 g mol^{-1}$ • $\log D_{pH 7,4} = 5,87$ • $pK_{a1} = 6,57$; $pK_{a2} = 7,18$ • Solubilidade em água ($20^{\circ}C$; $pH = 7$): $1,3 mg L^{-1}$

Fonte: PubChem Substance Database (2023), Chemicalize (2024).

Estudos mostram que o TBBPA pode ser liberado no meio ambiente durante a produção, o processamento e a disposição de rejeitos. Também pode se acumular na cadeia alimentar, sendo a ingestão de alimentos a sua principal rota de exposição (DDT: adultos – 1,34 ng kg⁻¹ dia⁻¹; bebês – 6,62 a 10,1 ng kg⁻¹ dia⁻¹), seguida do contato com poeira (DDT: inalação – 0,018 ng kg⁻¹ dia⁻¹; ingestão – 0,97 ng kg⁻¹ dia⁻¹) (Yu et al., 2019; Zhou; Yin; Faiola, 2020).

O TBBPA atua como um interferente endócrino por ser similar ao BPA, podendo causar efeitos citotóxicos, neurotóxicos, imunotóxicos, estresse oxidativo e apoptose, ameaçando a saúde animal (Oral et al., 2021). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classificou o TBBPA no Grupo 2A, ou seja, “provavelmente carcinogênico para os seres humanos”, baseada em estudos de longa duração com ratos e camundongos (IARC, 2018).

2.3.1 PRODUTOS DERIVADOS DO TETRABROMOBISFENOL A

O TBBPA pode ser usado como substituto do éter octabromodifenílico (que foi banido) no acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS); dá origem a variados produtos utilizados industrialmente (Zhang et al., 2023). Os principais derivados do TBBPA e suas respectivas aplicações principais são resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Derivados de TBBPA e suas aplicações

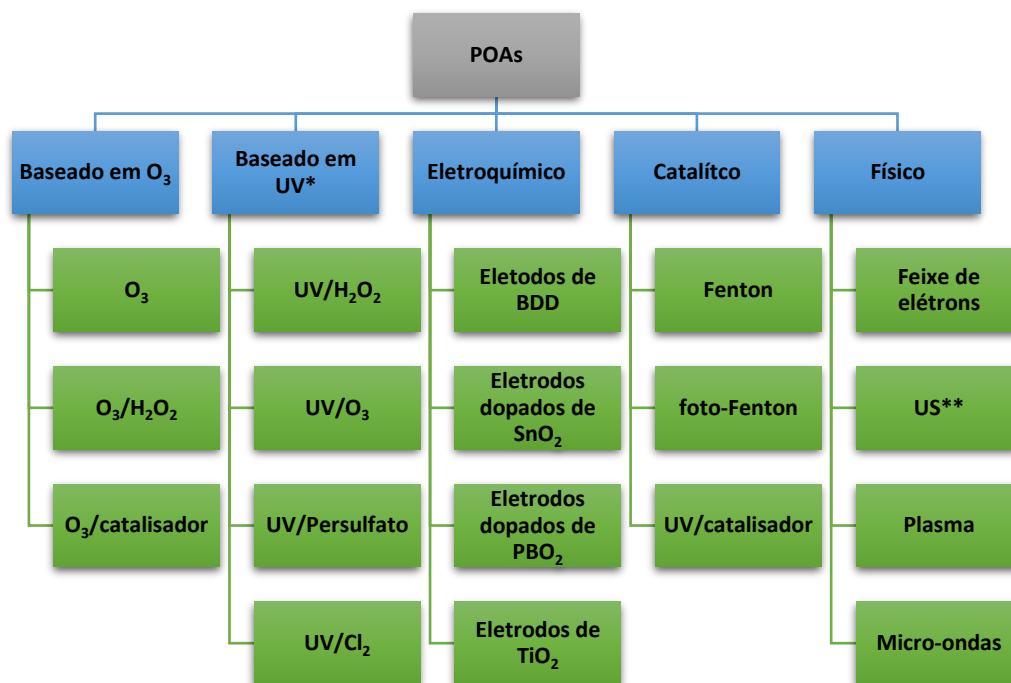
Derivado de TBBPA	Aplicação
TBBPA éter dibromo-propil	Retardante de chamas; aditivo com dibromopropil éter em poliolefinas e copolímeros como polietileno, polipropileno e polibutilenos.
TBBPA bis (éter alil)	Retardante de chama em espumas de poliestireno.
TBBPA bis (2-hidroxi-etiléter)	Retardante de chama em polímeros de engenharia, resinas epóxi, poliésteres, poliuretano, laminados para placas de circuito eletrônico e adesivos e revestimentos.
TBBPA oligômero epóxi bromado	Retardante de chama em poliestireno de alto impacto, ABS, ABS/polycarbonato, tereftalato de polibutileno, ligas, tereftalato de polibutileno e resinas termoendurecíveis.
TBBPA oligômero carbonato	Retardante de chama em ABS e termoplásticos.

Fonte: Zhang et al., 2023.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) despertam considerável interesse para o tratamento de esgotos/efluentes. São alternativas ou complementos aos processos de tratamento convencionais devido à sua alta eficiência para oxidar compostos orgânicos. Os POAs são baseados na formação de radicais fortemente oxidantes, tais como: hidroxila (HO^\bullet), sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e cloro (Cl^\bullet). São pouco seletivos e geram os radicais *in situ* por diversas combinações de agentes oxidantes, irradiação e/ou catalisadores, apresentadas na Figura 2 (Miklos et al., 2018).

Figura 2 – Tipos e classificação dos POA



* ultravioleta

** ultrassom

Fonte: Miklos et al. (2018).

2.4.1 PROCESSO FENTON

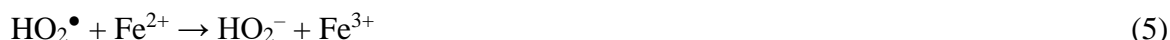
O processo Fenton consiste na reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} em meio ácido, levando à decomposição do primeiro em radical hidroxila e íon hidroxila, e a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , como mostrado na Equação 1 (Fenton, 1894).



Na ausência de um substrato-alvo, o radical hidroxila pode também oxidar o Fe^{2+} gerando Fe^{3+} (Equação 2) (Neyens; Baeyens, 2003):



O Fe^{3+} pode decompor cataliticamente o H_2O_2 à H_2O e O_2 , dependendo do pH, formando Fe^{2+} e outros radicais, de acordo com as Equações 3–7 (Neyens; Baeyens, 2003).



A Equação 7 ocorre quando há excesso de H_2O_2 , que pode atuar como sequestrante dos radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), que possui um menor potencial de redução (+1,42 V vs. EPH), deixando o processo de degradação dos compostos orgânicos mais lento. Por isso, é importante escolher a concentração de H_2O_2 com cautela (Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006).

2.5 PROCESSO FERRO ZERO

Os processos redutivos também podem ser utilizados para a degradação de substâncias orgânicas. O processo que utiliza partículas de ferro zero (Fe^0) vem sendo estudado desde a década de 70 (Sweeny; Fischer, 1972), porém somente a partir da década de 90 os estudos sobre a degradação de poluentes orgânicos via degradação redutiva se tornaram expressivos (Zhou et al., 2018).

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Durante a última década, uma grande quantidade de pesquisas foi focada na remoção de contaminantes pelo processo ferro zero (PFZ), porque o ferro tem baixa toxicidade, é abundante, de baixo custo, de fácil obtenção e o processo redutivo requer pouca manutenção. O Fe^0 é altamente suscetível à corrosão em meio aquoso, tendo um potencial-padrão de oxidação (E^0) igual a +0,44 V. Portanto, é um redutor eficaz que pode degradar uma série de compostos orgânicos (Fu; Dionysiou; Liu, 2014).

Na semi-reação anódica, o Fe^0 é oxidado a Fe^{2+} . Já a semi-reação catódica dependerá das espéciesceptoras de elétrons presentes no meio (Crane, Scott, 2012; Li; Elliot; Zhang, 2006). O mecanismo proposto para o meio aquoso anóxico tem duas etapas. Na primeira, ocorre a quebra da ligação H–OH da molécula da água para a formação da espécie $\text{HFe}^{\text{I}}\text{OH}$ (Equação 8); na segunda, tal espécie é oxidada, gerando o $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ (Equação 9) (Filip et al., 2014).



Em condições óxicas, o oxigênio será o aceptor preferencial de elétrons, havendo a formação de hidroxila, podendo ainda formar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equações 10 e 11). Com o H_2O_2 no meio, há a produção de Fe^{2+} no meio (Equação 12) e a reação de Fenton pode ser desencadeada (Li; Elliot; Zhang, 2006; Pereira; Freire, 2005; Rezaei; Vione, 2018)



O Fe^{2+} é um produto primário destas reações que, por sua vez, pode ser novamente oxidado, como pode ser visto na Equação 13 (Crane; Scott, 2012).



2.6 LÃ DE AÇO

A palha de aço ou lã de aço é produzida a partir da trefilação de arames de aço com baixo teor de carbono. Esse processo descama o arame por um sistema de lâminas de corte, formando fios finos, que em seguida são enrolados para conformar a peça da palha ou lã. A espessura dos fios varia de acordo com o grau de ajuste das lâminas de corte (Neres, 2014). A lã de aço comercial é composta basicamente de Fe^0 (~98%), como se pode constatar por caracterizações já relatadas na literatura (Tabela 6).

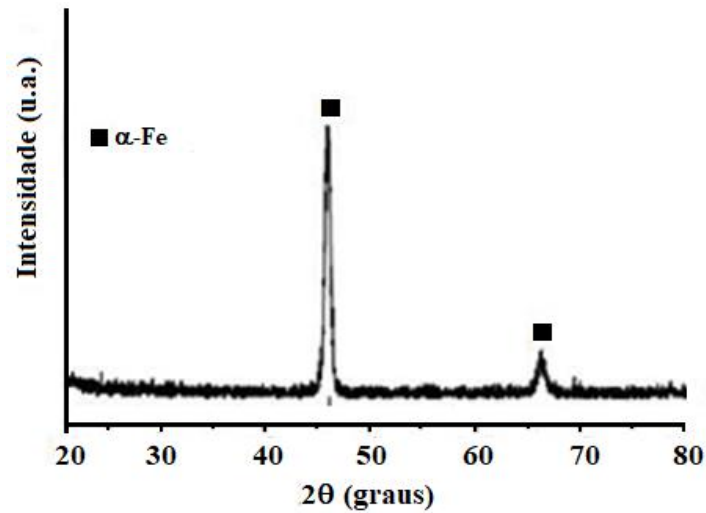
Tabela 6 – Caracterização de lã de aço comercial por espectrometria de fluorescência de raios-X

Material	Concentração percentual							
	Fe	Mn	S	Ca	Cr	Cu	C	Ni
Assolan [®]	98,64	0,80	0,19	0,09	–	0,05	0,10	–
Bombriil [®]	98,53	0,80	0,12	0,12	0,11	0,04	0,10	–

Fonte: Tauchert (2006); Golub, Korobov e Volodin (2017).

A Figura 3 mostra o difratograma da lã de aço comercial da marca Bombriil[®], mesma marca utilizada durante os experimentos. O difratograma está de acordo com a ficha catalográfica do ferro metálico (JCPDS 6-696).

Figura 3 – Difratoograma de raios X da lâ de aço comercial da marca Bombril®



Fonte: Borges (2007).

2.7 ACOPLAMENTO DOS PROCESSOS FERRO ZERO E FENTON NA LITERATURA

O acoplamento do PFZ com o processo Fenton tem sido relatado para a degradação de vários poluentes: corantes (Liang et al., 2020; Zhang et al., 2023), clorofenóis (Wang; Tang, 2021; Wei et al., 2022), fármacos (Wu et al., 2020) etc. A degradação de compostos orgânicos halogenados (RX) ocorre por desalogenação redutiva (Equações 14 – 16) (Pereira; Freire, 2005):



A utilização de partículas e nanopartículas de Fe^0 para a remoção de contaminantes orgânicos em água vem sendo aplicada nos últimos 20 anos. Zha et al. (2014) utilizaram nanopartículas de Fe^0 como catalisadores em um processo tipo-Fenton para a oxidação do antibiótico amoxicilina. A melhor condição de degradação de 50 mg amoxicilina L^{-1} foi 6,6 mmol H_2O_2 L^{-1} e 500 mg de na-

nanopartículas de $\text{Fe}^0 \text{ L}^{-1}$, em pH 3 (solução mantida em 30°C). Assim, em 25 min de tratamento, obtiveram-se 86,5% de remoção do antibiótico e 71,2% de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD).

Girit et al. (2015) realizaram um estudo de degradação do BPA usando nanopartículas de Fe^0 na presença de dois oxidantes utilizados separadamente, H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, nas condições: 20 mg BPA L^{-1} , 1 g $\text{Fe}^0 \text{ L}^{-1}$, 2,5 mmol de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, 2,5 mmol de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ L}^{-1}$, 2 h e pH 5. O efeito da temperatura também foi investigado nesse estudo. Os autores concluíram que as degradações com persulfato foram similares no tempo de estudo, atingindo-se 100% de remoção, porém as análises de Carbono Orgânico Total (COT) mostraram que a mineralização do BPA foi maior com o persulfato: 80% em 2 h. Com o peróxido de hidrogênio, apenas 20%.

No trabalho de Zhou et al. (2017), o ferro zero foi utilizado na degradação do antibiótico norfloxacin (NOR) em um processo tipo-Fenton com sonólise na presença de tetrapolifosfato (TPP). Nele foram utilizados: 10 mg NOR L^{-1} , 0,3 mmol TPP L^{-1} , 1 g $\text{Fe}^0 \text{ L}^{-1}$, 15 W de ultrassom, pH 7, 1 h. Os autores concluíram que os radicais HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e o H_2O_2 participaram da degradação, enquanto a geração *in situ* de H_2O_2 durante a série de reações de Fe-TPP foram cruciais, obtendo-se 95% de remoção nas condições trabalhadas.

Liang et al. (2020) estudaram o sistema Fenton heterogêneo na degradação da rodamin B (RhB). Foram estudados os efeitos de: pH inicial, concentração de H_2O_2 , dosagem do Fe^0 e concentração inicial do poluente. Os resultados mostraram que as melhores condições encontradas foram: pH inicial = 4, $\text{Fe}^0 = 9 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{RhB} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. A cor da solução foi completamente removida em 30 min; a mineralização foi de aproximadamente 63% após 120 min.

Fornazari et al. (2021) acoplaram nanopartículas de Fe^0 ao processo Fenton para a degradação de sulfametazina (SMT), sulfatiazol (STZ) e NOR, em água ultrapura. No trabalho, foi utilizada a metodologia de superfícies de resposta (MSR) para se encontrar o melhor ponto de remoção do sistema, sendo este em fluxo contínuo. As melhores condições encontradas foram: pH = 3,0 e vazão = 20 mL min^{-1} , com 9 mg $\text{Fe}^0 \text{ L}^{-1}$ e 1 mmol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ para SMT e STZ (1 mg L^{-1})

e para a NOR (1 mg L^{-1}), com 6 mg Fe L^{-1} , sendo os outros parâmetros iguais. Os autores concluíram que o PFZ não era eficiente para degradar os antibióticos; contudo, ao se acoplar ao processo Fenton, resultou em uma remoção de 96% em 30 min de reação.

Mais recentemente, Li et al. (2023) utilizaram lama vermelha como fonte de Fe^0 num processo Fenton heterogêneo catalisado com RMB-900 para degradar o corante Acid Red G. Os resultados mostraram que as melhores condições encontradas foram: 100 mg L^{-1} do corante, 1 g L^{-1} RMB-900 dopado com Fe^0 , $2,86 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, em 60 min de reação. A remoção de cor atingiu 98% em 10 min de tratamento, e os autores concluíram que o catalisador RMB-900 possui boa resposta para outros contaminantes testados: sulfametoxazol, ibuprofeno e carbamezepina.

2.8 DEGRADAÇÃO DE FENOL NA LITERATURA

O fenol e seus derivados são poluentes comuns emitidos por indústrias petroquímicas, químicas, plantas de coque, refinarias de petróleo e indústrias farmacêuticas. Compostos carcinogênicos como o clorofenol e os policlorofenóis podem ser produzidos durante o processo de cloração da água potável. A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) e a União Europeia listaram vários fenóis como poluentes prioritários. Águas contendo compostos fenólicos são altamente tóxicas para a maioria da vida aquática. Portanto, a remoção do fenol das águas é de grande interesse ambiental (Fu; Dionysiou; Liu, 2014).

O fenol é considerado um poluente-modelo devido à sua alta toxicidade e resistência à biodegradação. O seu efeito tóxico pode levar a impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana, como irritação ocular e da pele, além de danos ao fígado e rins (Bremner et al., 2006, Patil et al., 2023).

Vários processos de tratamento de água têm sido desenvolvidos para a remoção de fenol, incluindo processos físicos, químicos e biológicos. A Tabela 7 apresenta alguns exemplos de trabalhos sobre a degradação do fenol utilizando-se POA e PFZ em águas.

Tabela 7 – Exemplos de pesquisas utilizando-se POA e PFZ para a degradação de fenol em água

Processo	Resumo	Referências
Ferro Zero e eletro-fotoFenton	Degradação de 500 mg de fenol L ⁻¹ , pH = 6,2, C _{H₂O₂} = 400 mg L ⁻¹ , 500 mg L ⁻¹ de nPFZ* e densidade de corrente de 12 mA cm ⁻² em 60 min. As remoções de fenol e DQO foram 86 e 74%, respectivamente.	Babuponnusami e Muthukumar (2013)
UV/H ₂ O ₂ e UV/S ₂ O ₈ ²⁻	A degradação de fenol (48 mg L ⁻¹) em pH 3 foi avaliada pelos processos UV/H ₂ O ₂ e UV/S ₂ O ₈ ²⁻ , utilizando-se de 5 mmol L ⁻¹ do oxidante, 20°C e 40 min de reação. Observaram que a cinética de degradação com o H ₂ O ₂ foi mais rápida do que com o S ₂ O ₈ ²⁻ , obtendo-se 95 e 90% de remoção, respectivamente.	Olmez-Hanci e Arslan-Alaton (2013)
Ferro zero	Degradação de 100 mg de fenol L ⁻¹ com 50 mmol de H ₂ O ₂ L ⁻¹ e 1 g de Fe ⁰ L ⁻¹ , pH = 2,5 em 10 min de reação. Os estudos mostraram que o fenol foi totalmente degradado e se obteve uma mineralização de 75%.	Yoon et al. (2016)
Ferro Zero e tipo-Fenton	Degradação de 470 µg fenol L ⁻¹ , 50 µmol de H ₂ O ₂ L ⁻¹ , 0,01 g Fe ⁰ L ⁻¹ , pH testados de 3 a 7 em 60 min de reação. Os estudos mostraram que em soluções mais ácidas, o fenol foi rapidamente degradado (100% em 20 min); já em pH próximo da neutralidade, a degradação diminuiu (pH = 5, 85%; pH = 6, 50% e pH = 7, 10%)	Minella et al. (2019)
Foto-Fenton com FeOCl dopado com Cu ²⁺	Degradação de 20 mg fenol L ⁻¹ , 10 mg catalisador L ⁻¹ , 3 mmol de H ₂ O ₂ L ⁻¹ , lâmpadas de Xenônio (300 W), pH = 3 em 14 min de reação. Os estudos mostraram que 99,9% do fenol foi degradado em 8 min de tratamento. Também testaram em pH = 8 e obtiveram 80% em 14 min; concluíram que o catalisador tem alta eficiência em uma ampla faixa de pH.	Wei et al. (2021)

*nPFZ = nanopartículas de Fe⁰

Fonte: Autoria própria.

2.9 DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A NA LITERATURA

O BPA é um poluente comumente identificado em várias matrizes ambientais, tais como: corpos d'água, efluentes industriais, sedimentos e poeira. Seus derivados são comumente encontrados em efluentes industriais (Monica; Anbalagan; Miriyam, 2023). Muitos destes derivados são interferentes endócrinos, apresentam efeitos nocivos à proliferação celular e outras alterações celulares; porém há pouco conhecimento sobre a sua toxicidade ambiental (Caivia-Saiza; Múñiza, 2023).

Devido à produção generalizada e à alta toxicidade do BPA e seus derivados, métodos eficazes têm sido investigados para removê-los do ambiente aquático, utilizando-se várias tecnologias de tratamento mais sustentáveis: adsorção, fotocatalise, separação por membrana, procedimentos eletroquímicos etc. (Monica; Anbalagan; Miriyam, 2023). A Tabela 8 apresenta alguns exemplos de trabalhos de remediação de BPA utilizando-se POA e PFZ em águas.

2.10 DEGRADAÇÃO DO TETRABROMOBISFENOL A NA LITERATURA

O TBBPA e seus derivados têm sido usados em eletrônicos e componentes elétricos para melhorar sua resistência a incêndios. O TBBPA foi identificado em várias matrizes ambientais, como: lodo, sedimentos, poeira no ar e em corpos d'água. Seus derivados têm sido frequentemente identificados em matrizes ambientais, tecidos humanos e de uma série de outros organismos. Estudos sobre a toxicidade do TBBPA e seus derivados indicaram os potenciais efeitos adversos destes produtos químicos em mamíferos e organismos aquáticos, porém ainda é limitado o conhecimento de seus efeitos ambientais (Qu et al., 2016; Okeke et al., 2022).

Estudos mostraram que o TBBPA pode ser liberado no meio ambiente durante a produção, processamento e uso, e descarte do produto final. Vários métodos têm sido empregados com sucesso para a reoção de TBBPA e seus derivados, incluindo: adsorção, ozonização, oxidação e

degradação anaeróbica (Okeke et al., 2022). A Tabela 9 apresenta alguns exemplos de trabalhos sobre a degradação do TBBPA utilizando-se POA e PFZ em águas.

Tabela 8 – Exemplos de pesquisas utilizando-se POA e PFZ para a degradação de BPA em água

Processo	Resumo	Referências
Ferro Zero e Persulfato	Degradação de 22 mmol BPA L ⁻¹ , 0,5 g L ⁻¹ de PFZ, 0,2 mmol L ⁻¹ de persulfato (PS), 25°C, pH = 6 em 60 min. O estudo mostrou que 91% do BPA foi removido. Experimentos também foram realizados na remoção de BPA no efluente de uma ETE, obtendo-se 74% de remoção.	Zhao et al. (2016)
Eletroquímica (eletrogeração de H ₂ O ₂ (OE-H ₂ O ₂), eletro-Fenton (EF), foto eletro-Fenton (FEF) e FEF solar (PEFS)	A oxidação eletroquímica foi aplicada para mineralizar 100 mg de BPA L ⁻¹ com 0,50 mmol de FeSO ₄ L ⁻¹ e 0,050 mmol de Na ₂ SO ₄ L ⁻¹ , pH = 3 em 360 min de reação. Soluções em FEF foram expostas à irradiação por uma lâmpada fluorescente Philips TL/6W/08 (luz UVA, λ _{máx} = 360 nm) com irradiância de 5 W m ⁻² . A iluminação em SPEF foi feita durante o verão de 2017 com 32,6 W m ⁻² de irradiância média da luz solar UV. No estudo conseguiu-se as seguintes mineralizações do BPA: 50,8% (OE-H ₂ O ₂), 57% (EF), 98,5% (FEF) e 100% (PEFS), respectivamente.	Burgos-Castillo et al. (2018)
UVC/HOCl, UVC/S ₂ O ₈ ²⁻ e UVC/H ₂ O ₂	Degradação de 0,44 mmol BPA L ⁻¹ , 0,6 mol oxidante L ⁻¹ , lâmpada UVC (9 W, 253,7 nm), pH = 3, 38°C em 360 min de reação em béquer de 1 L. Os estudos mostraram que 100% do BPA foi removido em 12,5 min de tratamento por UV/HOCl; 60% de remoção com UVC/S ₂ O ₈ ²⁻ em 120 min e 100% de remoção com UV/H ₂ O ₂ em 300 min de tratamento. Também mediram a remoção de COT dos métodos: 90%, 60% e 30% respectivamente.	Sánchez-Montes et al. (2020)
Fenton, FotoFenton e íon metálico/peroxi-monossulfato (PMS)	Foi degradado 2.000 µg BPA L ⁻¹ , lâmpada UV de 10 W, 80 µmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ , 8 µmol Fe ²⁺ L ⁻¹ e pH = 3, em 20 min de reação. Comparando-se os POAs utilizados, o processo foto-Fenton obteve melhor desempenho (remoção > 80%) que o Fenton (60% de remoção) em 15 min de reação. Quanto ao sistema íon metálico/PMS, a eficiência de degradação do BPA esteve intimamente associada aos íons metálicos aplicados: Co ²⁺ /PMS (~100%) > Fe ²⁺ /PMS (~80%) > Cu ²⁺ /PMS (~79%).	Han et al. (2023)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Exemplos de pesquisas utilizando-se POA e PFZ para a degradação de TBBPA em água

Processo	Resumo	Referências
Ferro Zero recoberto com organo-montmorillonita (PFZ/OMt)	Degradação de 10 mg L ⁻¹ de TBBPA e BPA com 0,1 g Fe ⁰ /OMt com borbulhamento de O ₃ (concentração de 4 mg/L) em 60 min. Os estudos mostraram que em condições óxicas, os íons brometo e ferrosos foram detectados durante a degradação, assim como radicais hidroxila, sugerindo que o TBBPA foi desbromado como a etapa primária e depois completamente mineralizado pelo processo oxidativo. As remoções atingiram 98,6% para TBBPA e 94,7% para BPA.	Peng et al. (2017)
Cobre-nano Ferro Zero (Cu-nPFZ)	Degradação de 10 mg TBBPA L ⁻¹ com 0,5 g Cu L ⁻¹ , pH = 7, 27°C em 180 min. Os estudos mostraram que o Cu-nZVI desbromou efetivamente o TBBPA em tri-, di-, mono-bromobisfenol A e bisfenol A (BPA). O TBBPA foi totalmente removido em 120 min.	Li et al. (2019)
Cu(II) com PMS	Degradação de 10 µmol TBBPA L ⁻¹ com 50 µmol Cu L ⁻¹ , 50 µmol de ácido gálico (GA) L ⁻¹ , 2 mmol PMS, pH = 4,3 em 20 min. O processo GA/Cu(II)/PMS removeu 84,6% de TBBPA: 2,2 vezes mais eficiente do que o processo Cu(II)/PMS. Múltiplos oxidantes reativos foram gerados durante a reação: Cu ³⁺ , radical hidroxila (HO [•]) e oxigênio singlete, que contribuíram para a degradação do TBBPA.	Wang et al. (2020)
Ferro(III) com persulfato	Degradação de 1 µmol TBBPA L ⁻¹ , 200 µmol S ₂ O ₈ ²⁻ L ⁻¹ , 200 µmol Fe ³⁺ L ⁻¹ , pH = 7 e 30°C, em 90 min de reação. Os estudos mostraram que a eficiência da reação foi notavelmente melhorada de 38,7% para 93,8%, obtendo uma desbromação e mineralização de 83,9% e 18,5% em 60 min, respectivamente. Espécies reativas como SO ₃ ^{•-} , SO ₄ ^{•-} e HO [•] foram responsáveis pela remoção do TBBPA e as contribuições do SO ₄ ^{•-} e do HO [•] foram calculadas como 43,8% e 28,4%, respectivamente.	Song et al. (2023)

Fonte: Autoria própria.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a robustez do acoplamento entre o processo ferro zero (PFZ) (utilizando-se lã de aço como fonte de ferro zero) e o processo Fenton, por meio da degradação de três moléculas de complexidade crescente (fenol, BPA e TBBPA).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a degradação do fenol, do bisfenol A e do tetrabromobisfenol A pelo PFZ e pelo acoplamento PFZ + Fenton;
- Otimizar as condições dos processos PFZ e PFZ + Fenton, via planejamento experimental, utilizando-se da metodologia de superfície de resposta (MSR);
- Analisar a eficiência do acoplamento do processo no estado estacionário;
- Comparar a degradação das três moléculas de complexidade crescente;
- Realizar ensaios de atividade estrogênica das soluções tratadas (PFZ e PFZ + Fenton);
- Realizar ensaios de ecotoxicidade utilizando a *Raphidocelis subcapitata* nas soluções tratadas (PFZ e PFZ + Fenton); e
- Identificar os produtos finais das soluções tratadas (PFZ e PFZ + Fenton).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Fenol (Neon, 99% pureza), bisfenol A (Sigma-Aldrich, 97% pureza) e tetrabromobisfenol A (Aldrich, 97% pureza), peróxido de hidrogênio (Êxodo, 30% em volume) foram usados sem tratamento prévio. A lã de aço (98% de Fe^0) utilizada foi da marca Bombril[®]. Os valores de pH foram ajustados com soluções diluídas de NaOH e H_2SO_4 , utilizando-se, para tal, um pHmetro MARCONI 200 PA.

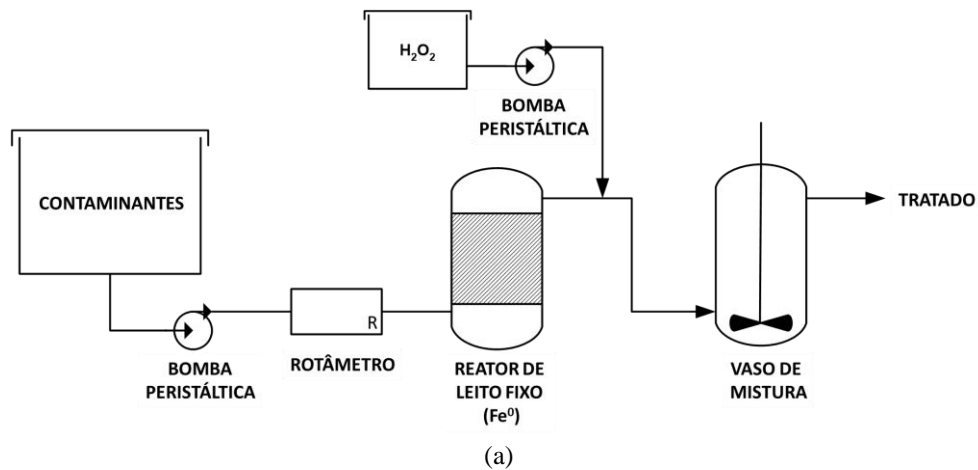
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 APARATO EXPERIMENTAL

O aparato experimental utilizado nas degradações do fenol, BPA e TBBPA está representado na Figura 4. O sistema era formado por um reservatório (contendo a solução do poluente) de vidro de 4 L. A solução era bombeada, por uma bomba peristáltica (Cole Parmer Masterflex nº 7554-90), para um reator (volume máximo 80 mL, volume útil 50 mL, comprimento 12 cm e diâmetro interno 2,5 cm) de leito fixo recheado com a lã de aço. A vazão era controlada com um rotâmetro (Dwyer Instruments Inc. modelo RMA-32-SSV). A saída do reator recheado era conectada à entrada de um vaso de mistura (80 mL). Entre o reator e o vaso de mistura, injetava-se a solução de peróxido de hidrogênio com o auxílio de uma segunda bomba peristáltica (Ismaltec IPC modelo ISM931 nº 75M761A-0390). O volume total do sistema (reator + mangueira + vaso de mistura) era de, aproximadamente, 140 mL.

O reator e o vaso de mistura foram confeccionados na Oficina de Vidros do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). No reator recheado com a lã de aço comercial (fonte de Fe^0), ocorreu o PFZ (Figura 5); no vaso de mistura, a reação de Fenton (Figura 6).

Figura 4 – Sistema reacional completo: (a) esquema e (b) foto



Fonte: Autoria própria.

A lã de aço comercial era primeiramente imersa em solução de H_2SO_4 10% em volume por 1 min, enxaguada três vezes com água destilada e seca ao ar antes de ser colocada no reator, visando à remoção de óxidos de sua superfície. O tempo total de degradação foi de 15 min e no final do processo o pH das soluções contidas no béquer foi ajustado até 10 com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com o intuito tanto de precipitar as espécies de ferro em solução, dessa forma interrompendo o processo Fenton. As soluções foram filtradas a vácuo em membranas de acetato de celulose de porosidade

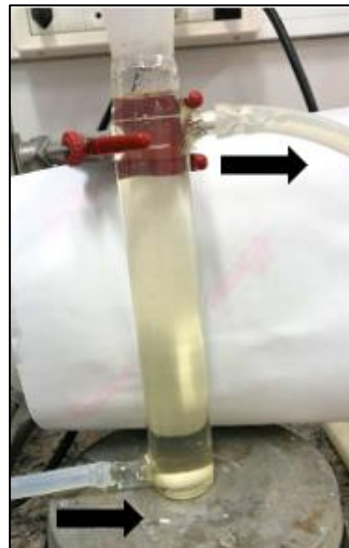
0,45 μm e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras foram acidificadas até $\text{pH} \leq 2$ com H_2SO_4 5 mol L^{-1} e armazenadas na geladeira em frasco âmbar.

Figura 5 – Reator recheado com lã de aço comercial



Fonte: Autoria própria.

Figura 6 – Vaso de mistura



Fonte: Autoria própria.

