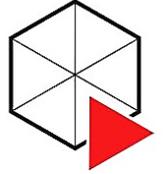




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE
MINAS GERAIS (PPGMQ-MG)**

**REMOÇÃO DE FIPRONIL POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZANDO SULFITO
ATIVADO POR COBALTO IMOBILIZADO EM SÍLICA**

RAYSSA THAINÁ DE PAIVA ALVES

ITAJUBÁ
2021

Universidade Federal de Itajubá
Instituto de Física e Química

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

**Remoção de Fipronil por Processos Oxidativos Avançados
utilizando sulfito ativado por cobalto imobilizado em sílica**

Rayssa Thainá de Paiva Alves

Defesa de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica
Orientador: Prof. Dr. Sandro José de Andrade
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Soares Silva

Itajubá – MG, Brasil
Agosto de 2021

*Com muito amor, dedico esse trabalho à minha avó, **Zélia**, e à minha mãe, **Vilmara**, que apesar de todas as dificuldades, sempre acreditaram em meu potencial e me deram forças para continuar estudando e lutando pelos meus sonhos. Agradeço por tudo!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os amigos e profissionais que colaboraram com o desenvolvimento e conclusão dessa dissertação, seja direta ou indiretamente!

À Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), por me permitir conquistar mais uma vez um título acadêmico, proporcionando o suporte estrutural para o desenvolvimento de mais uma pesquisa.

À CAPES, pelo suporte financeiro para a realização e conclusão dessa pesquisa.

Ao meu orientador, Dr. Sandro, e ao meu coorientador, Dr. Flávio, pela oportunidade, disponibilidade, orientação, apoio, confiança e paciência.

Aos doutores Fábio da Silva Lisboa e Daniele Scheres Firak, por aceitarem o convite de serem membros da banca e avaliarem esse trabalho de mestrado, acrescentando conhecimentos e melhorando a pesquisa.

À minha avó, Zélia, e à minha mãe, Vilmaria, por sempre me apoiarem e me ensinarem que a maior riqueza que podemos ter são os estudos.

A todos os funcionários dos Laboratórios de Química, Werônica, Tarciso, Glauber, Thaianne e Rodrigo, pela disposição, educação, auxílio e suporte técnico!

Aos técnicos Jonas, Raphael e Matheus, que aceitaram prontamente em ajudar na realização da caracterização do material obtido.

Aos meus amigos e ao meu namorado, José Carlos, por sempre me apoiarem e me darem forças para nunca desistir dos meus objetivos.

E por último, mas não menos importante, aos colegas do grupo de pesquisa, por compartilharem visões e experiências diferentes, ampliando meus horizontes.

EPÍGRAFE

*“Não devemos nos questionar porque
algumas coisas nos acontecem e
sim o que podemos fazer com
o tempo que nos é dado.”*

*The Lord of the Rings
(J.R.R. Tolkien)*

RESUMO

Os contaminantes emergentes são compostos químicos encontrados em concentrações extremamente baixas (micropoluentes) e que não possuem regulamentação ou são recém-regulamentados em diversos países em diferentes matrizes ambientais e que estão ameaçando à saúde humana e animal. Os pesticidas beneficiam a produção de alimentos ao controlar pragas indesejáveis, mas a exposição excessiva e a aplicação inadequada contaminam o meio ambiente. Dentre eles, o inseticida Fipronil e seus derivados têm demonstrado grande toxicidade para insetos, mamíferos e seres humanos. As técnicas convencionais de tratamento de água e esgoto não removem esses contaminantes com eficiência, necessitando de métodos alternativos de remoção, como os Processos Oxidativos Avançados. Nesse trabalho, empregou-se a auto-oxidação de sulfito catalisada por cobalto complexado com amônia depositado em sílica (CoNSi) para geração de radicais sulfato. O material foi caracterizado por ATR-FTIR, sugerindo que os modos vibracionais da sílica não sofreram alterações, e MEV-EDS, indicando uma dispersão uniforme de cobalto sobre a superfície do material. A análise por BET forneceu informações de um material mesoporoso (isoterma tipo IV) com morfologia regular (histerese H1). A análise por DSC demonstrou que CoNSi é termicamente estável nas condições estudadas. As análises quantitativas do Fipronil foram realizadas por HPLC-DAD, onde o método aplicado mostrou-se linear. Utilizou-se o planejamento experimental Box-Behnken para definição da melhor condição de remoção do analito em água, onde em 60 min, obteve-se 76% de remoção de 1,8 ppm de Fipronil ao adicionar 0,30 g do material e 0,30 g do sulfito em uma solução com agitação, aeração, pH 8,0, temperatura ambiente e protegido de radiação visível. Esse resultado demonstra que a técnica é muito promissora para ser empregada como tratamento complementar em estações de tratamento de água e efluentes. Contudo, análises de lixiviação de cobalto para a solução por FAAS demonstraram uma pequena quantidade do metal (0,44 ppm) informando que deve-se aperfeiçoar a síntese do material.

Palavras-chave: Contaminantes Emergentes, Pesticida, Remoção, Processos Oxidativos Avançados Baseados em Radicais Sulfato, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

ABSTRACT

Emerging contaminants are chemical compounds found in extremely low concentrations (micropollutants) that are unregulated or newly regulated in different countries in different environmental matrices and that are threatening human and animal health. Pesticides benefit food production by controlling unwanted pests, but overexposure and inappropriate application contaminate the environment. Among them, the insecticide Fipronil and its derivatives have shown great toxicity for insects, mammals and humans. Conventional water and sewage treatment techniques do not efficiently remove these contaminants, requiring alternative removal methods such as Advanced Oxidative Processes. In this work, sulfite auto-oxidation catalyzed by cobalt complexed with ammonia deposited on silica (CoNSi) was used to generate sulfate radicals. The material was characterized by ATR-FTIR, suggesting that the silica vibrational modes did not change, and MEV-EDS, indicating a uniform dispersion of cobalt over the surface of the material. BET analysis provided information on a mesoporous material (type IV isotherm) with regular morphology (H1 hysteresis). The DSC analysis showed that CoNSi is thermally stable under the conditions studied. Quantitative analyzes of Fipronil were performed by HPLC-DAD, where the applied method was linear. The Box-Behnken experimental design was used to define the best condition for removing the analyte in water, where in 60 min, 76% removal of 1.8 ppm of Fipronil was obtained by adding 0.30 g of the material and 0.30 g of the sulfite in a solution with stirring, aeration, pH 8.0, room temperature and protected from visible radiation. This result demonstrates that the technique is very promising to be used as a complementary treatment in water and effluent treatment plants. However, analysis of cobalt leaching into the solution by FAAS showed a small amount of the metal (0.44 ppm) informing that the synthesis of the material must be improved.

Keywords: Emerging Contaminants, Pesticide, Removal, Advanced Oxidative Processes Based on Sulfate Radical, High Performance Liquid Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DOS RECURSOS HÍDRICOS	13
FIGURA 3.2 – PRINCIPAIS ROTAS DE CONTAMINAÇÃO DE AMBIENTES AQUÁTICOS POR CEs.....	16
FIGURA 3.3 – CONTAMINAÇÃO DE MATRIZES AQUÁTICAS POR PESTICIDAS	17
FIGURA 3.4 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DE (A) S–FIPRONIL E (B) R–FIPRONIL.....	19
FIGURA 3.5 – DEGRADAÇÃO DO FIP POR (A) HIDRÓLISE, (B) REDUÇÃO, (C) OXIDAÇÃO E (D) FOTÓLISE	21
FIGURA 3.6 – EFEITO DO USO DE CATALISADORES NA VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA	26
FIGURA 3.7 – (A) DIAGRAMA DE SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE COMPONENTES A E B POR ELUIÇÃO EM CROMATOGRAFIA EM COLUNA. (B) SINAL DO DETECTOR NOS TEMPOS DE RETENÇÃO DE A E B.	32
FIGURA 3.8 – DIAGRAMA DE BLOCOS MOSTRANDO OS COMPONENTES TÍPICOS DE UM SISTEMA DE HPLC.....	33
FIGURA 3.9 – CRUZAMENTO BBD PARA FATORIAL 2 ² E UM PONTO CENTRAL DE TRÊS FATORES.....	43
FIGURA 3.10 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO.....	46
FIGURA 3.11 – TIPOS DE HISTERESE DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO	48
FIGURA 3.12 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA LEI DE BRAGG	50
FIGURA 3.13 – PROCESSOS PARA ATOMIZAÇÃO E IONIZAÇÃO DE UM ANALITO EM UMA CHAMA	51
FIGURA 4.1 – ESTRUTURA PARA ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FIP	59
FIGURA 5.1 – MATERIAL CONSi SINTETIZADO (A) ANTES E (B) APÓS A CALCINAÇÃO	63
FIGURA 5.2 – ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA O MATERIAL CONSi ENTRE 650 E 4.000 CM ⁻¹ COM REPRESENTAÇÃO DA BANDA DE ESTIRAMENTO Co ³⁺ –O	65
FIGURA 5.3 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA COM AMPLIAÇÃO DE 250 VEZES PARA (A) SÍLICA E (B) CONSi E COM AMPLIAÇÃO DE 1.000 VEZES PARA (C) SÍLICA E (D) CONSi	67
FIGURA 5.4 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA SÍLICA AMPLIADA EM (A) 5.000 E (B) 20.000 VEZES E DO MATERIAL CONSi AMPLIADO EM (C) 5.000 E (D) 20.000 VEZES.....	68
FIGURA 5.5 – ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA DE (A) SÍLICA E (B) CONSi.....	69
FIGURA 5.6 – DISPERSÃO AUMENTADA EM 250 VEZES NA SUPERFÍCIE DE (A) SÍLICA E DE (B) CONSi	70
FIGURA 5.7 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESORÇÃO DA SÍLICA E DO MATERIAL CONSi OBTIDAS POR BET	70
FIGURA 5.8 – DIFRATOGRAFAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA (A) SÍLICA E PARA (B) O MATERIAL CONSi	72
FIGURA 5.9 – CURVAS OBTIDAS POR DSC PARA (A) SÍLICA E PARA (B) O MATERIAL CONSi ENTRE 0 E 600°C.....	73
FIGURA 5.10 – CROMATOGRAMA DA RESPOSTA DO EQUIPAMENTO AO DO PADRÃO DE FIP 2 PPM EM ÁGUA DEIONIZADA	74
FIGURA 5.11 – CROMATOGRAMAS DO PADRÃO DE FIP 2 PPM EM ÁGUA DEIONIZADA EM (A) 220 NM E (B) 280 NM	75
FIGURA 5.12 – CROMATOGRAMAS DO (A) BRANCO E DO (B) PADRÃO DE FIP 2 PPM EM ÁGUA DEIONIZADA	76
FIGURA 5.13 – CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE FIPRONIL ENTRE 0,2 E 2,0 PPM POR HPLC	77
FIGURA 5.14 – CROMATOGRAMAS (A) DO PADRÃO DE FIP 2 PPM E CROMATOGRAMAS INICIAIS (T0) E FINAIS (T60) SOBREPOSTOS DOS EXPERIMENTOS CONTROLES (B) COM AERAÇÃO E AJUSTE DE PH, (C) COM SO ₃ ²⁻ , AERAÇÃO E AJUSTE DE PH, (D) COM CONSi, AERAÇÃO E AJUSTE DE PH, (E) COM SiO ₂ , AERAÇÃO E AJUSTE DE PH E (F) DO EXPERIMENTO COMPLETO (CONSi, SO ₃ ²⁻ , AERAÇÃO E MEIO ALCALINO)	82
FIGURA 5.15 – CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE COBALTO ENTRE 0,0 E 12,0 PPM POR FAAS	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – INFORMAÇÕES IMPORTANTES E PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO FIP	19
TABELA 3.2 – VALORES CRÍTICOS DE F EM UM NÍVEL DE PROBABILIDADE DE 5% (NÍVEL DE CONFIANÇA: 95%).	38
TABELA 3.3 – VALORES DE T TABELADO PARA VÁRIOS NÍVEIS DE PROBABILIDADE	39
TABELA 3.4 – DESCRIÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	47
TABELA 3.5 - DESCRIÇÃO DOS TIPOS DE HISTERESE	48
TABELA 4.1 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PROPOSTAS PARA ANÁLISE DE FIPRONIL	57
TABELA 4.2 – FATORES E NÍVEIS DEFINIDOS PARA VARIAÇÃO NO MODELO BBD.....	59
TABELA 4.3 – MATRIZ BBD CODIFICADA PARA TRÊS FATORES COM TRÊS NÍVEIS.....	60
TABELA 5.1 – MASSAS DOS REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DO MATERIAL CONSI.....	63
TABELA 5.2 – DIÂMETRO DOS POROS, ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DOS POROS PARA A SÍLICA E PARA O MATERIAL SINTETIZADO CONSI OBTIDOS POR BET E DFT.....	72
TABELA 5.3 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DE FIPRONIL.....	76
TABELA 5.4 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE FIP PELO PLANEJAMENTO BBD.....	78
TABELA 5.5 – MASSA DOS REAGENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS CONTROLE.....	80
TABELA 5.6 – MÉDIA DE REMOÇÃO DE FIP EM CADA TESTE CONTROLE.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACN	Acetonitrila
ANA	Agência Nacional das Águas
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOPs	<i>Advanced Oxidation Processes</i>
ATR–FTIR	<i>Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier)
BBD	<i>Box–Behnken Design</i> (Delineamento Experimental Box–Behnken)
BET	Modelo de Brunauer, Emmett e Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CEs	Contaminantes Emergentes
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CV	Coefficiente de Variância
DAD	<i>Diode Array Detector</i> (Detector com Arranjo de Diodos)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria Funcional de Densidade)
DR UV-Vis-NIR	<i>Diffusive Reflection Ultraviolet–Visible–Near Infrared</i> (Reflexão Difusiva na Região do Ultravioleta–Visível–Infravermelho Próximo)
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X
ER%	Erro Relativo Percentual
ETAs	Estações de Tratamento de Água
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica por Chama)
FIP	Fipronil
FM	Fase móvel
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IQA	Índice de Qualidade da Água
LC-MS	<i>Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry</i> (Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LMR	Limite máximo de resíduo
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Para Análise
PC	Para Cromatografia
p.c	Peso corporal
PNCRC	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
R	Coefficiente de correlação linear
R%	Recuperação porcentual do analito
R ²	Coefficiente de determinação linear
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SD	Desvio padrão
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SR-AOPs	<i>Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radical</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TG/TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
TOC	Carbono Orgânico Total
UNICEF	<i>The United Nations Children's Fund</i> (Fundo das Nações Unidas para a Infância)
UV-Vis	Radiação na região do ultravioleta e visível
WHO	<i>World Health Organization</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO BÁSICO.....	13
3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	15
3.2.1 <i>Pesticidas</i>	17
3.2.2 <i>Fipronil</i>	18
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES	23
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	24
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS BASEADOS EM RADICAL SULFATO	24
3.5.1 <i>Auto-oxidação de sulfito catalisada por metais de transição</i>	25
3.5.2 <i>Íons de metais de transição aplicados a POAs</i>	27
3.5.3 <i>Cobalto</i>	28
3.5.4 <i>Auto-oxidação de sulfito ativada por íons Co^{2+}</i>	28
3.6 SISTEMA HOMOGÊNEO VERSUS SISTEMA HETEROGÊNEO	29
3.6.1 <i>Catalisadores em sistemas heterogêneos</i>	30
3.7 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	31
3.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	34
3.8.1 <i>Seletividade</i>	34
3.8.2 <i>Linearidade e faixa de trabalho</i>	35
3.8.3 <i>Precisão</i>	36
3.8.3.1 <i>Teste de Hipótese F</i>	37
3.8.3.2 <i>Teste t de Student</i>	38
3.8.4 <i>Exatidão</i>	39
3.8.5 <i>Limite de detecção</i>	40
3.8.6 <i>Limite de quantificação</i>	41
3.8.7 <i>Robustez</i>	41
3.9 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTO	42
3.9.1 <i>Delineamento Box-Behnken</i>	42
3.10 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	43
3.10.1 <i>Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)</i>	44
3.10.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	44
3.10.3 <i>Análise da Área Superficial e Porosidade (BET)</i>	45
3.10.4 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	49

3.10.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
3.11	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS).....	50
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	52
4.2	SÍNTESE DO CATALISADOR HETEROGÊNEO.....	53
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO	53
4.3.1	Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	54
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura combinada com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS).....	54
4.3.3	Análise da Área Superficial e Porosidade (BET) e Tamanho de Partículas	55
4.3.4	Difração de Raios X (DRX).....	55
4.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
4.4	PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ANÁLISE.....	56
4.5	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	56
4.6	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	57
4.6.1	Seletividade	58
4.6.2	Linearidade	58
4.7	ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE FIP EMPREGANDO SULFITO	58
4.8	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MODELO BOX-BEHNKEN	59
4.9	TESTES CONTROLES.....	60
4.10	OXIGÊNIO DISSOLVIDO	61
4.11	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS).....	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	SÍNTESE DO MATERIAL	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO	64
5.2.1	Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)	64
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura combinada com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS).....	66
5.2.3	Análise da Área Superficial e Porosidade (BET) e Tamanho de Partículas	70
5.2.4	Difração de Raios X (DRX).....	72
5.2.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	73
5.3	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	74
5.4	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	76
5.4.1	Seletividade	76
5.4.2	Linearidade	77
5.5	ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE FIP EMPREGANDO SULFITO	77
5.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MODELO BOX-BEHNKEN	78

5.7	TESTES CONTROLES.....	80
5.8	OXIGÊNIO DISSOLVIDO	84
5.9	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS).....	85
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	88
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO

Um dos recursos indispensáveis à vida, a água, tem se tornado cada vez mais escasso. Sabe-se que a água potável não é uniformemente distribuída pelo globo e é utilizada de forma inadequada pelo ser humano. Além disso, o tratamento de água e esgoto não retira efetivamente compostos químicos em concentrações traço do meio aquoso ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), podendo ser distribuída para a população uma água imprópria que afeta à qualidade de vida e alguns desses micropoluentes podem proporcionar problemas à saúde humana e animal (BARACUHY *et al.*, 2015; ANA, 2019; MMA, 2005; MALDANER; JARDIM, 2012).

Dentre os compostos químicos que são potencialmente prejudiciais aos organismos vivos, encontram-se os contaminantes emergentes (CEs), que referem-se a poluentes em diferentes matrizes ambientais que são recém-regulamentados ou não são controlados por agências regulatórias e mesmo sendo encontrados em níveis extremamente baixos (micropoluentes), podem causar efeitos adversos à fauna e flora do planeta. Eles provêm dos avanços tecnológicos, industriais, agropecuários e farmacêuticos e os principais problemas causados pelos CEs são possíveis efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos, interferência no sistema endócrino, malformação fetal, danos no DNA, entre outros (SODRÉ *et al.*, 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007; GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018).

Existem muitas classes de substâncias consideradas CEs, destacando-se os pesticidas, que são substâncias químicas utilizadas para combate de pragas (GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018; TAHERAN *et al.*, 2018). Entretanto, tais compostos são transportados ao meio ambiente por diversos mecanismos (lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e volatilização), atingindo outros seres vivos e sendo tóxicos à várias espécies (REBELO; CALDAS, 2014; TEODOSIU *et al.*, 2018).

O Fipronil (FIP), um inseticida, formicida e cupinicida extremamente nocivo à polinizadores, invertebrados e animais vertebrados, tais como alguns mamíferos, aves, peixes e répteis, foi desenvolvido para ser utilizado no setor agrícola e como inseticida doméstico (ABRAHAM; GAJENDIRAN, 2019; RHATI *et al.*, 2019). Contudo, o uso desse inseticida vem sofrendo várias restrições de uso em muitos países devido à sua alta toxicidade e mesmo assim está sendo encontrado em diversos meios ambientais, águas superficiais, hidrovias urbanas, rios rurais, escoamentos agrícolas e efluentes residenciais, bem como em poeira e solo (AMARAL, 2012; BHATTI *et al.*, 2019; QIAN *et al.*, 2019).

Atualmente, os métodos de purificação de água e tratamento de esgoto fornecidos não são efetivos na remoção dos CEs, requerendo novos processos que sejam mais eficientes na descontaminação da água. A solução mais discutida nos últimos anos é incorporar aos tratamentos convencionais técnicas complementares mais sofisticadas, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POAs) (GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018; TAHERAN *et al.*, 2018).