4.2.2 FENOL

Inicialmente, a degradação do fenol (variável-resposta) pelo processo ferro zero (PFZ) foi estudada por meio de um planejamento fatorial 2^2 com duplicatas em todos os pontos. Os fatores foram: vazão do sistema (mL min^{-1}) e concentração do poluente (mg L^{-1}). O planejamento gerou 8 experimentos que foram executados aleatoriamente a fim de se evitar erros sistemáticos. A Tabela 10 apresenta a matriz do planejamento com os fatores codificados, sendo +1 para o nível superior e -1 para o inferior. Sendo realizados em $\text{pH} = 6$.

Tabela 10 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do PFZ (fenol), com fatores reais e codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
x_1 : C_{fenol} (mg L^{-1})	10	20
x_2 : Vazão (mL min^{-1})	15	35

Equações de codificação: $x_1 = \frac{C_{\text{fenol}} - 15}{5}$ e $x_2 = \frac{\text{Vazão} - 25}{10}$

Fonte: Autoria própria.

Após encontrar o ponto ótimo do PFZ, foram realizados experimentos com o acoplamento PFZ + Fenton, segundo um planejamento fatorial 2^2 (duplicatas em todos os pontos). Os fatores foram: pH e concentração de H_2O_2 (mmol L^{-1}). A Tabela 11 apresenta a matriz do planejamento, com os fatores codificados. Utilizou-se a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) para se buscar o caminho de máxima inclinação para a localização da região ótima de tratamento.

Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do processo acoplado, com fatores reais e codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
x_1 : pH	4,5	5,5
x_2 : $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1})	0,5	1,5

Equações de codificação: $x_1 = \frac{\text{pH} - 5,0}{0,5}$ e $x_2 = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 1,0}{0,5}$

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 BPA E TBBPA

Para os ensaios de degradação do BPA e do TBBPA, a concentração inicial dos poluentes foi fixada em $100 \mu\text{g L}^{-1}$, que é uma concentração mais próxima à encontrada no meio ambiente (Rybczyńska-Tkaczyk; Skóra; Szychowski, 2023).

Inicialmente, os ensaios de degradação foram feitos apenas com o PFZ. Os fatores estudados foram: vazão do sistema (mL min^{-1}) e pH da solução. Os experimentos foram executados aleatoriamente a fim de se evitar erros sistemáticos. A Tabela 12 apresenta a matriz do planejamento com os fatores codificados, sendo +1 para o nível superior e -1 para o inferior.

Tabela 12 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do PFZ, com fatores reais e codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
x_1 : Vazão (mL min^{-1})	15	35
x_2 : pH	4,0	6,0

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

Fonte: Autoria própria.

Assim como nos experimentos com o fenol, após encontrar o ponto ótimo deste sistema foram também realizados experimentos do processo acoplado (PFZ + Fenton) e novamente um planejamento fatorial completo 2^2 (duplicatas em todos os pontos) foi realizado com os mesmos fatores estudados, pH e concentração de H_2O_2 (mmol L^{-1}). A Tabela 13 apresenta a matriz do planejamento com os fatores codificados, sendo +1 para o nível superior e -1 para o inferior.

Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 do processo acoplado, com fatores reais e codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
x_1 : pH	5,0	6,0
x_2 : $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1})	0,5	1,5

Equações de codificação: $x_1 = \frac{\text{pH}-5,5}{0,5}$ e $x_2 = \frac{\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}-1,0}{0,5}$

Fonte: Autoria própria.

4.3 MÉTODOS PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BPA E TBBPA

Como a concentração inicial de BPA e TBBPA nos estudos de degradação foi $100 \mu\text{g L}^{-1}$, precisou-se de um método que fosse eficiente para concentrar as amostras degradadas, de forma que pudessem ser analisadas por CLAE. Sendo assim, as amostras foram preparadas por microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid MicroExtraction*).

O preparo das amostras de BPA foi baseado em Yiantzi et al. (2010). Alíquotas de 10 mL de amostra foram transferidas para tubos Falcon[®] (capacidade máxima 15 mL). A cada tubo se adicionava 100 μL de octanol (Aldrich, > 99%, HPLC) como solvente dispersante, que depois era agitado com auxílio de um agitador Vórtex (Fisatom, modelo 772, 2.800 rpm) por 2 min 30 s. O tubo era então centrifugado por 10 min (Daiki 80-2BDM) a 4.000 rpm. A fase orgânica sobrenadante era recuperada com auxílio de uma microseringa cromatográfica de 50 μL (Hamilton série 700 com agulha fixa) e acondicionada em insertos com fundo chato de 350 μL (Uniglass), dentro de *vials* âmbar de 1,5 mL (Uniglass) com tampas de septo pré-cortado. As amostras eram seladas com Parafilm[®] e mantidas em *freezer* a -20°C até o momento da análise.

O preparo das amostras de TBBPA foi baseado em Wang et al. (2013). Alíquotas de 5 mL eram acondicionadas em tubos Falcon[®] (capacidade máxima 15 mL). A cada tubo se adicionava 100 μL de tetrahidrofurano (THF, Sigma Aldrich, 99% pureza) como solvente dispersante e 130 μL de clorofórmio (Synth, P. A. – ACS) como solvente extrator. Cada tubo era agitado com auxílio de um agitador Vórtex (Fisatom, modelo 772, 2.800 rpm) por 1 min 30 s. O tubo era então centrifugado por 10 min (Daiki 80-2BDM) a 4.000 rpm. A fase orgânica no fundo do tubo era recuperada com auxílio de uma microseringa cromatográfica de 50 μL (Hamilton série 700 com agulha fixa) e acondicionada em insertos com fundo chato de 350 μL (Uniglass) e secas sob fluxo de N_2 . As amostras eram então ressuspensas com 100 μL de metanol com agitação no vórtex por mais 1 min. O inserto era colocado dentro de um *vial* âmbar de 1,5 mL (Uniglass, Brasil) com tampas de septo pré-cortado. As amostras eram seladas com Parafilm[®] e mantidas em *freezer* a -20°C até o momento da análise.

4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Para a utilização de um novo método analítico ou uma adaptação de um já existente é necessário que seja realizada uma avaliação de sua eficácia. O procedimento de validação adotou as normas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), INMETRO e USEPA (BRASIL, 2017; BRASIL, 2020; MISHALANIE et al., 2016).

Linearidade, limites de detecção e quantificação, repetibilidade, precisão e exatidão foram medidos para a validação do método. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados pela injeção de amostras para se obter relações sinal-ruído de 3 e 10 vezes, respectivamente. A precisão intra-dia e inter-dia (desvio-padrão relativo, RSD) foi determinada pelas análises replicadas ($n = 3$) nas concentrações baixa, média e alta de cada curva de calibração. A linearidade de cada curva padrão foi confirmada plotando-se a razão da área do pico do analito para uma massa pesada, devidamente conhecida *vs.* a concentração nominal (em água ultrapura).

A análise de variância, teste F e teste t foram conduzidos para se verificar a qualidade da regressão linear e a significância da falta de ajuste (Snedecor; Cochran, 1991). A precisão do método foi expressa pela porcentagem calculada da relação concentração/concentração adicionada. A recuperação foi determinada comparando-se a razão média da área do pico das amostras, nas quais o analito foi adicionado antes da extração, e das amostras que foram adicionadas após a extração (Matuszewski et al., 2003).

4.5 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

As concentrações iniciais e finais dos contaminantes foram monitoradas utilizando-se um cromatógrafo a líquido acoplado a um detector de UV-visível, com injeção manual da marca Shimadzu modelo LC-20. O equipamento pertence ao Laboratório de Tecnologias Ambientais, LTDAmb (IQSC/USP).

No método cromatográfico empregado para analisar o fenol e o BPA, utilizou-se uma coluna Phenomenex Luna[®] C8 5 µm de fase reversa (150 × 4,60 mm) mantida a 25°C. A fase móvel foi composta de uma mistura acetonitrila:água (50:50 em volume). O cromatógrafo foi operado em modo isocrático com uma vazão 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção 20 µL, detecção em 270 ± 4 nm para o fenol e 230 ± 4 nm para o BPA com tempo de corrida de 5 e 7 min, respectivamente, mais 2 min de limpeza.

No método cromatográfico empregado para analisar o TBBPA, utilizou-se uma coluna Agilent Zorbax C18-ODS 5 µm de fase reversa (250 × 4,60 mm,) mantida a 25°C. A fase móvel foi composta de uma mistura de metanol:acetona:água (85:5:10 em volume). O cromatógrafo era operado em modo isocrático, com vazão 0,5 mL min⁻¹, volume de injeção 20 µL, detecção em 230 ± 4 nm e tempo de corrida de 9 min, mais 2 minutos de limpeza.

4.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO

A quantificação Fe²⁺, Fe³⁺ e ferro total na saída do vaso de mistura foi realizada pelo método da *o*-fenantrolina, com leitura em espectrofotômetro a 511 nm (APHA/AWWA/WEF, 2005). O método consiste em se determinar o Fe²⁺ presente na amostra em meio ácido.

Foram adicionados a um balão volumétrico de 10 mL: 5 mL da amostra, 200 µL de *o*-fenantrolina (5 mmol L⁻¹), 500 µL de acetato de amônio (3,6 mol L⁻¹) e 100 µL de ácido clorídrico concentrado. O volume restante do balão foi completado com água destilada. Esperou-se 10 min para o completo desenvolvimento da cor e, então, as absorbâncias das amostras foram lidas em um espectrofotômetro Nanocolor[®] MN 1911. Para a determinação de ferro total, o mesmo procedimento foi realizado, porém se adicionando 50 µL de hidroxilamina (3 mol L⁻¹).

4.7 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

Utilizou-se o método espectrofotométrico do metavanadato de amônio com leitura a 450 nm (Nogueira; Oliveira; Paterlini, 2005). Este método consiste na reação entre o íon metavanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando à formação do cátion peroxivanádio, o qual é responsável pela coloração avermelhada na solução. Para esta análise, foram adicionados a um balão volumétrico de 10 mL: 4 mL da amostra e 1,6 mL de metavanadato de amônio ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$). O volume restante do balão foi completado com água destilada. Esperou-se 12 min até o completo desenvolvimento da cor, e então as absorbâncias das amostras foram lidas em um espectrofotômetro Nanocolor[®] MN 1911.

4.8 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CLAE-EM)

A identificação dos intermediários e/ou produtos finais da degradação de BPA e TBBPA foi realizada em um cromatógrafo a líquido com uma bomba quaternária Solvent Manager, um injetor automático Sample Manager – FTN, acoplado a um espectrômetro de massas (MS) com analisador híbrido do tipo quadrupolo-Tempo de Voo (ToF) (do inglês *Time of Flight*) (Xevo G2-XS, Waters).

Utilizou-se uma coluna Acquity UPLC[®] BEH C18 ($1,7 \mu\text{m}$, $2,1 \times 100 \text{ mm}$ – Waters). A eluição foi feita no modo gradiente, sendo a fase móvel composta por água (A) e acetonitrila (B), ambas acidificadas com 0,1% de ácido fórmico. As proporções do gradiente foram as seguintes: de 0 a 6 min, 90% A; de 6 a 9 min, 50% A; de 9 a 9,10 min, 2% A; e de 9,10 a 10 min 90% A, a uma vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. A temperatura da coluna foi mantida em 25°C . O volume de amostra injetado foi de $5 \mu\text{L}$ e o tempo total da corrida cromatográfica foi 10 min. O experimento inicial foi realizado pela varredura de massas na faixa de 50 a 1.200 Da.

A ionização dos compostos foi obtida por electrospray (ESI) no modo negativo, no qual os íons quase-moleculares são detectados a partir da perda de um próton, $[M-H]^-$. As análises iniciais de espectrometria de massas foram realizadas no modo varredura de íons (*full scan*) (MS1) para a detecção dos compostos e, em seguida, foram feitos experimentos de fragmentação (MS2) para a confirmação dos compostos encontrados. As condições utilizadas nas análises das amostras de BPA e TBBPA estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Condições utilizadas no espectrômetro de massas (modo ESI) para as análises dos produtos de degradação

Parâmetros	Valor
Voltagem do capilar	1,2 kV
Voltagem do cone	30 V
Temperatura da fonte	100°C
Temperatura de dessolvatação	450°C
Vazão do gás do cone	50 L h ⁻¹
Vazão do gás de dessolvatação	750 L h ⁻¹

Fonte: Autoria própria.

4.9 ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Os ensaios de atividade estrogênica utilizaram células de câncer de mama para avaliar o crescimento da linhagem celular com e sem o acréscimo hormonal no meio. Foram utilizadas as linhagens MDA-MB-231 (independente de hormônio) e MCF7 (hormônio-dependente), todas adquiridas do Banco de Células do Rio de Janeiro (BCRJ). Eles se basearam nas seguintes premissas: a) uma molécula transmitida pelo soro humano inibe especificamente a proliferação de células humanas sensíveis ao estrogênio e b) os estrogênios induzem a proliferação celular, cancelando este efeito inibitório (Soto et al., 1995; Villalobos et al., 1995). Os protocolos de cultivo e ensaio celular foram estabelecidos previamente no laboratório do Grupo de Química Medicinal e Biológica (NEQUIMED) – IQSC/USP, liderado pelo Prof. Dr. Andrei Leitão, e foram aplicados em um estudo anterior (Padovan et al., 2021).

As linhagens de células MDA-MB-231 são células altamente metastáticas, consideradas como triplo negativas, não expressando receptores de estrógeno (ER-), de progesterona (PR-) ou de fator 2 de crescimento epitelial humano (HER2-) (Chavez; Garimella; Lipkowitz, 2010). Sendo assim, são células hormônio-independentes e apresentam um crescimento rápido e são usadas neste ensaio para se avaliar a citotoxicidade das amostras (Sinha et al., 2012). Já as da linhagem MCF7 são células de câncer de mama dependentes de estrógeno. Essas células são estimuladas a se replicarem usando-se estradiol ou agonistas parciais. Portanto, essas células são usadas para se verificar a atividade estrogênica das amostras (Pink; Jordan, 1996).

As linhagens celulares, anteriormente armazenadas a -80°C , foram descongeladas em banho-maria a 37°C . Em uma cabine de biossegurança, foram transferidas para um tubo Falcon[®] de 15 mL, onde foram centrifugadas a 1.200 rpm por 5 min (Quimis, modelo Q222T), para que ocorresse a separação das células viáveis das demais substâncias e restos celulares. O pellet formado após a centrifugação foi ressuspensão com 1 mL de meio de cultura e depois transferido para um tubo Falcon[®] contendo 10 mL de meio de cultura. O tubo Falcon[®] foi mantido em estufa a 37°C e 5% de CO_2 para o crescimento e o desenvolvimento do meio celular. Foi necessário realizar a troca do meio a cada 2 dias até se atingir 80% de confluência celular, ou seja, concentração próxima a 1×10^5 células mL^{-1} .

Após atingir 80% de confluência celular, todo o meio presente no tubo Falcon[®] foi retirado e adicionou-se aproximadamente 6 mL de tripsina, deixando o tubo na estufa a 37°C e 5% de CO_2 por 2 min para a ação do composto. Em seguida, foram adicionados 8 mL do meio de cultura com soro de feto bovino (Fetal Bovine Serum – FBS) para inativação da tripsina e o conteúdo foi centrifugado durante 5 min a 1.200 rpm (Quimis, modelo Q222T). O pellet formado após a centrifugação foi ressuspensão com 1 mL de meio de cultura e depois foi transferido para um tubo Falcon[®] contendo de 12 a 15 mL de meio de cultura. Os tubos foram armazenados em estufa a 37°C e 5% de CO_2 para seu crescimento e desenvolvimento e foi realizada a troca do meio a cada 2 dias até atingirem 80% de confluência. Em seguida, 100 μL destas amostras foram utilizadas nos ensaios de plaqueamento.

Os meios de cultura variaram de acordo com a linhagem de células, a saber:

- a) Linhagem MDA-MB-231: DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle's Medium*) suplementado com soro de feto bovino tratado (10% em volume), 3,5 mg L⁻¹ de glicose e solução de estreptomicina/penicilina (1,0% em volume). O DMEM é uma modificação do *Basal Medium Eagle* (BME) com quatro vezes mais aminoácidos e vitaminas.
- b) Linhagem MCF7: meio RPMI1640 (*Roswell Park Memorial Institute*) sem vermelho de fenol, suplementado com soro de feto bovino tratado (10% em volume), 3,5 mg L⁻¹ de glicose e solução estreptomicina/penicilina (1,0% em volume).

Dentre as substâncias encontradas na composição do meio para o cultivo celular, está o Soro de Feto Bovino (FBS). Nele é encontrado grande quantidade de hormônios endógenos que interagem com os receptores estrogênicos das células, influenciando o crescimento delas. Por isso, inicialmente, é necessário tratar o FBS, ou seja, retirar estes hormônios, para se avaliar com clareza o efeito do hormônio específico estudado (no caso o estrógeno).

Para se fazer a remoção dos hormônios, adicionou-se 0,5 g de carvão ativado e 0,05 g de Dextan em 50 mL de FBS. A amostra foi mantida no agitador orbital (Quimis Q225A) por 30 min a 4°C (banho de gelo), com posterior repouso por 15 min na mesma temperatura. Após este tempo, a solução foi centrifugada (Quimis Q222T) a 200 rpm três vezes, totalizando 15 min. A cada centrifugação, retirou-se o sobrenadante do tubo de centrifugação. Ao final, o soro foi esterilizado por filtração com membrana PVDF 0,22 µm.

O ensaio celular ocorreu após 24 h do plaqueamento, em placa de 96 poços, e três condições diferentes foram testadas: (1) meio de cultura com vermelho de fenol (adicionado para dar coloração e indicar o pH do meio), 10% de FBS sem tratamento e 0,5% de etanol (controle negativo); (2) meio de cultura sem vermelho de fenol, 10% de FBS tratado e (3) 0,5% de etanol e meio de cultura sem vermelho de fenol, 10% de FBS tratado, 0,5% de etanol e 10 nmol L⁻¹ de estradiol (controle positivo).

As amostras contendo estrogênio foram testadas da seguinte forma: branco, controle negativo, controle positivo e soluções de ensaio a 1.000, 500, 200, 100 e 50 ng L⁻¹ foram preparadas nos meios de cultura e esterilizadas por filtração com membrana PVDF de 0,22 µm. Os compostos testados foram: BPA (concentração inicial de 100 µg L⁻¹), BPA após o PFZ, BPA após o processo acoplado (PFZ + Fenton), TBBPA (concentração inicial de 100 µg L⁻¹), TBBPA após o PFZ e TBBPA após o processo acoplado (PFZ + Fenton). Todos os compostos estavam armazenados em freezer a - 20°C até o momento dos ensaios.

Após os compostos terem sido adicionados (em duplicata), a placa permaneceu em estufa a 37°C e 5% de CO₂ por 48 h. A cada 2 dias ocorria a retirada do sobrenadante e se adicionava novamente 100 µL das amostras. A troca do meio foi realizada para que não ocorresse contaminação durante o processo; isto foi feito durante 8 dias.

Nesse período, o crescimento celular foi monitorado por meio de um método colorimétrico a cada 2 dias de incubação. Esse método é baseado na redução de um sal de tetrazólio amarelo (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio ou MTT) para cristais de formazan de coloração roxa por células metabolicamente ativas. De cada poço era retirado o sobrenadante e se adicionava 100 µL da solução de MTT em meio de cultura (1,0 mg L⁻¹) e mantido em incubadora por 3 h. Em seguida, o MTT foi retirado com o auxílio de uma pipeta automática e 100 µL de DMSO era adicionado em cada poço, seguido de agitação para homogeneização dos cristais de formazan gerados. As absorbâncias foram medidas usando-se o leitor de placas Biotek Synergy 8HT a 570 nm.

Os valores de absorbância do branco (células em meio de cultura sem MTT) foram descontados das amostras. Os dados foram exportados para o software GraphPad Prism v. 5 para análise usando 2-way ANOVA, considerando-se os valores médios para a comparação das amostras em relação ao controle negativo (C-, célula sem tratamento), usando-se o teste de Dunnett (p < 0,05).

4.10 ENSAIO DE ECOTOXICIDADE

O teste de ecotoxicidade foi realizado para todas as degradações desta pesquisa com o intuito de se observar a possível geração de compostos tóxicos durante a degradação. Estas análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta na norma ABNT NBR 12648 (2018) e pela OECD (2011) no laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) – SHS/EESC/USP.

Em todos os testes realizados, o parâmetro considerado para a determinação da toxicidade foi a inibição de crescimento algal. Para tal, utilizou-se a microalga *Raphidocelis subcapitata*, cultivada em meio LC Oligo, previamente autoclavado (Ma et al., 2006). As transferências das algas foram realizadas em capela de fluxo laminar e em tubos Pyrex[®] 9825. Os inóculos, no meio de cultivo (em quintuplicata) foram mantidos a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, com iluminação constante de 4.500 lux ($60 \mu\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$) com lâmpadas LED UV-Vis, por 14 dias. Os tubos Pyrex[®] com tampa de rosca eram agitados manualmente diariamente e revezavam-se os tubos, para que não ocorresse o sombreamento entre os mesmos.

Após este período, a cultura (em fase exponencial de crescimento) foi utilizada como inóculo para os testes. Para estimar a densidade algal, foi utilizada a densidade celular calculada por Dinis et al. (2020), com a mesma alga, nas mesmas condições, e correlacionada com as leituras de absorvância deste estudo. A taxa de crescimento celular foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro HACH DR 4000, diariamente, a 680 nm.

Os testes com BPA e TBBPA (antes e depois da degradação) foram feitos em tubos Pyrex[®] com tampa de rosca, de 25 mL, consistindo em expor as algas *Raphidocelis subcapitata* a diversas diluições das amostras em água deionizada.

A montagem dos experimentos ocorreu em capela de fluxo laminar, a fim de se manter a cultura isenta de contaminação. Em tubos Pyrex[®], previamente autoclavados, adicionava-se 2 mL da suspensão de algas, 1 mL de amostra e 17 mL de meio de cultivo. Os tubos Pyrex[®] com tampa

de rosca foram agitados para homogeneização das soluções-teste e não rosqueados até o fim, para que ocorressem trocas gasosas entre o conteúdo dos tubos e o meio externo.

Em todos os testes foram utilizadas quatro concentrações-teste, um controle e um branco, sendo que o controle consistiu do meio de cultivo mais a suspensão das algas (M+A) e o branco somente o meio de cultivo (M). Os testes foram realizados em quintuplicata com iluminação constante de 4.500 lux, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, por 20 dias. Os tubos Pyrex[®] com tampa de rosca eram agitados manualmente diariamente e revezavam-se os tubos, para que não ocorresse o sombreamento entre os mesmos.

Tanto a ecotoxicidade aguda quanto a crônica foram estimadas: 72 h de exposição com leituras da absorbância a cada 12 h e 20 dias com leituras diárias de absorbância, respectivamente. Os efeitos dos agentes tóxicos foram determinados pela inibição do crescimento exponencial das algas em comparação com o controle, usando-se a Equação 17 (OECD, 2011), na qual I (%) é, em média, a porcentagem de inibição das algas; μ_C e μ_T são as taxas de crescimento específicas no controle e nas amostras, respectivamente.

$$I (\%) = \frac{\mu_C - \mu_T}{\mu_C} \times 100 \quad (17)$$

4.11 ESTIMATIVA DA ECOTOXICIDADE E DA LIPOFILICIDADE

O software *ECOLOGical Structure Activity Relationships* (ECOSAR) versão 2.2 (USEPA, 2024) foi utilizado para se estimar as ecotoxicidades aguda e crônica do BPA, do TBBPA e dos respectivos produtos de degradação para três níveis tróficos: algas verdes (CE₅₀ e ChV), dafnídeos e peixes (CL₅₀ e ChV).

A CL₅₀ é a concentração letal (estatisticamente calculada) de uma substância a 50% dos organismos testados em água (exposição contínua: peixes – 96 h e dafnídeos – 48 h). A CE₅₀ é a

concentração de efeito (também estatisticamente calculada) de uma substância que causa um efeito específico (por exemplo, inibição do crescimento) a 50% dos organismos testados em água (exposição contínua de 96 horas). O ChV (do inglês, Chronic Value) é a média geométrica entre a maior concentração de efeito não observado (NOEC) e a menor concentração de efeito observado (LOEC) (USEPA, 2021).

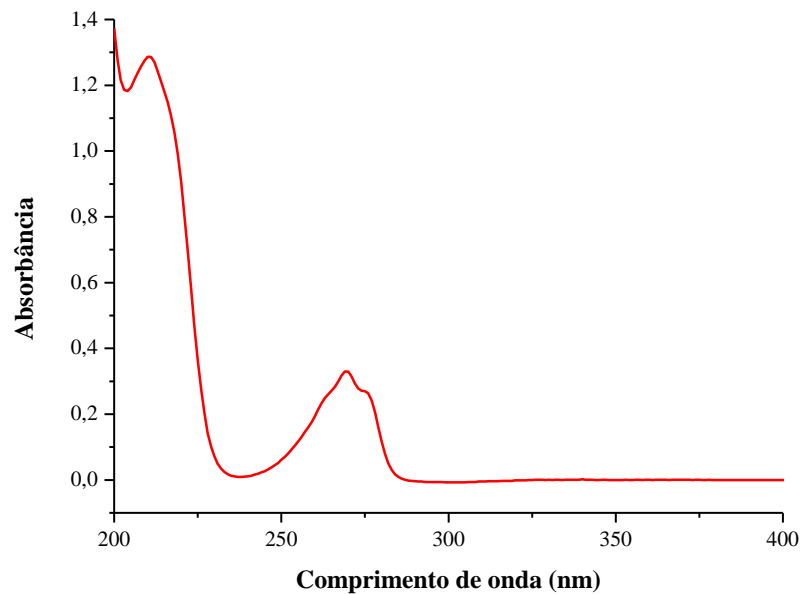
A lipofilicidade de todos os compostos foi estimada na plataforma Chemicalize por meio do logaritmo do coeficiente de partição D ($\log D$) para um meio com pH 7,4, que é o pH fisiológico (Chemicalize, 2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FENOL

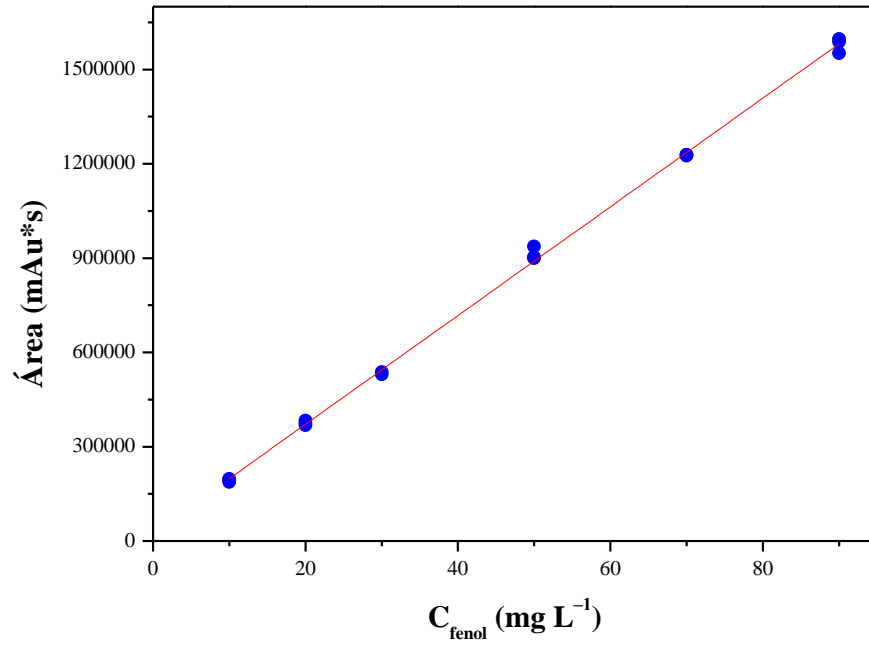
Inicialmente, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção do fenol em um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application (Varian) na Central de Análises Químicas do IQSC (CAQI/IQSC/USP) (Figura 7).

Figura 7 – Espectro de absorção no ultravioleta do fenol ($C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$)

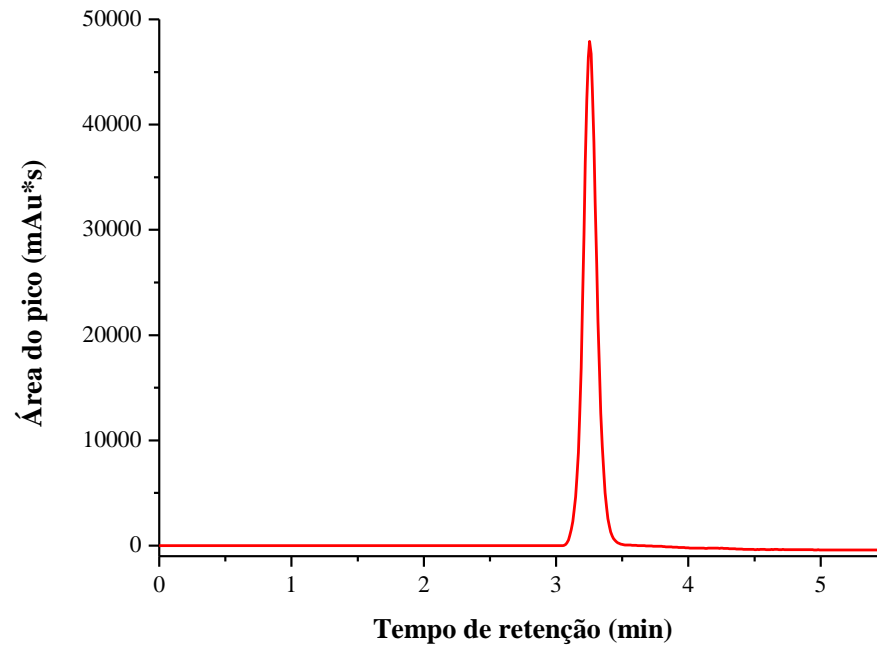


Fonte: Autoria própria.

A absorção em 210 nm é genérica (devida a transições $\pi \rightarrow \pi^*$), ao contrário da em 270 nm (transição $n \rightarrow \sigma^* - \text{OH}$). Sendo assim, usou-se a CLAE para construir uma curva analítica, em triplicata, com soluções de 10 a 90 mg L^{-1} de fenol, com detecção em 270 nm (Figura 8). A Figura 9 apresenta um cromatograma típico de uma solução aquosa de fenol a 20 mg L^{-1} .

Figura 8 – Curva analítica do fenol ($\lambda_{\text{máx}} = 270 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $10 < C_{\text{fenol}} < 90 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Cromatograma do fenol em $\text{pH} = 6$, $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autoria própria.

5.1.1 ESTUDOS DO PROCESSO FERRO ZERO

Primeiramente, os ensaios de degradação pelo PFZ foram realizados em pH 6, próximo à neutralidade, dentro da faixa de descarte (pH 5 a 9) conforme a Resolução CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011). Os fatores estudados foram concentração de fenol e vazão, nos níveis 10 e 20 mg L⁻¹ e 15 e 35 mL min⁻¹, respectivamente. Os experimentos foram realizados com duplicatas autênticas e em ordem aleatória. A Tabela 15 apresenta a matriz dos experimentos realizados e as porcentagens médias de degradação do fenol obtidas nos primeiros 15 min.

Tabela 15 – Resultados de degradação do fenol pelo PFZ (pH = 6, t = 15 min)

Ensaio	C _{fenol} (x ₁)	Vazão (x ₂)	Remoção (%)
5	–	+	1,20
2	–	–	6,27
8	–	–	5,05
1	+	+	0,83
7	–	+	1,93
3	+	–	8,30
6	+	–	10,4
4	+	+	1,37
Erro padrão (%)			1,28

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{C_{\text{fenol}} - 15}{5} \text{ e } x_2 = \frac{\text{Vazão} - 25}{10}.$$

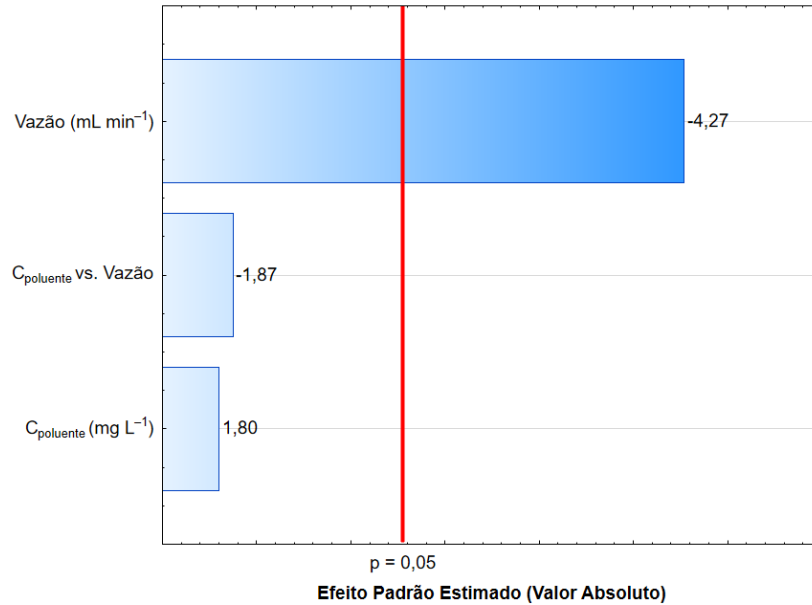
Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos, foi calculado o erro padrão do planejamento fatorial 2² com base na variância conjunta das duplicatas (1,28%). Adicionalmente, a significância estatística dos fatores estudados (95% confiança) foi avaliada por meio do software Statistica® 13.0. Um gráfico de Pareto ilustra tal avaliação (Figura 10).

Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que dos dois fatores estudados, somente a vazão foi estatisticamente significativa (dentro da faixa estudada e com 95% de confiança), tendo-

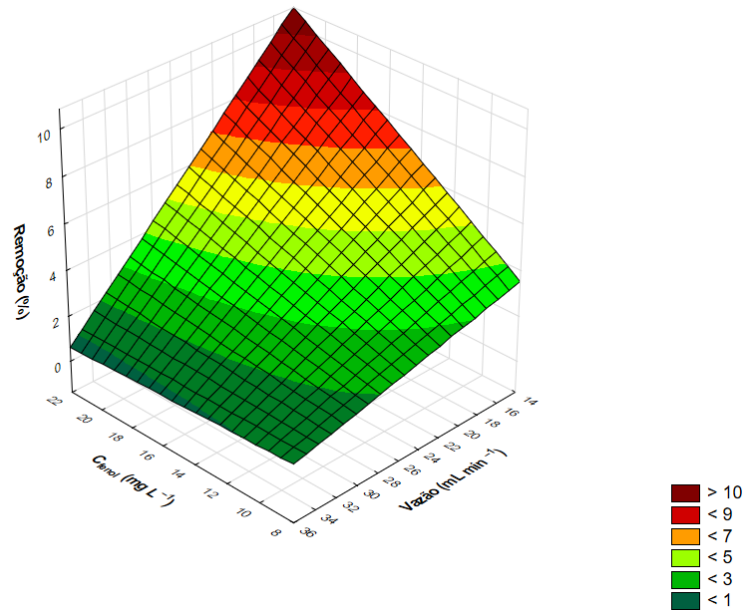
se a indicação de que, para se obter maiores degradações do fenol, dever-se-ia usar a menor vazão. Tal comportamento pode ser visto na superfície de resposta da Figura 11.

Figura 10 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção do fenol, PFZ (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Superfície de resposta para a remoção do fenol (pH = 6, t = 15 min)



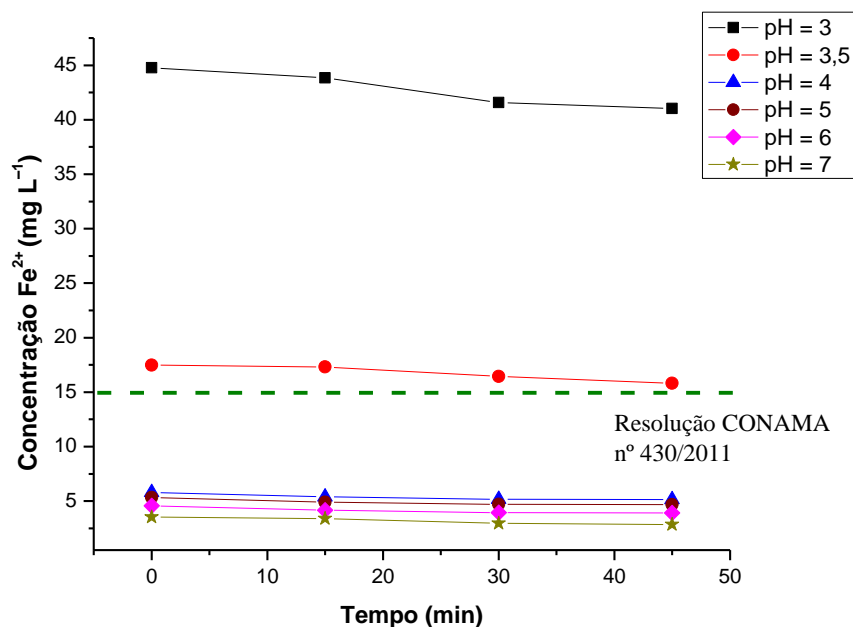
Fonte: Autoria própria.

O estudo do PFZ visou à determinação dos fatores estatisticamente significativos (95% de confiança) a serem utilizados *a posteriori*, no acoplamento com o processo Fenton. Como somente a vazão mostrou-se importante e o nível baixo deste fator fornecia melhores resultados, fixou-se a vazão em 15 mL min^{-1} (o mínimo operacional do sistema) nos demais experimentos.

5.1.2 DEGRADAÇÃO DO FENOL PELO ACOPLAMENTO DO PROCESSO FERRO ZERO AO FENTON

Durante o PFZ, há a conversão de Fe^0 em Fe^{2+} . Este último então é usado como o catalisador na reação de Fenton. Sendo assim, é fundamental se determinar a concentração de Fe^{2+} produzida, para que se possa garantir a eficiência do sistema acoplado. Foram testadas soluções com variados pH (3-7) nos tempos 0-45 min. A concentração inicial de fenol foi 15 mg L^{-1} . A Figura 12 apresenta os resultados obtidos.

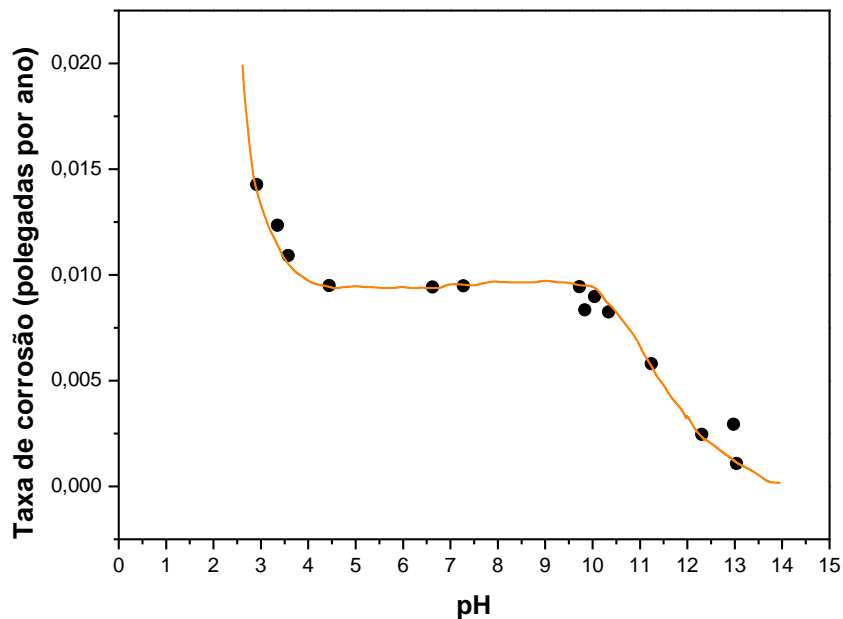
Figura 12 – Concentrações de Fe^{2+} obtidas em variados pH em função do tempo



Fonte: Autoria própria.

Verificou-se uma alta concentração de Fe^{2+} em $\text{pH} < 4$, acima do que a Resolução CONAMA nº 430/2011 permite (15 mg L^{-1}). Tal resultado era esperado, pois de acordo com a tabela de reatividade dos metais (Vogel, 1981) a taxa de oxidação é maior em soluções mais ácidas. Já em $4 \leq \text{pH} \leq 7$, o potencial de oxidação do meio já não é mais tão favorável à formação de íons livres, provocando assim uma queda na concentração de ferro em solução (Figura 13), agora dentro do padrão legal de descarte. Sendo assim, pelo menos a princípio, quaisquer valores nessa faixa de pH poderiam ser empregados no processo Fenton, sendo possível o uso de um meio próximo à neutralidade.

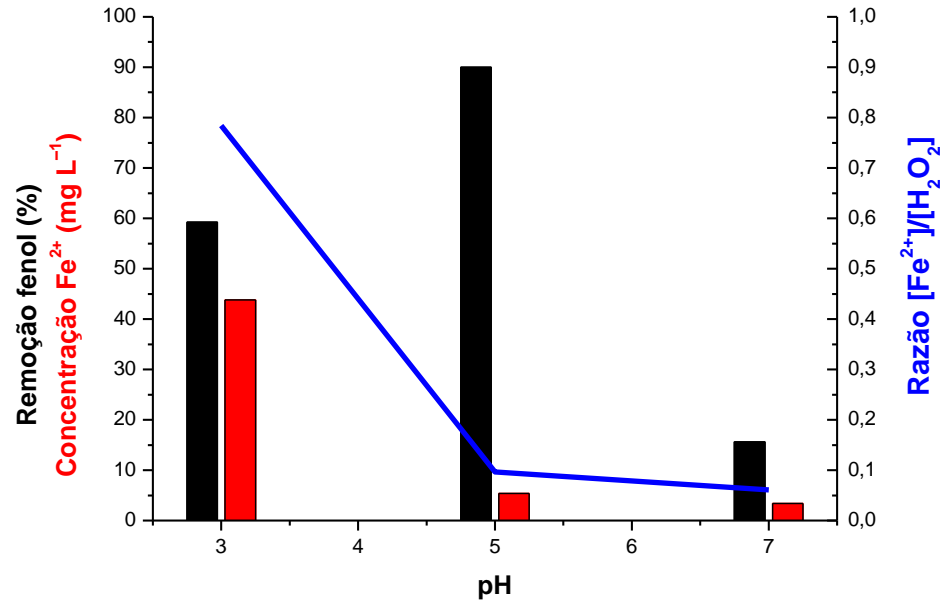
Figura 13 – Taxa de corrosão do ferro metálico em função do pH



Fonte: Adaptação de Gentil (2011).

Antes de se iniciar o planejamento experimental, decidiu-se testar a adição de 1 mmol L^{-1} de H_2O_2 na saída do PFZ. Este foi realizado em pH 3, 5 e 7, medindo-se a remoção de fenol pelo processo acoplado. Os resultados são mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Degradações preliminares do fenol com diferentes razões $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ em pH 3, 5 e 7



Fonte: Autoria própria.

Poder-se-ia esperar, uma maior degradação em pH 3, devido à alta concentração de íons ferrosos ($C_{\text{Fe}^{2+}} = 43,8 \text{ mg L}^{-1}$) no meio. No entanto, devido à alta razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (0,78), a coagulação predomina sobre a oxidação do poluente (Matavos-Aramyan; Moussavi, 2017). Outra desvantagem é que a concentração de ferro no meio ultrapassa a máxima permitida para o descarte.

Já em relação ao pH = 5, tem-se uma razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de, aproximadamente, 0,1, ou seja, 10 vezes mais peróxido de hidrogênio do que Fe^{2+} (em base molar), favorecendo a oxidação do composto. A baixa produção de íons ferrosos no meio ($C_{\text{Fe}^{2+}} = 5,4 \text{ mg L}^{-1}$) foi suficiente para viabilizar o processo Fenton sem a geração de lodo, resultando em maiores degradações (90%).

Em pH 7, mesmo com uma razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de, aproximadamente, 0,06, (que teoricamente favoreceria ainda mais a oxidação), foi observada a formação de oxi-hidróxidos de ferro na superfície da lã de aço, passivando-a e tornando menor a remoção (16%) (Melo et al., 2009; Matavos-Aramyan; Moussavi, 2017).

Como a maior remoção foi atingida com uma razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \cong 0,1$, na metodologia de superfícies de resposta (MSR), utilizaram-se concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 tais que razões molares próximas a esta fossem alcançadas. Sendo assim, os fatores estudados foram pH e $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ nos níveis 4,5 e 5,5 e 0,5 e 1,5 mmol L^{-1} , respectivamente. A Tabela 16 apresenta os resultados para a otimização de fenol com processo acoplado e as porcentagens médias de degradação do fenol obtidas nos primeiros 15 min.

Tabela 16 – Matriz experimental e remoções (%) alcançadas do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da degradação do fenol pelo processo acoplado

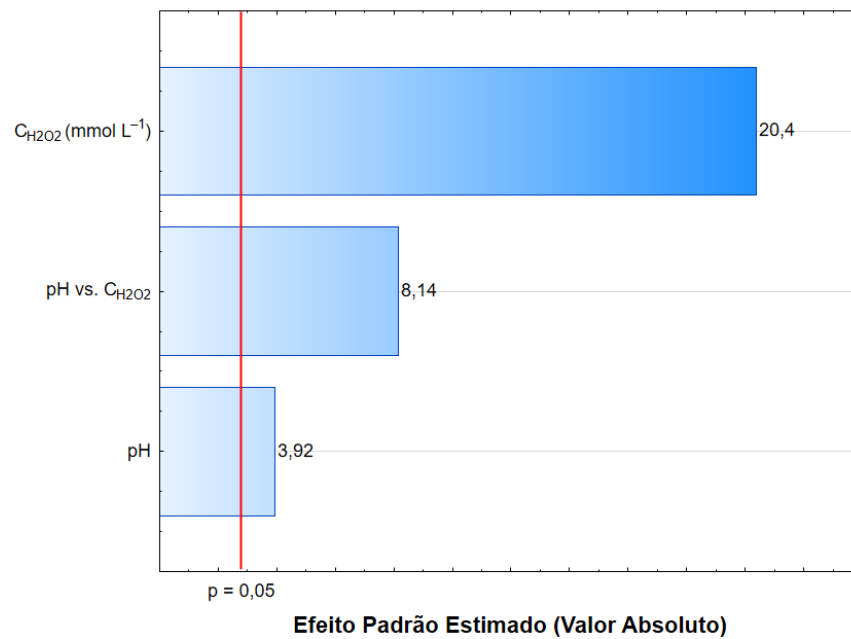
Ensaio	pH (x_1)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1}) (x_2)	Remoção (%)
2	–	+	78,0
8	+	+	97,3
3	+	–	50,4
4	+	+	96,5
7	+	–	55,0
6	–	+	78,4
1	–	–	61,2
5	–	–	57,2
Erro padrão			2,19

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{\text{pH}-5}{0,5} \text{ e } x_2 = \frac{\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}-1}{0,5}.$$

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos, calculou-se o erro padrão do planejamento fatorial 2^2 a partir da variância conjunta das réplicas (2,19%) e, utilizando-se o software Statística[®] 13.0, avaliou-se a significância estatística (95% de confiança) dos fatores estudados. Essa análise é graficamente apresentada por meio de um gráfico de Pareto (Figura 15).

Figura 15 – Gráfico de Pareto obtido para a degradação do fenol, processo acoplado (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)



Fonte: Autoria própria.

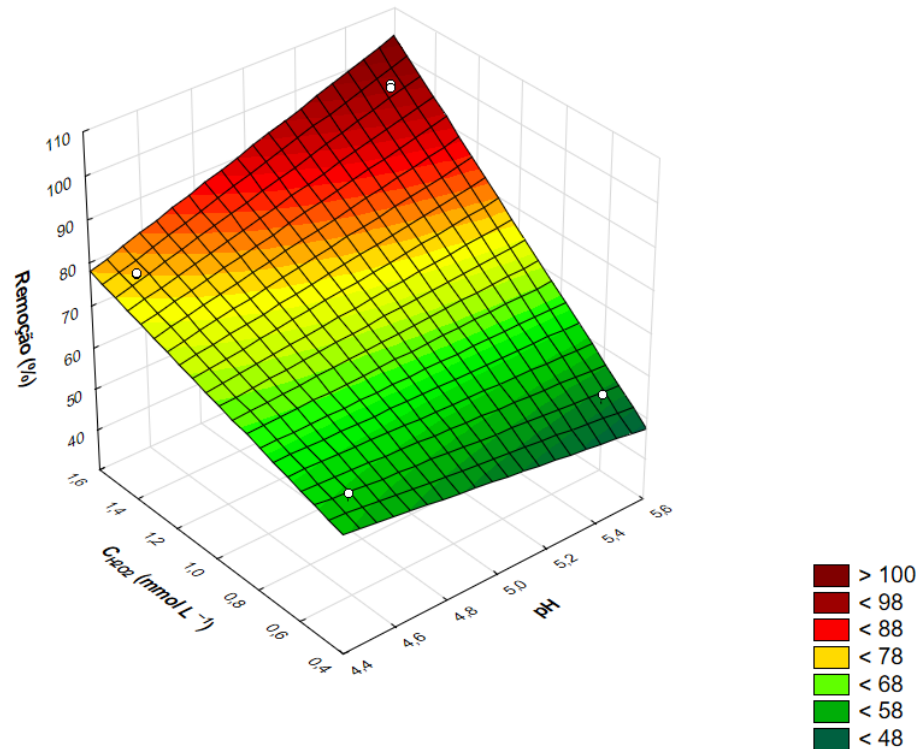
Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que todos os fatores foram estatisticamente significativos (dentro da faixa estudada) e sua importância cresceu na ordem: pH < interação pH e $C_{H_2O_2}$ < $C_{H_2O_2}$. Há uma tendência de se obterem maiores remoções com o aumento da $C_{H_2O_2}$ e do pH. Tal comportamento pode ser observado na superfície de resposta da Figura 16, representação gráfica do polinômio (modelo) ajustado aos dados (Equação 18).

$$\hat{y} = 71,75 + 3,05x_1 + 15,8x_2 + 6,3x_1x_2 \quad (18)$$

$(\pm 0,77) \quad (\pm 0,77) \quad (\pm 0,77) \quad (\pm 0,77)$

A análise de variância (ANOVA) dos resultados (Tabela 17) permitiu se determinar que o modelo da Equação 18 não só era estatisticamente significativo, como também preditivo, já que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos ($MQ_R/MQ_r = 167,83$) é maior do que dez vezes o valor da estatística F para 3 e 4 graus de liberdade (6,59). Também foi possível estimar o coeficiente de determinação (R^2) do modelo, por meio da razão entre as somas quadráticas da regressão e a total ($SQ_R/SQ_T = 0,992$).

Figura 16 – Superfície de respostas para a degradação do fenol, processo acoplado



Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da degradação do fenol pelo processo acoplado

Fonte de Variação (FV)	Somas Quadráticas (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Médias Quadráticas (MQ)
Regressão (R)	2.389,1	3	796,3533
Resíduos (r)	18,98	4	4,7450
Total (T)	2.408,0	7	

Fonte: Autoria própria.

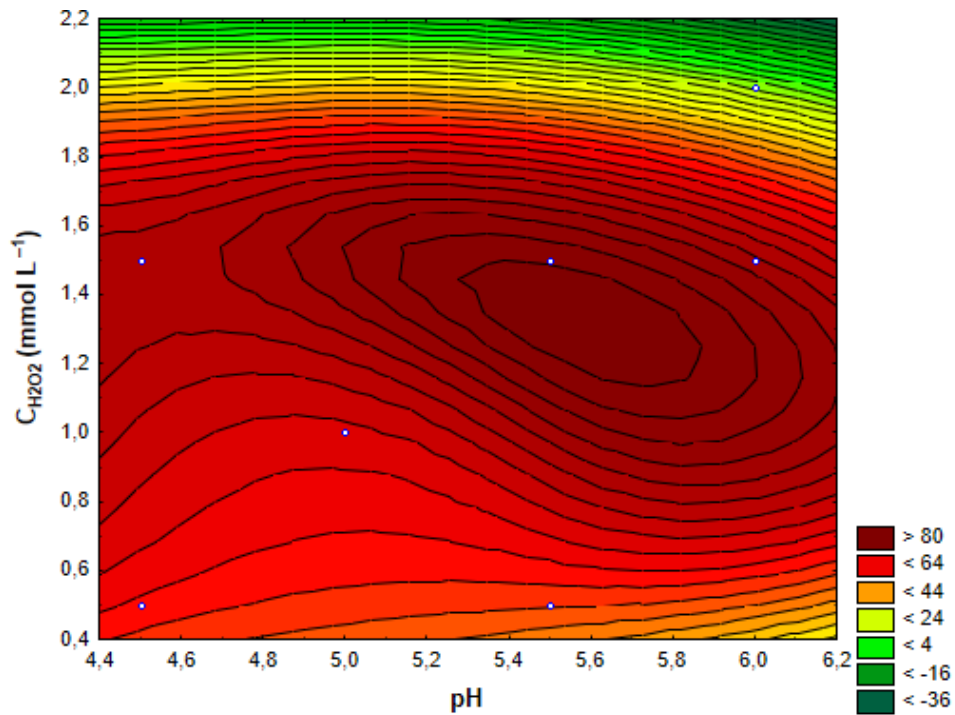
Na busca da região ótima de degradação, primeiramente decidiu-se testar maiores concentrações de H_2O_2 (Tabela 18). Aos resultados obtidos ajustou-se um polinômio cujo gráfico de contorno é apresentado na Figura 17. Como a degradação diminuiu com o aumento da $C_{H_2O_2}$, muito provavelmente a região de máxima remoção se encontrava próximo de $5 < pH < 6$ e $1,0 < C_{H_2O_2} < 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Sendo assim, realizaram-se mais dois experimentos (Tabela 19). O respectivo gráfico de contorno é apresentado na Figura 18.

Tabela 18 – Resultado dos pontos adicionados ao planejamento experimental, processo acoplado

Ensaio	pH	$C_{H_2O_2}$ ($mmol L^{-1}$)	Remoção (%)
A	5,0	1,0	64,2
B	6,0	1,5	81,2
C	6,0	2,0	15,2

Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Superfície de contorno com os pontos adicionados do processo acoplado.



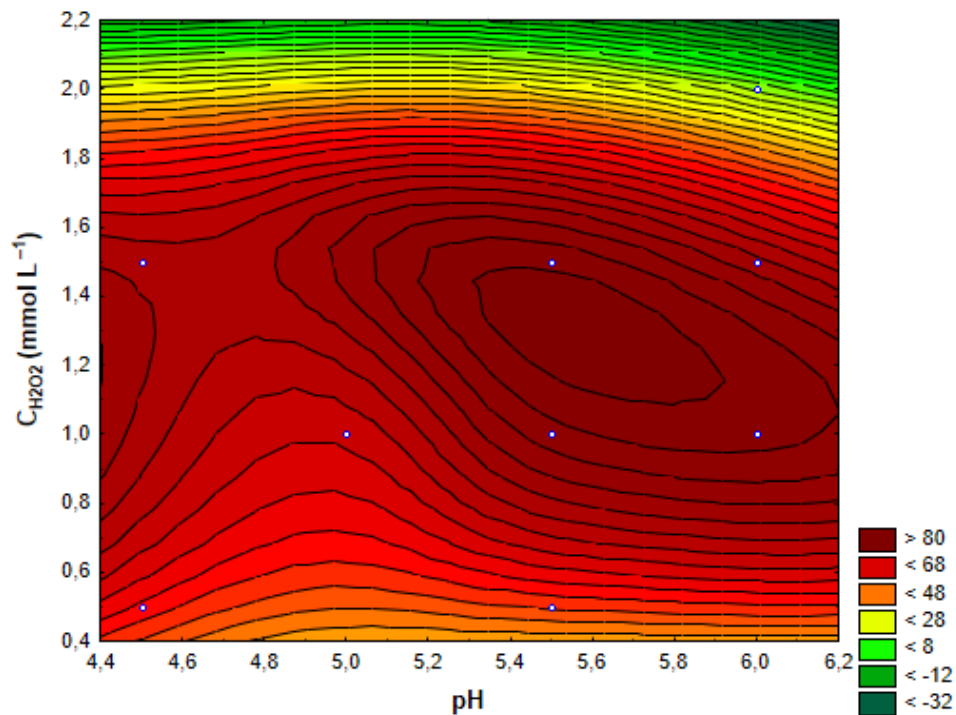
Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 – Resultado dos novos pontos adicionados, processo acoplado

Ensaio	pH	$C_{H_2O_2}$ (mmol L ⁻¹)	Remoção (%)
D	5,5	1,0	92,0
E	6,0	1,0	93,9

Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Gráfico de contorno com os novos pontos adicionados



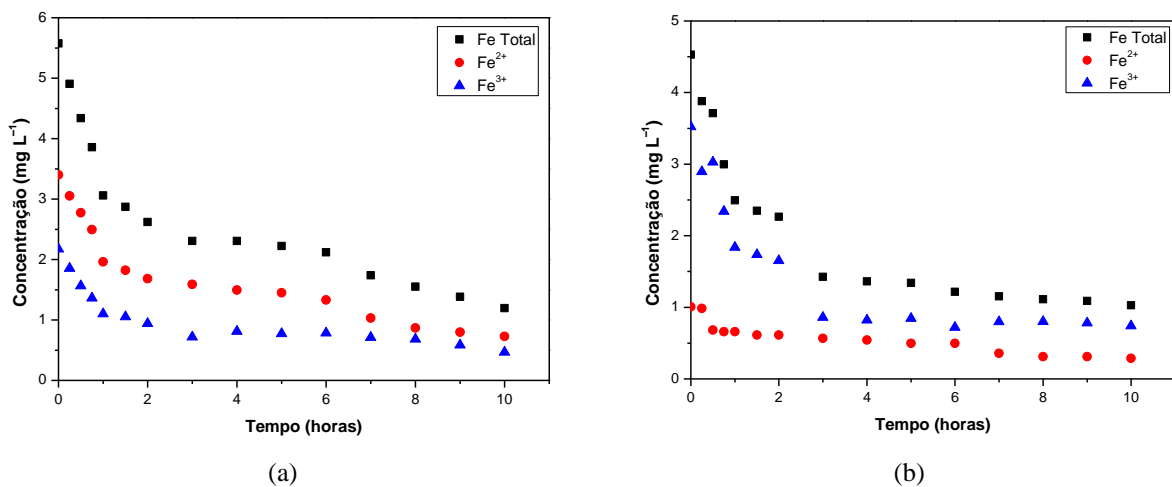
Fonte: Autoria própria.

Observando-se a Figura 18, nota-se que há uma região de máxima remoção. Sendo assim, ajustou-se um polinômio aos dados experimentais (Equação 19). A partir do cálculo do máximo global, foi possível, então, estimar o ponto ótimo de tratamento que é dado por $pH = 5,7$ e $C_{H_2O_2} = 1,28 \text{ mmol L}^{-1}$, resultando em uma remoção de 98% com um $R^2 = 0,997$.

$$\hat{y} = 1.606,5 - 9,1pH + 1,1pH^2 - 107,5pH^3 - 1.046C_{H_2O_2} + 280,3C_{H_2O_2}^2 + 316,0pH \cdot C_{H_2O_2} - 15,8pH^2 \cdot C_{H_2O_2} - 66,4pH \cdot C_{H_2O_2}^2 \quad (19)$$

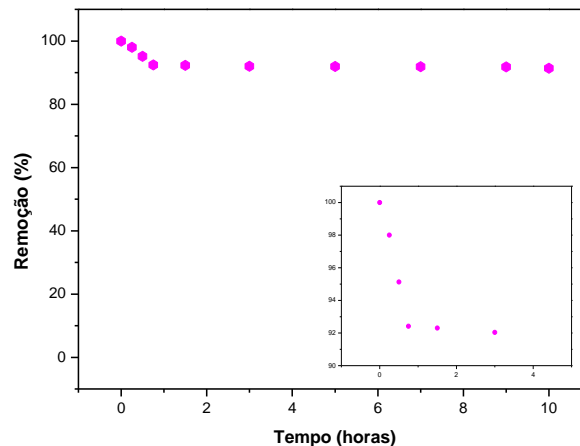
A partir desses dados, foram realizados experimentos de longa duração a fim de se conhecer: ① o tempo necessário para se alcançar o estado estacionário do sistema; ② a eficiência do processo no estado estacionário; e ③ o tempo durante o qual o sistema permanece em estado estacionário. A massa inicial da lã de aço era de, aproximadamente, 8,85 g. A concentração inicial de fenol era 15 mg L^{-1} , a vazão 15 mL min^{-1} e a temperatura $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Os resultados são apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total (mg L^{-1}) após o processo (a) Ferro Zero e (b) acoplado



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 – Remoção de fenol ao longo do tempo, após o processo acoplado. Input: Ampliação da remoção até 4 horas

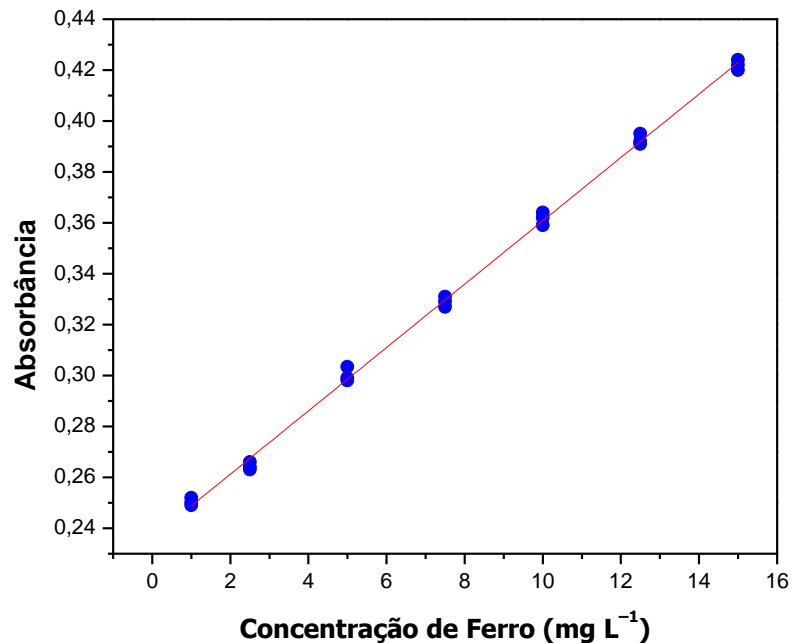


Fonte: Autoria própria.

Observou-se que após 1 h 30 min, aproximadamente, atingiu-se o estado estacionário do sistema acoplado, estado este que permaneceu por, pelo menos, 10 h. Uma preocupação era determinar a concentração de ferro total na saída do sistema em estado estacionário, com o intuito de saber se o efluente do sistema poderia ser descartado, de acordo com a legislação em vigor.

Para se medir concentração residual de ferro na saída do reator, construiu-se uma curva analítica, em triplicata, no intervalo de 0,5 a 15 mg Fe L⁻¹ utilizando-se o método da *o*-fenantrolina (Figura 21). A concentração de ferro total não ultrapassou a concentração máxima estipulada pela Resolução CONAMA N° 430/2011 (15 mg L⁻¹), permanecendo em valores menores do que 6 mg L⁻¹ ao longo de todo o processo.

Figura 21 – Curva analítica para ferro total no intervalo de 0,5 a 15 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria.

Para se analisar a eficiência do processo, levou-se em conta a vazão empregada e o tempo do experimento. Sendo assim, em 10 h, o sistema em estudo foi capaz de tratar 9 L de uma solução de fenol a 15 mg L⁻¹, nas condições empregadas nos experimentos (Equação 20). Em seguida, integrando-se o perfil de degradação do fenol, obteve-se a massa de fenol removida: 124 mg,

aproximadamente. Por fim, como a massa total de fenol que circulou no sistema foi 135 mg (Equação 21), calculou-se uma eficiência de remoção de 92,3% (Equação 22).

$$V_{tratado} = Q \times t = 15 \frac{mL}{min} \times \frac{1 L}{10^3 mL} \times \frac{60 min}{1 h} \times 10 h = 9 L \quad (20)$$

$$(m Fenol)_{total} = C_{Fenol} \times V_{tratado} = 15 \frac{mg}{L} \times 9 L = 135 mg \quad (21)$$

$$Eficiência (\%) = \frac{(m Fenol)_{removida}}{(m Fenol)_{total}} \times 100 = \frac{124 mg}{135 mg} \times 100 = 92,3\% \quad (22)$$

5.1.3 COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS NA LITERATURA

Como este trabalho inicialmente usou o fenol (um poluente-modelo) para se conhecer a operação do sistema acoplado proposto, convém compará-lo a trabalhos similares, para se analisar a eficiência dos variados processos (Tabela 20).

Dos trabalhos encontrados na literatura, todos utilizaram sistemas em batelada e estudaram as respectivas cinéticas de degradação. A maioria deles utilizou concentrações maiores de fenol (100 a 200 mg L⁻¹) e de H₂O₂. Em relação ao pH, poucos trabalhos conseguiram uma remoção acima de 90% em pH próximos à neutralidade. Além disso, os trabalhos não realizam estudos apenas com o PFZ.

O único trabalho que mais se assemelhou ao presente estudo foi o de Ambika, Devasena e Nambi (2016), embora não tenham utilizado planejamento experimental nem um sistema contínuo. Resumidamente, pode-se apontar as seguintes vantagens deste estudo: ① remoção do fenol em um sistema contínuo, muito mais próximo da realidade; ② alta remoção de fenol no estado estacionário (92,3%); ③ baixa concentração de peróxido de hidrogênio C_{H₂O₂} = 1,25 mmol L⁻¹; ④ pH próximo à 7; ⑤ ausência de lodo de oxi-hidróxidos de ferro; e ⑥ utilização da lã de aço comercial, uma fonte de ferro zero de baixo custo, amplamente disponível comercialmente.