Os POAs são reações baseadas na geração de radicais altamente reativos para degradar compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Recentemente, estudos utilizando o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) vêm obtendo desempenhos excelentes em processos de degradação. No entanto, seus precursores possuem um alto custo de implementação e alta estabilidade, gerando uma contaminação secundária. Para contornar tais desvantagens, tem-se desenvolvido experimentos como a auto-oxidação de íons sulfito (SO_3^{2-}), o qual possui baixo potencial bioacumulativo em organismos aquáticos, ou seja, é menos tóxico que os precursores utilizados atualmente, como persulfatos e peroximonosulfatos (HU; LONG, 2016; JIANG *et al.*, 2016; DENG *et al.*, 2017; GHANBARI; MORADI, 2017; QI *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020).

A reação de auto-oxidação de sulfito é lenta, podendo ser catalisada por metais de transição. Dentre os catalisadores estudados para a ativação de SO_3^{2-} , os que atuam em meio heterogêneo baseados em íons cobalto estão se mostrando promissores para geração de radicais sulfato a partir de íons sulfito (SHUKLA *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2018).

Diante desses fatos, o principal objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de um método para remoção de Fipronil em meio aquoso utilizando a auto-oxidação de íons sulfito ativado por cobalto complexado com amônia depositado em sílica (denominado de CoNSi).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção do pesticida Fipronil por processos oxidativos avançados baseados em radicais sulfato envolvendo a auto-oxidação de sulfito catalisada pelo material de cobalto depositado em sílica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

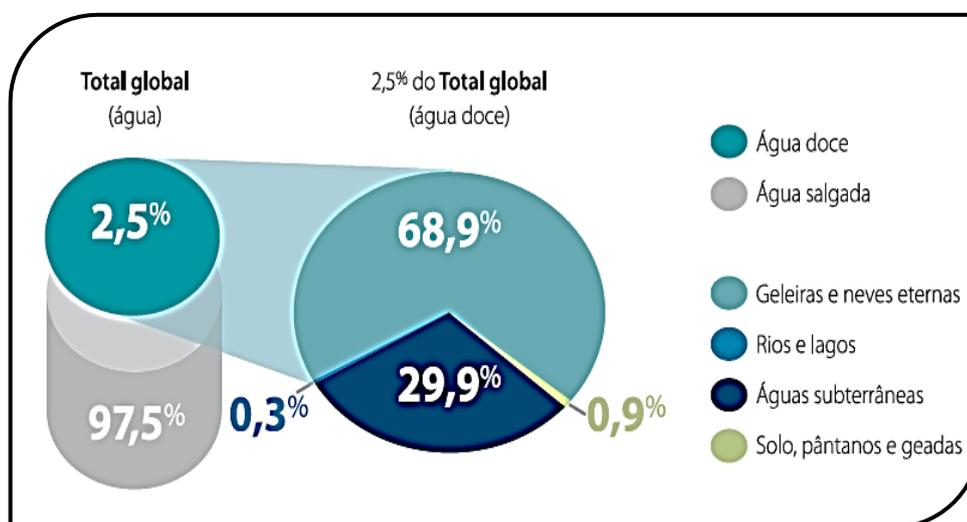
- Sintetizar um material de cobalto complexado com amônia e imobilizado em sílica (CoNSi) para atuar como um catalisador heterogêneo na ativação de SO_3^{2-} .
- Caracterizar o material sintetizado CoNSi.
- Otimizar o método analítico utilizado para detecção de FIP em água por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).
- Estudar as melhores condições do sistema em questão para degradação do Fipronil empregando um planejamento experimental baseado no modelo Box–Behnken (BBD).
- Analisar a degradação do inseticida FIP por processos oxidativos avançados envolvendo o sistema de auto-oxidação de SO_3^{2-} catalisada por um metal de transição depositado em sílica, sendo determinada as concentrações de FIP por HPLC após o tratamento e comparando com testes controles.
- Monitorar o processo de lixiviação de íons cobalto em solução por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) para estudar uma possível contaminação secundária após o tratamento com POAs.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO BÁSICO

A água doce, um recurso essencial para a vida, está se tornando cada vez mais escassa. Estimativas apontam que 70% da superfície terrestre seja composta por água, sendo que apenas 2,5% representam a água doce no planeta e, dessa porcentagem, somente 0,3% encontra-se em rios e lagos, que podem ser utilizados para consumo humano. O panorama geral está ilustrado na Figura 3.1 (MMA, 2005).

Figura 3.1 – Distribuição mundial dos recursos hídricos



Fonte: MMA, 2005

A América do Sul dispõe de 26,0% do total de água doce do mundo, sendo que 13,7% encontra-se no Brasil, estando 73,2% na bacia Amazônica e 26,8% disponível para as outras regiões do país. Apesar do Brasil conter 13,7% da água doce do mundo, a água disponível para consumo não é bem distribuída, sendo que 4,3% da população nacional ocupa a região da bacia Amazônica. A maioria dos habitantes brasileiros (95,7%) concentra-se no restante do país, onde o acesso à água recomendada para consumo disponível representa a menor porção. Além da distribuição geográfica desigual, o uso em atividades humanas, em média anual, também não é uniforme. Em 2018, 66,1% do total de água consumida no país foi utilizada em práticas agrícolas, 11,6% foi utilizada na pecuária, 9,1% abasteceu áreas urbanas e 2,5%, áreas rurais, 9,5% foi para o setor industrial e 1,2% foi consumido em atividades de mineração e termelétricas (MMA, 2005; BARACUHY *et al.*, 2015; ANA, 2019).

Como se a baixa disponibilidade de água já não bastasse para causar problemas hídricos, o tratamento de água e esgoto disponível é mal organizado, sendo um recurso distribuído de forma inadequada e afetando a qualidade da água consumida pela população. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2019, 14,5% dos domicílios brasileiros não possuíam abastecimento de água por rede geral de distribuição, 31,7% não possuíam acesso à coleta de esgoto sanitário por rede geral ou fossa ligada à rede geral e 15,6% não tinham o lixo coletado diretamente por serviços de limpeza (IBGE, 2020). Mundialmente falando, o relatório de 2017 disponibilizado pela Organização Mundial da Saúde (OMS ou WHO, do inglês, *World Health Organization*) e Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF, do inglês, *The United Nations Children's Fund*) informou que 3 em cada 10 pessoas (2,1 bilhões) carecem de acesso à água própria para consumo e 6 em cada 10 (4,5 bilhões) não têm saneamento básico (WHO; UNICEF, 2017).

Esse tratamento de água e esgoto ineficiente reflete diretamente nos indicadores de saúde e longevidade da população. De acordo com um estudo realizado no Brasil pelo Ministério da Saúde, em 2013 ocorreram 340,2 mil internações por infecções gastrintestinais em todo o país, sendo que 170,7 mil internações envolveram crianças e jovens de até 14 anos. Das internações por essas infecções, 2.135 pacientes morreram no hospital. Segundo esse estudo, se houvesse acesso universal ao saneamento básico, a mortalidade por essa circunstância reduziria em 15,5% (TRATA BRASIL; CEBDS, 2014). Um estudo mais recente do Ministério da Saúde de 2018, informou que o número de internações por infecções gastrintestinais diminuiu para 275,1 mil, sendo um número ainda preocupante (TRATA BRASIL, 2018).

A população urbana mundial vem crescendo rapidamente nos últimos anos. Em 2018, 55% da população mundial vivia em áreas urbanas. A pesquisa de “Revisão das Perspectivas Mundiais de Urbanização 2018”, desenvolvida pelo Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas, estima que até 2050 essa proporção aumente para 68%, sendo maior em países onde a água é escassa (UN, 2018). Com esse crescimento populacional, aumentam junto os impactos ambientais, afetando a qualidade e disponibilidade das águas superficiais e subterrâneas (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

A avaliação da qualidade de águas superficiais ocorre de acordo com o Índice de Qualidade das Águas através de nove parâmetros físicos, químicos e biológicos estabelecidos, tais como temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio,

coliformes termotolerantes ou *Escherichia coli*, nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais e turbidez. (ANA, 2019).

Já o controle e monitoramento do padrão de potabilidade da água no Brasil segue os procedimentos estipulados pela Portaria de Consolidação nº 5 (MS, 2017) e pela Resolução nº 430 (CONAMA, 2011). Apesar do CONAMA possuir alguns valores máximos relacionados à certos metais, agrotóxicos e outras substâncias orgânicas nocivas à saúde e ao meio ambiente relacionados à lançamento de efluentes, estes não são eficientes no controle desses e de outros micropoluentes da água. Sendo assim, as tecnologias para tratamentos de água e esgoto atuais não removem com eficácia certos poluentes resistentes à biodegradação, como é o caso dos contaminantes emergentes (CEs), necessitando de aprimoramentos (GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018; TAHERAN *et al.*, 2018; GOULART, 2018).

3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

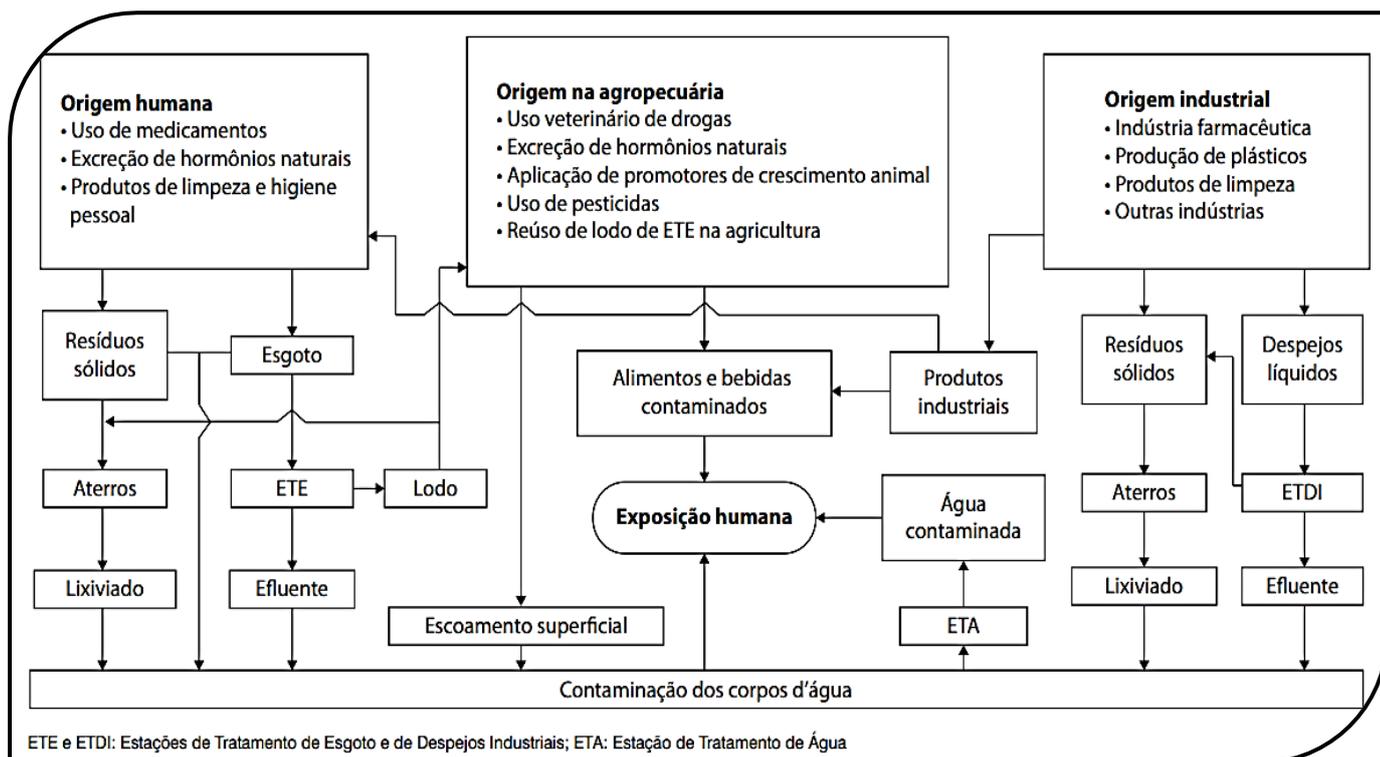
O aumento na produção de compostos químicos sintéticos de 1 milhão para 400 milhões de toneladas por ano entre 1930 e 2000 vem causando grande preocupação entre os pesquisadores do mundo por contaminar matrizes aquosas (WWF, 2020).

Nos últimos anos, muitos problemas ambientais têm sido associados à compostos encontrados em concentrações traços (concentrações extremamente baixas, $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , em matrizes aquáticas) que podem interferir no meio em que se encontram, sendo chamados de contaminantes emergentes (CEs). Os CEs referem-se à novos poluentes ou à novos impactos de compostos já existentes em diferentes matrizes ambientais que não possuem legislação ou são recém-legislados, não sendo controlados de maneira eficaz por agências regulatórias, podendo interferir e causar efeitos adversos ao organismo humano e aos ecossistemas. Os principais problemas causados pelos CEs são efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos, alteração no sistema endócrino de peixes (causando feminização), interferências no sistema endócrino de peixes, aves, mamíferos, roedores e répteis, alteração no desenvolvimento de moluscos e anfíbios, entre muitos outros (SODRÉ *et al.*, 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007; MALDANER; JARDIM, 2012; GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018).

Os CEs podem contaminar ambientes aquáticos por meio de fontes pontuais e não-pontuais ou difusas, como ilustra a Figura 3.2. As fontes pontuais contaminam de forma direta os corpos aquáticos por esgotos doméstico e industrial, fossas sépticas, etc., sendo de fácil identificação e controle. Já as fontes difusas são de difícil identificação da origem de

contaminação, pois podem surgir de escoamentos superficiais, deposições atmosféricas, lixiviação de compostos do solo, drenagem de águas pluviais em áreas urbanas e rurais, entre outras (SODRÉ *et al.*, 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007; MALDANER; JARDIM, 2012; SANTOS *et al.*, 2013).

Figura 3.2 – Principais rotas de contaminação de ambientes aquáticos por CE



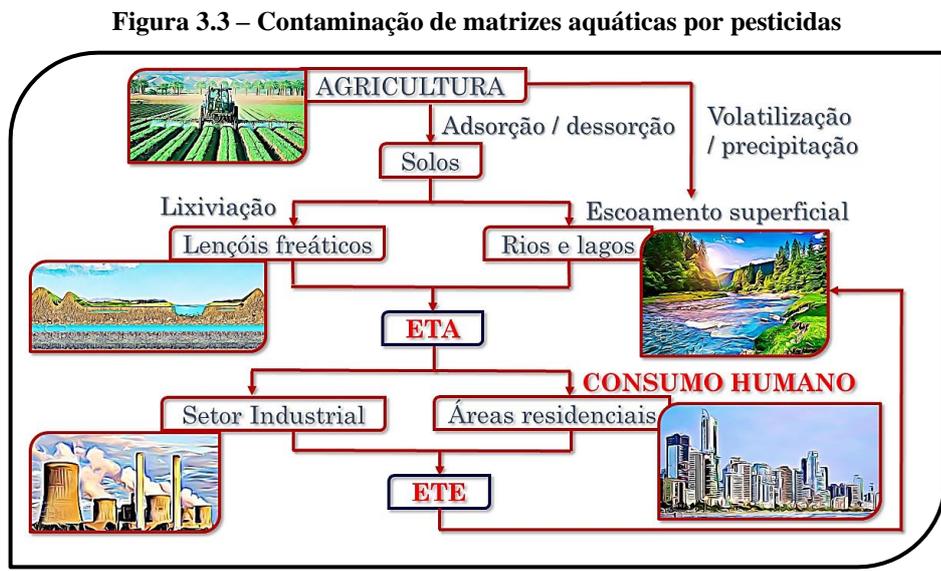
Fonte: AQUINO *et al.*, 2013

Esses micropoluentes sintéticos ou naturais podem ter origem industrial, de esgoto doméstico, agropecuária, hospitalar ou de laboratórios e são encontrados em mais de 1.000 produtos de 16 classes diferentes, tais como toxinas de algas, antiespumantes, agentes complexantes, antioxidantes, detergentes e subprodutos de desinfecção, plastificantes, retardadores de chama, fragrâncias, aditivos para gasolina, nanopartículas, substâncias perfluoroalquiladas, produtos de higiene e cuidados pessoais, produtos farmacêuticos, anticorrosivos e pesticidas, os quais estão sendo detectados em diferentes matrizes ambientais (GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018; TAHERAN *et al.*, 2018).

3.2.1 Pesticidas

Para um bom desenvolvimento na produção de alimentos, utilizam-se diversos compostos químicos para controle de pragas, os pesticidas (também chamados de agrotóxicos ou agroquímicos). No Brasil, os agroquímicos são regulamentados pela promulgação do Decreto nº 24.114 em 1934, a qual descreve diretrizes e obrigações para a produção, importação, exportação, comercialização e uso. Em 1989, criou-se a Lei nº 7802, que desenvolveu órgãos responsáveis por avaliar, registrar e controlar os compostos químicos no meio ambiente e seus efeitos na sociedade, sendo eles o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que avalia a periculosidade do composto no meio ambiente, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o qual avalia a eficiência agrônômica do composto, e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que faz uma avaliação toxicológica do mesmo (REBELO; CALDAS, 2014; IBAMA, 2015).

Os pesticidas foram desenvolvidos para causar danos à organismos que atacam plantações. Contudo, tais compostos são lançados no meio ambiente e atingem outros seres vivos, podendo ser tóxicos à várias espécies indesejadamente. Essa contaminação ocorre de acordo com suas propriedades físico-químicas e forma de aplicação, características do solo e condições ambientais, podendo ser carregados por lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e volatilização (REBELO; CALDAS, 2014; TEODOSIU *et al.*, 2018). Os processos de contaminação de matrizes aquosas por pesticidas estão demonstrados na Figura 3.3.



Fonte: Elaborada pela autora

Os pesticidas, produtos químicos industriais e subprodutos químicos não intencionais são denominados de poluentes orgânicos persistentes (POPs), que são uma classe de CEs que abrangem, atualmente, 28 compostos classificados como substâncias químicas estáveis e resistentes à deterioração ambiental, biológica, química e fotolítica, bioacumulando e apresentando danos significativos na saúde humana e animal, de acordo com a Convenção de Estocolmo de 2017. Os efeitos mais preocupantes causados pelos POPs são alguns tipos de câncer, defeitos congênitos, disfunções nos sistemas imunológicos e reprodutivos, entre outros (TEODOSIU *et al.*, 2018; LORENZO *et al.*, 2018).

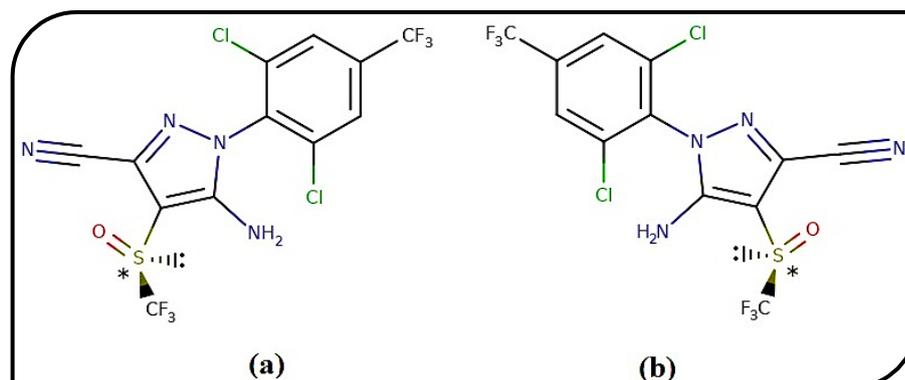
O termo pesticida é um nome geral dado à produtos de uso agrícola e doméstico para controle de pragas e melhor produção de alimentos, englobando inseticidas, herbicidas, fungicidas, fumigantes e rodenticidas. Todavia, diversos pesticidas são aplicados de maneira inadequada, envenenando cerca de 3 milhões de pessoas por ano no mundo. Dentre os pesticidas mais tóxicos, encontra-se o Fipronil (TEODOSIU *et al.*, 2018; ABRAHAM; GAJENDIRAN, 2019; LI *et al.*, 2019b; CARRÃO *et al.*, 2019).

3.2.2 *Fipronil*

O inseticida, formicida e cupinicida [5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-[(trifluorometil)sulfinil]-1H-pirazole-3-carbonitrilo, comercializado como Fipronil (FIP, Figura 3.4), foi desenvolvido em 1987 nos EUA. Em 2018, o FIP foi o sétimo inseticida mais utilizado no Brasil no cultivo de cana-de açúcar (ABRAHAM; GAJENDIRAN, 2019; RHATI *et al.*, 2019; MOUTINHO *et al.*, 2020).

Ele é um fenilpirazol quiral altamente tóxico para crustáceos e zooplânctons e neurotóxico para ratos, cães, polinizadores e invertebrados terrestres e aquáticos, além de ser carcinogênico, genotóxico e citotóxico para muitos animais vertebrados, como mamíferos, aves, peixes e répteis (ABRAHAM; GAJENDIRAN, 2019; RHATI *et al.*, 2019).

Figura 3.4 – Estruturas químicas de (a) S-Fipronil e (b) R-Fipronil



Fonte: Elaborada pela autora (Software Chemicalize – ChemAxon®)

Na Tabela 3.1 encontram-se as principais propriedades físicas e químicas desse composto e algumas informações importantes.

Tabela 3.1 – Informações importantes e propriedades físicas e químicas do FIP

Parâmetro	Informação
Número CAS	120068–37–3
Classe agronômica	Inseticida, formicida e cupinicida
Forma molecular	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS
Grupo químico	Pirazol
Classificação toxicológica	Classe II
Massa molecular	437,14 g mol ⁻¹
Solubilidade em água	2,0 mg L ⁻¹
Ponto de fusão	200,5–201°C
Pressão de vapor (20°C)	2,8 x 10 ⁻⁹ mm Hg
Coefficiente de partição octanol/água (log K _{ow})	4,0
Ingestão diária aceitável	0,2 µg/kg p.c
Dose de referência aguda	9,0 µg/kg p.c

Fonte: O'NEIL, 2013; ANVISA, 2015; MAPA, 2020

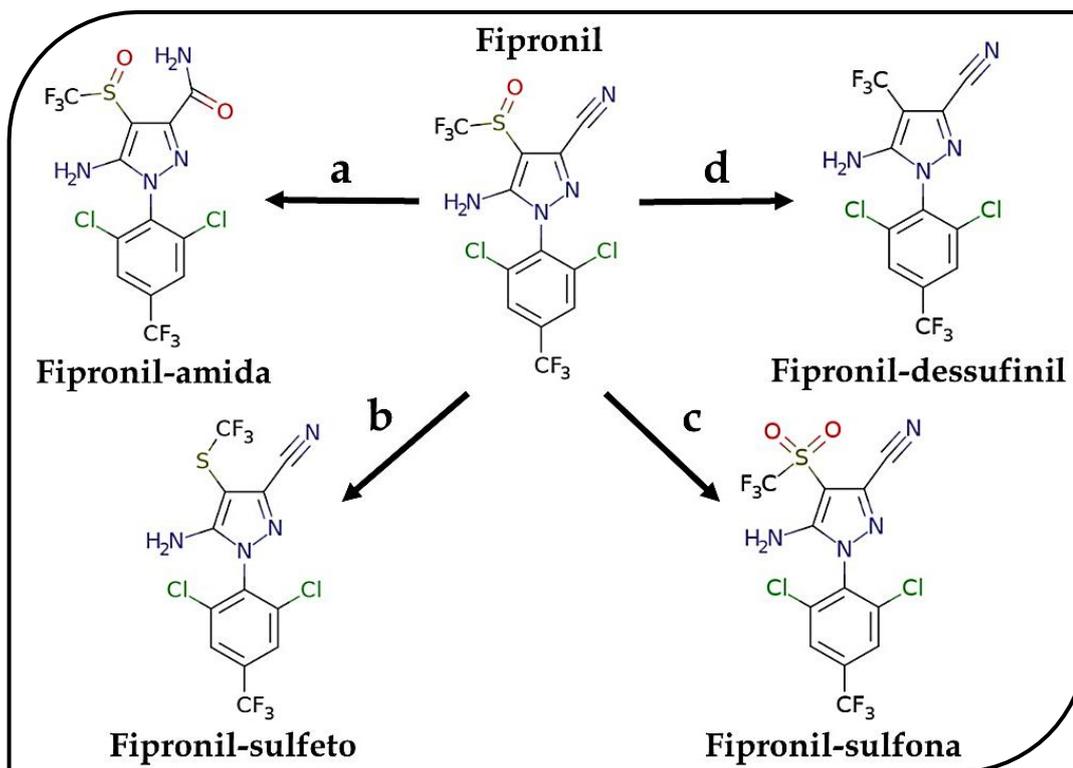
Esse composto atua como um bloqueador não competitivo de canais de cloreto ligados ao ácido gama-aminobutírico (GABA) no sistema nervoso central, sendo ativo contra 250 tipos de pragas, como besouros, formigas, baratas etc., além de desregular o sistema endócrino e causar feminização ou masculinização ao alterar os níveis de hormônios no sangue de alguns animais, como mamíferos, répteis, peixes, pássaros, invertebrados e anfíbios, sendo considerado pela ANVISA altamente tóxico (classe toxicológica II)

(AMARAL, 2012; ABRAHAM; GAJENDIRAN, 2019; RHATI *et al.*, 2019; MOREIRA *et al.*, 2021).

Há registros do uso de FIP em 70 países em 100 culturas diferentes, sendo utilizado de diversos modos para controle de insetos e pragas em plantações agrícolas, além de ser um praguicida doméstico (formigas, pulgas e cupins). Esse composto é comercializado aqui no Brasil com uma formulação variada, sendo encontrado em iscas de peixes (Blitz[®]), spray para controle de pulgas e carrapatos (Frontline[®] e Top Spot[®]), formigas (Blitz[®] Casa e Jardim), cupins (Tuit[®] Florestal) e baratas (Termidor[®] Pro), pesticidas para controle de pragas em plantações de milho e arroz (Klap[®]) e cana-de-açúcar (Regente[®] 800 WG e Muneo[®] Biokit) e ainda em tratamentos de sementes de soja e outros cultivos (Standak[®] Top) e semilha (Acronis[®] Top) (AMARAL, 2012; BASF, 2013; ANVISA, 2015). No Brasil, existem resoluções que definem um limite máximo de resíduo desse ativo em algumas plantações, tais como algodão, amendoim, arroz, cevada, feijão, girassol, milho, soja, trigo (LMR = 10 µg kg⁻¹), batata (50 µg kg⁻¹), cana-de-açúcar (30 µg kg⁻¹) e sorgo (5 µg kg⁻¹), além do uso em pastagens (100 µg kg⁻¹) (MAPA, 2020).

Os principais metabólitos formados pela degradação de FIP, representados na Figura 3.5, são: amida (hidrólise do grupo nitrila), sulfeto (redução do grupo sulfinil), sulfona (oxidação do grupo sulfinil) e dessulfinil (fotólise do grupo sulfinil). No caso da formação da amida, esse produto é mais polar que o FIP, apresentando maior afinidade com a água do que com matéria orgânica, sendo mais solúvel (AMARAL, 2012; NGIM *et al.*, 2000; HAINZL; CASIDA, 1996; HAINZL *et al.*, 1998).

Figura 3.5 – Degradação do FIP por (a) hidrólise, (b) redução, (c) oxidação e (d) fotólise



Fonte: Adaptada de AMARAL, 2012

O meio influencia na degradação de FIP pela temperatura, pH, presença de radiação, microorganismos, etc. Por exemplo, ele é estável à hidrólise entre pH 5 e 7, mas degrada em meio alcalino à medida que o pH aumenta. Ou seja, o tempo de meia-vida de FIP em pH levemente ácido à neutro varia entre 116 e 130 dias, onde em meio anaeróbico dificulta ainda mais a sua degradação. Em pH alcalino e meio aeróbico, o FIP pode ser degradado de forma mais lenta através de hidrólise, redução ou oxidação, onde a degradação aumenta com o aumento do pH. A hidrólise do FIP também é maior com o aumento da temperatura (~45°C). Na presença de radiação, o FIP é fotodegradado em um tempo de meia-vida de 3,6h (AMARAL, 2012; NGIM *et al.*, 2000; HAINZL; CASIDA, 1996; HAINZL *et al.*, 1998; BOBÉ *et al.*, 1998).

A degradação do FIP resulta em outros compostos com toxicidade semelhante ou maior, podendo ainda ser mais tóxicos para mamíferos do que insetos, além de possuírem efeitos adversos no fígado, rins e glândulas tireoides dos seres humanos, induzindo ansiedade, agressividade e ataques epiléticos. Devido à alta toxicidade, o uso desse inseticida tem sido banido em alguns países, além de sofrer várias restrições desde 2013 pelos países que constituem a União Europeia e desde 2009 na China (AMARAL, 2012; XU *et al.*, 2019;

BHATTI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019a; LI *et al.*, 2019b; QIAN *et al.*, 2019). No Uruguai, as atividades agrícolas com esse ativo foram proibidas, com exceções de usos de formicidas e em sementes de arroz. No Reino Unido foram suspensas todas as autorizações de sua aplicação. E nos Estados Unidos e Alemanha, o FIP não é nem registrado como pesticida (IBAMA, 2015).

A ingestão diária aceitável de FIP é de $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ p.c (ANVISA, 2015; MAPA, 2020). A Organização Mundial da Saúde e a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura estipulam a dose aguda em $3,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ p.c. Entretanto, esse composto tem sido identificado e quantificado em concentrações próximas de $5,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ em vários escoamentos de águas superficiais de campos ou em solos de arroz cultivado, podendo ser transferido para a água potável e contaminar seres humanos e animais. Além disso, a concentração encontrada no ambiente e na produção de alimentos varia entre $0,04$ e $1,67 \mu\text{g L}^{-1}$ e corpos aquáticos apresentaram valores de $1,5 \text{ ng L}^{-1}$ até $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Em escoamento de água em áreas residenciais nos EUA, tem-se detectado concentrações de FIP variando de $0,12$ a $12,6 \mu\text{g L}^{-1}$. (BHATTI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019a; LI *et al.*, 2019b; RHATI *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2019). Em 2016, o FIP foi o inseticida mais encontrado em águas superficiais brasileiras, variando de $0,05$ a $26,2 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que regiões próximas à cultivo de cana-de-açúcar, a concentração em ambientes aquáticos tem chegado à $465 \mu\text{g L}^{-1}$ (MOREIRA *et al.*, 2020; MOREIRA *et al.*, 2021)

Mesmo sendo detectado em concentrações traço em meios aquosos, o FIP possui alta toxicidade aguda em organismos aquáticos, sendo desejável sua remoção do meio ambiente. Sendo assim, a contaminação e ingestão diária de vários alimentos faz com o que o FIP apresente alta probabilidade de ameaça às saúdes humana e animal (BHATTI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019a; LI *et al.*, 2019b; RHATI *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2019).

Em 2010, o IBAMA começou a receber ocorrências de mortandade de abelhas em várias regiões do país, contratando pesquisadores para investigação, que concluíram que os agrotóxicos eram responsáveis pelas mortes dos polinizadores, principalmente o FIP, o qual sofreu algumas restrições de uso, como, por exemplo, sua aplicação aérea revogada em 2011 e discussão em cultivos de frutas cítricas (IBAMA, 2015).

Em 2017, o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) analisou algumas categorias de alimentos, onde esse mesmo composto foi detectado em fígados e músculos bovinos, músculos suínos, músculos de cavalos, peixes, aves, mel, leite e ovos, além de maçã, repolho, pepino, quiabo, milho, amendoim, chá, suco de cana, açúcar,

açúcar mascavo, mel e outros alimentos. Esse composto, juntamente com seus metabólitos, têm sido encontrados em outras matrizes, principalmente em pólen e plasma de ovinos e de ratos. No mesmo ano, ovos de galinha contaminados com FIP foram reportados em países europeus, como Bélgica, e países asiáticos, como China, Hong Kong e Coreia do Sul. Nesses ovos contaminados haviam limites máximos de resíduos (LMR) de até 1,2 mg/kg, sendo 240 vezes acima dos fixados pela União Europeia, que é de 0,005 mg/kg em ovos de galinha (PNCRC, 2017; BHATTI *et al.*, 2019; LI, *et al.*, 2019a; MUHAMMAD *et al.*, 2020).

Diante desses fatos, há uma grande preocupação de remover esse contaminante da natureza. Para isso, estuda-se tecnologias auxiliares nos tratamentos de água e esgoto para remoção mais eficiente de contaminantes em concentração traço da água em Estações de Tratamento de Água (ETAs) e Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os processos para tratamentos de água e esgoto foram desenvolvidos para remover certos poluentes e o método a ser utilizado relaciona-se com as características biológicas, físicas e químicas dos mesmos. Os tratamentos convencionais empregados nas ETEs utilizam principalmente o lodo ativado, que foi desenvolvido para eliminar substâncias de carbono, micróbios, fósforo e nitrogênio presentes em $\mu\text{g L}^{-1}$ através de reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), lagoa facultativa e lagoa anaeróbia (GOULART, 2018; SABESP, 2020a). Enquanto que nos tratamentos empregados nas ETAs incluem mais etapas, tais como pré-cloração, pré-alcalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (GOULART, 2018; SABESP, 2020b).

De modo geral, os sistemas convencionais utilizam os seguintes processos para tratamento de efluentes: separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fases (adsorção, extração por solventes) e separação molecular (ultrafiltração, osmose reversa, diálise) (BRITO; SILVA, 2012). Todavia, esses métodos apenas transferem os contaminantes para outra fase, não conseguindo eliminar esses poluentes resistentes à biodegradação e ocasionando em um aumento na demanda por técnicas mais sofisticadas de descontaminação da água. Uma solução é adicionar aos tratamentos convencionais tecnologias complementares mais eficientes para a descontaminação da água, como tratamentos biológicos, adsorção, membranas e/ou processos oxidativos avançados (BRITO; SILVA, 2012; GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018; TAHERAN *et al.*, 2018).

Dentre as técnicas que vêm sendo desenvolvidas, os tratamentos químicos estão apresentando eficiência na purificação de ar e desinfecção de purificação de água e efluentes industriais, como é o caso dos processos oxidativos avançados (BRITO; SILVA, 2012).

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos oxidativos avançados (POAs, ou do inglês, AOPs – *Advanced Oxidation Processes*) auxiliam a formação elevada de radicais livres, como hidroxila radicalar, superóxido, sulfato e oxigênio singleto, que são gerados principalmente a partir de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato ($S_2O_8^{2-}$, PS) e peroximonossulfato (HSO_5^- , PMS), os quais promovem a oxidação de poluentes em produtos com menor toxicidade através de um processo chamado de mineralização (SHUKLA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015; GHANBARI; MORADI, 2017; XIE *et al.*, 2017; GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018). Além dos POAs serem promissores na degradação de contaminantes orgânicos, eles apresentam poucas exigências de implementação, podendo ser executado em temperatura e pressão ambientes (GOULART, 2018).

O radical hidroxila (OH^\bullet) é o mais utilizado por ser um agente fortemente oxidante, transformando os poluentes em compostos inofensivos ou inertes como sais inorgânicos, água e dióxido de carbono ou em metabólitos menos prejudiciais à saúde humana e animal. Contudo, esse radical não é nada seletivo, reagindo com diversas espécies em solução, além de ter sua eficiência melhorada em condições mais ácidas (~ pH 3). Muitas aplicações de POAs para remoção de poluentes de efluentes vêm sendo estudadas em escala laboratorial, no entanto há poucos estudos realizados em escala real (SHUKLA *et al.*, 2011; BRITO; SILVA, 2012; WANG *et al.*, 2015; HU; LONG, 2016; JIANG *et al.*, 2016; GHANBARI; MORADI, 2017; GOGOI *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS BASEADOS EM RADICAL SULFATO

Os processos oxidativos avançados baseados em radical sulfato (SR–AOPs, do inglês, *Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radical*) estão se mostrando promissores para tratamento complementar de efluentes. O radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) é uma espécie eletrofílica ativa fortemente oxidante que, nas últimas duas décadas, vem sendo implementado em tratamento de efluentes, método denominado de processos oxidativos avançados baseados em radical sulfato (SR–AOPs), devido à alta estabilidade e ao potencial de redução padrão

(2,5 – 3,1 V) comparativo ou maior ao OH^\bullet (1,8 – 2,8 V), o que configura um desempenho de oxidação igual ou melhor que o processo convencional. Além disso, possui uma alta seletividade de oxidação, pois reage via transferência de elétrons com compostos orgânicos que contêm ligações insaturadas ou elétrons aromáticos com uma constante de segunda ordem que varia de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, faixa de pH efetivo extensa (2 – 8), taxa de reação inicial elevada e taxa de meia-vida (30 – 40 μs) maior que OH^\bullet (menos que 1 μs), o que permite ter uma transferência de massa mais estável e um contato mais eficiente com o poluente. Diante disso, o $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oxida muitos poluentes de difícil degradação, removendo compostos orgânicos e metais pesados de baixa valência e inativando agentes patogênicos transmitidos pela água (HUANG; HUANG, 2009; ZHOU *et al.*, 2014; HU; LONG, 2016; JIANG *et al.*, 2016; DENG *et al.*, 2017; GHANBARI; MORADI, 2017; LIU *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2018; DING *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2020).

Apesar do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ exibir um desempenho mais eficiente em processos de degradação orgânica, este radical é gerado majoritariamente por PMS e PS atualmente, os quais possuem um alto custo de implementação por necessitarem de uma grande quantidade na geração dos radicais e ativação por radiação ultravioleta, ultrassom, catalisadores metálicos, calor e/ou pH fortemente alcalino. Além disso, esses precursores possuem alta estabilidade, desencadeando uma biotoxicidade crônica e ameaçando à saúde pública e animal. Outra desvantagem é a poluição secundária que seus resíduos causam no meio ambiente, além de serem bastante inflamáveis. Com isso, busca-se alternativas para geração menos prejudicial de radicais livres, como a auto-oxidação de íons sulfito (SO_3^{2-}) ou bissulfito (HSO_3^-) (HU; LONG, 2016; JIANG *et al.*, 2016; DENG *et al.*, 2017; GHANBARI; MORADI, 2017; QI *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020; DING *et al.*, 2020).

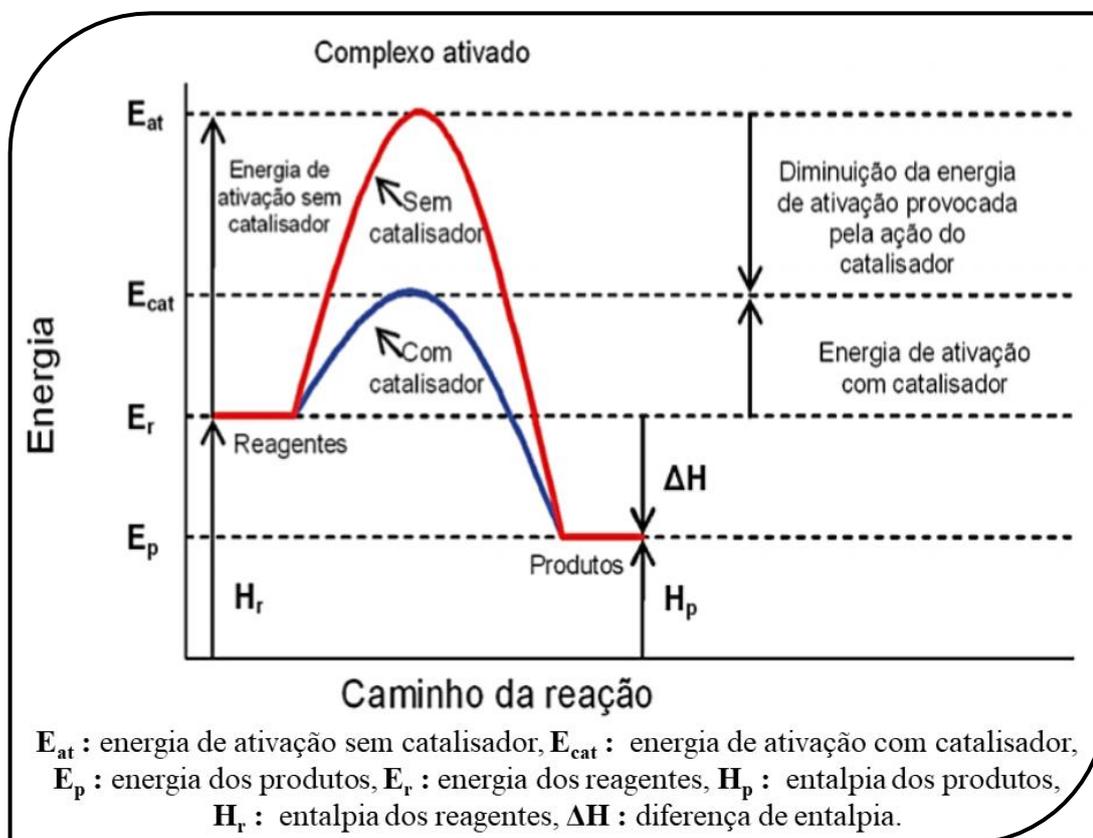
3.5.1 Auto-oxidação de sulfito catalisada por metais de transição

O íon sulfito (SO_3^{2-}) é frequentemente utilizado em toda a indústria como um agente redutor inorgânico típico, como conservantes de alimentos, vinhos e potenciadores, a fim de evitar a deterioração microbiana. É um íon de fácil preparo, podendo ser obtido da solubilização de um sal em água como o sulfito de sódio (Na_2SO_3 , sólido branco cristalino e inodoro), é menos tóxico que os precursores citados, não possui um alto custo associado e possui baixo potencial bioacumulativo em organismos aquáticos, sendo considerada um reagente promissor na produção de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ para tratamentos de água e esgoto, além de possuir

boa capacidade de coordenação com metais. Outra vantagem é que o SO_3^{2-} não gera poluição secundária, pois o excesso é rapidamente oxidado à SO_4^{2-} (HU; LONG, 2016; JIANG *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2016; DENG *et al.*, 2017; GHANBARI; MORADI, 2017; QI *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2020).