Tabela 20 – Principais estudos sobre a degradação do fenol pelo acoplamento do Processo Ferro Zero com o Fenton

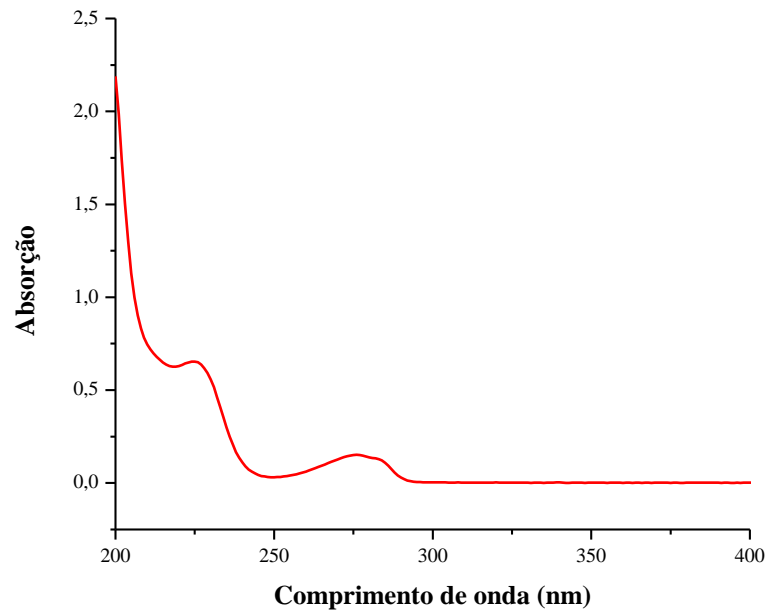
Processo utilizado	Condições de operação	Resultados	Referências
PFZ + Fenton	$C_{\text{fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; barras de ferro* (80 mm × 25 mm × 1 mm); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9,5 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 3 e tempo = 300 min. *quantidade de ferro não medida	Remoção de fenol: > 99%	Bremner et al. (2006)
US/PFZ + Fenton	$C_{\text{fenol}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ (pó de ferro); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,07 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3 e tempo = 60 min.	Remoção de fenol: 100% COT: 37%	Chand, Ince e Bremner (2009)
US/PFZ + Fenton	$C_{\text{fenol}} = 179 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ (pó de ferro metálico); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 17,5 \text{ a } 10 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 2,5 e tempo = 1.440 min.	COT: 90%	Segura et al. (2012)
PFZ	$C_{\text{fenol}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 1.000 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ a } 100 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3 e tempo = 1.500 h.	Remoção de fenol: 80% COT: 24%	Shimizu et al. (2012)
PFZ + Fenton	$C_{\text{fenol}} = 1.700 \text{ a } 1.900 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 3 \text{ g L}^{-1}$ (pó de ferro); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ a } 300 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 5 a 9 e tempo = 240 min.	Melhor remoção de fenol em pH < 6,5; resultando em 95%.	Chu et al. (2012)
nPFZ + Fenton e eletro Fenton	$C_{\text{fenol}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ (sintetizado); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 14,7 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 6,2 e tempo = 60 min.	Remoção de fenol: 65,7% processo Fenton e 87,4% eletro Fenton	Babuponnu-sami e Mathukumar (2012)
PFZ + Fenton	$C_{\text{fenol}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ (lã de aço comercial); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 24,9 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 5 a 9 e tempo = 300 min.	Melhor remoção de fenol em pH = 5 e 6, resultando em 99%.	Teixeira et al. (2015)
PFZ + Fenton	$C_{\text{fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 1 \text{ g L}^{-1}$ (pó de ferro metálico); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ a } 100 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 2,5 e tempo = 300 min.	Remoção de fenol: 80% e 100% com 5 e 10 mmol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$	Yoon et al. (2016)
PFZ + Fenton	PFZ: $C_{\text{fenol}} = 5 \text{ a } 60 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ (sucata comercial); pH = 3 a 10 e tempo = 360 min. PFZ + Fenton: $C_{\text{fenol}} = 5 \text{ a } 60 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{FZ}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ (sucata comercial); $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 7 e tempo = 360 min.	PFZ: o fenol atingiu uma remoção maior que 99% nos tempos de 20, 60, 120 e 150 min nos pH = 3, 4, 6 e 7, respectivamente. PFZ + Fenton: remoção de 89% em 20 min	Ambika, Devasena e Nambi (2016)

Fonte: Autoria própria.

5.2 BISFENOL A

Assim como para o fenol, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção do BPA, por meio da varredura no ultravioleta em um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application, da marca Varian na Central de Análises Químicas do IQSC (CAQI/IQSC/USP) (Figura 22).

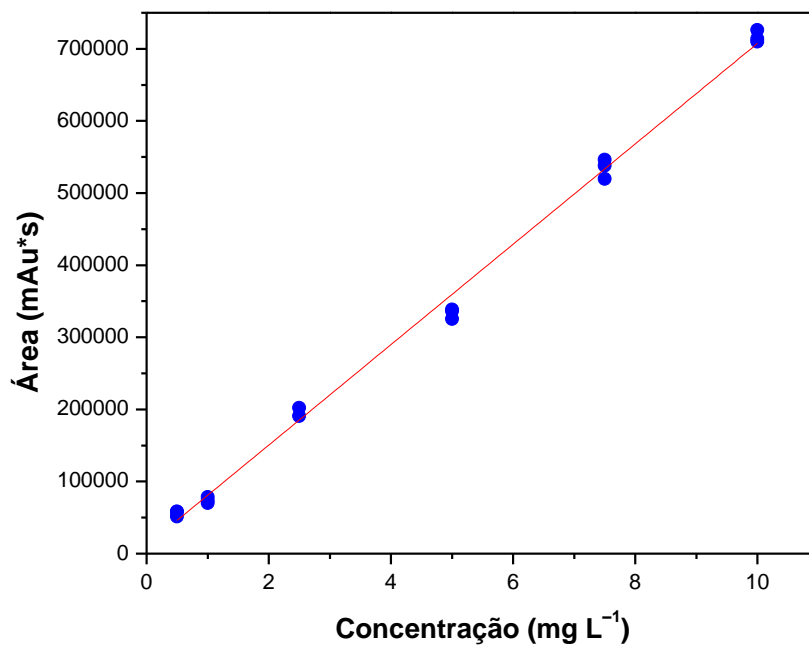
Figura 22 – Espectro de absorção no ultravioleta do BPA (10 mg L⁻¹)



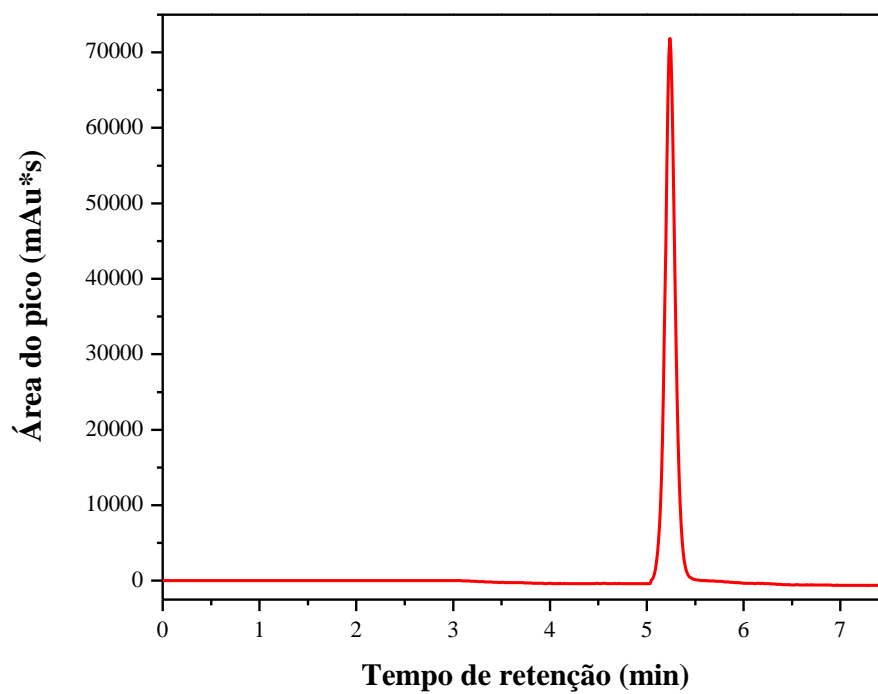
Fonte: Autoria própria.

Como visto na revisão bibliográfica (item 2.2), o BPA é sintetizado a partir do fenol, logo também absorve em 270 nm. Como o coeficiente de absorção molar nesse comprimento de onda é baixo, selecionou-se 230 nm nas análises por CLAE. Embora seja uma absorção mais genérica, ela é bem mais intensa, melhorando o limite de quantificação do método.

Foi construída uma curva analítica, em triplicata, de 0,5 a 10 mg L⁻¹ (Figura 23). A Figura 24 apresenta um cromatograma típico do BPA na concentração de 10 mg L⁻¹.

Figura 23 – Curva analítica do BPA ($\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $0,5 < C_{\text{BPA}} < 10 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Cromatograma do BPA em $\text{pH} = 6$, $C_{\text{BPA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autoria própria.

5.2.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

O método foi validado seguindo-se as recomendações da resolução RDC nº 166/2011 da ANVISA (Brasil, 2011). As figuras de mérito da validação estão mostradas na Tabela 21. A linearidade foi determinada pelo coeficiente de determinação da curva de calibração ponderada (Almeida; Castel-Branco; Falcão, 2002), os LD e LQ foram determinados pelo método do branco fortificado e a recuperação foi estimada comparando-se a adição de padrão externo à matriz em três concentrações com os resultados de padrão analítico em *n*-octanol.

Tabela 21 – Figuras de mérito calculadas para o procedimento analítico

Figura de mérito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valores	
		Obtidos	Normalizados
Linearidade	5 a 100	$R^2 = 0,996$	$R^2_{\text{min}} = 0,99$
Precisão intra-dia	100	(%) 1	máx = 5%
	50	2	
	10	5	
LD	—	12 ng L^{-1}	—
LQ	—	41 ng L^{-1}	—
Recuperação	100	(%) 111	80 a 120 %
	50	118	
	10	99	

Fonte: Autoria própria.

5.2.2 ESTUDOS DO PROCESSO FERRO ZERO

Tal qual os estudos do PFZ para o fenol, os fatores estudados para a degradação de BPA foram pH e vazão, nos níveis 5 e 6, 15 e 35 mL min^{-1} , respectivamente. A concentração de BPA foi fixada em 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados com duplicatas autênticas e em ordem

aleatória. A Tabela 22 apresenta a matriz dos experimentos realizados e as porcentagens médias de degradação do BPA obtidas nos primeiros 15 min.

Tabela 22 – Resultados do planejamento do BPA pelo PFZ

Ensaio	pH (x_1)	Vazão (mL min ⁻¹) (x_2)	Remoção (%)
1	–	+	57,2
6	–	–	62,8
8	–	–	65,2
4	+	+	48,6
2	–	+	54,3
7	+	–	34,8
3	+	–	30,6
5	+	+	50,0
Erro Padrão			2,09

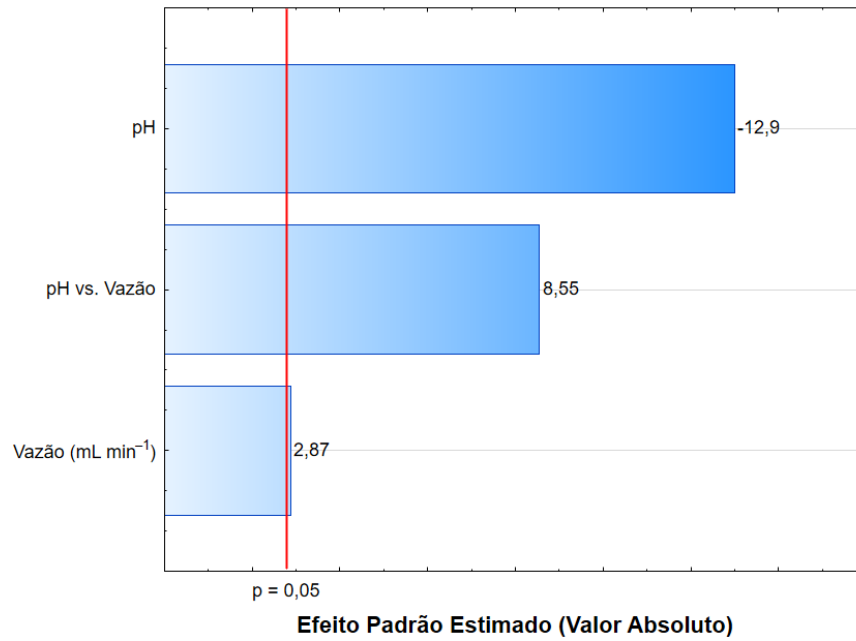
$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{pH-5}{1} \text{ e } x_2 = \frac{\text{Vazão}-25}{10}.$$

Fonte: Autoria própria.

Calculou-se então o erro padrão do planejamento fatorial 2² a partir da variância conjunta das duplicatas (2,09%) e, utilizando-se o software Statistica[®] 13.0, avaliou-se a significância estatística (95% de confiança) dos fatores estudados. O respectivo gráfico de Pareto é apresentado na Figura 25.

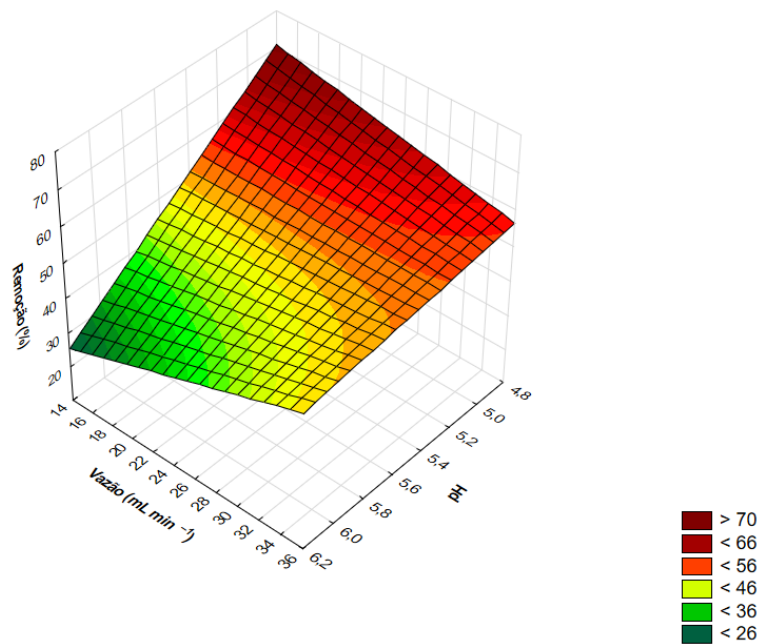
A partir do gráfico de Pareto, verifica-se que os fatores estudados são estatisticamente significativos (dentro da faixa estudada e com 95% de confiança), embora a significância da vazão seja marginal. Tem-se então a indicação de que, maiores degradações do BPA são obtidas com o menor pH e com a maior vazão testados. Pelo fato da interação entre o pH e a vazão ser positiva, espera-se que o efeito desses dois fatores na remoção do BPA seja mais pronunciado nos níveis altos. Tal comportamento é demonstrado pela superfície de respostas apresentada na Figura 26.

Figura 25 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção do BPA pelo PFZ (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Superfícies de respostas para a remoção do BPA ($C_{inicial}^{BPA} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$)



Fonte: Autoria própria.

O estudo da remoção do BPA pelo PFZ visou à determinação dos fatores estatisticamente significativos (95% de confiança) a serem utilizados *a posteriori*, no acoplamento com o processo Fenton. Como, dentro da faixa estudada, o efeito da vazão foi marginal e o nível alto (+) deste fator promoveu um leve aumento da remoção do BPA, a vazão foi fixada neste nível (35 mL min^{-1} , o máximo operacional do sistema). Uma vazão maior pode ter removido mais a camada de óxi-hidróxidos de ferro que se forma na superfície da lã de aço, favorecendo a remoção do BPA.

5.2.3 REMOÇÃO PELO PROCESSO FERRO ZERO ACOPLADO AO FENTON

Estudaram-se os fatores pH e $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ nos níveis 5,0 e 6,0 e 0,5 e 1,5 mmol L^{-1} , respectivamente. A Tabela 23 apresenta os resultados do planejamento fatorial inicial. Os resultados apresentados referem-se a uma amostra composta do efluente do reator durante os primeiros 15 min de reação.

Tabela 23 – Matriz experimental e remoções (%) alcançadas do planejamento preliminar durante a otimização (MRS) da remoção de BPA pelo processo acoplado

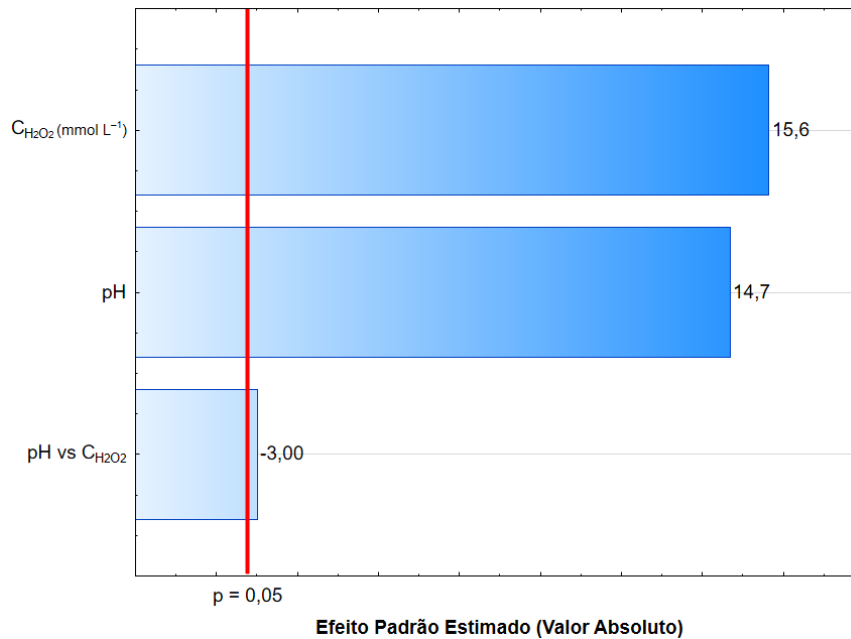
Ensaio	pH (x_1)	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1}) (x_2)	Remoção (%)
2	–	–	37,9
5	–	+	61,7
4	+	+	75,6
7	+	+	75,9
1	–	–	41,4
3	–	+	62,0
6	+	–	59,1
8	+	–	62,3
Erro padrão			1,65

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{\text{pH}-5}{0,5} \text{ e } x_2 = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}-1}{0,5}.$$

Fonte: Autoria própria.

O erro padrão do planejamento fatorial 2^2 foi calculado a partir da variância conjunta das réplicas (1,65%). Além disso, a significância estatística dos fatores (na faixa estudada com 95% de confiança) foi determinada usando-se o software Statística[®] 13.0. O respectivo gráfico de Pareto é apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Gráfico de Pareto obtido para a remoção do BPA, processo acoplado (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)



Fonte: Autoria própria.

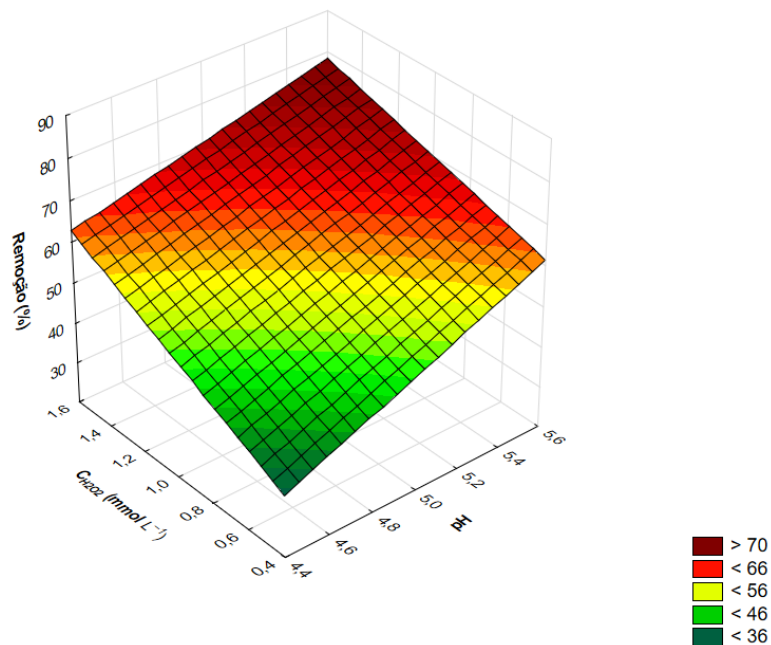
Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que os fatores estudados foram estatisticamente significativos e têm um efeito positivo. A interação desses dois fatores, embora marginal, também foi estatisticamente significativa, porém com sinal negativo. Então, observa-se uma tendência de se obterem maiores remoções com o aumento da $C_{H_2O_2}$ e do pH. Tal comportamento pode ser observado na superfície de respostas apresentada na Figura 28, representação gráfica do polinômio (modelo) ajustado aos dados (Equação 23).

$$\hat{y} = 59,48 + 8,73x_1 + 9,31x_2 - 1,79x_1x_2 \quad (23)$$

$(\pm 0,59)$ $(\pm 0,59)$ $(\pm 0,59)$ $(\pm 0,59)$

A análise de variância (ANOVA) dos resultados (Tabela 24) permite se determinar que o modelo da Equação 23 não só é estatisticamente significativo, como também preditivo, já que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos ($MQ_R/MQ_r = 156,46$) é maior do que dez vezes o valor da estatística F para 3 e 4 graus de liberdade (6,59). Também é possível estimar o coeficiente de determinação (R^2) do modelo, por meio da razão entre as somas quadráticas da regressão e a total ($SQ_R/SQ_T = 0,992$).

Figura 28 – Superfície de respostas do planejamento fatorial 2^2 preliminar realizado para a remoção do BPA pelo acoplamento



Fonte: Autoria própria.

Tabela 24 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da remoção do BPA pelo processo acoplado

Fonte de Variação (FV)	Somas Quadráticas (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Médias Quadráticas (MQ)
Regressão (R)	1.330,094	3	443,3646
Resíduos (r)	11,335	4	2,8337
Total (T)	1.341,429	7	

Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados apresentados, utilizando-se a MSR, foram feitos experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação, buscando-se a região ótima de remoção. Os resultados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Degradações obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação de BPA, processo acoplado

Ensaio	pH (x_1)	$C_{H_2O_2}$ ($mmol L^{-1}$) (x_2)	Remoção (%)
A	0,00	0,00	62,8
B	0,32	0,30	74,5
C	0,64	0,60	81,6
D	0,96	0,90	89,0
E	1,28	1,20	97,1
F	1,60	1,50	75,4

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{pH-5}{0,5} \text{ e } x_2 = \frac{C_{H_2O_2}-1}{0,5}.$$

Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que a remoção aumenta conforme o pH e a $C_{H_2O_2}$ aumentaram até o ensaio E, apresentando uma queda significativa no ensaio F. Por fim, completando-se a MSR, tomou-se as condições do ensaio E como o ponto central de um planejamento composto central (PCC) 2^2 com cinco réplicas genuínas deste ponto, ou seja, pH = 5,64 e $C_{H_2O_2} = 1,60 \text{ mmol}^{-1}$). Os resultados desse novo planejamento são mostrados na Tabela 26.

Observa-se que o PCC confirmou que as condições do ensaio E eram, aproximadamente, as ótimas do processo acoplado, obtendo-se uma remoção média de 97,1% do BPA inicial. Além disso, durante os experimentos, a concentração inicial de H_2O_2 (x_2) variou de, aproximadamente, 0,89 a 2,3 $mmol L^{-1}$ (-1,414 a +1,414, respectivamente); não obstante, o consumo de H_2O_2 permaneceu razoavelmente constante, variando de 85,5 a 87,8%.

O modelo polinomial que melhor se ajustou aos dados experimentais é apresentado na Equação 24. A Figura 29 apresenta os respectivos gráfico de contorno e de superfície.

$$\hat{y} = 97,14 + 18,06x_1 - 18,84x_1^2 - 5,80x_2 - 29,34x_2^2 - 3,08x_1x_2 \quad (24)$$

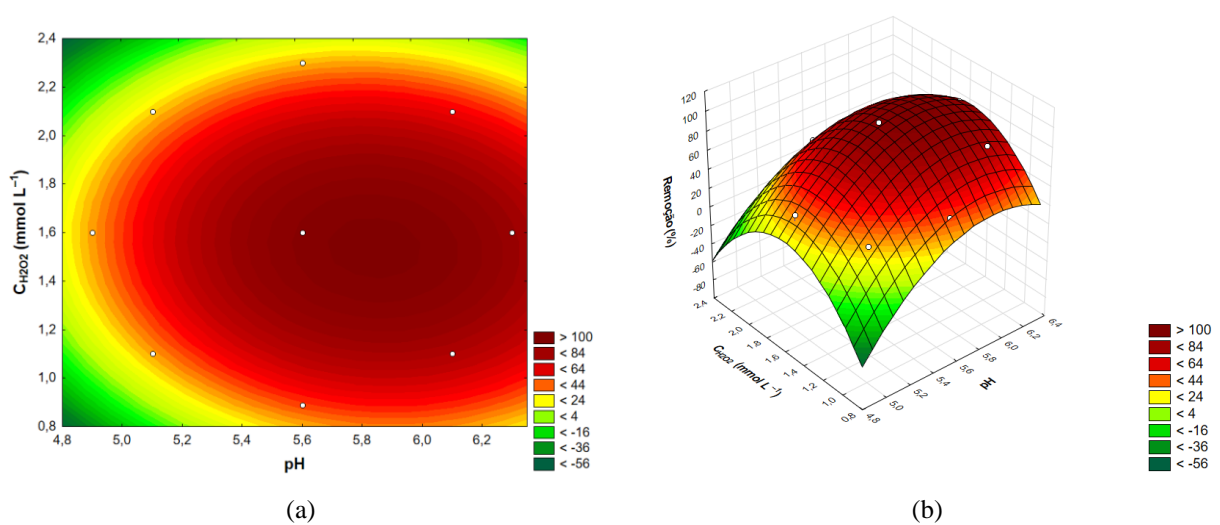
Tabela 26 – Resultado do planejamento composto central 2², BPA

Ensaio	pH (x_1)	$C_{H_2O_2}$ (mmol L ⁻¹) (x_2)	Remoção (%)	Peróxido Residual (mmol L ⁻¹)
12C	0	0	97,2	0,200
13C	0	0	97,1	0,198
3	+1	-1	78,5	0,152
1	-1	-1	30,6	0,146
7	0	-1,414	46,1	0,123
4	+1	+1	57,0	0,301
9C	0	0	97,1	0,202
10C	0	0	97,2	0,204
2	-1	+1	21,4	0,304
6	+1,414	0	83,1	0,197
11C	0	0	97,1	0,206
8	0	+1,414	35,0	0,314
5	-1,414	0	40,0	0,195

Equações de codificação: $x_1 = \frac{pH-5,6}{0,5}$ e $x_2 = \frac{C_{H_2O_2}-1,6}{0,5}$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Representação gráfica do modelo ajustado aos dados durante a otimização (MSR) da remoção do BPA pelo processo acoplado: (a) gráfico de contorno e (b) superfície de respostas



Fonte: Autoria própria.

A análise de variância (ANOVA) dos resultados (Tabela 27) permitiu determinar que o modelo da Equação 24 não era somente estatisticamente significativo, como também, preditivo, já que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos ($MQ_R/MQ_r = 116,13$) foi maior do que dez vezes o valor da estatística F para 5 e 7 graus de liberdade (3,97). Também foi possível estimar o R^2 do modelo, por meio da razão entre as somas quadráticas da regressão e a total ($SQ_R/SQ_T = 0,988$).

Tabela 27 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento durante a otimização (MSR) da remoção de BPA pelo processo acoplado

Fonte de Variação (FV)	Somas Quadráticas (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Médias Quadráticas (MQ)
Regressão (R)	10.498	5	2.099,6
Resíduos (r)	126,5547	7	18,0792
Falta de ajuste (faj)	126,5427	3	42,1809
Erro puro (ep)	0,0120	4	0,0030
Total (T)	10.625	12	

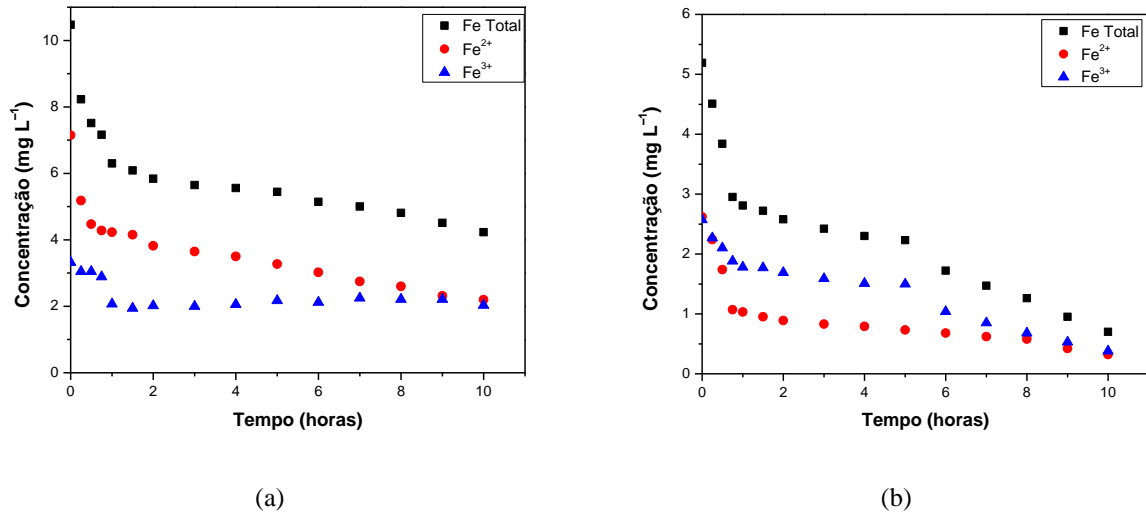
Fonte: autoria própria.

Nesse tipo de planejamento, outra possível verificação é comparar a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro ($MQ_{faj}/MQ_{ep} = 14.060,3$) com o valor da estatística F para 3 e 4 graus de liberdade (6,59). Para que não haja falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, tal razão tem de ser menor que o F crítico, o que claramente não aconteceu. Esse aparente problema se deu pelo valor extremamente baixo do erro puro (devido à alta concordância entre as réplicas). Com um erro puro tão baixo, é difícil que uma parábola consiga se ajustar a todos os pontos experimentais. No entanto, o ajuste ainda foi bastante satisfatório ($R^2 = 0,988$).

O máximo da função (Equação 24) encontra-se em ($x_1 = +0,49$; $x_2 = -0,12$). Convertendo-se as variáveis codificadas em reais: $pH = 5,84$ e $C_{H_2O_2} = 1,54 \text{ mmol L}^{-1}$, com uma remoção de 97,14%.

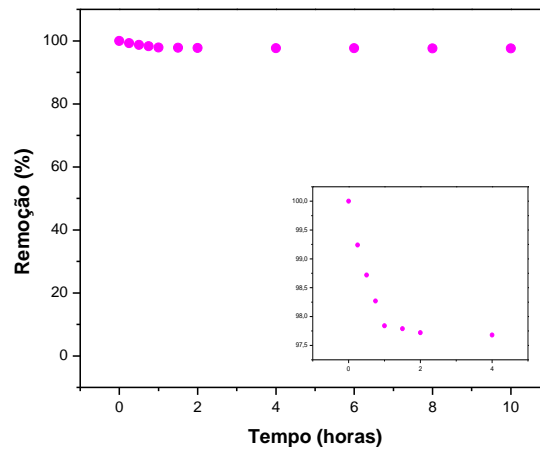
Novamente, foram realizados experimentos de longa duração com os mesmos objetivos anteriores, nas seguintes condições: massa inicial da lã de aço 8,50 g, concentração inicial de BPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$, vazão 35 mL min^{-1} e temperatura $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Os resultados do experimento de longa duração são mostrados nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total (mg L^{-1}) após o processo (a) Ferro Zero e (b) acoplado, BPA



Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Remoção de BPA ao longo do tempo, após o processo acoplado. Input: Ampliação da remoção até 4 horas

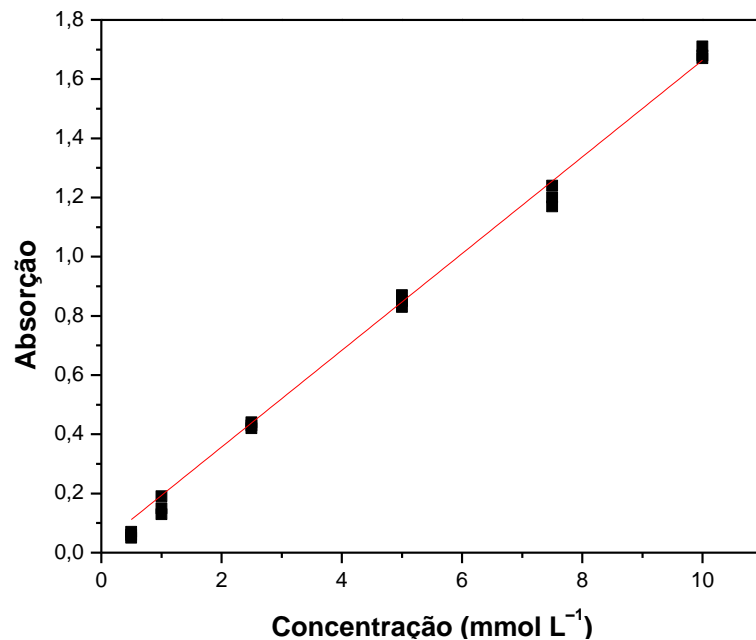


Fonte: Autoria própria.