Os óxidos de S(IV) são oxidados espontaneamente na atmosfera na presença de oxidantes como O_2 , O_3 e H_2O_2 . Esses processos são preferencialmente acelerados por íons metálicos de transição, principalmente com O_2 em solução, pois a ativação é mais viável para aplicação em campo devido ao baixo consumo de energia e à simplicidade de operação (PEZZA *et al.*, 1999; DENG *et al.*, 2017). Sendo assim, a auto-oxidação de sulfito ocorre a partir da ativação por um catalisador, no caso, os metais de transição e seus íons. Os catalisadores são substâncias que são regeneradas, ou seja, não são consumidas durante a reação química, mas interagem com outras substâncias presentes no meio reacional acelerando a velocidade de reação das mesmas. Eles diminuem a barreira de energia de ativação, fazendo com que seja necessária uma menor energia para que os reagentes possam se transformar em produtos, como ilustrado na Figura 3.6 (ALMEIDA *et al.*, 2008).

Figura 3.6 – Efeito do uso de catalisadores na velocidade de uma reação química



Fonte: Adaptada de ALMEIDA *et al.*, 2008

Alguns estudos concluíram que íons metálicos como Co(II), Cu(II), Fe(II)/(III), Mn(II) e Ni(II) possuem efeito catalítico mesmo em baixas concentrações. Os primeiros estudos com o ânion sulfito ocorreram em 1903, revelando que sem um catalisador com esses íons metálicos, a reação era extremamente lenta, além do efeito catalítico de sais de Cu(II) ser notório em concentração de 10^{-12} mol L⁻¹. (PEZZA *et al.*, 1999).

3.5.2 Íons de metais de transição aplicados a POAs

Desde a década de 1960, processos utilizando ferro (denominado Fenton) são os mais utilizados em POAs por ser o metal mais abundante, não ser tóxico, ser muito eficiente, ter operação simples e possuir baixo custo de implementação. Porém, esse processo possui uma maior eficiência quando combinado com radiação e tem baixo desempenho em pH maior do que 4. Além dele, outros metais cataliticamente ativos e que são estudados em sistemas de metal/sulfito são Ni, Mn, Cr, Cu, Co. O Ni(II/III) é tóxico, não sendo apropriado para tratamentos de efluentes. O Mn(II) possui alta capacidade de oxidação em pH menor do que 4, mas a sua capacidade diminui com o aumento de pH. O Cr(VI) é um metal tóxico, podendo ser reduzido à Cr(III) ao gerar $\text{SO}_4^{\bullet-}$ na presença de SO_3^{2-} , possuindo desempenho extremamente rápido e eficiente com pH entre 3 e 7, mas decai drasticamente com o aumento do mesmo. O Cu(II) atua em uma extensa faixa de pH e catalisa fortemente a auto-oxidação do sulfito, possuindo maior eficiência que os outros metais citados. O Co(II) possui desempenho semelhante ao sistema Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), a diferença desse sistema está na otimização da oxidação ao ajustar o pH, pois o metal não precipita em pH levemente alcalino igual outros íons metálicos, e quanto maior for o pH, melhor será a capacidade de oxidação desse sistema. Na literatura, o Co^{2+} apresentou, em média, melhor eficiência catalítica do que Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} na oxidação de SO_3^{2-} , sendo o catalisador mais eficaz na geração de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (PEZZA *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2015; HU; LONG, 2016; LIU *et al.*, 2017; GHANBARI; MORADI, 2017; XIE *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2018; DING *et al.*, 2020).

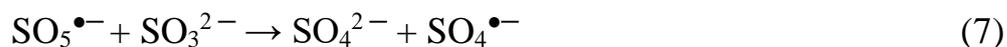
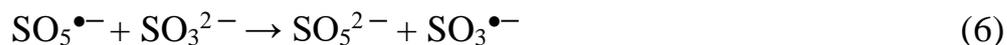
De fato, catalisadores baseados em íons Co^{2+} , cobalto metálico, óxido de cobalto e cobalto encapsulado em estruturas de carbono e outros suportes vêm sendo estudados e estão se mostrando candidatos promissores na ativação de sulfito (SHUKLA *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2018).

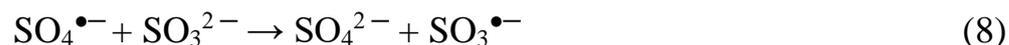
3.5.3 Cobalto

O cobalto (número CAS 7440–48–4, número atômico 27, classe dos metais de transição, grupo 9 ou VIIIB, bloco 3d) é um metal relativamente raro de cor cinza–aço, é levemente magnético e é naturalmente encontrado em minérios de Cobaltita (CoAsS), Esmaltita (CoAs₂) e Linneíta (Co₃S₄), ou outros minérios com prata, chumbo e cobre. Esse íon solubiliza-se facilmente em ácidos minerais, como, por exemplo, o ácido nítrico, formando Co²⁺. Esse cátion pertence ao grupo III e precipita na presença de hidróxidos e sulfetos. Óxidos de cobalto (CoO, Co₂O₈ e Co₃O₄) podem se dissolver em certos meios e formar íons e complexos de cobalto com valências +2 e +3. O Co²⁺ é o íon mais estável em soluções aquosas e, quando complexado com outros ligantes, o Co³⁺ é o mais estável. Em água, íons Co³⁺ são reduzidos à Co²⁺ e complexos contendo Co²⁺ são oxidados à Co³⁺. Esse metal é amplamente empregado na produção de ligas metálicas, seus sais são usados como pigmento na indústria de vidro e de cerâmica e como agente secante de tintas e verniz e seus óxidos catalisam processos industriais e de óleos, além de ser utilizado no tratamento de alguns tipos de câncer (VOGEL, 1981; SHRIVER; ATKINS, 2003; CETESB, 2020).

3.5.4 Auto-oxidação de sulfito ativada por íons Co²⁺

A geração de SO₄^{•-} a partir da auto-oxidação de sulfito ativada por Co²⁺ ocorre pelas reações descritas a seguir (Equações 1–11) (SHAKLA *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2020).





As Equações 1 – 4 demonstram como ocorre a formação de radical sulfito. As Equações 5 – 7 indicam a formação de radical sulfato. E as Equações 8 – 11 representam o que ocorre após a formação de $\text{SO}_4^{\bullet-}$, que pode ser a produção de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (retornando às etapas anteriores), radical hidroxila (que pode ajudar na degradação do contaminante) e a degradação do poluente diretamente por $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Estudos realizados com metanol e terc-butanol por Ding *et al.* (2020) comprovaram que o contaminante é degradado principalmente por $\text{SO}_4^{\bullet-}$ nesse sistema contendo sulfito e um catalisador com cobalto depositado em sílica.

Apesar de estarem em estágio inicial de estudos, os sistemas metal/sulfito possuem bom desempenho, principalmente no tratamento de resíduos. Entretanto, necessita-se de maiores estudos para determinar os mecanismos e cinéticas de oxidação para melhor controle desses processos, além de melhoramentos para a implementação real desses processos oxidativos avançados de sistema metal/sulfito (ZHOU *et al.*, 2018).

3.6 SISTEMA HOMOGÊNEO VERSUS SISTEMA HETEROGÊNEO

O sistema homogêneo $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ tem se mostrado extremamente eficiente para geração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ em ampla faixa de pH e utilização de pequenas quantidades do catalisador em relação a outros íons de metais de transição, como Fe(II) no processo Fenton, por exemplo. Entretanto, resquícios de íons Co(II)/Co(III) permanecem em solução, assim como sistemas homogêneos de outros íons metálicos, causando grande preocupação acerca da saúde humana e animal (SHUKLA *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2007; LIANG *et al.*, 2012; HU; LONG, 2016; DENG *et al.*, 2017).

Os íons de metais de transição são potencialmente prejudiciais à saúde, limitando a utilização prática como catalisadores em sistemas homogêneos em tratamentos de água e esgoto, além de serem difícil de separar, coletar e reutilizar em outros processos. (REN *et al.*, 2015; DENG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020). Outras desvantagens incluem a faixa estreita de pH, que restringe a atividade catalítica dos metais de transição, a limitação de precipitados de hidróxido de metal de transição que podem ser

formados e a preocupação com o descarte de lodo com íons metálicos residuais do catalisador desativado (CHEN *et al.*, 2019; DING *et al.*, 2019).

O Co^{2+} em excesso causa alguns problemas de saúde relacionados ao sistema respiratório, como asma, pneumonia e outros problemas pulmonares em seres humanos e animais, além de alergia, danos ao coração, tireoide, fígado e alterações genéticas nas células vivas. Portanto, métodos para diminuir a presença desses íons em solução provindos dos catalisadores metálicos devem ser considerados ao estudar esses sistemas. Recentemente, estudos estão sendo realizados para desenvolvimento de catalisadores heterogêneos à base de cobalto com o intuito de restringir a lixiviação do mesmo para o meio aquoso (CHEN *et al.*, 2007; SHUKLA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015; DENG *et al.*, 2017).

A geração de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ocorre em sistemas homogêneos ou heterogêneos através de fotólise, pirólise, termólise ou radiólise ou ainda por ativação química de PS ou PMS, catalisada por metais de transição. Sistemas homogêneos não necessitam de incidência de radiação UV, mas são bastante difíceis de serem retirados da solução e reutilizados, além de atuarem em uma curta faixa de pH e formarem lodo de óxido metálico, causando problemas ambientais secundários e problemas de saúde à seres vivos. Uma das alternativas mais consideradas é o uso de sistemas heterogêneos. A principal vantagem dos catalisadores em sistemas heterogêneos é sua estabilidade durante a reação, a remoção eficiente de suas partículas e o possível reuso em mais processos de remoção de contaminantes, sendo mais ambientalmente amigáveis (HUANG; HUANG, 2009; ZHOU *et al.*, 2014; HU; LONG, 2016; GHANBARI; MORADI, 2017; LIU *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2018; DING *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020).

3.6.1 Catalisadores em sistemas heterogêneos

Muitos estudos com íons de metais de transição imobilizados em vários óxidos e outros suportes têm sido apresentados, obtendo sucesso na remoção de poluentes e apresentando reutilizações promissoras. Um dos primeiros estudos da oxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos em meio heterogêneo foi realizado em meio aquoso contendo $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ (PEZZA, 1999). A primeira tentativa de uso comercial foi na síntese de Co_3O_4 para geração de radicais sulfato, sendo reportada em 2005 por ANIPSITAKIS *et al.*, onde obtiveram sucesso na degradação de 2,4-diclorofenol. Muitos outros trabalhos utilizando óxidos e íons cobalto como catalisadores em meio heterogêneo vêm sendo desenvolvidos com esses materiais por apresentarem bom desempenho catalítico e fácil

aglomeração para remoção do meio após a reação catalítica (DENG *et al.*, 2017). Chen *et al.* (2008) sintetizaram satisfatoriamente Co_3O_4 em tamanho nanométrico, onde apresentou geração promissora de radical sulfato e baixo teor de cobalto dissolvido, especialmente em pH neutro. O Co^{2+} mostrou-se o melhor catalisador na oxidação de MgSO_3 em MgSO_4 em um estudo realizado por ZHU *et al.* (2015). Wang *et al.* (2015) e DENG *et al.* (2017) sintetizaram o composto Co_3O_4 , obtendo sucesso na degradação de fenol e do antibiótico Cloranfenicol, além de apresentar um potencial promissor em reutilizações. REN *et al.* (2015) estudaram cobalto, cobre, manganês e zinco depositados em um material de MFe_2O_4 (M = Co, Cu, Mn, Zn), onde o composto contendo cobalto demonstrou um efeito catalítico melhor do que os outros metais para degradação de Dibutilftalato, podendo ser reutilizado sete vezes. LIU *et al.* (2017) também estudaram satisfatoriamente o catalisador CoFe_2O_4 para degradação de Metropolol. WU *et al.* (2018) encapsularam nanocristais de cobalto no interior de nanotubos de carbono (Co@NC), o qual obteve excelentes resultados na ativação de sulfito para degradação do indicador Alaranjado de Metila.

Entretanto, esses compostos, principalmente óxidos de metais, ainda são de difícil separação e remoção da solução por centrifugação e filtração (HU; LONG, 2016; 2015; REN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2018). Sendo assim, DING *et al.* (2019) sintetizaram um catalisador de cobre (II) complexado com amônia e suportado de sílica (CuNSi), o qual mostrou-se eficaz na remoção de Arsênio, podendo ser implementado na remoção simultânea de contaminantes em condições de pH neutro. A sílica é promissora por ser barata, de fácil acesso e possuir excelentes propriedades mecânicas e hidrotérmicas, sendo estável em água e em temperaturas elevadas, além de tornar estável a maioria dos íons metálicos anexados, tornando um campo ativo de pesquisa devido às suas propriedades químicas e físicas, bem como às suas possíveis aplicações (ZHANG *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2020). Com isso, estudos com esses sistemas heterogêneos envolvendo sulfito e metais de transição suportados em sílica são promissores para implementação futura em tratamentos de água e esgoto.

3.7 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

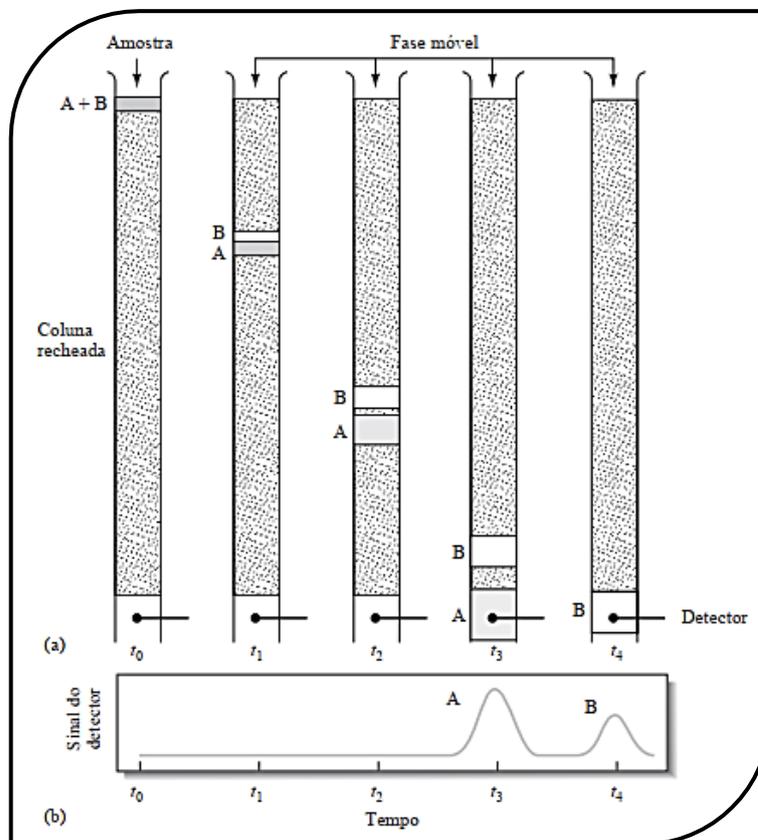
Para que haja eliminação ou redução de interferentes nas análises químicas, é necessário que haja uma separação analítica das substâncias presentes no meio, onde isola-se o analito para se obter apenas a resposta analítica do composto de interesse. Existem diversos métodos de separação, tais como precipitação química e eletrolítica, destilação, extração por solventes, troca iônica, eletroforese, fracionamento por campo e fluxo e, principalmente,

técnicas cromatográficas, que são métodos físico-químicos de separação de componentes de uma mistura (CANEVAROLO, 2017; SKOOG *et al.*, 2006).

A cromatografia baseia-se entre as interações dos diferentes componentes de uma mistura, os quais possuem velocidades distintas ao serem eluídos por uma fase móvel (FM) líquida ou gasosa através de uma fase estacionária (FE) imobilizada em uma coluna fixa ou uma superfície plana, onde interagem e são separados, resultando em migrações diferenciadas com tempos diferentes de eluição e fornecendo picos cromatográficos para cada tempo (CANEVAROLO, 2017; SKOOG *et al.*, 2006).

Os métodos cromatográficos podem ser classificados em cromatografia planar (FE suportada sobre uma placa plana ou nos poros de um papel) e cromatografia em coluna (FE contida em um tubo estreito e FM eluí através desse tubo sob pressão ou por gravidade). A cromatografia em coluna é dividida em cromatografias líquida, gasosa e supercrítica (CANEVAROLO, 2017; SKOOG *et al.*, 2006). A Figura 3.7 descreve de modo geral e simples a separação de componentes A e B em uma mistura.

Figura 3.7 – (a) Diagrama de separação de uma mistura de componentes A e B por eluição em cromatografia em coluna. (b) Sinal do detector nos tempos de retenção de A e B.

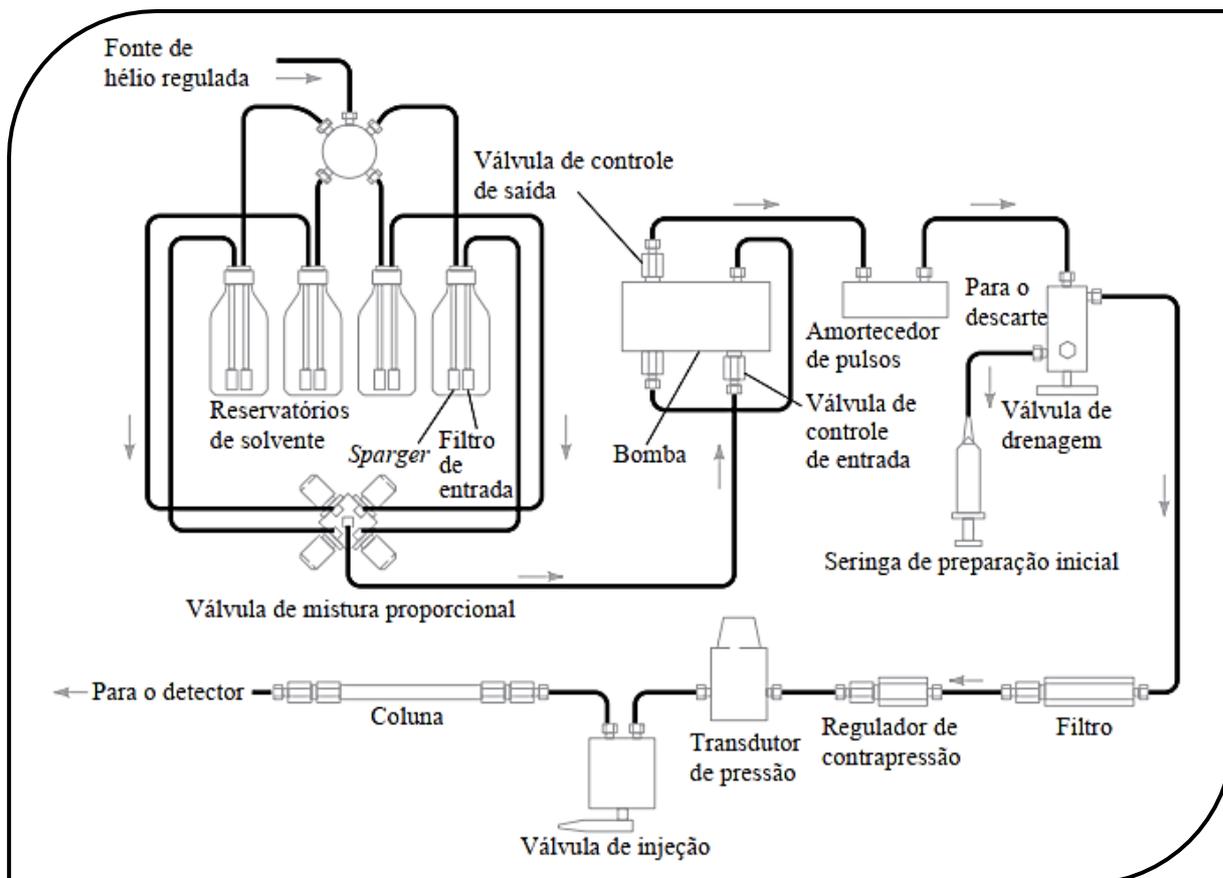


Fonte: SKOOG *et al.*, 2006

Apesar da cromatografia gasosa ser rápida, ter ótima resolução e ser facilmente interfaceada a espectrômetros de massas, a cromatografia líquida é favorável em análises de substâncias não-voláteis (incluindo os íons inorgânicos) e a materiais termicamente instáveis. Portanto, a técnica cromatográfica mais amplamente utilizada por ser versátil e com aplicação em diversas áreas científicas é a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE, ou do inglês, HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*), onde a FM é um solvente ou uma mistura de solventes líquidos. A composição da FM e a FE são definidas em relação às propriedades físico-químicas do analito, onde uma possui a polaridade inversa à outra e o analito elui de acordo com o grau de retenção pela FE (CANEVAROLO, 2017; SKOOG *et al.*, 2006).

O diagrama de blocos é uma esquematização geral para representação de um cromatógrafo líquido, ilustrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 – Diagrama de blocos mostrando os componentes típicos de um sistema de HPLC



Fonte: SKOOG *et al.*, 2006

Existe uma variedade de detectores, os quais são definidos de acordo com as propriedades físico-químicas do analito. Os disponíveis comercialmente são: absorvância na região do ultravioleta-visível e no infravermelho, fluorescência, eletroquímico, índice de refração, condutividade, espalhamento de luz e espectrômetro de massas (CANEVAROLO, 2017; SKOOG *et al.*, 2006).

Os diversos tipos de colunas, as inúmeras composições de fases móveis e os diferentes detectores influenciam na eficiência do cromatógrafo, sendo que essas variações resultam em sinais distintos do detector (SKOOG *et al.*, 2006). Para que se obtenha um resultado confiável nas análises químicas, deve-se realizar a validação do método analítico.

3.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação de um método analítico tem por finalidade demonstrar que a metodologia de análise empregada na determinação e quantificação do analito tem as características necessárias para a geração de dados satisfatórios com a qualidade exigida, garantindo uma coerência científica e, assim, uma confiabilidade maior aos resultados obtidos através de estudos laboratoriais sistemáticos (ANVISA, 2016; RIBANI, 2004; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

Normalmente, emprega-se 7 parâmetros de desempenho analítico: seletividade, linearidade e faixa de trabalho, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez (ANVISA, 2016; RIBANI, 2004; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

3.8.1 Seletividade

A seletividade refere-se à capacidade que o método possui de avaliar especificamente o analito em presença de interferências que os outros componentes na amostra podem causar. O método é considerado seletivo quando obtém respostas para vários analitos, mas conseguindo diferenciar a resposta de cada um (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

Uma das maneiras para a determinação da seletividade de um método é através do experimento controle, ou seja, compara-se a análise do tempo de retenção do pico resultante da amostra com a análise da matriz isenta do analito, onde os componentes da matriz não podem apresentar picos semelhantes ao tempo de retenção do analito na amostra, sendo eluídos separadamente (RIBANI, 2004).

3.8.2 Linearidade e faixa de trabalho

A linearidade do método está relacionada com a capacidade em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra dentro de uma determinada faixa de trabalho (intervalo preliminarmente definido entre o menor e o maior valor para quantificação do analito) (RIBANI, 2004; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

A linearidade pode ser determinada através de expressão matemática, conhecida como curva analítica ou curva de calibração, que correlaciona a resposta fornecida pelo equipamento (sinal obtido) com concentrações ou massas conhecidas da espécie analisada por padronização interna ou externa (RIBANI, 2004; INMETRO, 2018). A curva analítica geralmente é obtida usando-se padrões em pelo menos 5 concentrações diferentes em triplicata, obtendo-se a equação da regressão linear de primeiro grau determinada pelo método dos mínimos quadrados, de acordo com a Equação 12 (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

$$y = ax + b \quad (12)$$

Sendo, y a resposta medida (absorbância, altura ou área do pico); a é o coeficiente angular (inclinação da curva ou sensibilidade); x é a concentração do analito; b é o coeficiente linear (interseção com o eixo y quando $x = 0$).

Os coeficientes de regressão a e b podem ser calculados pelas Equações 13 e 14, respectivamente (ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

$$a = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad (13)$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} = \bar{y} - a\bar{x} \quad (14)$$

Onde, x_i são valores individuais de concentração; y_i são valores individuais da resposta instrumental; \bar{x} é média de valores de x (concentração); \bar{y} é média de valores de y (resposta instrumental).

Além do cálculo dos coeficientes de regressão linear, tem-se a determinação dos coeficientes de correlação linear R e de determinação linear R^2 para expressar o quão

adequado a curva analítica está para ser usada como modelo matemático. A qualidade do modelo matemático proposto é definida pelo coeficiente de determinação R^2 , onde valores próximos de 1,0 demonstram forte correlação entre as variáveis. Enquanto que a dispersão ou desvio dos pontos experimentais diminui a medida que R se aproxima de $-1,0$ e $1,0$, pois menor será a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Para a linearidade da curva ser confiável, a ANVISA (2016) recomenda que R deve ser maior ou igual a $0,990$ e o de R^2 , maior ou igual a $0,980$ (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018). Os coeficientes lineares a , b , R e R^2 podem ser obtidos facilmente através de *Softwares* como *Microsoft Office Excel*[®], *Microcal Origin*[®], *Origin Pro*[®], entre outros.

3.8.3 Precisão

A precisão fornece o quão próximo os resultados experimentais estão entre si, sendo expressa pelo desvio padrão absoluto SD (Equação 15) ou pelo desvio padrão relativo RSD , também conhecido como coeficiente de variação CV (Equação 16), geralmente fornecido em porcentagem. Normalmente, aceita-se um CV de até 20% em média. Em outras palavras, quanto mais parecido for o valor dos dados experimentais um em relação ao outro, mais preciso será o método (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (15)$$

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad (16)$$

Em que, x_i é o valor de uma medição; \bar{x} é a média aritmética das medições; n é o número total de medições (sendo $n-1$ o grau de liberdade do sistema).

Para validação de método, a precisão é determinada por três conceitos diferentes: repetitividade ou repetibilidade; precisão intermediária; reprodutibilidade (RIBANI, 2004; INMETRO, 2018).

Na repetibilidade, analisa-se a concordância dos resultados através do estudo das amostras sob as mesmas condições de operação, pelo mesmo analista e pela mesma instrumentação em um curto período de tempo, utilizando-se no mínimo 9 determinações (3

concentrações – baixa, média e alta – em triplicata). Para análises de concentrações extremamente baixas (traço), é aceitável um **CV** de até 11% para concentrações com grandezas maiores ou iguais à 10^{-6} (ppm) e de até 30% para concentrações com grandezas maiores ou iguais à 10^{-9} (ppb) quando se relaciona com a repetibilidade. (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

A precisão intermediária determina variações experimentais ao alterar o dia da análise, o analista e/ou os equipamentos analíticos sem mudar o laboratório, utilizando as mesmas concentrações e o mesmo número de análises empregados na repetibilidade (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

A reprodutibilidade prediz a concordância entre os resultados obtidos pelo mesmo método modificando o analista, o laboratório e/ou os equipamentos. Ao analisar concentrações traço, aceita-se um **CV** de até 16% para concentrações com grandezas maiores ou iguais à 10^{-6} (ppm) e de até 45% para concentrações de grandezas maiores ou iguais à 10^{-9} (ppb) quando se tratar de reprodutibilidade (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

Para afirmar que os resultados obtidos são estatisticamente semelhantes entre si, utiliza-se o teste F e o teste *t-Student*, resumidamente (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018). Esse conjunto de procedimentos estatísticos para análise de variância de respostas de experimentos é conhecido por ANOVA (*Analysis of Variance*). De modo geral, esses testes estatísticos fornecem se um dado experimental é significativamente igual a um valor conhecido ou se dois ou mais dados experimentais podem ser considerados idênticos (SKOOG *et al.*, 2006).

3.8.3.1 Teste de Hipótese F

O teste F é empregado na comparação de variâncias e na análise de regressão linear, sendo baseado na hipótese nula de que as variâncias dos dois valores considerados sejam iguais, onde a hipótese nula é rejeitada se o teste estatístico difere muito de 1. Em outras palavras, o Teste F informa se os resultados são precisos entre si. Esse teste é a razão entre os desvios-padrão de dois dados, como mostra a Equação 17, e o resultado é comparado com o valor crítico de F em um determinado nível de confiança. Valores para um nível de significância de 0,05 ou nível de confiança de 95% estão apresentados na Tabela 3.2 (SKOOG *et al.*, 2006; PROCÓPIO, 2017).

$$F = \frac{SD_1^2}{SD_2^2} \quad (17)$$

Tabela 3.2 – Valores Críticos de F em um Nível de Probabilidade de 5% (Nível de Confiança: 95%)

Graus de Liberdade (Denominador)	Graus de Liberdade (Numerador)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,57	1,00

Fonte: SKOOG *et al.*, 2006

Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, ambos os métodos ou amostras são significativamente diferentes estatisticamente. Já se $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, os resultados obtidos não apresentam diferença estatisticamente significativa entre seus resultados (SKOOG *et al.*, 2006; PROCÓPIO, 2017).

3.8.3.2 Teste *t* de Student

O teste estatístico *t* de Student, ou simplesmente teste *t*, considera os valores obtidos ao comparar duas médias de amostras ou uma média de uma amostra e de um valor conhecido, ou seja, o Teste *t* informa se os resultados são idênticos. Inicialmente, calcula-se o intervalo de confiança (IC) para a média (\bar{x}) de *n* réplicas de medidas a partir de um valor de *t* tabelado (t_{tabelado}), de acordo com a Equação 18. Para *n* medidas, utiliza-se a Equação 19 para determinar o valor de *t* experimental ($t_{\text{calculado}}$). Os valores de *t* tabelado encontram-se na Tabela 3.3 (SKOOG *et al.*, 2006; PROCÓPIO, 2017).

$$IC = \bar{x} \pm t_{\text{tabelado}} \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(SD_1^2(n_1-1) + SD_2^2(n_2-1))}{n_1 + n_2 - 2}}} \times \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (19)$$

Tabela 3.3 – Valores de t tabelado para Vários Níveis de Probabilidade

Graus de Liberdade	80%	90%	95%	99%	99,9%
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

Fonte: SKOOG *et al.*, 2006

Se $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$, ambas as médias são estatisticamente diferentes (hipótese alternativa). Já se $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$, as médias obtidas não apresentam diferença estatística entre seus resultados (hipótese nula) (SKOOG *et al.*, 2006; PROCÓPIO, 2017).

3.8.4 Exatidão

A exatidão de um método expressa o quão próximo os resultados obtidos estão em relação à um valor de referência, dito como verdadeiro, adquirido através de materiais de referência certificados (padrões analíticos), sendo um erro sistemático desse sistema de medição. Ou seja, quanto mais próximo os dados experimentais estão do valor verdadeiro, mais exato é o método (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

Uma das maneiras mais utilizadas para se determinar a exatidão de um método analítico é através de ensaios recuperação do analito ou pelo cálculo do erro relativo (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018). A recuperação do método **R%** é

determinada de acordo com a Equação 20 e o erro relativo percentual **ER**% é encontrado seguindo a Equação 21 (ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

$$R_{\%} = \frac{x_{exp}}{x_{real}} \times 100 \quad (20)$$

$$ER_{\%} = \frac{v_{exp} - v_{real}}{v_{real}} \times 100 \quad (21)$$

Onde, **v**_{exp} representa o valor do analito obtido experimentalmente; **v**_{real} representa o valor teórico do analito.

Em análises traço, é aceitável valores de recuperação ou erro relativo percentual entre 80–110% com **CV** de no máximo 20% para concentrações com grandezas maiores ou iguais à 10⁻⁶ (ppm) e de 40–120% para concentrações com grandezas maiores ou iguais à 10⁻⁹ (ppb) com **CV** de no máximo 35% (ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

3.8.5 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) de um método é o menor valor do analito que o equipamento consegue detectar e que seja significativamente diferente de um sinal–ruído, mesmo que não seja quantificável (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

Existem várias maneiras de se determinar o LD de um método analítico, as três principais são: método visual, método baseado em parâmetros da curva analítica e método relação sinal–ruído (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

No método visual, utiliza-se a matriz adicionando concentrações conhecidas do analito para que tenha uma distinção visual da menor concentração entre ruído e sinal analítico (RIBANI, 2004).

O método baseado em parâmetros da curva analítica usa a estimativa do desvio padrão da resposta (**s**), geralmente do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (**a**), de acordo com a Equação 22 (RIBANI, 2004).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{a} \quad (22)$$

Já no método relação sinal-ruído, que é o mais utilizado quando se tem a presença de ruído na linha de base, determina-se o LD pela relação sinal-ruído 3:1 ao medir os sinais fornecidos pelas amostras em baixas concentrações conhecidas do analito e um branco, sendo encontrada uma concentração mínima na qual o composto de interesse pode ser facilmente detectado (RIBANI, 2004).

3.8.6 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) de um método é a menor concentração do analito que o equipamento consegue mensurar (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; LIMA *et al.*, 2017; INMETRO, 2018).

Os mesmos parâmetros para obter o LD podem ser utilizados na determinação do LQ com algumas variações (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

O método baseado em parâmetro da curva analítica também utiliza a estimativa do desvio padrão da resposta (s) e a inclinação da curva analítica (a), como mostra a Equação 23 (RIBANI, 2004).

$$LQ = 10 \times \frac{s}{a} \quad (23)$$

Enquanto que o método relação sinal-ruído, normalmente o mais aplicado, utiliza uma relação sinal-ruído na proporção de 10:1 (RIBANI, 2004).

3.8.7 Robustez

Ao implementar um mesmo método em diferentes laboratórios, diferentes instrumentos, diferentes lotes de reagentes, diferentes dias ou com alteração dos analistas, pode haver pequenas variações no procedimento, estas podem ter ou não uma influência significativa no desempenho do método. Com isso, a robustez de um método analítico é a capacidade que esse método possui em não ser afetado frente a pequenas variações em alguns parâmetros, tais como a concentração do solvente, pH, força iônica da fase móvel ou a natureza do gás de arraste, temperatura, o tempo de extração, agitação entre outros. O método é dito robusto se este estiver dentro dos limites de exatidão, precisão e seletividade. Esse critério analítico é opcional, estando na maioria dos casos associado a processos de otimização do instrumento analítico (RIBANI, 2004; ANVISA, 2016; INMETRO, 2018).

Além da validação do método, tem-se a otimização dos resultados obtidos nas análises químicas através do planejamento de experimento que também tem o intuito de aprimorar a pesquisa científica realizada.

3.9 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTO

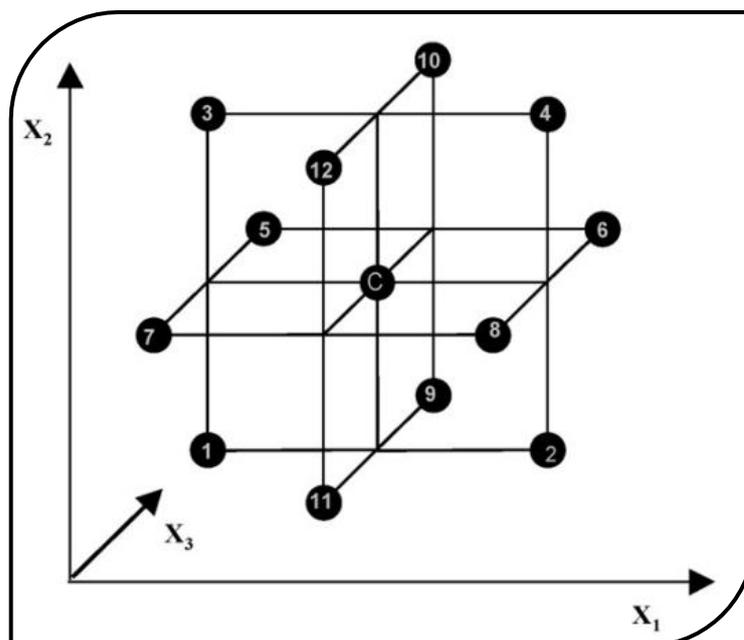
Atualmente, a otimização de métodos analíticos vem sendo aplicada para reduzir o consumo de reagentes e de descartes químicos na obtenção de resultados experimentais. Para isso, existem diferentes modelos matemáticos que comparam a interação de variáveis experimentais que afetam o rendimento do experimento, fornecendo o melhor resultado possível de acordo com os fatores definidos (FERREIRA *et al.*, 2007).

No planejamento fatorial, os níveis n descrevem as variações de valores aplicadas aos fatores k , que referem-se às variáveis independentes do sistema, ou seja, são os parâmetros que se alteram para obtenção de resultados (variáveis dependentes). Para definir o número de experimentos N possíveis para cada planejamento fatorial em modelos de primeira ordem, eleva-se a quantidade de níveis pela quantidade de fatores ($N = 2^k$, ou seja, $N = n^k$). Quando o modelo de primeira ordem se aproxima do ponto ótimo, o modelo de segunda ordem é indicado para descrever a curvatura do gráfico. Contudo, tal relação resulta em muitos experimentos para serem realizados, sendo possível reduzir o número de experimentos necessários ao considerar a análise de um ponto central. Caso exista um ponto central ótimo, modelos de primeira ordem (lineares) podem ser usados para descreverem o sistema. Dentre os modelos matemáticos utilizados, encontram-se o Delineamento do Composto Central, a Matriz Doehlert e o Delineamento Box–Behnken (*Box–Behnken design* – BBD) (FERREIRA *et al.*, 2007, PROCÓPIO, 2017).

3.9.1 Delineamento Box-Behnken

O Delineamento Box-Behnken (BBD) é usado para experimentos que são realizados em condições mais simples para as quais podem ocorrer resultados insatisfatórios. Esse modelo baseia-se em um planejamento fatorial incompleto de três níveis n (ponto inferior -1 , ponto central 0 e ponto superior $+1$), como representado na Figura 3.9 (FERREIRA *et al.*, 2007; PROCÓPIO, 2017).

Figura 3.9 – Cruzamento BBD para fatorial 2^2 e um ponto central de três fatores



Fonte: Adaptada de FERREIRA *et al.*, 2007

Para o modelo BBD o número de experimentos N é definido pela Equação 24 ao variar a quantidade de fatores k e a quantidade de pontos centrais C_0 (FERREIRA *et al.*, 2007).

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (24)$$

Os dados obtidos são ajustados por *Softwares* como *Minitab*[®], *Statistic*[®], *Action Stat*[®], entre outros, para análise do efeito das variáveis e obtenção dos melhores valores experimentais.