Observou-se que após 2 h, atingiu-se o estado estacionário do acoplamento PFZ + Fenton, que permaneceu por, pelo menos, 10 h. A concentração de ferro total permaneceu menor do que 11 mg L^{-1} ao longo de todo o processo.

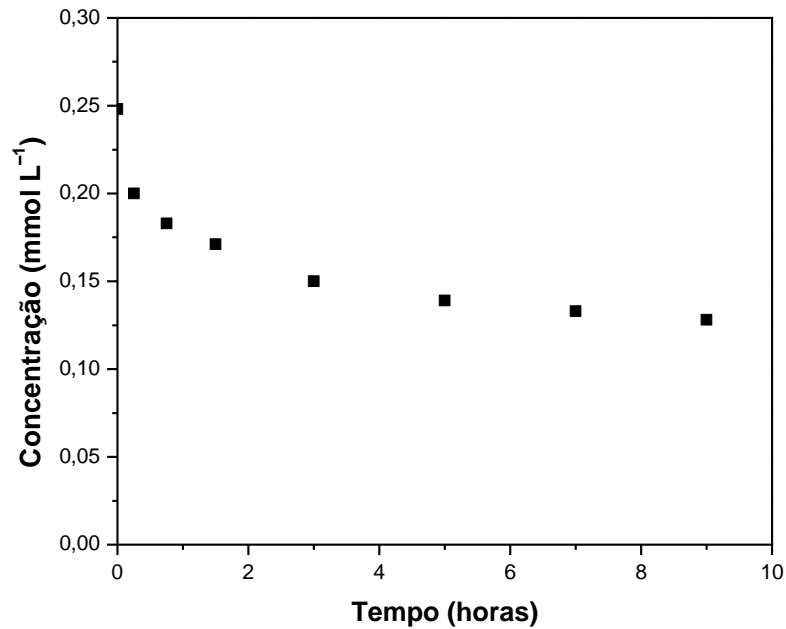
Para se medir concentração de H_2O_2 residual na saída do reator, utilizou-se o método do metavanadato de potássio e assim, foi obtida uma curva analítica, em triplicata, no intervalo de 0,1 a 10 mmol L^{-1} (Figura 32). Observou-se (Figura 33) que houve um consumo mais significativo de H_2O_2 até, aproximadamente, as primeiras 2 h de reação. Das 2 até às 10 h de reação, o H_2O_2 continuou a ser consumido, mas numa taxa bem menor. Ao final do experimento, a concentração de H_2O_2 era $0,82 \text{ mmol L}^{-1}$ (53% da inicial), ainda o suficiente para a manutenção do estado estacionário. Logo, com a finalidade de parar as reações de oxidação para posterior análise das amostras por CLAE, foi utilizado MnO_2 em excesso (aproximadamente 2 g) no béquer onde foram retiradas as amostras, e aguardou-se 15 min até o total consumo do H_2O_2 . Após esse tempo, as amostras eram filtradas em papel qualitativo e depois em membrana de acetato de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$.

Figura 32 – Curva analítica para H_2O_2 residual obtida para BPA, no intervalo de 0,1 a 10 mmol L^{-1}



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Concentrações de H₂O₂ residual ao longo do tempo, após o processo acoplado, BPA



Fonte: Autoria própria.

Novamente, o cálculo da eficiência do processo levou em conta a vazão empregada e o tempo do experimento. Com 10 h de operação, trataram-se 21 L da solução de BPA a 100 µg L⁻¹, nas condições empregadas nos experimentos (Equação 25). Integrando-se o perfil de degradação do BPA, obteve-se a massa de BPA removida: 2.053 µg, aproximadamente. Por fim, como a massa total de BPA que circulou no sistema foi 2.100 µg (Equação 26), calculou-se uma eficiência de remoção de 97,8% (Equação 27).

$$V_{tratado} = Q \times t = 35 \frac{mL}{min} \times \frac{1 L}{10^3 mL} \times \frac{60 min}{1 h} \times 10 h = 21 L \quad (25)$$

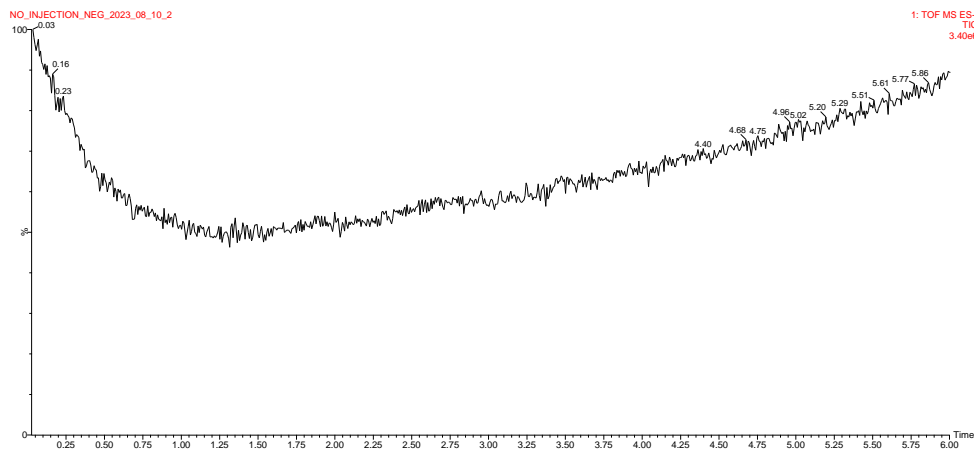
$$(m BPA)_{total} = C_{BPA} \times V_{tratado} = 100 \frac{\mu g}{L} \times 21 L = 2.100 \mu g \quad (26)$$

$$Eficiência (\%) = \frac{(m BPA)_{removida}}{(m BPA)_{total}} \times 100 = \frac{2.053 \mu g}{2.100 \mu g} \times 100 = 97,8\% \quad (27)$$

5.2.4 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A identificação dos produtos de degradação gerados durante os tratamentos reductivo (PFZ) e oxidativo (Fenton) do BPA foi feita pela análise da varredura total de íons (*full scan*) e varredura de íons de uma determinada faixa de massa (SIM). Inicialmente, analisou-se água ultrapura que foi utilizada no preparo das soluções de BPA (branco). De acordo com a Figura 34, nenhum pico cromatográfico foi observado.

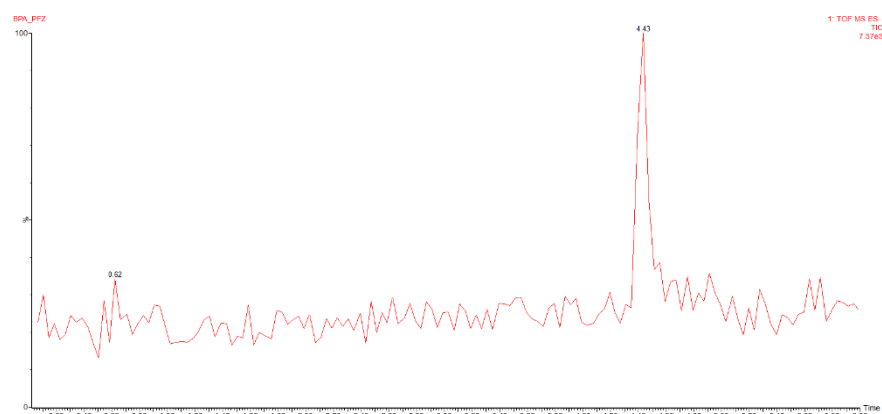
Figura 34 – Cromatograma (análise de massas) da água empregada no preparo das soluções de BPA



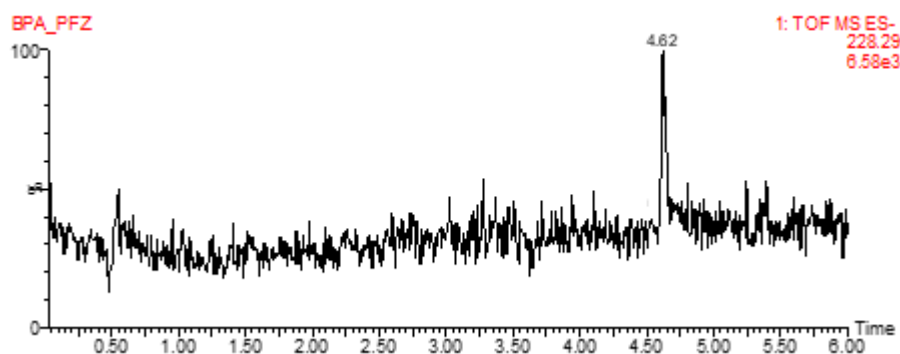
Fonte: Autoria própria.

A partir da varredura no modo *full scan* das amostras de BPA após o PFZ, foi obtido o cromatograma de íons totais (TIC) (Figura 35a). Foi observado que o BPA ainda estava presente na amostra e aparece no tempo de retenção (t_R) de 4,62 min (Figura 35b), sendo confirmado pelo íon $[M-H]^-$ de m/z igual a 228,2869 era esperado o valor de 227,2869 então, provavelmente, o equipamento, mesmo sendo de alta resolução, apresentou um erro de 1 ppm).

Figura 35 – Análise de massas do BPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) após o PFZ:
 (a) TIC (cromatograma de íons totais) e (b) cromatograma referente ao BPA.



(a)

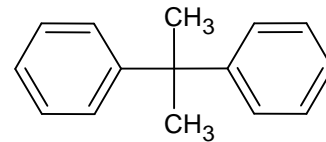
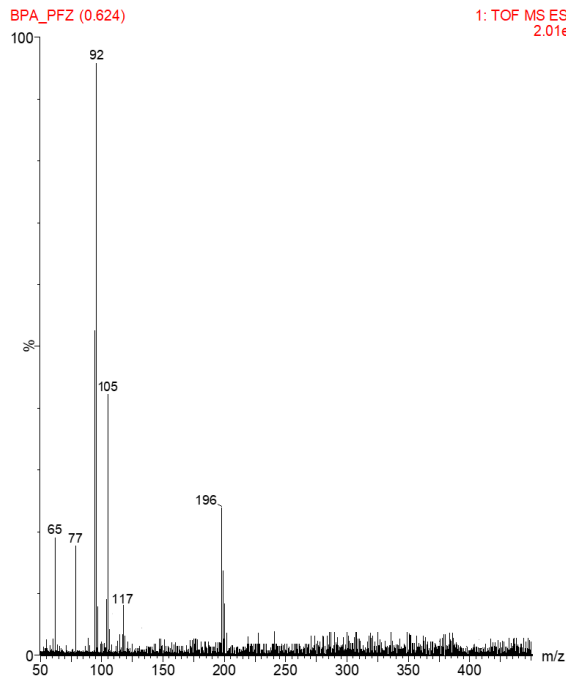


(b)

Fonte: Autoria própria.

Analisando-se a Figura 35a, foi possível notar dois picos gradados, indicando dois produtos de degradação. O 1º pico observado foi em 0,62 min, que corresponde ao produto de degradação (DP1) com razão m/z 195,2932. Observa-se (Figura 36a) que a diferença de massa entre o BPA (228,2869 Da) e o produto observado (196,2932 Da) é aproximadamente 32 Da, provavelmente relacionado à perda das hidroxilas do BPA, produto de redução. Uma sugestão para o esse produto de degradação (DP1) é o 2,2-difenilpropano, pois o espectro de massas coincide com o fornecido pela base de dados NIST.

Figura 36 – Produto de degradação (DP1) observado após o PFZ, no tempo de retenção 0,62 min:
 (a) espectro de massas de m/z 195,29 e (b) estrutura sugerida



(a)

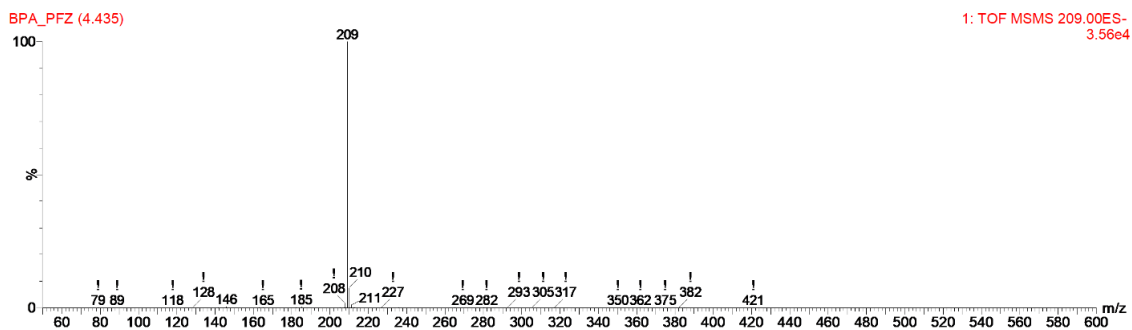
(b)

Fonte: Autoria própria.

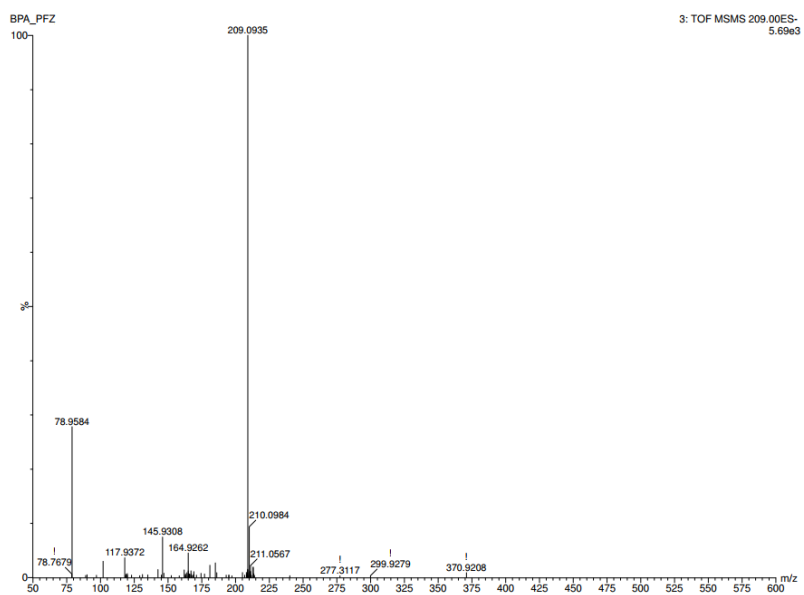
O 2º pico foi observado em 4,43 min, correspondendo a um produto de degradação (DP2) com razão m/z 209,095 (Figura 37a). Ao se observar a Figura 36b, notam-se algumas perdas características: perda de H_2O do íon fragmentado de razão m/z 164,9262, formando um fragmento com m/z 145,9308; perda de CO , formando um fragmento com m/z 117,9372; e, por fim, perda de C_3H_3 , formando um fragmento com m/z 78,9584. Não se encontraram relatos na literatura sobre esse composto, mas conforme pesquisa feita no banco de dados *MassBank* e da correlação das razões m/z vs. intensidade do espectro de massas dos íons fragmentados (MS2), foi possível sugerir que o DP2 seja o composto (2E)-3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)prop-2-enal, pois obteve uma correspondência de 0,8755.

Ao se analisar a solução após a adição de peróxido de hidrogênio, só foi possível identificar um produto de degradação com relação m/z de 209,0935 no tempo de retenção 4,43 min, ou seja, o DP2.

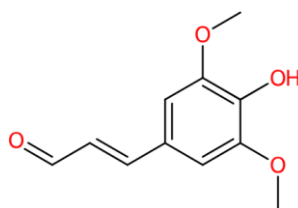
Figura 37 – Produto de degradação (DP2) observado após o PFZ, no tempo de retenção 4,43 min:
(a) espectro de massas; (b) espectro de íons fragmentados de m/z 209,09; (c) estrutura sugerida



(a)



(b)

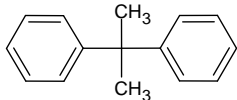
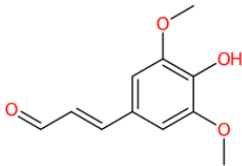
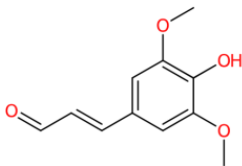


(c)

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 28 resume os principais produtos de degradação gerados de BPA pelo sistema acoplado.

Tabela 28 – Resumo dos produtos de degradação de BPA

Processo	Produto de degradação	Tempo de retenção (min)	[M-H] ⁻	Proposta
Ferro Zero	DP1	0,65	195,2932	
	DP2	4,43	209,0935	
Fenton	DP2	4,43	209,0935	

Fonte: Autoria própria.

5.2.5 ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Primeiramente foram feitos ensaios com a linhagem MDA-MB-231, células hormônio-independentes. A toxicidade da amostra foi estimada comparando-se os valores obtidos com os do controle negativo (células sem tratamento, indicada como 100%).

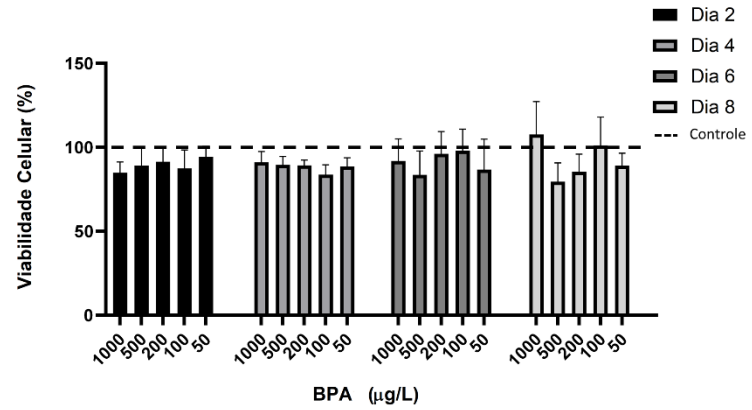
Como se pode observar na Figura 38, as amostras não foram tóxicas para as células, uma vez que as amostras ficaram com valores percentuais iguais ou acima do controle negativo, e realizando uma ANOVA com 2 critérios (fatores) e o pós-teste de Dunnett ($p < 0,05$) destas amostras, foi demonstrado que não houve uma alteração significativa em relação ao controle negativo (células somente com meio de cultura).

Dando prosseguimento aos testes, foram realizadas as análises de estrogénicidade usando-se a linhagem MCF7, que são células de câncer de mama dependentes de estrógeno, sendo analisadas em 570 nm (Figura 39). Observou-se, que o estradiol (controle positivo, C+) estimula as células MCF7 a se replicarem, com diferenças significativas nos dias 4 e 6 para a maior parte das amostras, no entanto houve uma redução no número de células no 8º dia, indicativo que ocorreu um esgotamento do meio de cultura e isto indicou que o sistema está funcional.

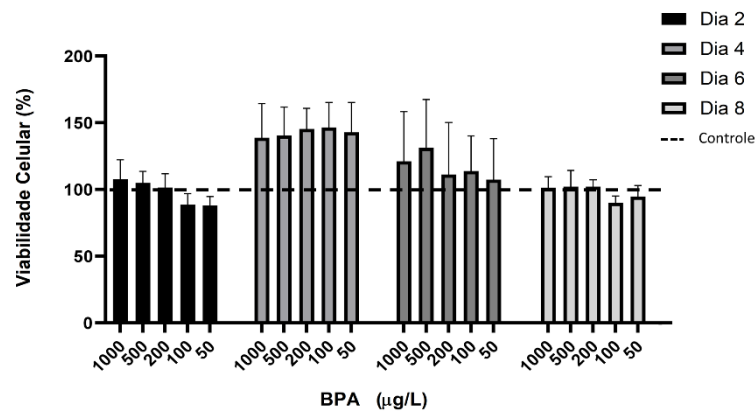
As amostras testadas não apresentaram ação estrogênica em nenhuma das concentrações e condições testadas, com exceção de BPA (concentração inicial $100 \mu\text{g L}^{-1}$) na concentração testada de 1000 ng L^{-1} que após 6 dias de incubação, apresentou diferença significativa para o controle negativo, sendo um agonista parcial. No caso das amostras de BPA + PFZ, houve um valor abaixo do controle negativo no sexto dia, mas não foram encontradas correspondências com os outros três dias de ensaio, portanto não apresentou ação inibitória.

A ausência de ação estrogênica pode ter ocorrido por causa da concentração usada nos experimentos em relação à atividade agonista parcial do BPA e seus derivados, pois os valores de absorvância ficaram com percentuais iguais ou acima do controle negativo de acordo com a ANOVA com 2 critérios e o pós-teste de Dunnett ($p < 0,05$), destas amostras.

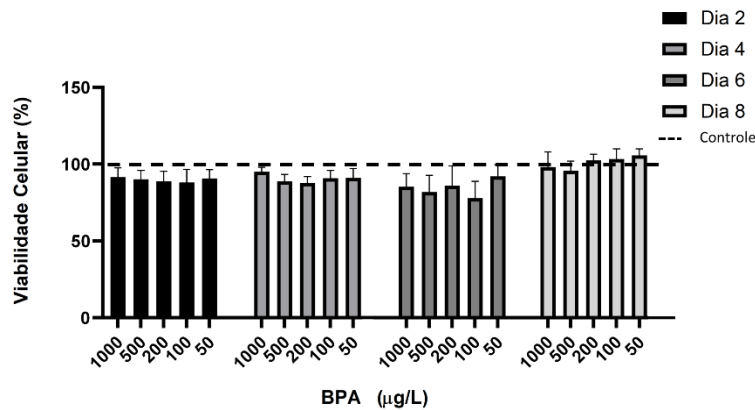
Figura 38 – Ensaios de citotoxicidade das amostras usando a linhagem MDA-MB-231 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT: (a) BPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) BPA (PFZ) e (c) BPA (PFZ + Fenton)



(a)



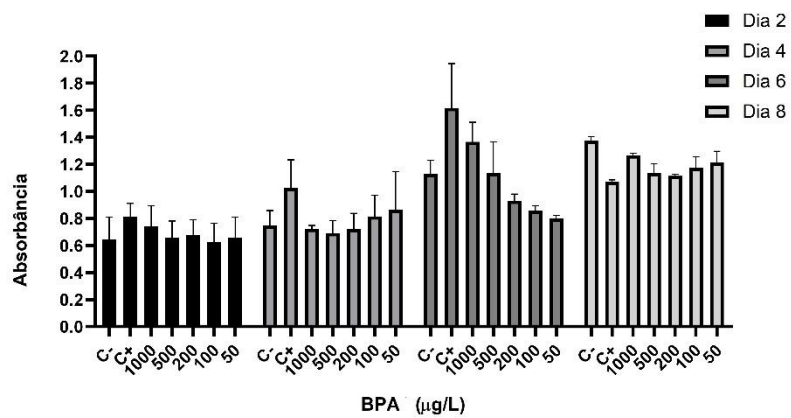
(b)



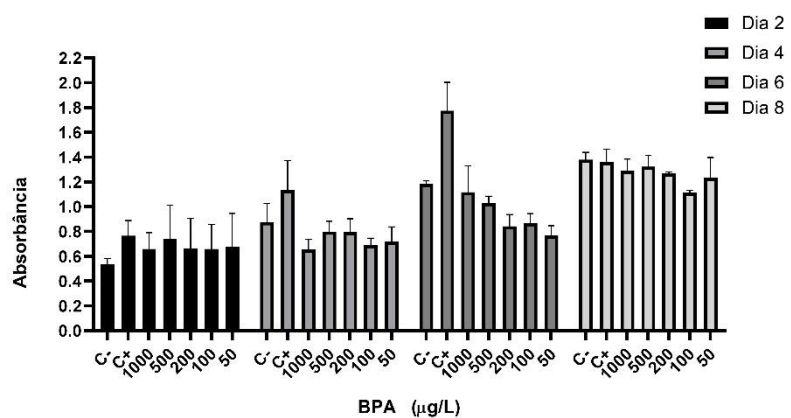
(c)

Fonte: Autoria própria.

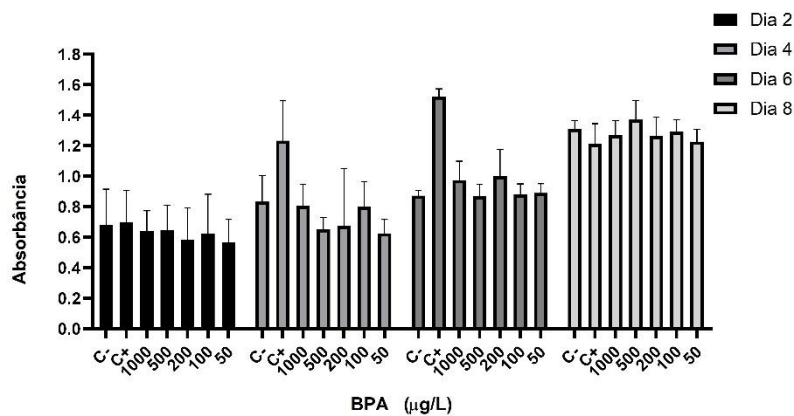
Figura 39 – Ensaios de estrogenicidade das amostras usando a linhagem MCF7 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT:
 (a) BPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) BPA (PFZ) e (c) BPA (PFZ + Fenton)



(a)



(b)



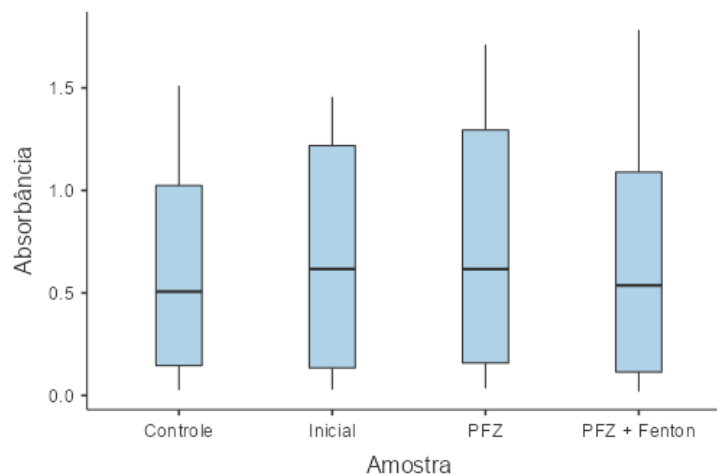
(c)

Fonte: Autoria própria.

5.2.6 ENSAIO DE ECOTOXICIDADE CRÔNICA (*Raphidocelis subcapitata*)

Os resultados dos testes de ecotoxicidade crônica com a alga *Raphidocelis subcapitata*, não apresentaram distribuição normal (o valor p de Shapiro-Wilk variou de 0,009 a 0,037), e podem ser visualmente observados na Figura 40, que apresenta o gráfico *Box plot* referente ao comportamento dos quatro grupos testados (Controle, Inicial, PFZ e PFZ + Fenton). Além disso, o teste de Kruskal-Wallis mostrou que não houve diferença estatisticamente significativa, no nível de 95% de confiança, entre os grupos (valor p = 0,932).

Figura 40 – Comparação do crescimento da biomassa algal (*Raphidocelis subcapitata*) durante o ensaio ecotoxicológico crônico das amostras oriundas da degradação de uma solução inicial contendo 100 $\mu\text{g BPA L}^{-1}$



Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, esse resultado não significa, necessariamente, que a amostra inicial (sem tratamento) não apresentou ecotoxicidade às algas. Isso porque o teste foi feito em um tubo de ensaio com tampa-rosca contendo 17 mL do meio de cultivo, 2 mL de inóculo (biomassa algal) e 1 mL de amostra. Portanto, a concentração testada de BPA foi, de fato, 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Então pode-se apenas afirmar que, no teste realizado, 5 $\mu\text{g BPA L}^{-1}$ não causou ecotoxicidade.

Em segundo lugar, verifica-se que os tratamentos realizados (PFZ e Fenton) não conferiram ecotoxicidade ao efluente, o que é sempre uma possibilidade ao se degradar poluentes.

Por fim, pode-se afirmar que $5 \mu\text{g BPA L}^{-1}$ é uma concentração segura para o organismo testado. Mas nada se pode inferir quanto ao comportamento ao longo da cadeia trófica, pois os fenômenos de bioacumulação e biomagnificação podem fazer com que tal concentração de BPA, presente em um produtor (no caso, a alga *Raphidocelis subcapitata*), venha a causar efeitos deletérios em níveis tróficos superiores.

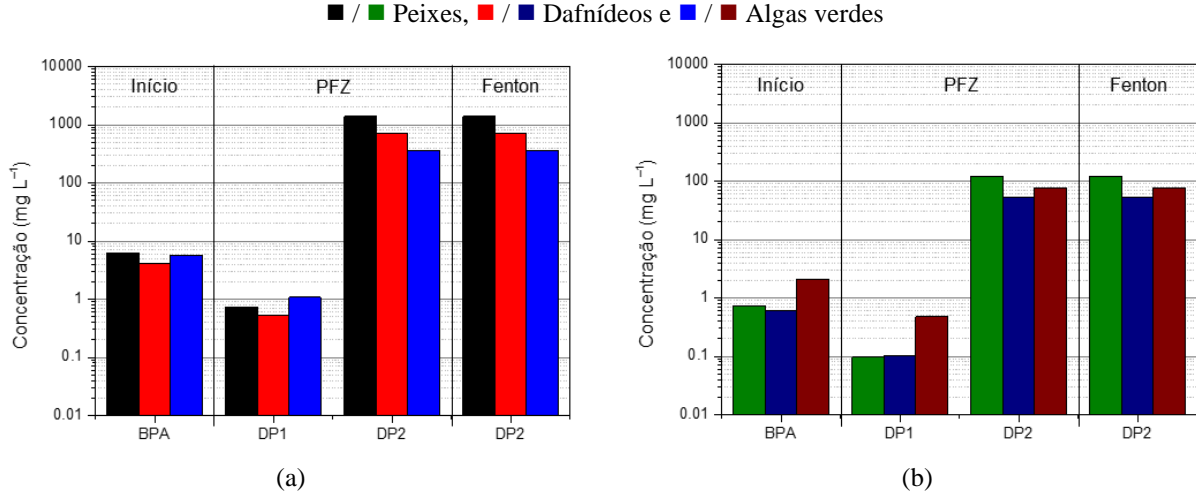
5.2.7 ESTIMATIVAS *IN SILICO* DA ECOTOXICIDADE E DA LIPOFILICIDADE

Baseado nas estruturas do BPA e dos produtos de degradação propostos, as ecotoxicidades (aguda e crônica), a três níveis tróficos distintos, foram estimadas usando-se o software *Ecological Structure Activity Relationships* (ECOSAR) versão 2.2. Agências reguladoras como a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), o Centro Europeu para a Validação de Métodos Alternativos (ECVAM) e o Registro, Avaliação, Autorização e Restrições de Produtos Químicos (REACH) têm recomendado o uso de softwares que prevejam a relação quantitativa estrutura-toxicidade, para apoiar a avaliação de perigos de produtos químicos e farmacêuticos para fins regulatórios (Li et al., 2024).

É possível se observar na Figura 41 que, em geral, quando BPA foi tratado pelo PFZ, os dois compostos gerados apresentam ecotoxicidades bem distintas. O DP1, resultante da desidroxilação total do BPA é aproximadamente uma ordem de magnitude mais ecotóxico do que o próprio BPA, tanto nos testes agudos quanto crônicos. Em contrapartida, o DP2 é aproximadamente duas ordens de magnitude menos ecotóxico do que o BPA, novamente, independentemente do teste ser agudo ou crônico.

Os hidrocarbonetos aromáticos têm sido relatados como sendo tóxicos e carcinogênicos, persistentes e com tendência a bioacumularem (Froehner; Maceno; Machado, 2011; Li et al., 2024). Por outro lado, a toxicidade de cetonas e álcoois pode ser considerada muito baixa, sendo seus efeitos tóxicos devidos às respectivas lipofilicidades ($\log K_{ow}$) (Moore et al., 2007; Bordes et al., 2013).

Figura 41 – Ecotoxicidades (a) agudas e (b) crônicas estimadas usando-se o software ECOSAR 2.2:



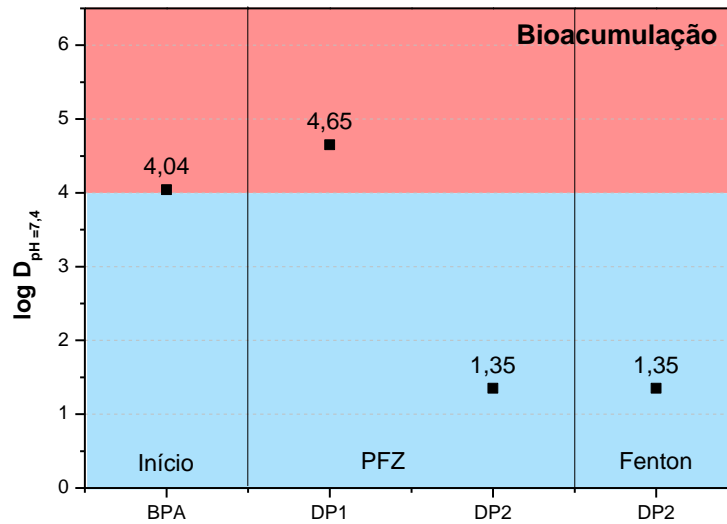
Fonte: Autoria própria.