3.10 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Inúmeras técnicas são empregadas na caracterização de sólidos inorgânicos com a finalidade de adquirir informações estruturais, morfológicas e texturais do material. Dentre as diversas caracterizações existentes, pode-se citar a Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Análise da Área Superficial e Porosidade pelo Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), a Difração de Raios X (DRX) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3.10.1 Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR) caracteriza as ligações químicas ao estudar o comportamento vibracional das partículas quando interagem com radiação eletromagnética de baixa energia, onde a energia total de uma molécula será a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional. Os movimentos vibracionais das moléculas são denominados vibrações normais e podem ser do tipo estiramento de ligação (simétrico ou assimétrico) ou deformação angular (simétrico, assimétrico ou torção) (CANEVAROLO, 2017; KAUFMANN *et al.*, 2003).

A Transformada de Fourier (FT) usa um interferômetro de Michelson, que é mais rápido, preciso, reprodutível e acessível, fornecendo um perfil de evolução total ao utilizar a interferência de dois feixes de infravermelho controlados por um espelho fixo e outro móvel e convertendo o interferograma em um espectro de transmitância em função do número de onda. Há ainda a reflexão total atenuada (ATR) para obtenção de espectros de boa qualidade ao interagir a amostra com um prisma de alto índice de refração, sendo prático, rápido, não destrói a amostra e não necessita de um preparo prévio do material de análise (CANEVAROLO, 2017; KAUFMANN *et al.*, 2003).

3.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou, do inglês, SEM – *Scanning Electron Microscopy*) estuda a estrutura e morfologia de materiais, sendo o microscópio eletrônico de varredura o mais versátil. Essa técnica analisa a superfície de uma amostra a partir da interação desta com feixe de elétrons focalizados, gerando uma imagem com informações da topografia da superfície, a sua cristalografia, entre outras. Para isso, incide-se, em uma câmara evacuada, uma fonte de elétrons sobre a superfície de uma amostra, resultando na emissão de elétrons ou fótons e fornecendo informações microestruturais da composição química, como a morfologia e a estrutura cristalina, e do comportamento químico do material estudado. Essa técnica é combinada com a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio X (do inglês, *Energy Dispersive System* – EDS), a qual mede a intensidade da emissão de Raios X em função da energia dos fótons de Raios X a fim de se caracterizar quimicamente a amostra com informações dos componentes químicos para obtenção da composição da amostra analisada (CANEVAROLO, 2017; KAUFMANN *et al.*, 2003; GOMES, 2011; OCARIS, 2019).

3.10.3 Análise da Área Superficial e Porosidade (BET)

A Análise da Área Superficial e Porosidade pelo Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), como o próprio nome sugere, é um método que estuda a textura do material através da área superficial específica (área da superfície externa da partícula por unidade de massa) determinada por equações teóricas para interpretar isotermas de adsorção–dessorção em multicamadas através de adsorção física de um gás inerte, geralmente nitrogênio, além do volume e distribuição de tamanho dos poros no material (GOMES, 2011; ROUQUEROL *et al.*, 2014; SAAVEDRA, 2017; COSTA, 2017).

Esse método estabelece 3 teorias principais:

1. a adsorção ocorre exclusivamente pelas forças de Van der Waals;
2. a energia da superfície é uniforme, ou seja, a primeira camada adsorvida se comporta como uma fileira de sítios ativos para a segunda camada, a segunda para a terceira e assim por diante;
3. para pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,05 e superiores a 0,3, o modelo não é válido porque ocorre o surgimento de superfícies heterogêneas ($<0,05$) e condensação capilar ($>0,3$) (SAAVEDRA, 2017; COSTA, 2017).

O Modelo BET consegue determinar a área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) de materiais finamente divididos e porosos. A textura e espaço dos poros no material são determinadas pela distribuição de tamanho dos poros (nm) e pelo volume total dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) a partir da quantidade de vapor de gás (geralmente N_2) adsorvido (ERTL *et al.*, 1997).

Tais determinações são feitas a partir da obtenção de algumas equações, as quais levam em consideração gráficos do volume de gás adsorvido em função da pressão relativa à temperatura constante, denominados de isotermas (ERTL *et al.*, 1997).

A Equação 25 descreve a fórmula matemática para obter uma isoterma de adsorção ditada pelo Modelo BET.

$$V = \frac{V_m \times c \times P}{(P_0 - P) \times [1 + (c - 1) \times \frac{P_0}{P}]} \quad (25)$$

Onde V (mL g^{-1}) é o volume de gás adsorvido, V_m (mL g^{-1}) é o volume da monocamada, c é uma constante medida pela diferença entre o calor de interação na primeira camada e da condensação do gás (exponencialmente relacionado com a entalpia, indicando a

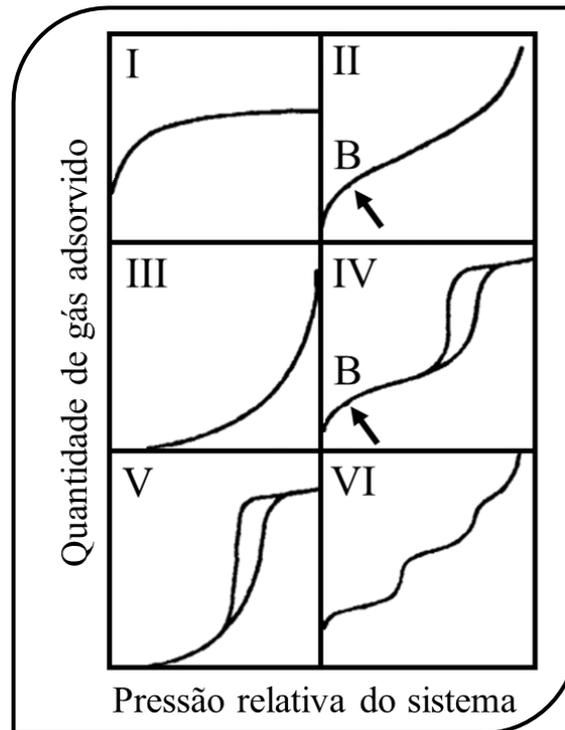
magnitude da energia de interação), P é a pressão e P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvido (ERTL *et al.*, 1997; SAAVEDRA, 2017; COSTA, 2017).

A linearização do modelo ocorre para se obter V_m e c de maneira mais fácil, de acordo com a Equação 26. Com isso, tem-se uma isoterma linear.

$$\frac{1}{V \times [(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{c - 1}{V_m \times c} \times \frac{P}{P_0} \quad (26)$$

De acordo com a IUPAC, existem 6 tipos de isotermas de adsorção física atualmente. Tais isotermas estão ilustradas na Figura 3.10. O ponto de inflexão B indica o estágio em que a monocamada está completa e a formação de multicamadas começa (ERTL *et al.*, 1997; SAAVEDRA, 2017; COSTA, 2017).

Figura 3.10 – Tipos de Isotermas de adsorção/dessorção



Fonte: Adaptada de ERTL *et al.*, 1997

Na

Tabela 3.4 estão descritos o que cada isoterma representa.

Tabela 3.4 – Descrição das isotermas de adsorção

Isotermas	Características	Diâmetro dos poros	Energia de adsorção
I	Sólidos microporosos	$\Phi < 20 \text{ \AA}$	$E_1 \ll 0$
II	Sólidos macroporosos ou não-porosos	$\Phi > 500 \text{ \AA}$	$E_1 > 0$
III	Sólidos não poroso ou macroporosos (interação adsorvato-adsorvente baixa)	$\Phi > 500 \text{ \AA}$	$E_1 = 0$
IV	Sólidos mesoporosos (histerese)	$20 \text{ \AA} < \Phi < 500 \text{ \AA}$	$E_1 > 0$
V	Sólidos mesoporos (interação adsorvato-adsorvente baixa)	$20 \text{ \AA} < \Phi < 500 \text{ \AA}$	$E_1 = 0$
VI	Sólidos uniformes não-porosos	–	–

Fonte: Adaptada de ERTL *et al.*, 1997; SANTILLI; PULCINELLI, 1993

A isoterma do tipo IV é formada por sólidos mesoporosos, as quais estão relacionadas com condensação capilar. Estes sólidos possuem áreas de histerese, ou seja, as isotermas apresentam diferença na adsorção e na dessorção do gás. A determinação do diâmetro dos mesoporos e a pressão de condensação são correlacionadas pela Equação de Kelvin, descrita pela Equação 27 (ERTL *et al.*, 1997; TEIXEIRA *et al.*, 2001; GOMES, 2011).

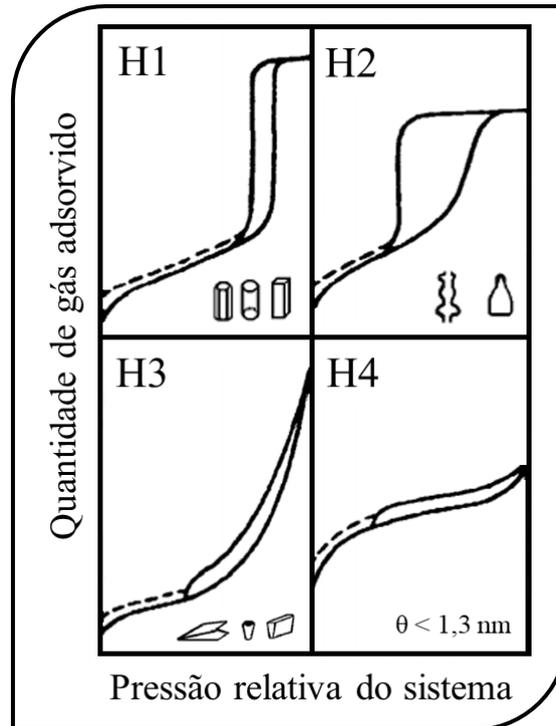
$$r_k = \frac{2\gamma \times M_v}{RT \times \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (27)$$

Sendo que r_k (raio Kelvin) representa a o raio médio de curvatura do menisco líquido no poro à pressão relativa, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, γ representa a tensão superficial do nitrogênio condensado e M_v é o volume molar do nitrogênio adsorvido (ERTL *et al.*, 1997).

Quando a pressão capilar impede de o gás se dessorver na mesma pressão em que se adsorve ao material, ocorre o fenômeno denominado de histerese e quem dita essa diferença é o raio efetivo de curvatura do poro (GARRIDO *et al.*, 2013).

Os 4 loops de histerese classificados pela IUPAC encontram-se na Figura 3.11, onde H1 e H4 são os extremos e H2 e H3 são os intermediários.

Figura 3.11 – Tipos de Histerese de adsorção/dessorção



Fonte: Adaptada de ERTL *et al.*, 1997; SANTILLI; PULCINELLI, 1993

A Tabela 3.5 informa mais detalhes dos tipos de histerese.

Tabela 3.5 - Descrição dos tipos de histerese

Histerese	Classificação	Descrição
H1	Morfologia regular	Estreita distribuição de tamanho de poros de aglomerados ou esferas compactadas.
H2	Morfologia indefinida tipo “garrafa”	Distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida (poros com entradas menores que seus corpos).
H3	Morfologia tipo “placas”, “cunha” ou “cones”	Agregados de partículas que dão origem à poros em forma de fenda.
H4	Morfologia não definida	Estrutura porosa estreita não rígida em forma de fenda ou com captação irreversível de moléculas nos poros.

Fonte: Adaptada de ERTL *et al.*, 1997

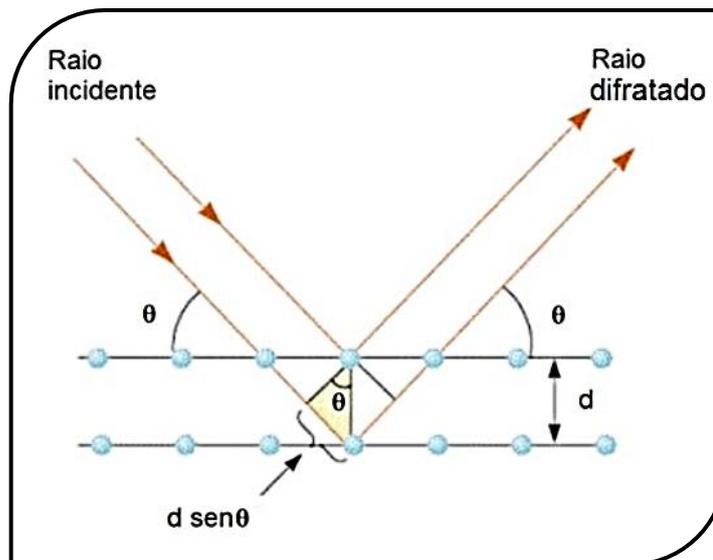
3.10.4 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX ou XRD, do inglês, *X Ray Diffraction*) é baseada em um efeito de espalhamento elástico (Rayleigh) dos fótons emitidos em uma amostra, fornecendo a morfologia do material analisado através das características da estrutura cristalina e grau de cristalinidade, determinando, assim, a célula unitária do cristal. Para isso, incide-se um feixe monocromático de elétrons em um alvo, geralmente um tubo de cobre denominado torre, o qual emite fótons de radiação X com intensidade e comprimento de onda específicos. O ângulo da torre e do detector variaram para analisar a amostra estática em diferentes ângulos. O feixe incidido é tão energético que os elétrons da camada K (mais próximos do núcleo) são ejetados, seguido de uma reordenação dos elétrons no espaço vazio (elétron na camada L ocupa a camada K, emitindo um fóton, e assim por diante). Como as camadas eletrônicas possuem vários subníveis, diversas emissões são energeticamente possíveis. A interação entre o feixe e a camada da amostra pode ocorrer por interação destrutiva (ondas opostas – reduzem momentaneamente a amplitude da onda) ou interação construtiva (ondas semelhantes – ampliam momentaneamente a amplitude da onda) e gerar picos. O ruído aparece quando a radiação passa por entre as camadas do material (interação incoerente). Isso indica a dispersão dos átomos no material de forma distinta para cada distribuição espacial dos átomos e podendo diferenciar os planos cristalinos. Um pico aparecerá caso o raio incidente interaja com um centro de dispersão, de acordo com a Equação 28, que descreve a Lei de Bragg. A intensidade da difração está diretamente relacionada com o número de elétrons no átomo (CANEVAROLO, 2017; KAUFMANN *et al.*, 2003; GOMES, 2011; SILVA, 2018; OCARIS, 2019).

$$n\lambda = 2d \times \text{sen}\theta \quad (28)$$

Onde **n** corresponde a ordem de difração, **λ** é o comprimento de onda da radiação incidente, **d** é a distância interplanar da estrutura cristalina e **θ** é o ângulo de difração dos raios X. A Figura 3.12 ilustra o princípio da Lei de Bragg (CANEVAROLO, 2017; GOMES, 2011; OCARIS, 2019).

Figura 3.12 – Desenho esquemático da Lei de Bragg



Fonte: Adaptada de OCARIS, 2019

3.10.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica termoanalítica que submete o material a mudanças na temperatura a fim de se estudar os efeitos térmicos ao comparar o fluxo de calor com um material de referência inerte aquecido e resfriado à uma mesma taxa, obtendo as características físicas e químicas da amostra. A curva DSC pode apresentar picos, que representam transições de primeira ordem e produzem variação de entalpia (endotérmicas e exotérmicas), e transições vítreas, que representam transições de segunda ordem e produzem variação de entropia (variação da capacidade calorífica sem entalpia). Reações de redução, decomposição, desidratação, sublimação, transição de fase (mudança na estrutura cristalina), desorção e fusão são classificadas como endotérmicas. Já reações de oxidação, cristalização, polimerização, adsorção e decomposição são classificadas como exotérmicas (CANEVAROLO, 2017; KAUFMANN *et al.*, 2003; SILVA, 2018).

3.11 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

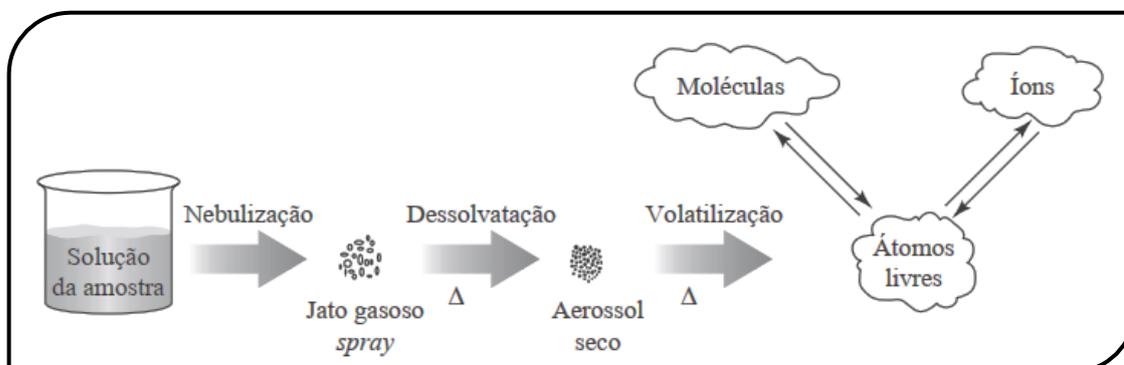
A Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é amplamente utilizada para detecção e quantificação de forma seletiva de mais de 70 metais em solução aquosa em concentrações de mg L^{-1} (SKOOG *et al.*, 2006; HARRIS *et al.*, 2012).

Na espectroscopia de absorção atômica, uma fonte externa de radiação (lâmpada de cátodo-oco de um certo elemento) incide sobre o vapor do analito um comprimento de onda específico, o qual é absorvido pelos átomos do analito promovendo-os a estados excitados. Essa quantidade de radiação absorvida é medida por um detector que capta esses sinais analíticos e transcreve os espectros de absorção em valores numéricos (absorbância) naquele comprimento de onda pré-determinado para cada elemento (SKOOG *et al.*, 2006; HARRIS *et al.*, 2012).

De maneira geral, em um atomizador por chama, uma solução aquosa contendo o analito metálico é aspirada por um nebulizador por um fluxo de gás oxidante, geralmente ar, formando um jato gasoso ou névoa (nebulização). A névoa é direcionada junto com um gás oxidante e um gás combustível, geralmente acetileno, para uma pérola de vidro onde se dispersa em gotículas finamente divididas em um gás chamado de aerossol (dessolvatação) e o excesso de líquido é eliminado por um dreno. Na chama, ocorre a evaporação do aerossol para formar moléculas gasosas ou íons (volatilização) que se decompõem produzindo átomos gasosos no estado fundamental (atomização). Quando o analito atinge a chama, seu estado fundamental absorve em comprimentos específicos do espectro eletromagnético, podendo diferenciar e quantificar os elementos da tabela periódica (SKOOG *et al.*, 2006; HARRIS *et al.*, 2012).

A Figura 3.13 representa de forma esquemática os processos que ocorrem para a produção de átomos, moléculas e íons quando uma amostra é introduzida em um espectrômetro de absorção atômica por chama ou até mesmo por um plasma.

Figura 3.13 – Processos para atomização e ionização de um analito em uma chama



Fonte: Adaptada de SKOOG *et al.*, 2006

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Acetona PA – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (Alphatec[®], Lote 22626-I);
- Acetonitrila PC – CH_3CN , ACN (J.T.Barker[®], Lote 9012-03);
- Ácido acético glacial 99,7% PA – CH_3COOH (Labsyth[®], Lote 183216);
- Ácido Nítrico 68–70% PA – HNO_3 (Alphatec[®], Lote 22801);
- Ácido Sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ – H_2SO_4 (Neon[®], Lote: 34358);
- Água deionizada (Direct-Q[®] Millipore – 18,2 MΩ cm, 25°C);
- Fipronil comercial 80% (Regent[®] 800 WG, Basf[®]);
- Hidróxido de Amônio – NH_4OH (Alphatec[®], Lote 22584);
- Hidróxido de Sódio 0,1 mol L⁻¹ – NaOH (Alphatec[®], Lote 28837);
- Isopropanol PC – $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Vetec[®], Lote: 1207163);
- Metanol PC – CH_3OH , MeOH (LS Chemicals[®], Lote 30624);
- Nitrato de cobalto hexahidratado – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica[®], Lote 73489);
- Padrão para Calibração de Cobalto $1.000 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Spectracer[®], Lote: V36670);
- Padrão de Fipronil 97,9% (Pestanal[®], Sigma–Aldrich[®], Lote SZBD228XV);
- Sílica gel 60 90–99% PC – SiO_2 (Sorblin Tecnologia[®], Lote MKBC6240);
- Sulfito de Sódio Anidro PA – Na_2SO_3 (Proquimios[®], Lote 09/0255).

4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR HETEROGÊNEO

A síntese do material de cobalto complexado com amônia e depositado em sílica gel foi baseada no artigo de DING *et al.* (2019) e ocorreu no Laboratório de Química Analítica (LQA), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

Inicialmente, pesou-se 0,5 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em uma balança analítica (Marte[®], Modelo AY220) e dissolveu-se em água deionizada em um balão volumétrico de 50,0 mL, formando o complexo octaédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, para obter uma solução cujo intuito seja de adquirir um material final com 2% de cobalto disperso na superfície da sílica. Após a dissolução, a solução foi transferida para um béquer envolto por papel alumínio para prevenir a interferência da incidência de luz e adicionou-se NH_4OH concentrado lentamente à solução até atingir o pH 10, controlado por um pHmetro MS Tecnon[®], Modelo mPA210. Posteriormente, 5,0 g de sílica com tamanho de partículas entre 63 e 200 μm foram transferidos para esse mesmo béquer e a suspensão ficou sob agitação magnética (Cientec[®], Modelo CT-103) constante durante 3 h. O processo foi feito em triplicata para sintetizar uma boa quantidade de material.

Após, o precipitado formado foi centrifugado (Centrífuga para tubos Quimis[®] AAKER), lavado com água deionizada, transferido para um cadinho, seco em uma Estufa à Vácuo Solab[®], Modelo SL 104/30 a 60°C durante 16 h e calcinado a 300°C por 3 h em um Forno Mufla Zezimaq[®], Modelo 20:19:13. Após, lavou-se as partículas calcinadas com água deionizada, sendo secas a 60°C por 12 h em uma Estufa Biopar[®], Modelo S300SD. O cadinho com o material final foi envolto por um papel alumínio e estocado em um local seco e ao abrigo de luz para análises posteriores.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

A partir do material sintetizado, realizou-se os procedimentos de caracterização do mesmo, a fim de avaliar as propriedades físicas e químicas do material, verificar a estrutura morfológica da superfície e confirmar a composição química do catalisador.

No presente estudo, o material obtido foi caracterizado e comparado com a caracterização da sílica pelas seguintes técnicas: Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV-EDS), Análise da área superficial e do volume de poros pelo Modelo de Brunauer, Emmett e Teller

(BET), além da distribuição de tamanho dos poros na superfície de CoNSi, Difração de Raios X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.3.1 Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

O Espectrofotômetro de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier utilizado na análise foi PerkinElmer®, Modelo Spectrum 100 FT-IR, e localiza-se na Central Analítica (CA) no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

Para a caracterização do material, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Attenuated Total Reflection – Fourier Transform Infrared Spectroscopy – ATR-FTIR*). O sólido sintetizado foi depositado no amostrador de cristal misto de diamante com seleneto de zinco do espectrofotômetro para obtenção dos espectros de absorção com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans em uma região espectral de 650 a 4000 cm^{-1} .

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura combinada com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na análise foi Carl Zeiss®, Modelo EVO MA15 VP-SEM, acoplado à um Sistema de Energia Dispersiva da Bruker®, Modelo XFlash 6/10, e localiza-se no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

Para avaliar e caracterizar a estrutura morfológica da superfície do material, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a um Sistema de Energia Dispersiva (MEV-EDS). O sólido sintetizado foi fixado em suportes metálicos de alumínio com adesivos de carbono (para ajudar na aderência das partículas e na condução dos elétrons) e pulverizado com ouro por alguns segundos (para melhorar na condutância de elétrons), utilizando uma corrente na escala de 10–12 A e um acelerador de voltagem de 15 kV com uma faixa de amplificação de 500 a 10.000 vezes. Após esse procedimento, as amostras foram levadas ao MEV para obtenção das micrografias eletrônicas de varredura e dos espectros de EDS que geram informações sobre a composição química do adsorvente obtidos ao incidir sobre a amostra um feixe de elétrons em uma câmara evacuada, gerando sinais elétricos que

são convertidos em imagens. As ampliações da superfície de SiO₂ e CoNSi foram de 250, 1.000, 5.000 e 20.000 vezes.

4.3.3 *Análise da Área Superficial e Porosidade (BET) e Tamanho de Partículas*

O Analisador de Área Superficial e Porosidade utilizado na análise foi Quantachrome[®], Modelo N10–27E, e localiza-se no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), no Instituto de Recursos Naturais da UNIFEI.

Para a realização da análise por BET, pesou-se a amostra. A água foi retirada secando a amostra à vácuo entre 150–200°C durante 24h e a amostra foi novamente pesada. Um tubo contendo a amostra foi então mergulhado em nitrogênio líquido a –196°C. Em um meio isolado, o nitrogênio gasoso penetrou-se na amostra para que ocorresse a adsorção de N₂ por entre os poros da amostra. Após o N₂ ser dessorvido, gerou-se a isoterma. A partir da isoterma obtida, foram realizados alguns cálculos pelo *software* para obtenção da curva por BET para análise da área superficial à uma pressão relativa (P/P₀) entre 0,0 e 1,0. O modelo de cálculo utilizado para a distribuição de tamanho dos poros e volume total dos poros foi a Teoria Funcional de Densidade (DFT), definido de acordo com o diâmetro do poro.

4.3.4 *Difração de Raios X (DRX)*

O Difratorômetro de Raios X utilizado na análise foi PanAnalytical[®], Modelo X'Pert Pro, e localiza-se no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

Para essa caracterização, utilizou-se uma tensão de 40 kV, uma corrente de 30 mA, os ângulos de varredura variaram-se em 0,02° dentro de uma faixa analisada entre 10° e 80° e o tempo em cada ângulo foi de 2,0 s.

4.3.5 *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

O Calorímetro Exploratório Diferencial utilizado na análise foi Shimadzu[®], Modelo FC–60^a, e localiza-se no Laboratório de Análise Térmica (LAT), no Centro de Estudos de Investigação e Inovação em Biomateriais da UNIFEI.

As condições aplicadas na análise foram: aquecimento em temperatura ambiente até 600°C (próximo ao máximo do trabalho do equipamento) com uma velocidade de 10°C por minuto em uma atmosfera inerte (N₂).

4.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ANÁLISE

Para o preparo da solução padrão de FIP (97,9% de pureza) 1000 mg L⁻¹, mediu-se uma massa igual a 10,2 mg do padrão, sendo dissolvida em acetona em balão volumétrico de 10,0 mL devidamente homogeneizado. Diluiu-se a solução padrão de 1000 mg L⁻¹ para 100 mg L⁻¹ transferindo-se uma alíquota de 1,0 mL para um balão volumétrico de 10,0 mL, completando-se o menisco com metanol e homogeneizando-o.

Além das soluções padrão, foram preparadas soluções de trabalho a partir do produto comercial (80% de pureza). Para isso, foi preparada uma solução inicial de 1000 mg L⁻¹ medindo-se 12,5 mg de FIP comercial e dissolvendo-se em um balão volumétrico de 10,0 mL, completando o volume com acetona. A solução de 1000 mg L⁻¹ foi submetida em banho ultrassônico (Sanders Medical[®]) por 5 min. Após a dissolução, essa solução foi filtrada com membrana filtrante de nylon (Agilent Technologies[®]) com poros de 0,45 µm e espessura de 47 mm para retirar excipientes insolúveis e diluída em 10x transferindo-se uma alíquota de 1,0 mL para um balão volumétrico de 10,0 mL. Ajustou-se o menisco com metanol (100 mg L⁻¹).

Todas as soluções preparadas foram mantidas sob refrigeração (-20°C) até as análises futuras e as soluções de estudo foram preparadas em água deionizada a partir dessas soluções de 100 mg L⁻¹ em metanol. O procedimento foi realizado no Laboratório de Química Analítica (LQA), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

4.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Testou-se duas metodologias distintas para a otimização do método analítico, sendo baseadas em ABRAHAM e GAJENDIRAN (2019) e LEGHAIT *et al.* (2009). A determinação das concentrações de FIP foi realizada pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), equipada com detector de arranjo de diodos (HPLC/DAD), uma bomba quaternária e um amostrador e injetor automáticos. O Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência utilizado foi Agilent Technologies[®], Modelo Infinity 1260, sistema de dados OpenLab EZChrom[®] e localiza-se na Central Analítica (CA) no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

Para a obtenção dos cromatogramas, eluiu-se o analito em Coluna Cromatográfica Zorbax Eclipse Plus C8, Agilent Technologies[®], com diâmetro 4,6 mm, comprimento 150 mm e tamanho de partícula 5 µm. A vazão da coluna foi de 1,0 mL min⁻¹, o volume de

injeção de 10,00 μL , a pressão de segurança estabelecida em 300 bar, o tempo de corrida de 20 min, a temperatura da coluna fixada em $40\pm 1^\circ\text{C}$ e o detector UV–Vis ajustado em dois comprimentos de onda (220 e 280 nm). Alíquotas de 1,5 mL foram filtradas em seringa de plástico (BD Plastipak[®]) com filtro de poliamida da Sartorius Stedim Biotech[®] com tamanhos de poros de 0,45 μm .

A primeira análise teve a fase móvel (FM) composta por acetonitrila e água deionizada em uma proporção de 60:40 (v/v) em modo isocrático. Na segunda análise, a FM foi composta por metanol e água deionizada acidificada com ácido acético $5,0\times 10^{-3}$ mol L^{-1} em uma proporção de 67:33 (v/v) em modo isocrático. As condições cromatográficas estudadas estão resumidas na Tabela 4.1. Ambas as FMs foram comparadas injetando padrão de FIP 2 ppm em água deionizada.

Tabela 4.1 – Condições cromatográficas propostas para análise de Fipronil

Parâmetro	Condição
Coluna cromatográfica	Zorbax Eclipse Plus C8 (4,6x150 mm; 5 μm)
FM 1	ACN:H ₂ O (60:40 v/v)
FM 2	MeOH:H ₂ O + CH ₃ COOH $5,0\times 10^{-3}$ mol L^{-1} (67:33 v/v)
Vazão	0,5 mL min ⁻¹
Volume de injeção	10,00 μL
Temperatura da coluna	$40\pm 1^\circ\text{C}$
Tempo de eluição	20 min
DAD	$\lambda = 220$ nm e 280 nm

Fonte: Elaborada pela autora

4.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação do método baseou-se nos processos desenvolvidos por RIBANI *et al.* (2004), ANVISA (2016) e INMETRO (2018), os quais analisam seletividade, linearidade e faixa de trabalho, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez.

Para os interesses da pesquisa em questão, aferiu-se a seletividade e a linearidade do método, sendo que os outros parâmetros não influenciam na detecção e determinação do analito. O tratamento estatístico dos dados foi realizado empregando o *Software Microsoft Office Excel*[®].

4.6.1 Seletividade

Para avaliar a seletividade do método, comparou-se a matriz isenta do analito (água deionizada) com uma solução padrão de FIP 2,0 mg L⁻¹ em água deionizada, ambas as soluções sem ajuste de pH e em temperatura ambiente. As alíquotas foram filtradas e transferidas para vials para análises cromatográficas. A comparação foi realizada pelo tempo de retenção dos cromatogramas.

4.6.2 Linearidade

A avaliação da linearidade se deu por padronização externa. Para isso, preparou-se soluções de FIP em água deionizada sem ajuste de pH e em temperatura ambiente em 10 concentrações equidistantes: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 mg L⁻¹. As soluções foram levadas para análises cromatográficas em triplicatas e foram analisadas em dois comprimentos de onda (220 e 280 nm).

A equação de regressão linear do analito pelo método dos mínimos quadrados e os parâmetros R e R² para a avaliação da curva analítica foram obtidos através do *Software Microsoft Office Excel*[®].

A partir da comparação dos coeficientes de determinação linear da curva analítica (R²), determinou-se qual comprimento de onda apresentou maior sensibilidade na quantificação do FIP nas condições analisadas.

4.7 ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE FIP EMPREGANDO SULFITO

Em análises preliminares, o procedimento descrito abaixo foi seguido para testar o impacto que o ajuste de pH e o borbulhamento de ar em solução acarretariam na reação, sendo realizado no Laboratório de Química Analítica (LQA), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

A degradação do Fipronil foi baseada em YUAN *et al.* (2018) e WU *et al.* (2018). O processo de degradação de FIP por POAs envolvendo a auto-oxidação de sulfito catalisada por cobalto depositado em sílica foi realizado em ensaios de bancada. Inicialmente, envolveu-se um béquer de 250,0 mL com papel alumínio para evitar interferência de radiação. Em um balão volumétrico de 100,0 mL, preparou-se de uma solução aquosa de FIP 1,8 mg L⁻¹ completando o menisco com água deionizada e homogeneizou-o bem. Transferiu-se totalmente a solução para o béquer e ajustou-se o meio para pH alcalino com adição de soluções de NaOH e H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Para iniciar o processo de degradação, foi adicionado

simultaneamente Na_2SO_3 e CoNSi . A reação ocorreu em temperatura ambiente (25°C), em constante agitação e com borbulhamento de ar com uma Bomba de aquário Jeneca[®], Modelo AP1688 com vazão de $1,6 \text{ L min}^{-1}$ de ar. O esquema de estudo da degradação de FIP está apresentado na Figura 4.1. Pipetou-se 1,5 mL da solução antes da adição de Na_2SO_3 e CoNSi devidamente pesados (t_0) e após 60 min de reação (t_{60}). As amostras foram filtradas com o auxílio de uma seringa e filtro de poliamida com poros de $0,45 \mu\text{m}$ e transferidas para vials (9 mm, 12x32 mm, 2 mL) para determinação da concentração de FIP por HPLC, empregando a condição cromatográfica otimizada.

Figura 4.1 – Estrutura para estudo da degradação de FIP



Fonte: Elaborada pela autora

4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MODELO BOX-BEHNKEN

Para a verificação da eficiência de oxidação de cada componente, desenvolveu-se um planejamento de experimento para a otimização do processo de degradação. O modelo escolhido foi o Delineamento Experimental Box-Behnken (BBD) e para a modelagem dos dados experimentais foi utilizado o *Software Minitab*[®]19, variando três fatores (massa do material CoNSi , massa do sulfito de sódio e pH) em três níveis, de acordo com a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Fatores e níveis definidos para variação no modelo BBD

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
CoNSi (g)	0,10	0,30	0,50
Sulfito (g)	0,06	0,18	0,30
pH	8,0	9,0	10,0

Fonte: Elaborada pela autora

O procedimento de análise foi realizado no Laboratório de Química Analítica (LQA), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI, conforme descrito no **item 4.7** e as análises foram aleatorizadas pelo *Software Minitab*[®]19, o qual gerou 15 experimentos ao considerar o ponto central em triplicata, segundo a Equação 24. Os experimentos aleatorizados para os três fatores com os níveis codificados seguindo a Tabela 4.2 estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Matriz BBD codificada para três fatores com três níveis

Ordem Aleatória	Ordem Experimental	Material (g)	Sulfito (g)	pH
2	1	1	-1	0
1	2	-1	-1	0
5	3	-1	0	-1
6	4	1	0	-1
9	5	0	-1	-1
11	6	0	-1	1
4	7	1	1	0
3	8	-1	1	0
12	9	0	1	1
15	10	0	0	0
8	11	1	0	1
14	12	0	0	0
10	13	0	1	-1
13	14	0	0	0
7	15	-1	0	1

Fonte: Elaborada pela autora

4.9 TESTES CONTROLES

Para avaliar o efeito do material sintetizado realizou-se testes controles no Laboratório de Química Analítica (LQA), no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI, variando os reagentes (0,3 g). Todos os experimentos foram realizados em 100 mL de uma solução de 1,8 ppm de FIP sob agitação constante, protegido de radiação, durante 60 min, em triplicata e com o ajuste de pH entre 8,0 e 8,5. No primeiro experimento (controle negativo), não houve nenhuma adição de sulfito ou de CoNSi na solução de 1,8 ppm, apenas a aeração do meio e o ajuste do pH. Na segunda análise utilizou apenas sulfito, a aeração do meio e o ajuste do pH, sem o material CoNSi. Para a terceira análise foi empregado apenas o material sintetizado, a aeração do meio e o ajuste do pH, sem a presença

do sulfito. E, por fim, o quarto experimento foi realizado com sílica ao invés do material, a aeração do meio e o ajuste do pH, mas sem o sulfito. As análises foram comparadas com o melhor resultado do planejamento experimental BBD (controle positivo).

4.10 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O equipamento utilizado foi um Medidor de Oxigênio Dissolvido WTW[®] InoLab, Série 00588, com Agitador Magnético Fisatom[®], Série 176954, e localiza-se no Laboratório de Resíduos Sólidos, Hidrogeologia e Qualidade da Água (LABRES), no Instituto de Recursos Naturais da UNIFEI.

Para determinar a concentração e oxigênio dissolvido na solução, preparou-se 100 mL de uma solução de 1,8 ppm de FIP em um balão volumétrico, cujo menisco foi completado com água deionizada. A solução foi transportada para um béquer envolto em papel alumínio e o pH foi ajustado para 8,55 em temperatura e pressão ambientes. A análise foi feita ao borbulhar ar em solução com agitação constante e a medição ocorreu a cada 5 min durante 1h.

4.11 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

O espectrômetro utilizado foi da Agilent Technologies[®], Modelo 200, Series AA, com amostrador automático Modelo SPS 3 e compartimento de lâmpadas de cátodo-oco Modelo 140 AA. O equipamento localiza-se na Central Analítica (CA) no Centro de Estudos em Química do Instituto de Física e Química da UNIFEI.

A lâmpada de cátodo-oco monoelementar (Agilent Technologies[®]) utilizada possuía fenda (*Slit*) com largura de 0,2 nm e continha o metal Cobalto, cuja principal linha espectral se encontra no comprimento de onda de 240,7 nm. Os gases utilizados foram acetileno (White Martins[®], ABNT 225-2) e ar comprimido em uma vazão nominal de 1,50 e 3,50 L min⁻¹, respectivamente. O sinal medido foi a altura do pico de absorção com correção de background. O *software* utilizado para comando do equipamento e obtenção das respostas de leitura da amostra pelo espectrômetro foi SpectrAA versão 5.1 da Agilent Technologies[®].

Inicialmente, preparou-se 7 soluções com padrão de cobalto para a obtenção da curva analítica (absorbância *versus* concentração de cobalto em mg L⁻¹). Para isso, preparou-se 1 L de solução 2% HNO₃. A partir dessa solução, preparou-se soluções de 100 mL com padrão de cobalto nas respectivas concentrações: 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mg L⁻¹. A curva analítica foi construída com o auxílio do *software* Microsoft Office Excel[®], colocando-se na abscissa as concentrações de cobalto e na ordenada, as absorbâncias de cada solução-padrão.

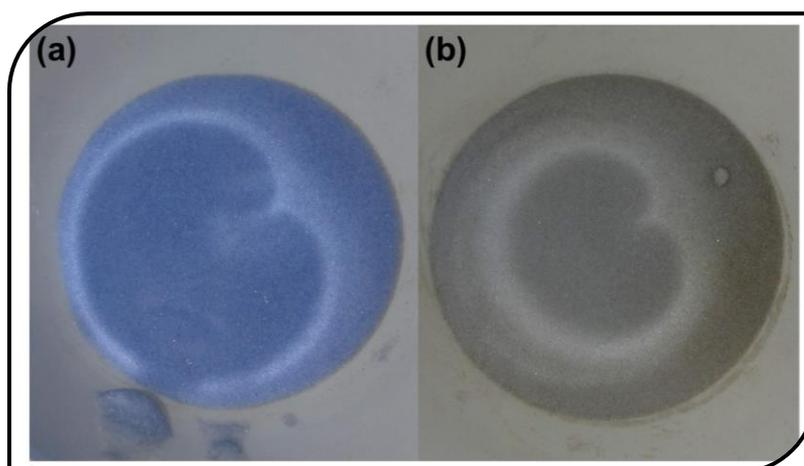
Em seguida, refez-se o experimento completo (100 mL de 1,8 ppm de FIP em água deionizada com pH 8, adição de 0,30 g de CoNSi e 0,30 g de SO_3^{2-} , reação protegida de radiação externa com aeração e agitação constantes). Após 1h, retirou-se uma alíquota de 15 mL. Essa alíquota foi filtrada com o auxílio de uma seringa e filtro de poliamida com poros de $0,45 \mu\text{m}$ e acidificada com $300 \mu\text{L}$ de HNO_3 concentrado para se obter uma solução com 2% de HNO_3 . A solução foi analisada em triplicata no espectrômetro de absorção atômica por chama.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DO MATERIAL

O material CoNSi foi sintetizado em triplicata, e os valores obtidos podem ser observados na Tabela 5.1. A Figura 5.1 apresenta o material antes e após a calcinação.