Para se estimar as lipofilicidades do BPA e dos produtos de degradação, de acordo com o *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* (GHS) (ONU, 2017), pode-se usar o valor dos respectivos $\log K_{OW}$. O coeficiente de partição K_{OW} mede a solubilidade relativa de um composto entre dois solventes imiscíveis: octan-1-ol e água. Como os valores de K_{OW} podem abranger várias ordens de grandeza, costuma-se usar o logaritmo do K_{OW} , ao invés do próprio coeficiente. Isso facilita a comparação entre compostos, além de se evitar o uso da notação científica.

No entanto, o K_{OW} é um descritor da lipofilicidade apenas de compostos neutros ou que possuam uma única forma. Se o composto for ionizável, ele apresentará diferentes formas dependendo do pH do meio. Nesse caso, o coeficiente de partição D é um descritor mais apropriado, já que ele mede a solubilidade relativa (dependente do pH) de todas as espécies no sistema octan-1-ol/água. Novamente, costuma-se usar o $\log D$ ao invés do próprio coeficiente. Por fim, se o composto for neutro ou independente do pH do meio, o $\log K_{OW}$ e o $\log D$ fornecem o mesmo valor (ACD/Labs, 2024).

A Figura 42 apresenta as lipofilicidades estimadas. Como o GHS considera bioacumuláveis os compostos com $\log K_{OW}$ (ou $\log D$) ≥ 4 , observa-se que o BPA e o DP1 podem ser bioacumulados e, portanto, biomagnificados; o DP2, não.

Figura 42 – Lipofilicidades ($\log D_{\text{pH}=7,4}$) estimadas usando-se a plataforma Chemicalize



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, como a concentração inicial do BPA era $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,100 \text{ mg L}^{-1}$) e, forçosamente, as concentrações dos produtos de degradação eram menores, as soluções inicial e final, muito provavelmente, não exerceriam ecotoxicidade aguda ou crônica aos níveis tróficos em questão. No entanto, considerando-se que a concentração de um poluente lipofílico pode ser biomagnificada várias ordens de grandeza ao longo de uma cadeia trófica, não se pode descartar a hipótese de que o BPA e o DP1 venham a exercer ecotoxicidade. O mesmo não se espera do DP2, por apresentar baixas ecotoxicidade e lipofilicidade.

Resumindo-se as Tabelas 4.1.1 (Categorias de substâncias perigosas ao ambiente aquático), 4.1.2 (Esquema de classificação de substâncias perigosas ao ambiente aquático) e 4.1.6 (Elementos do rótulo de substâncias perigosas ao ambiente aquático) do GHS, tem-se a Tabela 29. O BPA é classificado como um composto tóxico e muito tóxico (nas categorias aguda e crônica, respectivamente); o DP2, como não apresenta ecotoxicidade aguda e seu $\log D_{\text{pH}=7,4} < 4$, não é considerado uma substância perigosa. Ou seja, o tratamento proposto foi capaz de, virtualmente, remover a ecotoxicidade da solução inicial.

Tabela 29 – Classificação de risco dos poluentes aquáticos em função de suas ecotoxicidades e lipofilicidades

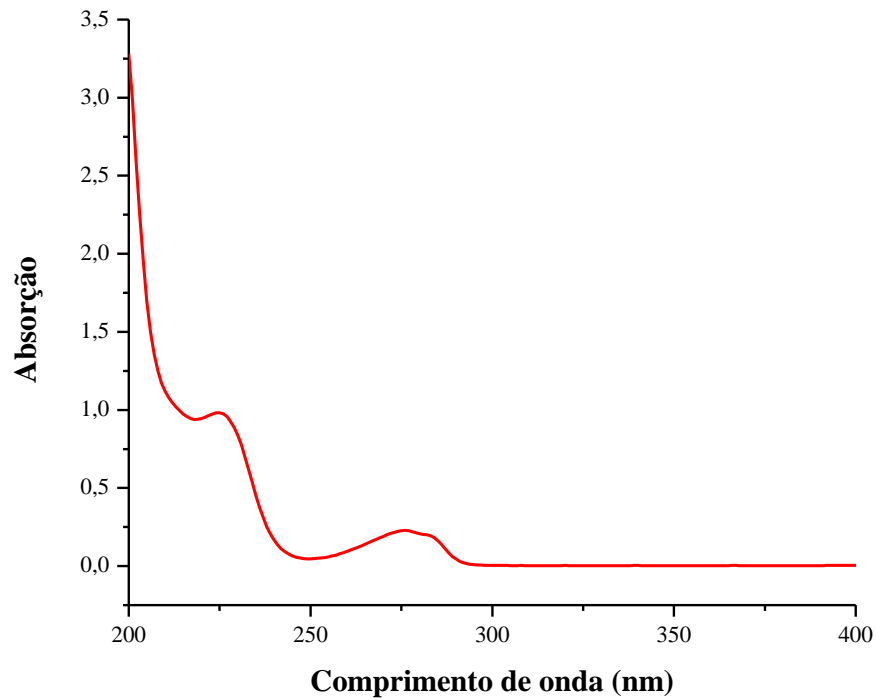
Ecotoxicidade	Categoria	Declaração de Perigo
Aguda	Aguda 1 CL_{50} (ou CE_{50}) $\leq 1,00$ mg L ⁻¹	Muito Tóxico
	Aguda 2 $1,00 < CL_{50}$ (ou CE_{50}) $\leq 10,0$ mg L ⁻¹	Tóxico
	Aguda 3 $10,0 < CL_{50}$ (ou CE_{50}) ≤ 100 mg L ⁻¹	Nocivo
Crônica	Crônica 1 CL_{50} (ou CE_{50}) $\leq 1,00$ mg L ⁻¹ e $\log K_{OW}$ (ou $\log D$) ≥ 4	Muito Tóxico (com efeitos duradouros)
	Crônica 2 $1,00 < CL_{50}$ (ou CE_{50}) $\leq 10,0$ mg L ⁻¹ e $\log K_{OW}$ (ou $\log D$) ≥ 4	Tóxico (com efeitos duradouros)
	Crônica 3 $10,0 < CL_{50}$ (ou CE_{50}) ≤ 100 mg L ⁻¹ e $\log K_{OW}$ (ou $\log D$) ≥ 4	Nocivo (com efeitos duradouros)
	Crônica 4 Sem ecotoxicidade aguda e $\log K_{OW}$ (ou $\log D$) ≥ 4	Pode causar efeitos duradouros

Fonte: Adaptado de ONU (2007).

5.3 TETRABROMOBISFENOL A

Assim como para o fenol e o BPA, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção do TBBPA, por meio da varredura no ultravioleta ($C_{TBBPA} = 10$ mg L⁻¹) em um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application da marca Varian na Central de Análises Químicas do ISQC (CAQI/ISQSC/USP) (Figura 43).

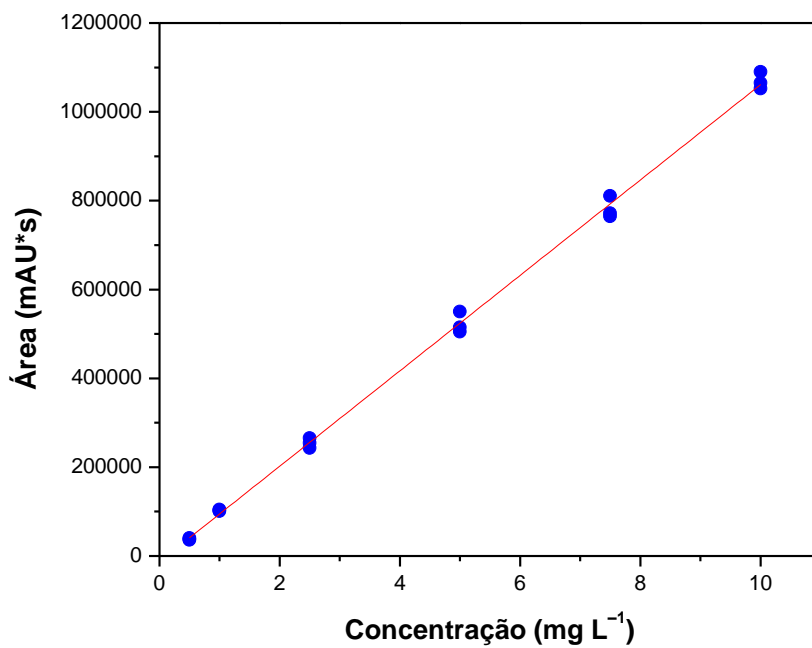
Figura 43 – Espectro de absorção no ultravioleta do TBBPA, em metanol ($C_{\text{TBBPA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$)



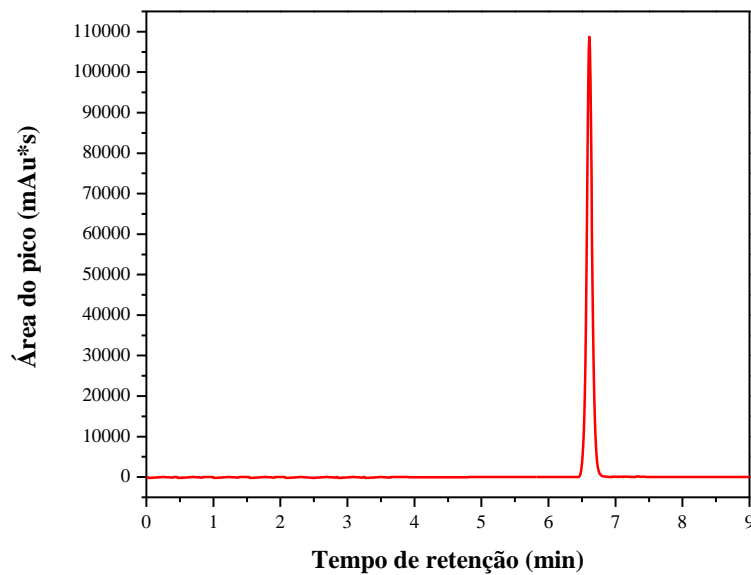
Fonte: Autoria própria.

Conforme o item 2.3, o tetrabromobisfenol A (TBBPA) é sintetizado a partir do BPA, logo os comprimentos de máxima absorção foram iguais ao do BPA, em 230 e 270 nm, sendo feita a leitura em 230 nm.

Foi construída uma curva analítica, em triplicata, de 0,5 a 10 mg L^{-1} em metanol, pois a solubilidade em água é de apenas 1 mg L^{-1} (Figura 44). A Figura 45 mostra um cromatograma típico do TBBPA na concentração de 10 mg L^{-1} em metanol.

Figura 44 – Curva analítica do TBBPA ($\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $0,5 < C_{\text{TBBPA}} < 10 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 – Cromatograma do TBBPA (em metanol), $C_{\text{TBBPA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ 

Fonte: Autoria própria.

5.3.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

O método foi validado seguindo-se as recomendações da RDC nº 166/2017 da ANVISA (Brasil, 2017). As figuras de mérito da validação são mostradas na Tabela 30. A linearidade foi determinada pelo coeficiente de determinação da curva de calibração ponderada (Almeida, Castel-Branco, Falcão, 2002), os LD e LQ foram determinados pelo método do branco fortificado e a recuperação foi estimada comparando-se a adição de padrão externo à matriz em três concentrações com os resultados de padrão analítico em metanol.

Tabela 30 – Figuras de mérito do método analítico empregado nas amostras de água

Figura de mérito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valores	
		Obtidos	Normalizados
Linearidade	5 a 100	$R^2 = 0,987$	$R^2_{\text{min}} = 0,99$
Precisão intra-dia	100	(%) 1	Máx = 5%
	50	2	
	10	5	
LD	—	12 ng L^{-1}	—
LQ	—	41 ng L^{-1}	—
Recuperação	160	(%) 81,3	80 a 120%
	40	120	
	4	119	
Repetibilidade*	160	(%) 5,4	< 20%
	40	20	
	4	18	
Reprodutibilidade**	160	(%) 12	< 20%
	40	11	
	4	19	

*Obtida pelo coeficiente de variação percentual da análise de 10 amostras preparadas em um mesmo dia em cada concentração.

**Obtida pelo coeficiente de variação percentual da análise de 30 amostras preparadas em três dias diferentes (10 por dia) para cada concentração.

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 ESTUDOS DO PROCESSO FERRO ZERO

Tal qual os estudos do PFZ para o BPA os fatores estudados para a degradação do TBBPA pelo PFZ foram pH e vazão, nos níveis 5 e 6, 15 e 35 mL min⁻¹, respectivamente. A concentração de TBBPA foi fixada em 100 µg L⁻¹. Os experimentos foram realizados com duplicatas autênticas e em ordem aleatória. A Tabela 31 apresenta a matriz dos experimentos realizados e as porcentagens médias de degradação do TBBPA obtidas nos primeiros 15 min.

Tabela 31 – Resultados do planejamento do TBBPA pelo PFZ

Ensaio	pH (x_1)	Vazão (mL min ⁻¹) (x_2)	Remoção (%)
3	–	–	83,9
7	–	+	87,0
2	+	–	92,9
1	+	+	94,4
4	–	–	81,9
6	–	+	86,1
8	+	–	89,7
5	+	+	95,3
Erro Padrão			1,41

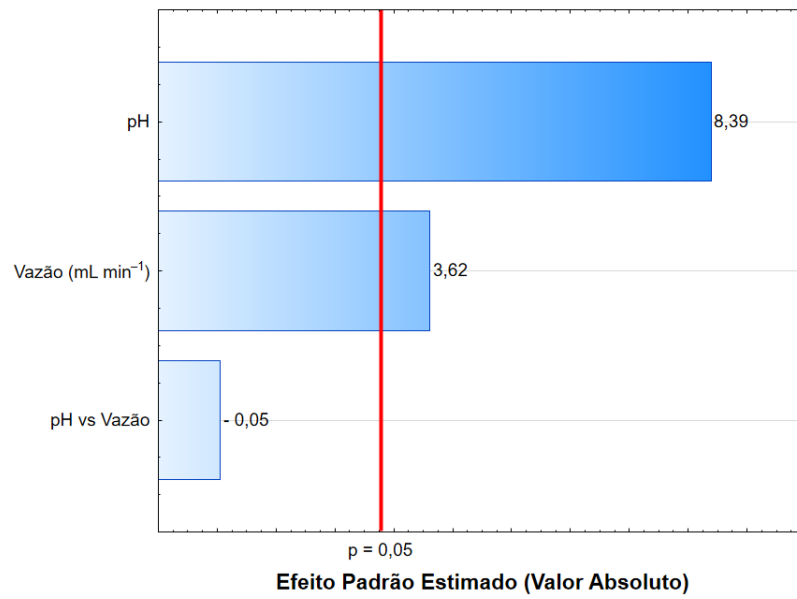
$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{\text{pH}-5}{0,5} \text{ e } x_2 = \frac{\text{Vazão}-25}{10}.$$

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos, foi calculado o erro-padrão do planejamento fatorial 2² a partir da variância conjunta das réplicas (1,41%) e a significância estatística (95% de confiança) dos fatores estudados foi avaliada por meio do software Statística[®] 13.0. Esta análise é apresentada graficamente através do gráfico de Pareto (Figura 46).

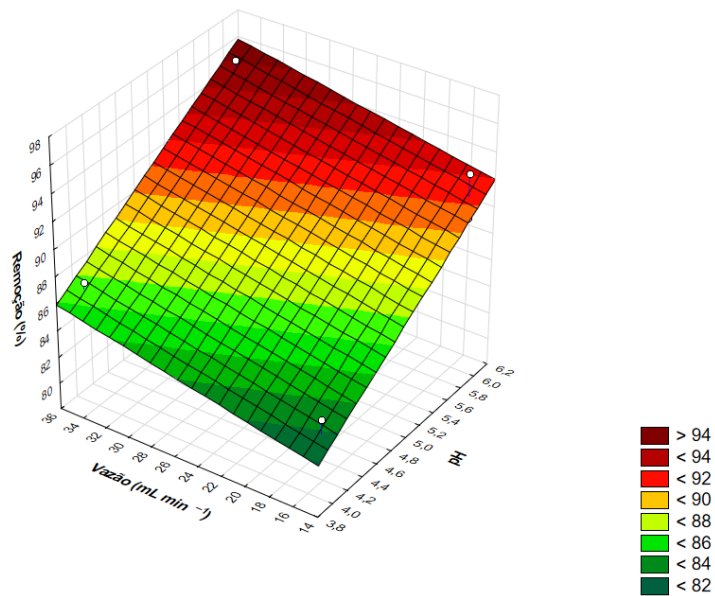
Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que os fatores estudados são estatisticamente significativos (dentro da faixa estudada e com 95% de confiança). Então, tem-se a indicação de que maiores degradações do TBBPA são obtidas com maiores valores de vazão e pH testados. Tal comportamento pode ser visto na superfície de respostas apresentada na Figura 47.

Figura 46 – Gráfico de Pareto obtido para remoção do TBBPA no PFZ (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)



Fonte: Autoria própria.

Figura 47 – Superfície de respostas para a remoção do TBBPA ($C_{inicial}^{TBBPA} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$)



Fonte: Autoria própria.

Como o estudo no PFZ visou à determinação dos fatores estatisticamente significativos (95% de confiança) a serem utilizados *a posteriori* no acoplamento com o processo Fenton, observou-se que, como nos experimentos com o BPA, a vazão se mostrou estatisticamente significativa e que o nível alto (+) deste fator promoveu um leve aumento da remoção de TBBPA. Portanto, a vazão foi fixada neste nível (35 mL min^{-1} , o máximo operacional do sistema) nos demais experimentos. A maior vazão pode ter removido mais a camada de óxidos e hidróxidos de ferro que se forma na superfície da lã de aço, favorecendo a remoção do TBBPA.

5.3.3 REMOÇÃO PELO PROCESSO FERRO ZERO ACOPLADO AO FENTON

O acoplamento foi feito com os fatores pH e $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ nos níveis 5,0 e 7,0 e 0,5 e 1,5 mmol L^{-1} , respectivamente. Os experimentos foram realizados com duplicatas autênticas e em ordem aleatória. A Tabela 32 apresenta os resultados do planejamento fatorial inicial. Os resultados apresentados referem-se a uma amostra composta do efluente do reator durante os primeiros 15 min de reação.

Tabela 32 – Matriz experimental e remoções (%) alcançadas do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da remoção do TBBPA pelo processo acoplado

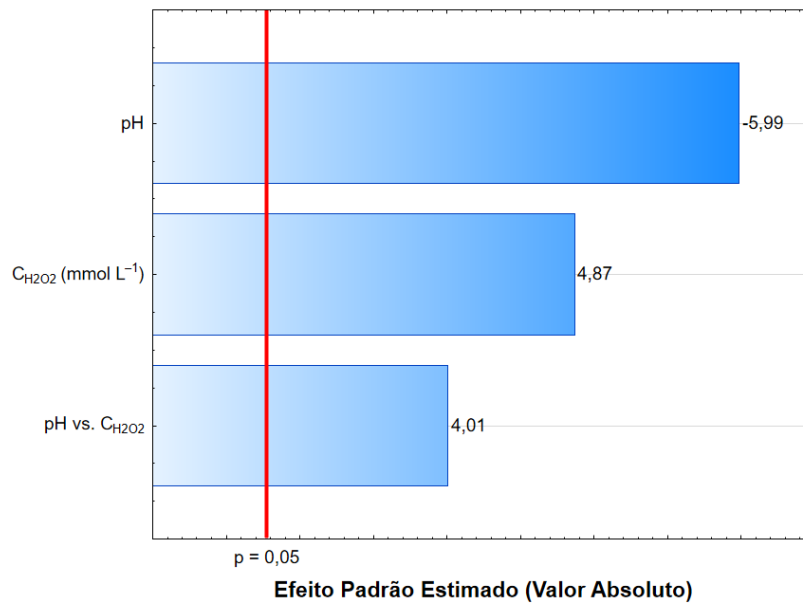
Ensaio	pH (x_1)	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1}) (x_2)	Remoção (%)
7	–	–	96,3
5	+	+	95,3
1	–	+	97,2
2	–	–	96,8
4	+	–	91,7
3	+	+	96,5
8	–	+	96,9
6	+	–	89,8
Erro padrão			0,8

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{\text{pH}-6}{1} \text{ e } x_2 = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}-1}{0,5}$$

Fonte: Autoria própria.

Então, a partir dos resultados obtidos, foi calculado o erro-padrão do planejamento fatorial 2^2 a partir da variância conjunta das réplicas (0,8%). Além disso, a significância estatística (95% de confiança) dos fatores estudados foi avaliada utilizando-se o software Statistica® 13.0. Esta análise é graficamente mostrada através do gráfico de Pareto (Figura 48).

Figura 48 – Gráfico de Pareto obtido para a degradação do TBBPA, processo acoplado (planejamento fatorial 2^2 em duplicata)



Fonte: Autoria própria.

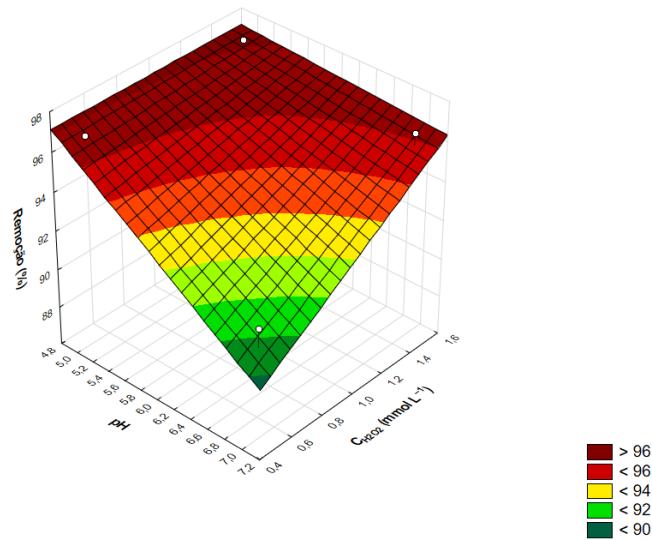
Analisando-se o gráfico de Pareto, verifica-se que os fatores estudados foram estatisticamente significativos (dentro da faixa estudada e com 95% de confiança), assim como a interação entre eles. Tem-se então a indicação de que, maiores degradações do TBBPA são obtidas com o menor pH e com a maior vazão testados. Pelo fato da interação entre o pH e a vazão ser positiva, espera-se que o efeito desses dois fatores na remoção do TBBPA seja mais pronunciado nos níveis altos. Tal comportamento pode ser observado na superfície de respostas apresentada na Figura 49, representação gráfica do polinômio (modelo) ajustado aos dados (Equação 28).

$$\hat{y} = 95,06 - 1,73x_1 + 1,41x_2 + 1,16x_1x_2 \quad (28)$$

$(\pm 1,99) \quad (\pm 1,99) \quad (\pm 1,99) \quad (\pm 1,99)$

A análise de variância (ANOVA) dos resultados (Tabela 33) permite se determinar que o modelo da Equação 28 não só é estatisticamente significativo, mas também preditivo, já que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é maior do que dez vezes o valor da estatística F para 3 e 4 graus de liberdade (valor crítico). Também é possível estimar o coeficiente de determinação (R^2) do modelo, por meio da razão entre as somas quadráticas da regressão e a total (SQ_R/SQ_T), ou seja, 0,9497.

Figura 49 – Superfície de respostas para o planejamento fatorial 2^2 preliminar realizado para a remoção de TBBPA pelo processo acoplado



Fonte: Autoria própria.

Tabela 33 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento preliminar durante a otimização (MSR) da remoção do TBBPA pelo processo acoplado

Fonte de Variação (FV)	Somas Quadráticas (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Médias Quadráticas (MQ)
Regressão (R)	50,92375	3	16,97458
Resíduos (r)	2,695	4	0,6735
Total (T)	53,61875	7	

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a MSR, foram feitos experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação, buscando-se a região ótima de degradação. Os resultados são apresentados na Tabela 34. Verifica-se que a remoção aumentou conforme o pH diminuiu e a $C_{H_2O_2}$ aumentou até o ensaio B apresentando uma queda significativa no ensaio C. Notou-se que as condições do ensaio B já eram, aproximadamente, as ótimas do processo acoplado, levando-se em conta o erro experimental. Obteve-se uma remoção média de 98,8% do TBBPA inicial com $x_1 = -0,50$ e $x_2 = +0,41$, ou seja, $pH = 5,62$ e $C_{H_2O_2} = 1,20 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 34 – Degradações obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação de TBBPA, processo acoplado

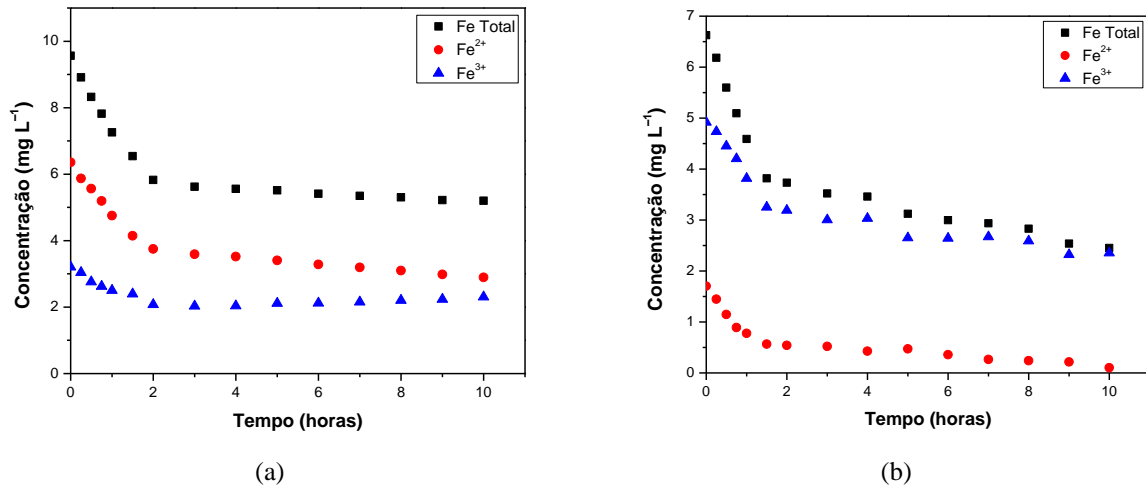
Ensaio	pH (x_1)	$C_{H_2O_2}$ (mmol L^{-1}) (x_2)	Remoção (%)
A	0,00	0,00	98,3
B	-0,50	0,41	98,8
C	-1,00	0,81	97,2
D	-1,50	1,22	96,5

$$\text{Equações de codificação: } x_1 = \frac{pH-6}{1} \text{ e } x_2 = \frac{C_{H_2O_2}-1}{0,5}.$$

Fonte: Autoria própria.

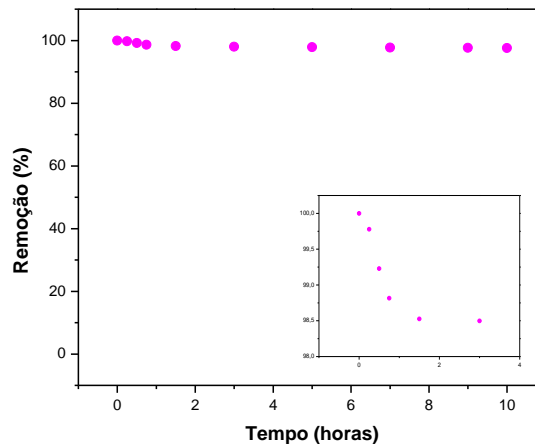
Novamente, foram realizados experimentos de longa duração com os mesmos objetivos anteriores, nas seguintes condições: massa inicial da lã de aço 7,89 g, concentração inicial de TBBPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$, vazão 35 mL min^{-1} e temperatura $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Os resultados do experimento de longa duração são mostrados nas Figuras 50 e 51.

Figura 50 – Concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total (mg L^{-1}) após o processo (a) Ferro Zero e (b) acoplado, TBBPA



Fonte: Autoria própria.

Figura 51 – Remoção de TBBPA ao longo do tempo, após o processo acoplado. Input: Ampliação da remoção até 4 horas

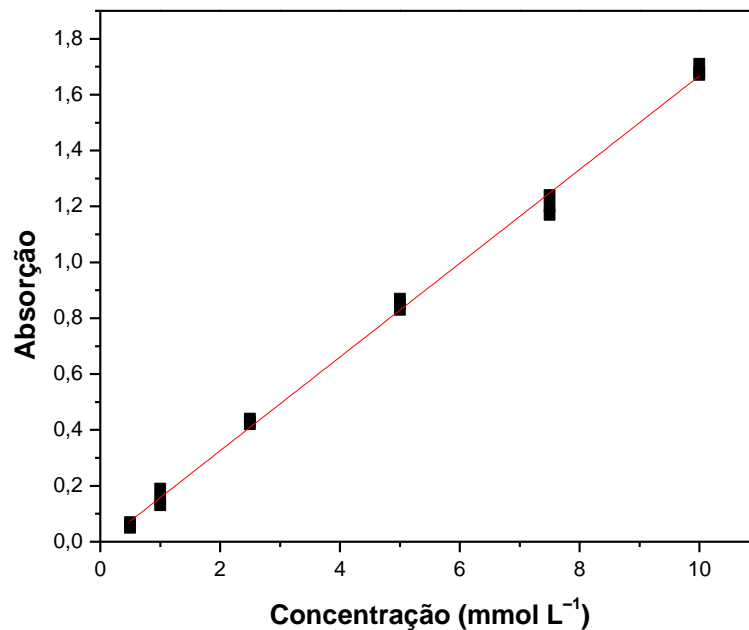


Fonte: Autoria própria.

Observou-se que após 3 h, atingiu-se o estado estacionário do sistema acoplado, estado este que permaneceu por, pelo menos, 10 h. A concentração de ferro total permaneceu menor do que 10 mg L^{-1} ao longo de todo o processo.

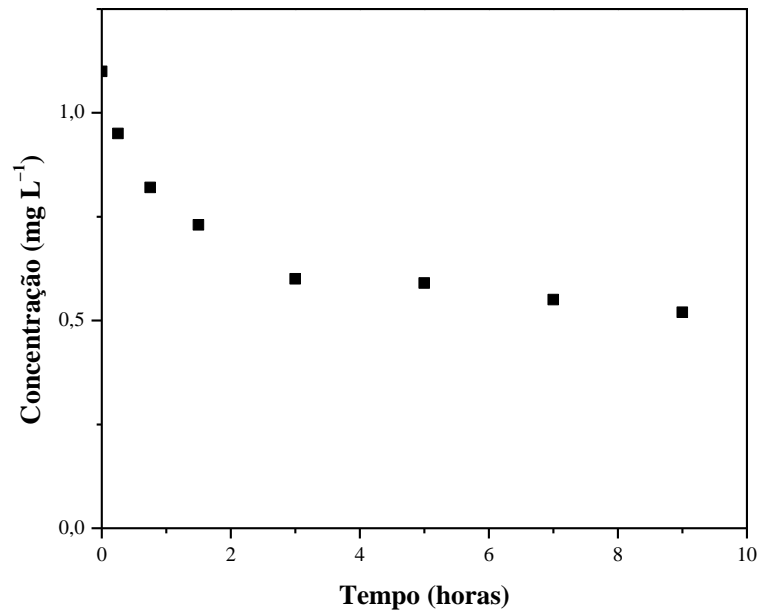
Para se medir a concentração residual de peróxido de hidrogênio na saída do reator, utilizou-se o método do metavanadato. Obteve-se uma curva analítica, em triplicata, no intervalo de 0,1 a 10 mmol L⁻¹ (Figura 52). Observou-se (Figura 53) que houve um consumo mais significativo de H₂O₂ até, aproximadamente, as primeiras 3 h de reação. Das 3 até às 10 h de reação, o H₂O₂ continuou a ser consumido, mas numa taxa bem menor. Ao final do experimento, a concentração de H₂O₂ era 0,52 mmol L⁻¹ (47% da inicial), ainda o suficiente para a manutenção do estado estacionário. Logo, com a finalidade de parar as reações de oxidação para posterior análise das amostras em CLAE, foi utilizado novamente MnO₂ em excesso (aproximadamente 2 g) e aguardou-se 15 min até o total consumo de peróxido. Após esse tempo, filtrou-se em papel qualitativo e depois em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm.

Figura 52 – Curva analítica para H₂O₂ residual obtida para a degradação do TBBPA (0,1 a 10 mmol L⁻¹)



Fonte: Autoria própria.

Figura 53 – Concentrações de peróxido residual ao longo do tempo, após o processo acoplado



Fonte: Autoria própria.

Novamente, o cálculo da eficiência do processo levou em conta a vazão empregada e o tempo do experimento. Com 10 h de operação, o sistema em estudo foi capaz de tratar 21 L de uma solução de TBBPA a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, nas condições empregadas nos experimentos (Equação 29). Em seguida, integrando-se o perfil de degradação do TBBPA, obteve-se a massa de TBBPA removida: $2.058 \mu\text{g}$, aproximadamente. Por fim, como a massa total de TBBPA que circulou no sistema foi $2.100 \mu\text{g}$ (Equação 30), calculou-se uma eficiência de remoção de 98,0% (Equação 31).

$$V_{\text{tratado}} = Q \times t = 35 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times 10 \text{ h} = 21 \text{ L} \quad (29)$$

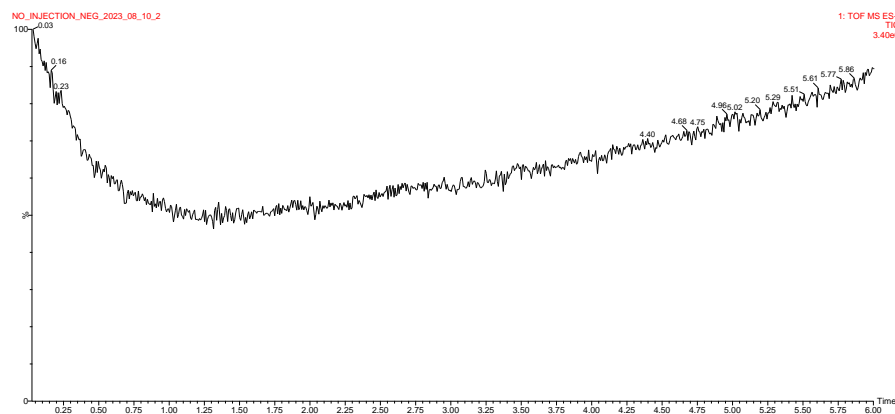
$$(m \text{ TBBPA})_{\text{total}} = C_{\text{TBBPA}} \times V_{\text{tratado}} = 100 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \times 21 \text{ L} = 2.100 \mu\text{g} \quad (30)$$

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(m \text{ TBBPA})_{\text{removida}}}{(m \text{ TBBPA})_{\text{total}}} \times 100 = \frac{2.058 \mu\text{g}}{2.100 \mu\text{g}} \times 100 = 98,0\% \quad (31)$$

5.3.4 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A identificação dos produtos de degradação gerados durante os tratamentos redutivo (PFZ) e oxidativo (Fenton) do TBBPA foi feita pela análise da varredura total de íons (*full scan*) e varredura de íons de uma determinada faixa de massa (SIM). Inicialmente, analisou-se água ultrapura, que foi utilizada no preparo das soluções do TBBPA (branco). Como nota-se na Figura 54, nenhum pico cromatográfico foi observado.

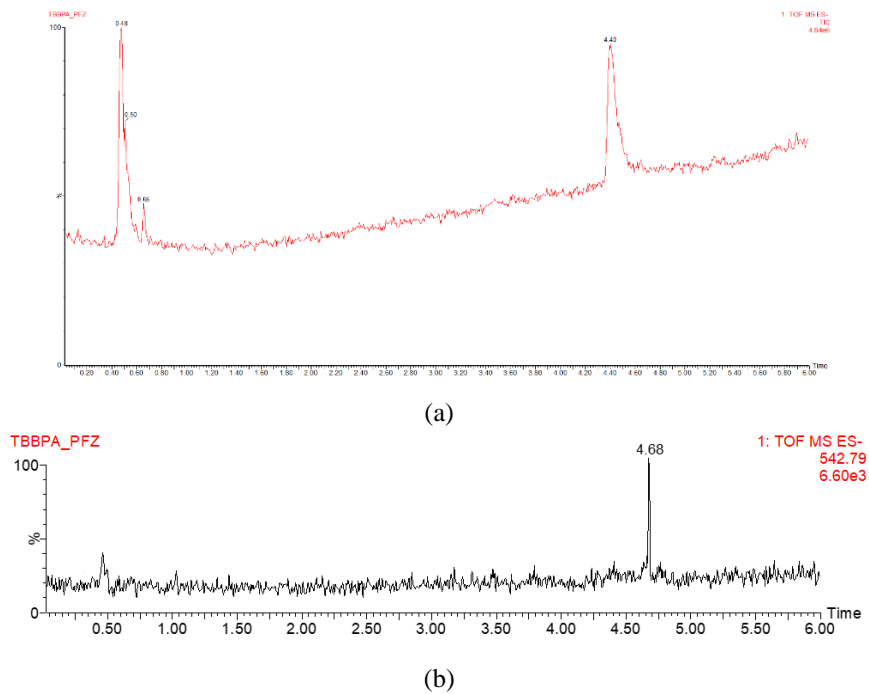
Figura 54 – Análise cromatográfica da água empregada no preparo das soluções de TBBPA



Fonte: Autoria própria.

A partir da varredura no modo *full scan* das amostras do TBBPA após o PFZ, foi obtido o TIC (Figura 55a), do TIC foi observado que o TBBPA ainda está presente na amostra e aparece no $t_R = 4,68$ min, sendo confirmado pela presença do íon $[M-H]^-$ igual a 542,7957 (Figura 55b), porém era esperado o valor ser de 542,8757, obtendo um erro do equipamento de 0,08 ppm.

Figura 55 – Análise cromatográfica da solução de TBBPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) após o PFZ:
 (a) TIC (cromatograma de íons totais) e (b) cromatograma referente ao TBBPA



Fonte: Autoria própria.

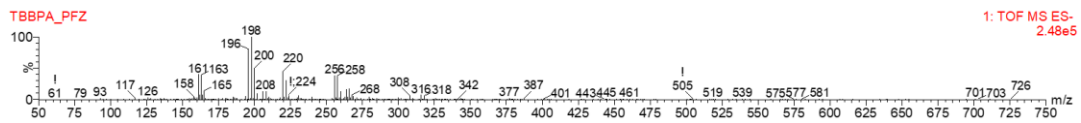
Analisando-se a Figura 55a, notam-se quatro picos gerados, indicando que se tem quatro produtos de degradação. Os produtos de degradação a seguir são uma sugestão do que pode ter sido gerado durante os processos utilizados. O 1º pico observado foi em 0,48 min, que corresponde ao produto de degradação com razão m/z 248,9655. Como não foram feitos espectros de MS2 desta estrutura, não foi possível fazer uma proposta com razoável segurança do produto gerado.

O 2º pico observado foi em 0,50 min, correspondendo ao produto de degradação (DP3) com razão m/z 198,8079 (Figura 56a). Analisando-se a Figura 55b, nota-se no espectro de íons fragmentados (MS2) que ocorreu uma perda de Br do íon molecular, formando um fragmento com m/z 118,9372, ou seja, ocorreu a desalogenação da estrutura de TBBPA; pode-se notar a desidratação (perda de H_2O) do íon fragmentado de razão m/z 165,8382, formando um fragmento com m/z 147,8891 e também a perda de m/z 32 do íon molecular, o que pode ser atribuído ao CH_3 e OH que estariam presentes neste composto. Este produto não foi encontrado na literatura e nem na base de

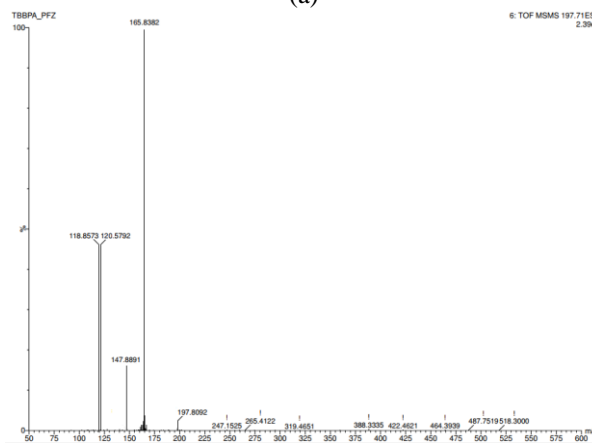
dados de espectros de massas, porém foi possível sugerir a estrutura do composto com base nas perdas de MS2: 2-bromo-4-etilfenol.

O 3º e 4º picos foram observados em 0,65 min e 4,43 min, respectivamente. A Figura 57 mostra que os tempos de retenção e os espectros de massas são similares aos dos produtos gerados pela degradação do BPA pelo PFZ, DP1 e DP2, respectivamente.

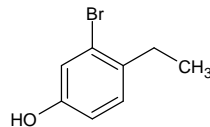
Figura 56 – Produto de degradação (DP4) observado após o PFZ, no tempo de retenção 0,50 min: (a) espectro de massas; (b) íons fragmentados de m/z 198,08 e (c) estrutura sugerida



(a)



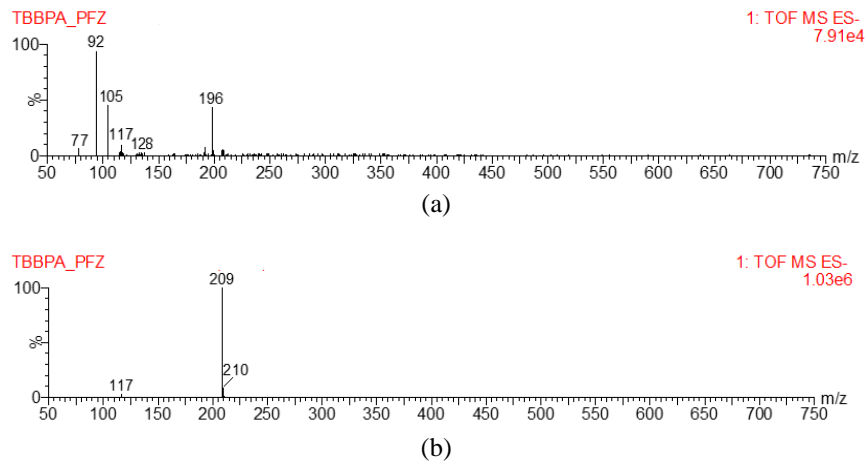
(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

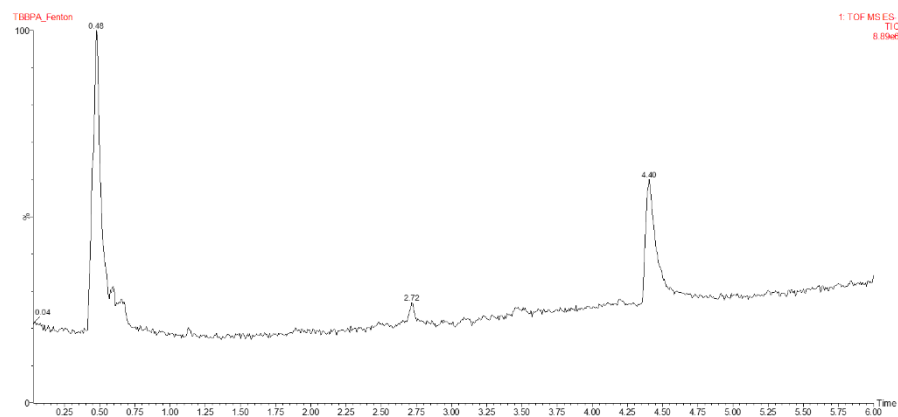
Figura 57 – Espectro de massas da solução de TBBPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) após o PFZ:
(a) tempo de retenção = 0,65 min e (b) tempo de retenção = 4,43 min



Fonte: Autoria própria.

Após a adição de peróxido de hidrogênio, foi possível identificar três produtos de degradação a partir do cromatograma gerado (Figura 58). Destes três produtos, apenas o 2º pico, corresponde a um produto que não foi obtido no PFZ. O 1º pico corresponde ao DP1 e a 3º pico corresponde ao DP2. O 2º pico foi observado em 2,72 min, como não foram feitos espectros de MS2 desta estrutura, não foi possível fazer uma proposta com razoável segurança do produto gerado.

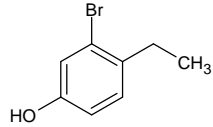
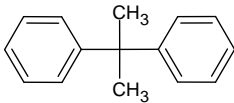
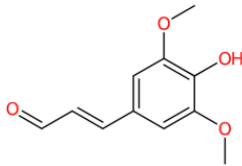
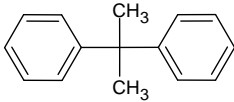
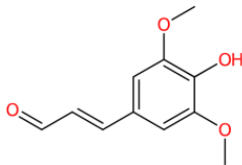
Figura 58 – Cromatograma de íons totais (TIC) da solução de TBBPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) após o processo Fenton



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 35 resume os principais produtos de degradação gerados de TBBPA pelo sistema acoplado.

Tabela 35 – Resumo dos produtos de degradação de TBBPA

Processo	Produto de degradação	Tempo de retenção (min)	[M-H] ⁻	Proposta
Ferro Zero	DP3	0,50	198,8079	
	DP1	0,65	195,2932	
	DP2	4,43	209,0935	
Fenton	DP1	0,65	195,2932	
	DP2	4,43	209,0935	

Fonte: Autoria própria.

5.3.5 ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Assim como nos testes de atividade estrogênica do BPA, os ensaios com o TBBPA foram realizados com as linhagens MDA-MB-231 e MCF7. Observando-se a Figura 59, verifica-se que as amostras não foram tóxicas para as células, uma vez que os valores percentuais foram iguais ou

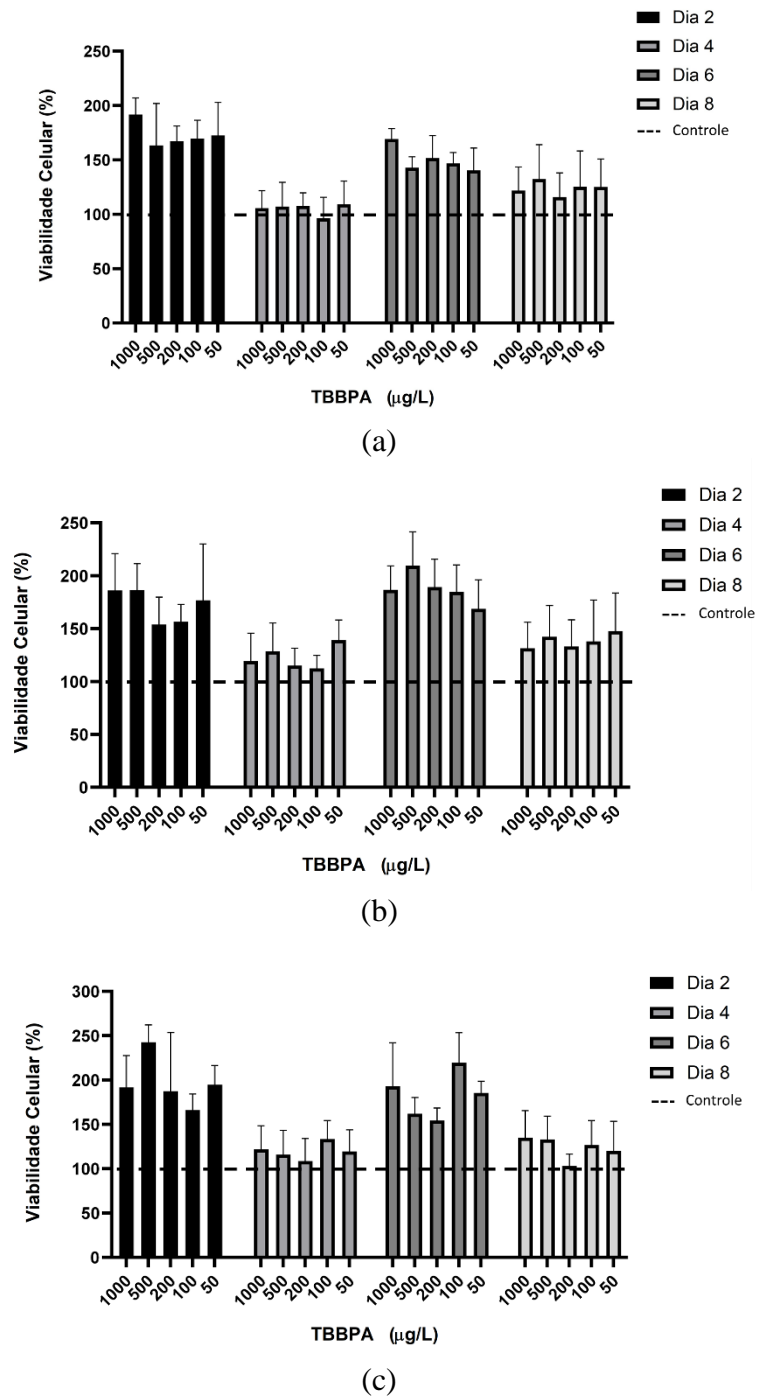
acima dos do controle negativo. A ANOVA 2 critérios com pós-teste de Dunnett ($p < 0,05$) demonstrou que não houve alteração significativa em relação ao controle negativo (células somente com meio de cultura).

Quanto às análises de estrogenicidade usando a linhagem MCF7 (Figura 60), observa-se que o estradiol (controle positivo, C+) estimula as células MCF7 a se replicarem, com diferenças significativas nos dias 4 e 6 para a maior parte das amostras, no entanto houve uma redução das células no 8º dia, indicativo que ocorreu um esgotamento do meio de cultura e isto indica que o sistema está funcional.

A ausência de ação estrogênica pode ter ocorrido por causa da concentração usada nos experimentos em relação à atividade agonista parcial do TBBPA e seus derivados, pois os valores de absorvância ficaram com valores percentuais iguais ou acima do controle negativo de acordo com a ANOVA 2 critérios com pós-teste de Dunnett ($p < 0,05$), destas amostras.

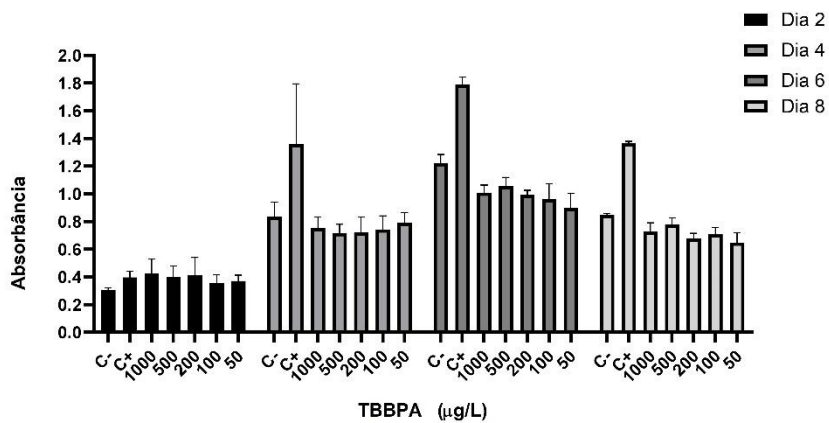
Figura 59 – Ensaio de citotoxicidade das amostras usando a linhagem MDA-MB-231 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT:

(a) TBBPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) TBBPA (PFZ) e (c) TBBPA (PFZ + Fenton)

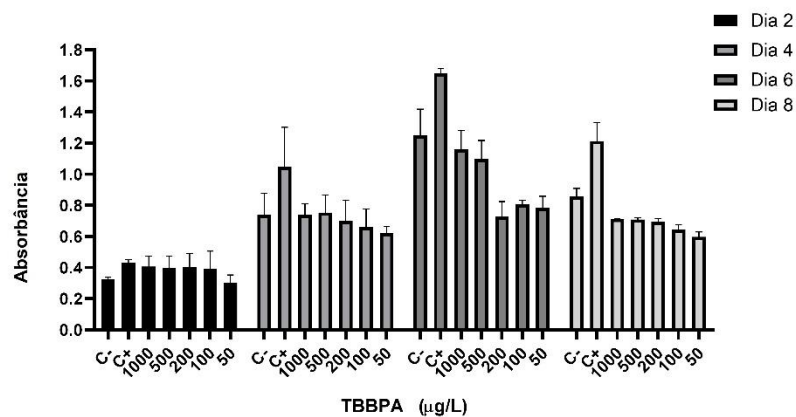


Fonte: Autoria própria.

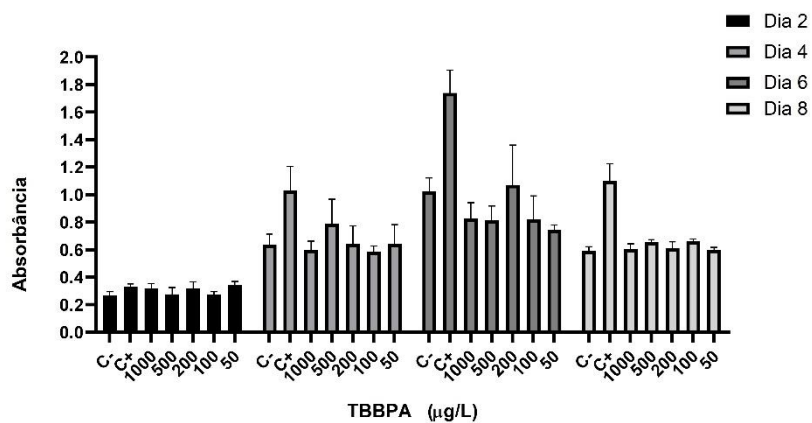
Figura 60 – Ensaios de estrogénicidade das amostras usando a linhagem MCF7 realizados durante 8 dias, com análise da replicação celular a cada 2 dias pelo método MTT:
 (a) TBBPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) TBBPA (PFZ) e (c) TBBPA (PFZ + Fenton)



(a)



(b)



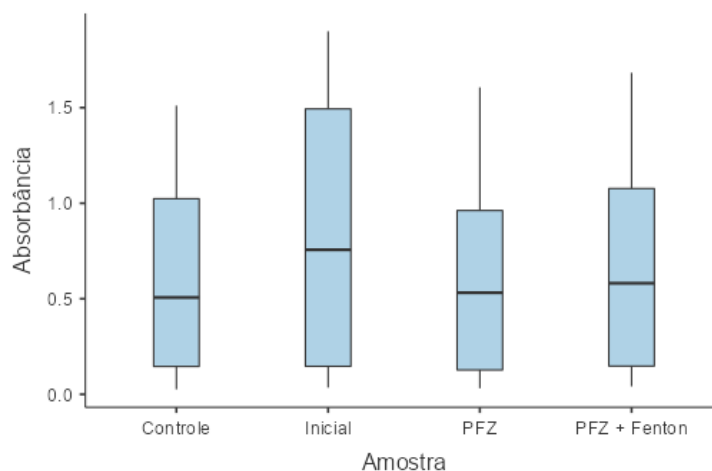
(c)

Fonte: Autoria própria.

5.3.6 ENSAIO DE ECOTOXICIDADE CRÔNICA (*Raphidocelis subcapitata*)

Como no caso do BPA, os resultados dos testes de ecotoxicidade crônica com a alga *Raphidocelis subcapitata* não apresentam distribuição normal (o valor p de Shapiro-Wilk variou de 0,014 a 0,037), podendo ser visualmente observados na Figura 61, que apresenta o gráfico *Box plot* referente ao comportamento dos quatro grupos testados (Controle, Inicial, PFZ e PFZ + Fenton). Além disso, o teste de Kruskal-Wallis mostrou que não houve diferença estatisticamente significativa, no nível de 95% de confiança, entre os grupos (valor p = 0,932). As mesmas considerações feitas para o BPA são válidas para o caso do TBBPA.

Figura 61 – Comparação do crescimento da biomassa algal (*Raphidocelis subcapitata*) durante o ensaio ecotoxicológico crônico das amostras contendo 100 $\mu\text{g TBBPA L}^{-1}$



Fonte: Autoria própria.

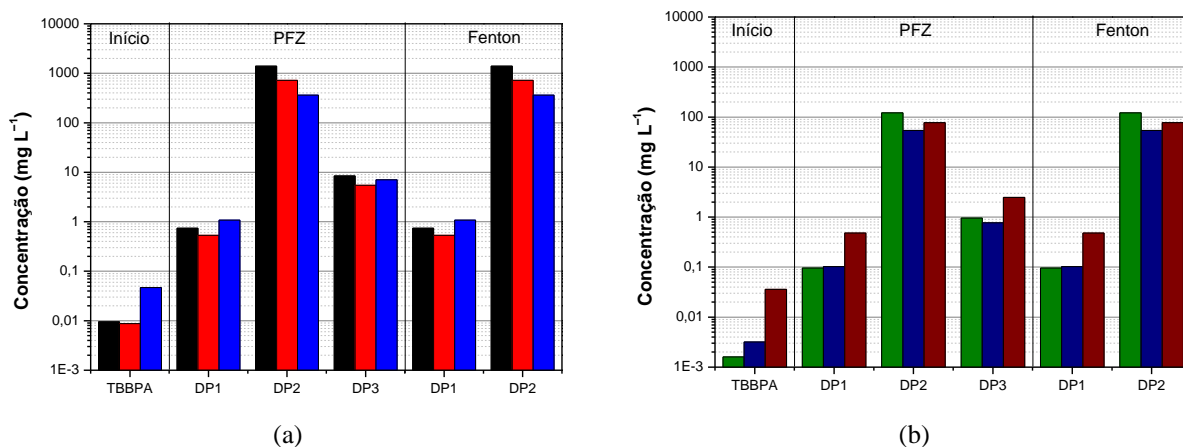
5.3.7 ESTIMATIVAS *IN SILICO* DA ECOTOXICIDADE E DA LIPOFILICIDADE

Baseado nas estruturas de TBBPA e dos produtos de degradação propostos, as ecotoxicidades (aguda e crônica), a três níveis tróficos distintos, foram estimadas usando-se o software ECOSAR, versão 2.2.

Na Figura 62, observa-se que, em geral, quando o TBBPA foi tratado pelo acoplamento proposto (PFZ + Fenton), substâncias menos tóxicas foram geradas. Quanto mais simples as estruturas, menores as respectivas ecotoxicidades.

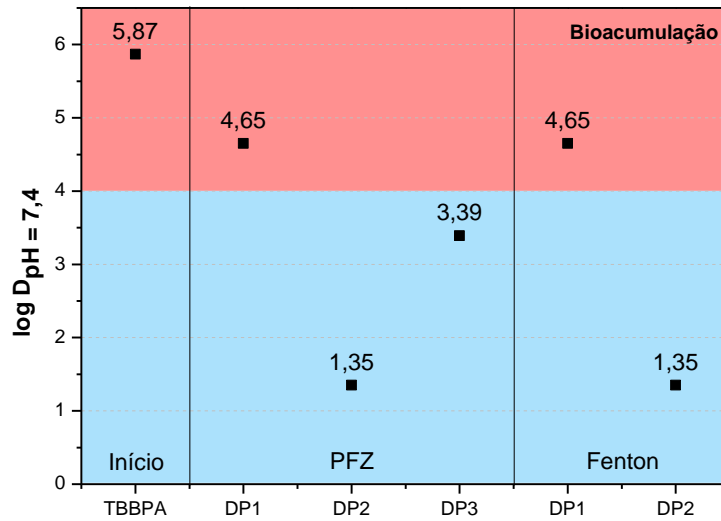
Figura 62 – Ecotoxicidades (a) agudas e (b) crônicas estimadas usando-se o software ECOSAR 2.2:

■ / ■ Peixes, ■ / ■ Dafnídeos e ■ / ■ Algas verdes



Fonte: Autoria própria.

As lipofilicidades do TBBPA e dos seus produtos de degradação foram estimadas de acordo com o GHS (ONU, 2017), usando-se os respectivos log D (Figura 63). Observa-se que o TBBPA e o DP1 podem ser bioacumulados e, portanto, biomagnificados; os demais produtos de degradação, não. Chama a atenção o expressivo aumento da lipofilicidade quando o BPA é bromado, gerando o TBBPA: 4,04 → 5,87. Em outras palavras, o TBBPA é aproximadamente 68 vezes mais lipofílico do que o BPA.

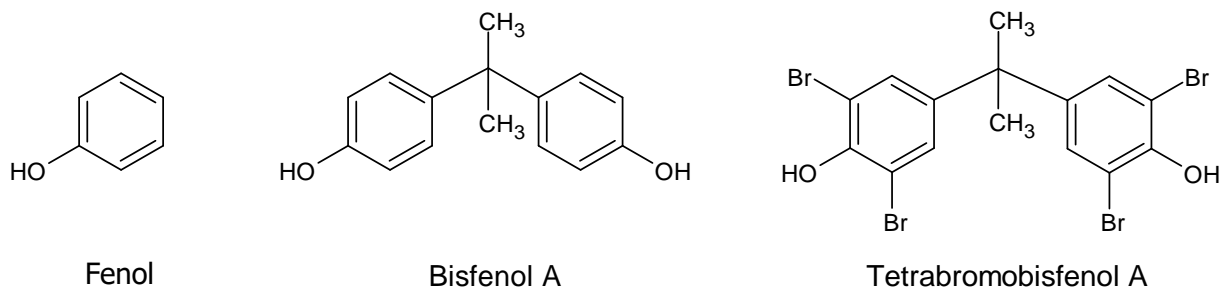
Figura 63 – Lipofilicidades ($\log D_{\text{pH} = 7,4}$) estimadas usando-se a plataforma Chemicalize

Fonte: Autoria própria.

6 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO

Como o objetivo deste trabalho foi mostrar a robustez do processo de tratamento estudado, testaram-se três compostos de complexidade crescente (Figura 64). Quanto mais complexo era o composto, menores as respectivas solubilidades em água (20°C, pH 7): 8,3 g/100 mL, 300 e 1,3 mg/L para o fenol, BPA e TBBPA, respectivamente. Por conta disso, testou-se o desempenho do processo com uma molécula em alta concentração (fenol, 15 mg L⁻¹) e as outras duas em baixas concentrações (BPA e TBBPA, 100 µg L⁻¹).

Figura 64 – Estruturas do fenol, BPA e TBBPA



Fonte: Autoria própria.

Além disso, devido à conhecida capacidade do PFZ em promover reações de desalogenação (Pereira; Freire, 2005), uma das moléculas em baixa concentração é bromada, para que se possa averiguar o impacto dessa característica no processo proposto como um todo.

A Tabela 36 compara alguns parâmetros de processo em função da molécula degradada. Em relação ao pH inicial, conforme apresentado na Figura 11, para que se cumpra a legislação vigente, ele deve estar acima de 3,5 e, dentro da faixa estudada (4 a 7), a concentração de Fe^{2+} gerada foi muito semelhante. Após a otimização, independentemente da molécula, obteve-se aproximadamente o mesmo pH (em média 5,7). Esse é um ótimo resultado, pois indica que o processo acoplado pode ser eficientemente operado em condições próximas à neutralidade.

Tabela 36 – Comparação do desempenho do tratamento proposto em função da molécula degradada

Parâmetros de Comparação	Poluente			
	Fenol	BPA	TBBPA	
Concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	15.000	100	100	
Condições de tratamento otimizadas	pH	5,7	5,8	5,5
	$C_{H_2O_2}$ (mmol L^{-1})	1,3	1,5	1,2
	Vazão (mL min^{-1})	15	35	35
Tempo de residência no sistema acoplado (min)	9,3	4,0	4,0	
Tempo para se alcançar o estado estacionário (min)	90	120	180	
Eficiência aproximada de remoção (%)	PFZ	9,4	64	95
	PFZ + Fenton	98	99	99
	Estado Estacionário	92	98	98

Fonte: Autoria própria.

Semelhantemente, a $C_{H_2O_2}$ otimizada também foi praticamente a mesma (em média 1,3 mmol L⁻¹). Isso significa uma razão molar $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] \cong 0,1$. Então, esse resultado parece confirmar a necessidade de se manter um ambiente bastante oxidante para o sucesso do tratamento proposto.

Coisa diversa aconteceu com a vazão otimizada. No caso do fenol, os resultados apontaram o uso da menor vazão operacionalmente possível (15 mL min⁻¹). Em contrapartida, com o BPA e o TBBPA, foi a maior (35 mL min⁻¹). Esse comportamento parece estar associado à concentração inicial do poluente: maiores concentrações provavelmente exigem maiores tempos de contato (tempos de detenção hidráulica) para que se alcancem altas eficiências de degradação.

Dignos de nota foram os tempos de tratamento (tempos de residência no sistema reacional), que foram bastante baixos. Como o volume total do sistema era de, aproximadamente 140 mL, calculam-se tempos de 9,3 e 4,0 min para as vazões de 15 e 35 mL min⁻¹, respectivamente.

A complexidade da molécula sendo degradada parece influenciar o tempo para se atingir o estado estacionário do sistema, não sua concentração. Compostos estruturalmente mais complexos podem dar origem a um maior número de reações e de mecanismos de degradação, atrasando o atingimento de tal estado. Conforme cresceu a complexidade (fenol → BPA → TBBPA), também aumentou o tempo, respectivamente (90 → 120 → 180 min).

Houve uma grande diferença nas eficiências de remoção observadas no PFZ. A baixa eficiência no caso do fenol (9,4%), provavelmente está associada à alta concentração empregada. Já a diferença observada entre o BPA e o TBBPA não pode ser assim explicada, pois ambos tinham a mesma concentração inicial. No entanto, como o TBBPA é bromado, alcançou-se 95% de remoção, em contraste com 64% no caso do BPA.

A robustez do acoplamento entre o PFZ e o processo Fenton fica demonstrada quando se observam as eficiências alcançadas, independentemente da concentração e da identidade do poluente. Nos três casos, foram obtidas remoções maiores ou iguais a 98%. Embora se observe uma

leve queda na remoção no estado estacionário (como era de se esperar), ainda sim remoções entre 92 e 98% foram obtidas.

Nunca será demais lembrar que, no contexto desta Tese, os termos degradação e remoção apenas indicam que o poluente-alvo, durante o tratamento proposto, sofreu alguma transformação química que o deixou indetectável para o método empregado para detectá-lo e/ou quantificá-lo. Em hipótese alguma devem-se confundir esses conceitos com o de mineralização, no qual o tal poluente é transformado, exceção feita aos heteroátomos possivelmente presentes, em CO_2 e H_2O .

7 CONCLUSÕES

A operação do processo ferro zero em modo contínuo (usando lã de aço) mostrou-se uma excelente fonte de Fe^{2+} para o processo Fenton: ① Foi gerada uma concentração de Fe^{2+} baixa o suficiente para não produzir lodo de óxidos/hidróxidos de ferro, mas alta o suficiente para catalisar a ativação do peróxido de hidrogênio; ② O sistema foi operado em meio próximo à neutralidade, o que permitiria o descarte direto do efluente gerado; ③ A concentração de ferro total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) também permaneceu dentro do limite de descarte, confirmando o descarte direto após o tratamento proposto; e ④ A fonte de Fe^0 é de baixíssimo custo e encontra-se amplamente disponível.

A operação do sistema em meio inicialmente bastante oxidante (dez vezes mais peróxido de hidrogênio do que Fe^{2+} , em base molar) foi fundamental para se maximizar a remoção do poluente, simultaneamente minimizando a concentração de ferro dissolvido.

Estudos de longa duração demonstraram que a eficiência do sistema no estado estacionário foi próxima à dos momentos iniciais da reação e que tal estado se manteve por horas seguidas.

O tempo de tratamento foi muito baixo. Com a maior vazão testada (35 mL min^{-1}), ele foi de apenas 4,0 min. Ainda assim, as eficiências de remoção obtidas foram superiores a 92%. Isso indica a alta capacidade de tratamento do sistema estudado.

Em geral, os produtos de degradação identificados foram menos ecotóxicos (em relação a algas verdes, dafnídeos e peixes) e menos lipofílicos, sugerindo que o tratamento proposto foi capaz de deixar o efluente biologicamente mais seguro.

Outro fato que reforça a qualidade do efluente gerado é que ele não apresentou atividade estrogênica (a células MCF7) nem toxicidade à alga *Raphidocelis subcapitata*.

O acoplamento estudado (processo ferro zero + processo Fenton) mostrou-se robusto, no sentido de ter sido capaz de degradar moléculas de crescente complexidade, em alta e baixas concentrações, com parâmetros operacionais e eficiências semelhantes, pelo menos no que tange às moléculas testadas (fenol, bisfenol A e tetrabromobisfenol A).

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Testar a ecotoxicidade crônica do efluente do tratamento do BPA e do TBBPA em organismos-teste mais sensíveis.
- Estudar a resposta do tratamento proposto em matrizes complexas (por exemplo, água subterrânea, água de abastecimento, água de rio, efluentes industriais etc.).
- Testar o acoplamento do sistema testado com um processo biológico, com vistas à remoção total dos poluentes testados.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, A.; CHAKRABORTY, P. A review on sources and health impacts of bisphenol A. **Reviews on Environmental Health**, Berlim, v. 35, n. 2, p. 201-210, 2020.

ACD/Labs. **PhysChem Suite. Calculate physicochemical properties**. Toronto: Advances Chemistry Development, [20--?]. Disponível em: <https://www.acdlabs.com/products/percepta-platform/physchem-suite/>. Acesso em: 24 jan. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Bisfenol A**. Brasília, DF: ANVISA, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/bisfenol-a>. Acesso em: 15 ago 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n° 41 de 16 de setembro de 2011. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 180, 19 setembro 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n° 166: dispõe sobre a validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 187-208, 25 julho 2017.

AHMED, N.; VIONE, D.; RIVOIRA, L.; CARENA, L.; CASTIGLIONI, M.; BRUZZONITI, M. C. A review on the degradation of pollutants by Fenton-like systems based on zero-valent iron and Persulfate: effects of reduction potentials, pH, and anions occurring in waste waters. **Molecules**, Basel, v. 26, n. 15, p. 4584, 2021.

ALMEIDA, A. M.; CASTEL-BRANCO, M. M.; FALCÃO, A. C. Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 774, n. 2, p. 215-222, 2002.

AMBIKA, S.; DEVASENA, M.; NAMBI, I. M. Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 181, p. 847-855, 2016.

ANKU, W. W.; MAMO, M. A.; GOVENDER, P. P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatments methods. **IntechOpen**, London, v. 17, p. 419-443, 2017.

APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, seção 3500. 21 ed. Washington: American Public Health Assn, 2005. 1274 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica - método de ensaio com algas (Chlorophyceae), com a espécie *Raphidocelis subcapitata*. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 27 p.

- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 98, p. 130-135, 2012.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Treatment of phenol-containing wastewater by photoelectro-Fenton method using supported nanoscale zero-valent iron. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 20, n. 3, p. 1596-1605, 2013.
- BASHIR, Y.; RAJ, R.; GHANGREKAR, M. M.; NEMA, A. K.; DAS, S. Critical assessment of advanced oxidation processes and bio-electrochemical integrated systems for remediating emerging contaminants from wastewater. **Royal Society of Chemistry Sustainability**, Cambridge, v. 1, p. 1912-1931, 2023.
- BELL, D.; DADY, J.; GREENE, C.; SCHER, D.; SHUBAT, P. **Flame retardants and firefighter exposure and health**. Minnesota: Department of Health. Environmental Surveillance and Assessment, [20--?]. 83 p. Disponível em: <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/studies/retardantreport.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2023.
- BIBI, A.; BIBI, S.; ABU-DIEYEH, M.; AL-GHOUTI, M. A. Towards sustainable physiochemical and biological techniques for the remediation of phenol from wastewater: a review on current applications and removal mechanisms. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 417, p. 137810, 2023.
- BLANCO, L.; HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; BLANCO, Á. Assessing the use of zero-valent iron microspheres to catalyze Fenton treatment processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 69, p. 54-60, 2016.
- BORGES, H. K. **Utilização de esponja de lã de aço comercial como catalisador para síntese de nanotubos de carbono**. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 89, 16 maio 2011.
- BREMNER, D. H.; BURGESS, A. E.; HOULLEMARE, D.; NAMKUNG, K. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 63, n. 1-2, p. 15-19, 2006.
- BURGOS-CASTILLO, R. C.; SIRÉS, I.; SILLANPÄÄ, M.; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol a degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions. **Chemosphere**, Oxford, v. 194, p. 812-820, 2018.
- BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, p. 265-288, 2018.

CHAND, R.; INCE, N. H.; BREMNER, D. H. Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide or ozone and zero valent metals. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 67, p. 103, 2009.

CHAVEZ, K. J.; GARIMELLA, S. V.; LIPKOWITZ, S. Triple negative breast cancer cell lines: One tool in the search for better treatment of triple negative breast cancer. **Breast Disease**, Amsterdam, v. 3, n. 1-2, p. 35-48, 2010.

CHEMICALIZE. Budapest: Chemaxon, 2022. Disponível em: <https://chemicalize.com>. Acesso em 09 jan 2024.

CHU, L.; WANG, J.; DONG, J.; LIU, H.; SUN, X. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 86, n. 4, p. 409-414, 2012.

CIMMINO, I.; FIORY, F.; PERRUOLO, G.; MIELE, C.; BEGUINOT, F.; FORMISANO, P.; ORIENTE, F. Potential mechanisms of Bisphenol A (BPA) contributing to human disease. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 21, v.16, p. 1-22, 2020.

CRANE, R. A.; SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 211, p. 112-125, 2012.

DINIZ, V.; REYES, G. M.; RATH, S.; CUNHA, D. G. Caffeine reduces the toxicity of albendazole and carbamazepine to the microalgae *Raphidocelis subcapitata* (Sphaeropleales, Chlorophyta). **International Review of Hydrobiology**, Weinheim, v. 105, n. 5-6, p. 151-161, 2020.

ELADAK, S.; GRISIN, T.; MOISON, D.; GUERQUIN, M.; N'TUMBA-BYN, T.; POZZI-GAUDIN, S.; BENACHI, A.; LIVERA, G.; ROUILLER-FABRE, V.; HABERT, R. A new chapter in the Bisphenol a story: Bisphenol S and Bisphenol F are not safe alternatives to this compound. **Fertility and Sterility**, Philadelphia, v. 103, n. 1, p. 11-21, 2015.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **Risk assessment of 2,2',6,6'-Tetrabromo-4,4'-Isopropylidene Diphenol (Tetrabromobisphenol-A)**. Oxfordshire: ECHA, 2006. 425 p.

FENTON, H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, London, v. 65, p. 899-910, 1894.

FILIP, J.; KARLINCKY, F.; MARUSAK, Z.; LAZAR, P.; CERNIK, M.; OTYEPKA, M.; ZBORIL, R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 25, p. 13817-13825, 2014.

FORNAZARI, A. L.; LABRIOLA, V. F.; DA SILVA, B. F.; CASTRO, L. F.; PERUSSI, J. R.; VIEIRA, E. M.; AZEVEDO, E. B. Coupling zero-valent iron and Fenton processes for degrading sulfamethazine, sulfathiazole, and norfloxacin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 105761, 2021.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; MACHADO, K. S. Predicting bioaccumulation of PAHs in the trophic chain in the Estuary region of Paranaguá, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 174, n. 1-4, p. 135-145, 2011.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 267, p. 194-205, 2014.

GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; TREVIÑO-RESÉNDEZ, J.; ROBLES, I.; ACOSTA-SANTOYO, G.; GODÍNEZ, L. A. A review of electro-Fenton and ultrasound processes: towards a novel integrated technology for wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, 2023.

GIL-SOLSONA, R.; CASTAÑO-ORTIZ, J.; MUÑOZ-MAS, R.; INSA, S.; FARRÉ, M.; OSPINA-ALVAREZ, N.; SANTOS, L.; GARCÍA-PIMENTEL, M.; BARCELÓ, D.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S. A holistic assessment of the sources, prevalence, and distribution of bisphenol A and analogues in water, sediments, biota and plastic litter of the Ebro delta (Spain). **Environmental Pollution**, Oxford, v. 314, p. 120310, 2022.

GIRIT, B.; DURSUN, D.; OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I. Treatment of aqueous Bisphenol A using nano-sized zero-valent iron in the presence of hydrogen peroxide and persulfate oxidants. **Water Science & Technology**, London, v. 71, n. 12, p. 1859-1868, 2015.

GOLUB, V. V.; KOROBOV, A.; VOLODIN, V. Flame propagation over the heat absorbing substrate. *In*: SASOH, A.; AOKI, T.; KATAYAMA, M. (ed.). **31st International Symposium on Shock Waves: fundamentals**. Heidelberg: Springer, 2019. p. 245-252.

HAN, Q.; WANG, M.; SUN, F.; YU, B.; DONG, Z.; LI, P.; LUO, J.; LI, M.; JIN, X.; DAI, Z. Effectiveness and degradation pathways of bisphenol a (BPA) initiated by hydroxyl radicals and sulfate radicals in water: Initial reaction sites based on DFT prediction. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 216, p. 114601, 2023.

HARNETT, K. G.; CHIN, A.; SCHUH, S. M. BPA and BPA alternatives BPS, BPAF, and TMBPF, induce cytotoxicity and apoptosis in rat and human stem cells. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Philadelphia, v. 216, p. 112210, 2021.

HE, C.; LIU, Z.; WU, J.; PAN, X.; FANG, Z.; LI, J.; BRYAN, B. A. Future global urban water scarcity and potential solutions. **Nature Communications**, London, v. 12, n. 4667, 2021.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Oxford, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos, revisão 08. Rio de Janeiro: INMETRO, 2020. 30 p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Tetrabromobisphenol A. *In*: IARC. Some industrial chemicals: Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon: World Health Organization, v. 115, 2018, 289 p.

KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Ligand-enhanced reactive oxidant generation by Nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 42, n. 18, p. 6936-6941, 2008.

KHAN, N. A.; LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; MAJUMDER, A.; SINGH, S.; VARSHNEY, R.; LÓPEZ, J.; MÉNDEZ, P.; RAMAMURTHY, P. C.; KHAN, M. A.; KHAN, A. H.; MUBARAK, N. M.; AMHAD, W.; SHAMSHUDDIN, S.; ALJUNDI, I. H. A state-of-art-review on emerging contaminants: environmental chemistry, health effect, and modern treatment methods. **Chemosphere**, Oxford, v. 344, p. 140264, 2023.

LEVET, A.; BORDES, C.; CLÉMENT, Y.; MIGNON, P.; CHERMETTE, H.; MAROTE, P.; CREN-OLIVÉ, C.; LANTÉRI, P. Quantitative structure–activity relationship to predict acute fish toxicity of organic solvents. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, n. 6, p. 1094-1103, 2013.

LI, F.; WANG, P.; FAN, T.; ZHANG, N.; ZHAO, L.; ZHONG, R.; SUN, G. Prioritization of the ecotoxicological hazard of PAHs towards aquatic species spanning three trophic levels using 2D-QSTR, read-across and machine learning-driven modelling approaches. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 465, p. 133410, 2024.

LI, H.; SHI, B.; FU, X.; ZHANG, H.; YANG, H. Preparation and application of red mud-based zero-valent iron heterogeneous Fenton catalyst: a new idea for red mud recycling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 11, n.3, p. 109998, 2023.

LI, X. Q.; ELLIOT, D. W.; ZHANG, W. X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, New York, v. 31, n. 4, p. 111-122, 2006.

LI, Y.; HAN, D.; ARAI, Y.; FU, X.; LI, X.; HUANG, W. Kinetics and mechanisms of debromination of tetrabromobisphenol a by Cu coated nano zerovalent iron. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 373, p. 95-103, 2019.

LIANG, L.; CHENG, L.; ZHANG, Y.; WANG, Q.; WU, Q.; XUE, Y.; MENG, X. Efficiency and mechanisms of rhodamine B degradation in Fenton-like systems based on zero-valent iron. **RSC Advances**, Cambridge, v. 10, n. 48, p. 28509-28515, 2020.

- LIENQUEO-ABURTO, H.; CORNEJO-PONCE, L.; BACA-DELGADO, L.; VILCA-SALINAS, P.; ARENAS-HERRERA, M. J. Solar disinfection using zero valent iron for inactivation of *Escherichia coli* and total coliforms in water using a raceway reactor. **Water**, Basel, v. 15, n. 18, p. 3211, 2023.
- LIU, X.; XIE, H.; XU, Y.; LIU, R. Two halogenated flame retardants and cadmium in the soil-rice system: sorption, root uptake, and translocation. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 30, n. 43, p. 97688-97699, 2023.
- MA, J.; WANG, S.; WANG, P.; MA, L.; CHEN, X.; XU, R. Toxicity assessment of 40 herbicides to the green alga *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Philadelphia, v. 63, n. 3, p. 456-462, 2006.
- MA, Y.; LIU, H.; WU, J.; YUAN, L.; WANG, Y.; DU, X.; WANG, R.; MARWA, P. W.; PETLULU, P.; CHEN, X.; ZHANG, H. The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 176, n. 108575, p.1-17, 2019.
- MALKOSKE, T.; TANG, Y.; XU, W.; YU, S.; WANG, H. A review of the environmental distribution, fate, and control of tetrabromobisphenol A released from sources. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 569-570, p. 1608-1617, 2016.
- MARTONE, L.; MINELLA, M.; MINERO, C.; SORDELLO, F.; VIONE, D. Effective degradation of ibuprofen through an electro-Fenton process, in the presence of zero-valent iron (ZVI-EF). **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 367, p. 132894, 2022.
- MASSBANK. System version 2.2.5. [S. l.], 2006. Disponível em: <https://massbank.eu/Mass-Bank/Search>. Acesso em: 20 jan. 2024.
- MATAVOS-ARAMYAN, S.; MOUSSAVI, M. Advances in Fenton and Fenton based oxidation process for industrial effluent contaminants control – a review. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**, Irvine, v. 2, n. 44, p. 001-018, 2017.
- MATUSZEWSKI, B. K.; CONSTANZER, M. L.; CHAVEZ-ENG, C. M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC–MS/MS. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 75, n. 13, p. 3019-3030, 2003.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Carlos, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, Oxford, v. 139, p. 118-131, 2018.

MINELLA, M.; BERTINETTI, S.; HANNA, K.; MINERO, C.; VIONE, D. Degradation of ibuprofen and phenol with a Fenton-like process triggered by zero-valent iron (ZVI-Fenton). **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 179, p. 108750, 2019.

MIRZAEI, A.; ZHI, C.; HANGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 174, p. 665-688, 2017.

MISHALANIE, E. A.; LESNIK, B.; ARAKI, B.; SEGALL, R. Validation and peer review of U.S. Environmental Protection Agency Chemical Methods of Analysis. The EPA Forum on Environmental Measurements (FEM). Washington: EPA, 2016. Disponível em https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/chemical_method_guide_revised_020316.pdf. Acesso em: 10 jun. 2023.

MISHRA, R. K.; MENTHA, S. S.; MISRA, Y.; DWIVEDI, N. Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. **Water-Energy Nexus**, Beijing, v. 6, p. 74-95, 2023.

MONICA, A. V.; ANBALAGAN, M. K.; MIRIYAN, I. B. An integrated approach to remove endocrine-disrupting chemicals bisphenol and its analogues from the aqueous environment: a review. **Water Science & Technology**, London, v. 88, n. 6, p. 1518-1546, 2023.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; RAPHAEL, A. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MOORE, J. C.; POLLARD, D. J.; KOSJEK, B.; DEVINE, P. N. Advances in the enzymatic reduction of ketones. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 40, n. 12, p. 1412-1419, 2007.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. National Center for Biotechnology Information. PubChem. **Bisphenol A**. Bethesda, 2022. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623>. Acesso em: 20 dez. 2022.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. National Center for Biotechnology Information. PubChem. **Phenol**. Bethesda, 2020. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996>. Acesso em: 09 jun. 2020.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. National Center for Biotechnology Information. PubChem. **Tetrabromobisphenol A**. Bethesda, 2022. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetrabromobisphenol-A>. Acesso em: 18 ago. 2023.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST Standard Reference Data. **NIST chemistry book on the Web, SRD 69**: benzene, 1,1'-(1-metiletilidene)bis-. Gaithersburg, 2023. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C778223&Units=CAL&Mask=200#Mass-Spec>. Acesso em: 20 jan de 2024.

NERES, R. A. **Caracterização térmica de amostras de esponja sintética dupla face e palha de aço**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2014.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, B98, p. 33-50, 2003.

NGUYEN, M. T.; KRYACHKO, E. S.; VANQUICKENBORNE, L. G. General and theoretical aspects of phenols. *In*: THE CHEMISTRY of phenols. Chichester, Wiley, 2003. p. 1-198.

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

OKEKE, E. S.; HUANG, B.; MAO, G.; CHEN, Y.; ZHENGJIA, Z.; QIAN, X.; WU, X.; FENG, W. Review of the environmental occurrence, analytical techniques, degradation and toxicity of TBBPA and its derivatives. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 206, p. 112594, 2022.

OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 224, p. 10-16, 2013.

ORAL, D.; BALCI, A.; CHAO, M.; ERKEKOGLU, P. Toxic effects of Tetrabromobisphenol A: Focus on endocrine disruption. **Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology**, Danbury, v. 40, n. 3, p. 1-23, 2021.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Globally harmonized system of classification and labelling chemicals (GHS)**. 4. ed. Genebra: ONU, 2011. 568 p.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. Guidelines for the Testing of Chemicals. **Test No. 201**: freshwater alga and Cyanobacteria, growth inhibition test. Paris: OECD, 2011. 25 p.

PADOVAN, R. N.; DE CARVALHO, L. S.; DE SOUZA BERGO, P. L.; XAVIER, C.; LEITÃO, A.; DOS SANTOS NETO, Á. J.; LANÇAS, F. M.; AZEVEDO, E. B. Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 9, n. 6, p. 106442, 2021.

PATIL, A. H.; MISHRA, R. M.; KUNDAR, R. R.; PENDSE, A. S. Study of phenol degrading bacterium isolated from a petrochemical contaminated site. Konya. **Journal of Applied Biological Sciences**, v. 17, n. 2, p. 306-319, 2023.

PAVITHRA, K. C.; RAJAN, P. S.; ARUN, J.; BRINDHADEVI, K.; LE, Q. H.; PUGAZHENDHI, A. A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: challenges and future outlook. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 237, p. 117005, 2023.

PENG, X.; TIAN, Y.; LIU, S.; JIA, X. Degradation of TBBPA and BPA from aqueous solution using organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 309, p. 717-724, 2017.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PHU, N. H.; HOA, T. T. K.; VAN TAN, N.; THANG, H. V.; LE HA, P. Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solution. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 34, n. 4, p. 267-275, 2001.

PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 3, p. 317-326, 2017.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 36, n. 6, p. 1-84, 2006.

PINK, J. J.; JORDAN, C. Models of Estrogen receptor regulation by estrogens and antiestrogens in breast cancer cell lines. **Cancer Research**, Philadelphia, v. 56, n. 10, p. 2321-2330, 1996.

PIVONELLO, C.; MUSCOGIURI, G.; NARDONE, A.; GARIFALOS, F.; PROVVISIERO, D. P.; VERDE, N.; DE ANGELIS, C.; CONFORTI, A.; PISCOPO, M.; AURIEMMA, R. S.; COLAO, A.; PIVONELLO, R. Bisphenol A: an emerging threat to female fertility. **Reproductive Biology and Endocrinology**, London, v. 18, n. 22, p. 1-33, 2020.

PLOTKIN, J. S. What's new in phenol production? **Industrial Chemistry and Engineering**. Washington: ACS, 2016. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/what-s-new-in-phenol-production-.html>. Acesso em: 13 jun. 2019.

QU, G.; LIU, A.; HU, L.; LIU, S.; SHI, J.; JIANG, G. Recent advances in the analysis of TBBPA/TBBPS, TBBPA/TBBPS derivatives and their transformation products. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 83, p. 14-24, 2016.

RAMESH, B.; SARAVANAN, A.; SENTHIL KUMAR, P.; YAASHIKAA, P.; THAMARAI, P.; SHAJI, A.; RANGASAMY, G. A review on algae biosorption for the removal of hazardous pollutants from wastewater: limiting factors, prospects and recommendations. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 327, p. 121572, 2023.

REZAEI, F.; VIONE, D. Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous Fenton and Fenton-like processes: a review. **Molecules**, Basel, v. 23, n. 12, p. 3127, 2018.

RYBCZYŃSKA-TKACZYK, K.; SKÓRA, B.; SZYCHOWSKI, K. A. Toxicity of bisphenol A (BPA) and its derivatives in divers biological models with the assessment of molecular mechanisms of toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 30, n.30, p. 75126-75140, 2023.

SÁNCHEZ-MONTES, I.; WACHTER, N.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. Comparison of UVC-based advanced oxidation processes in the mineralization of bisphenol a: Identification of oxidation by products and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 386, p. 123986, 2020.

SANTOS-JUANES, L.; GARCÍA-BALLESTEROS, S.; VERCHER, R. F.; AMAT, A. M.; ARQUES, A. Commercial steel wool used for Zero Valent Iron and as a source of dissolved iron in a combined redox process for pentachlorophenol degradation in tap water. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 328, p. 252-258, 2019.

SEGURA, Y.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J.; MOLINA, R.; CHAND, R., BREMNER, D. H. Enhancement of the advanced Fenton process ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) by ultrasound for the mineralization of phenol. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 113-114, p. 100-106, 2012.

SENDRA, M.; CAVIA-SAIZ, M.; MÚÑIZ, P. Are the BPA analogues a plausible alternative to BPA? Alternative 3D *in vitro* neuron model is compared with the classical 2D model to assess cytotoxic and genotoxic effects. **Social Science Research Network**, Maryland Heights, 2023.

SHIMIZU, A.; TOKUMURA, M.; NAKAJIMA, K.; KAWASE, Y. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 201-202, p. 60-67, 2012.

SINGH, P.; RAIZADA, P.; KUMARI, S.; KUMAR, A.; PATHANIA, D.; THAKUR, P. Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe^0 – activated carbon nanocomposite. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 476, p. 9-18, 2014.

SINHA, D.; BISWAS, J.; SUNG, B. B.; AGGARWAL, B.; BISHAYEE, A. Chemopreventive and Chemotherapeutic potential of curcumin in breast cancer. **Current Drug Targets**, Sharjah, v. 13, n. 14, p. 1799-1819, 2012.

SNEDECOR, G. W.; COCHRAN, W. G. **Statistical methods**. 8. ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, 1991. 524 p.

SONG, W.; LI, M.; WANG, Z.; FU, C.; LI, J.; ZHANG, X.; QIU, W.; WANG, Z.; SONG, Q.; BHATT, P. Performance and mechanisms for tetrabromobisphenol A efficient degradation in a novel homogeneous advanced treatment based on $S_2O_8^{2-}$ activated by Fe^{3+} . **Environmental Pollution**, Oxford, v. 316, p. 120579, 2023.

SOTO, A. M.; SONNENSCHNEIN, C.; CHUNG, K. L.; FERNANDEZ, M. F.; OLEA, N.; SERRANO, F. O. The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: an update on estrogenic environmental pollutants. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 103, p. 113, 1995.

SWEENEY, K. H.; FISCHER, J. R. **Reductive degradation of halogenated pesticides**. US 3640821. Filed: Dec. 23, 1970. Assignee: 8 feb. 1972.

TAN, S. C.; YIAP, B. C. DNA, RNA, and protein extraction: the past and the present. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, London, n. 574398, p. 1-10, 2009.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TEIXEIRA, L. A.; JUNIOR, N. A. V.; YOKOYAMA, L.; FONSECA, F. V. Degradation of phenol in mine waters using hydrogen peroxide and commercial steel wool. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 108, p. 15-19, 2015.

TEODOSIU, C.; GILCA, A.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 197, p. 1210-1221, 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological structure activity relationship (ECOSAR) predictive model**. Washington: EPA, 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/tsc-screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosar-predictive-model>. Acesso em: 20 jan. 2024.

VASILJEVIC, T.; HARNER, T. Bisphenol a and its analogues in outdoor and indoor air: properties, sources and global levels. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 789, p. 148013, 2021.

VIEIRA, W. T.; DE FARIAS, M. B.; SPAOLONZI, M. P.; DA SILVA, M. G.; VIEIRA, M. G. Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media – a critical report. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 105748, 2021.

VILLALOBOS, M.; OLEA, N.; BROTONS, J. A.; OLEA-SERRANO, M. F.; RUIZ DE ALMODOVAR, J. M.; PEDRAZA, V. The e-screen assay: a comparison of different MCF7 cell stocks. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 103, n. 9, p. 844-850, 1995.

VILLEGAS, L. G. C.; MASHHDI, N.; CHEN, M.; MUKHERJEE, D.; TAYLOR, K. E.; BISWAS, N. A short review of techniques for phenol removal from wastewater. **Current Pollution Reports**, Heidelberg, v. 2, n. 3, p. 157-167, 2016.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

WANG, J.; TANG, J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: catalytic mechanisms and applications. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 332, p. 115755, 2021.

WANG, X.; LIU, J.; LIU, Q.; DU, X. JIANG, G. Rapid determination of tetrabromobisphenol A and its main derivatives in aqueous samples by ultrasound-dispersive-liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography. **Talanta**, Amsterdam, v. 116, p. 906-911, 2013.

WANG, Y.; WU, Y.; YU, Y.; PAN, T.; LI, D.; LAMBROPOULOU, D.; YANG, X. Natural polyphenols enhanced the Cu(II)/peroxymonosulfate (PMS) oxidation: the contribution of Cu(III) and HO•. **Water Research**, Oxford, v. 186, p. 116326, 2020.

WEBER, M.; WEBER, M.; BOYMANN-KLEINE, M. **Phenol**. In: ULLMANN's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley, 2012. v. 26, p. 503-519.

WEI, J.; FENG, X.; HU, X.; YANG, J.; YANG, C.; LIU, B. Cu(II) doped FeOCl as an efficient photo-Fenton catalyst for phenol degradation at mild pH. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 631, p. 127754, 2021.

WEI, K.; WAN, Y.; LIAO, M.; CAO, S.; ZHANG, H.; PENG, X.; GU, H.; LING, C.; LI, M.; SHI, Y.; AI, Z.; Gong, J.; Zhang, L. A controllable reduction-oxidation coupling process for chloronitrobenzenes remediation: from lab to field trial. **Water Research**, Oxford, v. 218, p. 118453, 2022.

WU, J.; WANG, B.; CAGNETTA, G.; HUANG, J.; WANG, Y.; DENG, S.; YU, G. Nanoscale zero valent iron-activated persulfate coupled with Fenton oxidation process for typical pharmaceuticals and personal care products degradation. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 239, p. 116534, 2020.

XIE, Q.; CAO, J.; SUN, D.; LU, H.; XIA, M.; HOU, B.; LI, D.; JIA, L. Determination of aqueous bisphenol a and tetrabromobisphenol a using molecular-complex-based liquid-liquid microextraction. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 303, p. 112501, 2020.

- XIONG, Z.; LAI, B.; YANG, P.; ZHOU, Y.; WANG, J.; FANG, S. Comparative study on the reactivity of FE/CU bimetallic particles and zero valent iron (ZVI) under different conditions of N₂, air or without aeration. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 297, p. 261-268, 2015.
- YANG, B.; YING, G.; CHEN, Z.; ZHAO, J.; PENG, F.; CHEN, X. Ferrate (VI) oxidation of tetrabromobisphenol A in comparison with bisphenol A. **Water Research**, Oxford, v. 62, p. 211-219, 2014.
- YIANTZI, E.; PSILLAKIS, E.; TYROVOLA, K.; KALOGERAKIS, N. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. **Talanta**, Amsterdam, v. 80, n. 5, p. 2057-2062, 2010.
- YOON, I.; YOO, G.; HONG, H.; KIM, J.; KIM, M. G.; CHOI, W.; YANG, J. Kinetic study for phenol degradation by ZVI-assisted Fenton reaction and related iron corrosion investigated by X-ray absorption spectroscopy. **Chemosphere**, Oxford, v. 145, p. 409-415, 2016.
- YU, Y.; YU, Z.; CHEN, H.; HAN, Y.; XIANG, M.; CHEN, X.; MA, R.; WANG, Z. Tetrabromobisphenol A: disposition, kinetics and toxicity in animals and humans. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 253, p. 909-917, 2019.
- ZHA, S.; CHENG, Y.; GAO, Y.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. **Engineering Journal**, Chicago, v. 255, n. 1-3, p. 141-158, 2014.
- ZHANG, S.; LIU, J.; HOU, X.; ZHANG, H.; ZHU, Z.; JIANG, G. Sensitive method for simultaneous determination of TBBPA and its ten derivatives. **Talanta**, Amsterdam, v. 264, n. 124750, 2023.
- ZHANG, X.; SUN, H.; SHI, Y.; LING, C.; LI, M.; LIANG, C.; JIA, F.; LIU, X.; ZHANG, L.; AI, Z. Oxalated zero valent iron enables highly efficient heterogeneous Fenton reaction by self-adapting pH and accelerating proton cycle. **Water Research**, Oxford, v. 235, p. 119828, 2023.
- ZHAO, L.; JI, Y., KONG; D., LU, J.; ZHOU, Q.; YIN, X. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 303, p. 458-466, 2016.
- ZHOU, H.; XIANG, J.; ZHAO, Y.; CHEN, Y. Improvements of Pd/Fe nanoparticles by ethylenediamine disuccinic acid for 2,4-D dechlorination. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 207, p. 377-386, 2018.
- ZHOU, H.; YIN, N.; FAIOLA, F. Tetrabromobisphenol A (TBBPA): a controversial environmental pollutant. **Journal of Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 97, p. 54-66, 2020.
- ZHOU, T.; ZOU, X.; WU, X.; MAO, J.; WANG, J. Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical Fe⁰/tetrakisphosphate Fenton-like system. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 37, p. 320-327, 2017.

APÊNDICE

Equação da curva analítica do fenol ($\lambda_{\text{máx}} = 270 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $10 < C_{\text{fenol}} < 90 \text{ mg L}^{-1}$

$$y = 25497,997 + 17291,456x$$

$$R^2 = 0,9989$$

Equação da curva analítica do ferro total no intervalo de 0,5 a 15 mg L^{-1}

$$y = 0,23634 + 0,01244x$$

$$R^2 = 0,99837$$

Equação da curva analítica do BPA ($\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $0,5 < C_{\text{BPA}} < 10 \text{ mg L}^{-1}$

$$y = 11347,692 + 69621,969x$$

$$R^2 = 0,99594$$

Equação da curva analítica para H_2O_2 residual obtida para BPA, no intervalo de 0,1 a 10 mmol L^{-1}

$$y = 0,03044 + 0,16338x$$

$$R^2 = 0,99669$$

Equação da curva analítica do TBBPA ($\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$) obtida por CLAE entre $0,5 < C_{\text{TBBPA}} < 10 \text{ mg L}^{-1}$

$$y = -12653,4299 + 107394,46231x$$

$$R^2 = 0,99825$$

Equação da curva analítica para H_2O_2 residual obtida para TBBPA, no intervalo de 0,1 a 10 mmol L^{-1}

$$y = -0,00977 + 0,16775x$$

$$R^2 = 0,99707$$