Figura 5.1 – Material CoNSi sintetizado (a) antes e (b) após a calcinação



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 5.1 – Massas dos reagentes utilizados na síntese do material CoNSi

Síntese	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	Co(II) (g)	Sílica gel (g)	CoNSi (g)
1	0,5040	0,1020	5,0037	3,7166
2	0,5004	0,1013	5,0014	3,8377
3	0,5029	0,1018	5,0020	3,7580
Média ± SD	0,5024 ± 1,84.10⁻³	0,1017 ± 4,95.10⁻⁴	5,0024 ± 1,19.10⁻³	3,7708 ± 6,16.10⁻²
Total	1,5073	0,3051	15,0071	11,3123

Fonte: Elaborada pela autora

ZHANG *et al.* (2018) sintetizaram um catalisador de Co₃O₄ (óxido de cobalto II e III) disperso em sílica a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. Em seus estudos, constataram que o Co(II) hexahidratado é complexado com a amônia (ligantes aminas de campo forte) presente na solução e oxidado à Co(III) com oxigênio do ar e agitação, gerando o complexo hexamina de Co(III), [Co(NH₃)₆]³⁺. Para isso, há a formação do complexo intermediário (μ-peroxo) dicobalto (III), [(NH₃)₅Co–O–O–Co(NH₃)₅]⁴⁺, o qual se decompõe na presença de amônia para produzir o complexo mononuclear de Co(III). Com o pH alcalino (~11), há uma troca na

esfera interna de um ligante amina por uma molécula de água, onde um hidrogênio da água é liberado e converte o complexo em hidróxi amina de Co(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$. Condições alcalinas favorecem os grupos siloxanos de captarem os complexos de amina Co(III) carregados positivamente, o que aumenta a adsorção de Co(III) e/ou Co(II) na superfície da sílica, formando o complexo $-\text{SiO}_2-[\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Nesse mesmo trabalho, os autores concluíram pelo estudo da cinética de adsorção que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o processo da adsorção, sugerindo quimissorção de Co(III) na superfície da sílica. Após a calcinação, a caracterização do material resultou na presença de óxidos de cobalto, indicando a decomposição em Co_3O_4 (ZHANG *et al.*, 2018).

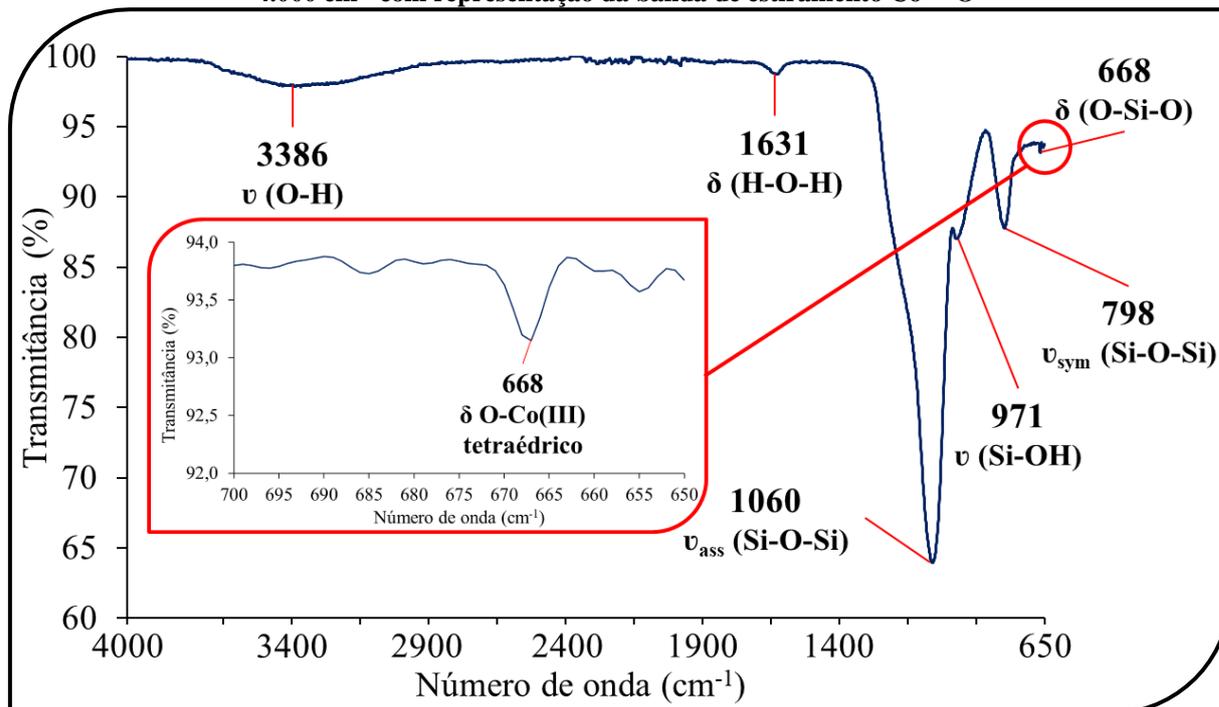
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

Os dados obtidos ao caracterizar o material sintetizado CoNSi por Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV-EDS), Análise da Área Superficial e Porosidade pelo Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), Difração de Raios X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram tratados e discutidos nas subseções a seguir.

5.2.1 Espectrometria de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho para o material sintetizado CoNSi antes de ser utilizado em processos de remoção de FIP está apresentado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Espectro vibracional na região do infravermelho obtido para o material CoNSi entre 650 e 4.000 cm^{-1} com representação da banda de estiramento $\text{Co}^{3+}\text{-O}$



Fonte: Elaborada pela autora

A banda com formato alargado em 3386 cm^{-1} é atribuída ao estiramento (deformação axial) da ligação O–H, indicando a presença de grupos silanóis (Si–OH) e de água adsorvida no material, que forma ligações de hidrogênio. A banda fraca em 1631 cm^{-1} representa o dobramento (deformação angular) de ligações H–O–H da água de superfície. Em 1060 cm^{-1} , pode-se observar uma banda intensa que caracteriza o estiramento assimétrico de grupos Si–O–Si, e em 798 cm^{-1} , o estiramento simétrico desses grupos. A banda em 971 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento de ligações Si–OH. E, por fim, a banda em 668 cm^{-1} indica o dobramento de grupos siloxanos (O–Si–O). Esses dados sugerem que o cobalto está disperso na superfície ou nos poros do material, pois a rede da sílica sofreu alteração ou sofreu alterações mínimas, não sendo desestabilizada ao dopar com o metal (PINTO *et al.*, 2000; GARRIDO *et al.*, 2013; AGIRAL *et al.*, 2013; GONZALEZ-PRIOR *et al.*, 2016).

Contudo, a banda em 668 cm^{-1} também pode ser atribuída ao estiramento Co–O de Co^{3+} tetraédrico, como mostra a Figura 5.2. De acordo com ZHANG *et al.* (2018), os autores observaram valores de número de onda de 669 cm^{-1} para Co(III) tetraédrico e 583 cm^{-1} referente ao Co(II) octaédrico do espinélio Co_3O_4 , indicando, então, que o cobalto está preso à sílica na forma de óxido. Ampliando a região próxima à 650 cm^{-1} , pode-se notar a presença de uma banda que pode-se referir à vibração O– Co^{3+} , indicando uma possível formação de óxido

de cobalto (III) (AGIRAL *et al.*, 2013; GONZALEZ-PRIOR *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

ZHANG *et al.* (2018) também obtiveram espectros de reflexão difusiva na região do UV-Vis-IV próximo (DR UV-Vis-NIR, do inglês, *Diffusive Reflection Ultraviolet-Visible-Near Infrared*) em várias etapas da síntese, os quais constataram que após a calcinação do precipitado obtido, as bandas no IV próximo relacionadas à amina desapareceram, informando a decomposição do precursor. Outras bandas apareceram, as quais atribuem transferências de carga de oxigênio para metal para íons Co(II) e Co(III) da rede de espinélio Co₃O₄. De fato, pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.** não se observa bandas relacionadas à amina, sugerindo, então, que o cobalto esteja disperso na superfície da sílica em forma de óxido.

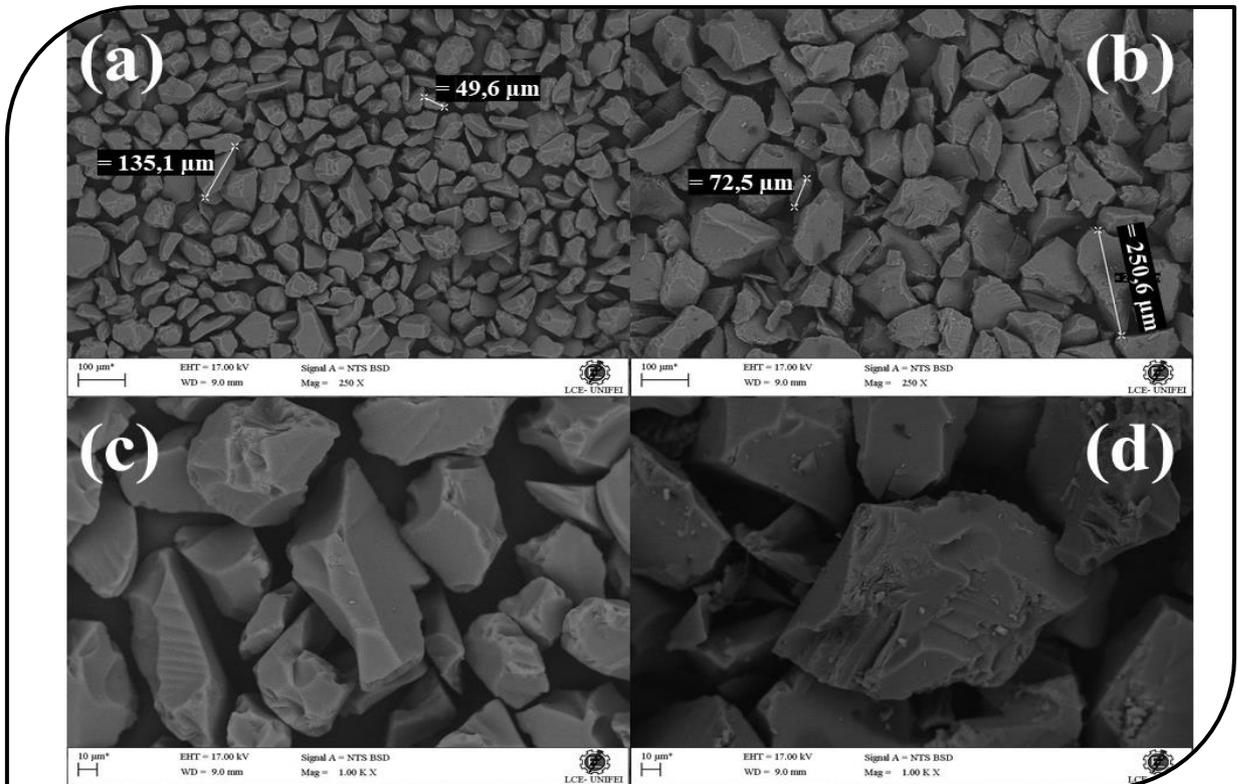
Essa técnica de ATR-FTIR permite distinguir alguns compostos ao identificar os grupos funcionais presentes, analisando as características estruturais do material em questão. Entretanto, os comprimentos de onda que os metais de transição absorvem ficam abaixo de 650 cm⁻¹, ou seja, o cobalto presente no material não pôde ser avaliado pela técnica tal como foi realizada, necessitando de avaliações por outros procedimentos, como, por exemplo, deposição em pastilhas de KBr, ou outras técnicas de caracterização, como a Difração de Raios X.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura combinada com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

As micrografias eletrônicas de varredura para o material sintetizado com cobalto (CoNSi) antes de qualquer reação de remoção de FIP e para a sílica obtidos por MEV-EDS estão disponíveis na Figura 5.3, onde pode-se observar pequenos grãos das amostras. Pela Figura 5.3(a), nota-se que o tamanho das partículas cristalinas para a ampliação realizada (250 vezes) varia em média de 50 a 135 μm para a sílica e na Figura 5.3(b), de 72 a 251 μm para o material CoNSi, informando que as partículas para a sílica sem o cobalto é ligeiramente menor em relação às partículas de sílica com o metal.

As Figura 5.3(c) e Figura 5.3(d) apresentam as partículas de sílica e de CoNSi, respectivamente, com a ampliação de 1.000 vezes, onde pode-se notar que na superfície do material CoNSi é bem semelhante à sílica antes da síntese, indicando que o processo foi obtido com satisfação, pois o intuito era imobilizar o cobalto na superfície da sílica sem danificá-la.

Figura 5.3 – Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 250 vezes para (a) sílica e (b) CoNSi e com ampliação de 1.000 vezes para (c) sílica e (d) CoNSi

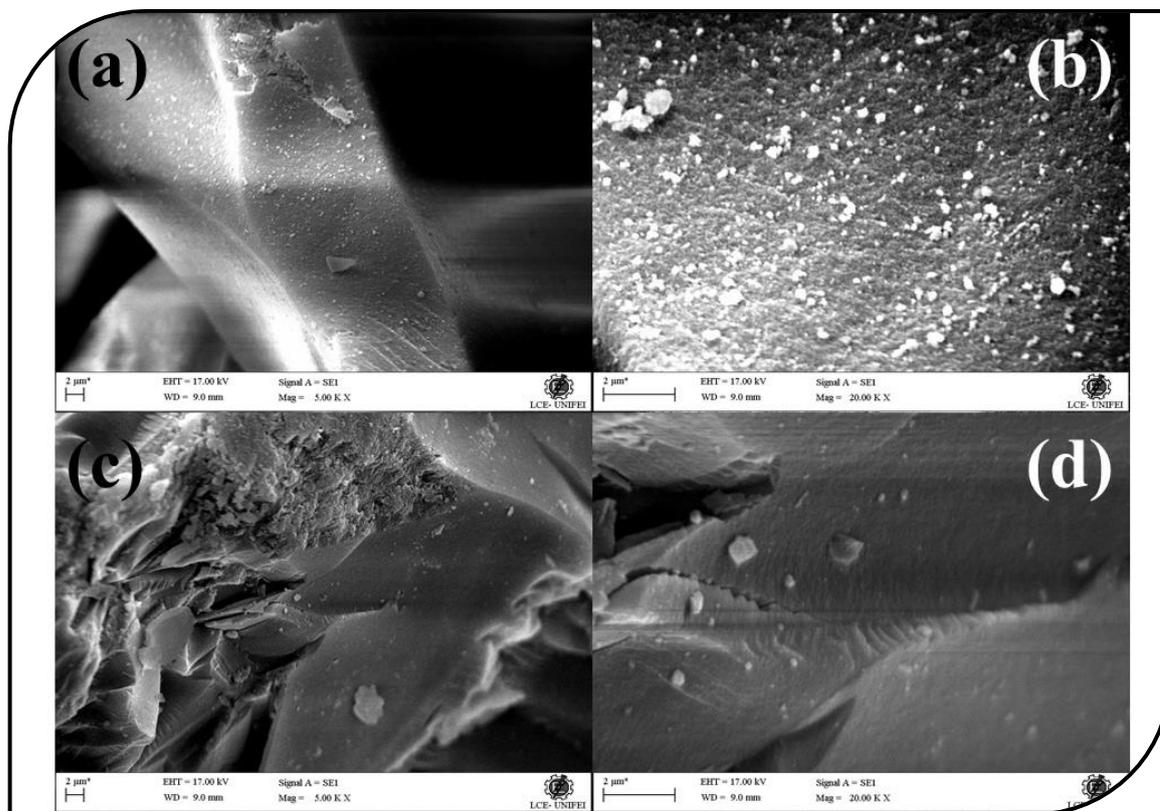


Fonte: Elaborada pela autora

Apesar da superfície do material sintetizado ter apresentado mais ranhuras em relação à sílica, foi possivelmente pelo processo de agitação. Todavia, a aparência e o tamanho das partículas permaneceram razoavelmente semelhantes, indicando que a morfologia da sílica teve uma alteração mínima no processo de dopagem com cobalto, concordando com XIE *et al.* (2021). Esses pesquisadores estudaram a modificação da sílica por líquidos iônicos n-alquil-imidazólicos, onde constataram que as partículas da sílica (100–200 μm) tiveram boa resistência mecânica e estabilidade de radiação, permanecendo com tamanhos de partícula e aparência semelhantes após os processos de modificação empregados.

Para uma análise mais perceptível da superfície do material, foram obtidas micrografias eletrônicas de varredura com ampliações maiores, como apresentado na Figura 5.4 (a) e (b) para a sílica com ampliação de 5.000 e 20.000 vezes, respectivamente, e na Figura 5.4 (c) e (d) para o material sintetizado com ampliação de 5.000 e 20.000 vezes, respectivamente.

Figura 5.4 – Micrografias eletrônicas de varredura da sílica ampliada em (a) 5.000 e (b) 20.000 vezes e do material CoNSi ampliado em (c) 5.000 e (d) 20.000 vezes

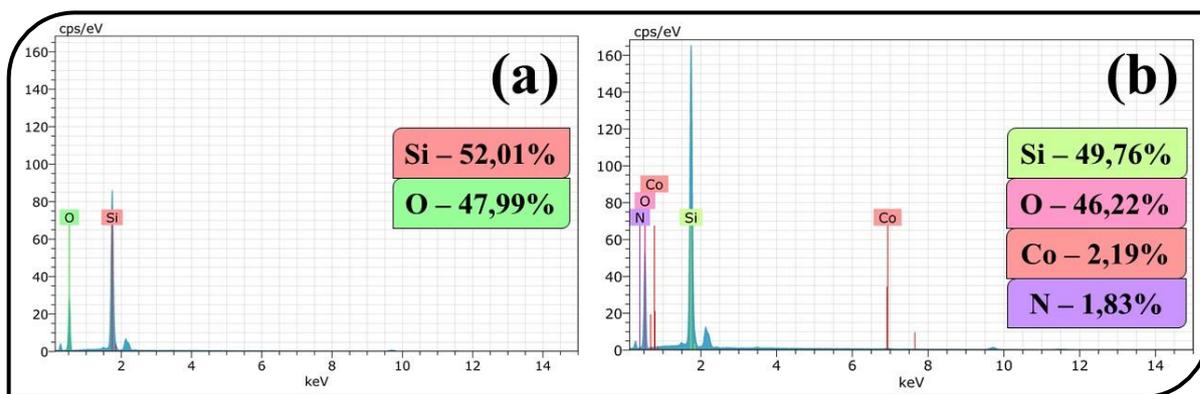


Fonte: Elaborada pela autora

DING *et al.* (2020) fizeram análises com a técnica Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET ou TEM, do inglês, *Transmission Electron Microscopy*). Nesse estudo, os autores constataram a presença de partículas agregadas de óxidos de cobalto (>30 nm) no material sintetizado sem a amônia. No caso em que a amônia esteve presente na síntese, houve a formação de nanopartículas ($3,2 \pm 0,7$ nm) uniformemente dispersas na superfície da sílica. Portanto, os cientistas concluíram que a amônia é importante para evitar a agregação das partículas de cobalto, promovendo sua dispersão na superfície da sílica para obtenção de um material mais uniforme. Quando DING *et al.* (2019) doparam a sílica com cobre e amônia, constataram escuras partículas também em escala nanométrica (2,7 nm) menor quando comparado com o material sem amônia (18,0 nm), confirmando mais uma vez que a amônia é importante na síntese para proporcionar melhor distribuição de tamanho de partículas ao material sintetizado. ZHANG *et al.* (2018) obtiveram por TEM tamanhos médios das partículas bem dispersas de $4,4 \pm 0,7$ nm quando calcinaram o material à 450°C e $4,8 \pm 0,9$ nm com uma calcinação em 650°C, indicando boa estabilidade, pois a estrutura não sofreu mudança significativa com alteração da temperatura.

Para realizar uma determinação quantitativa da presença de cobalto no material, obteve-se o espectro de EDS, representado pela Figura 5.5(a) para a sílica (contendo silício e oxigênio) e Figura 5.5(b) para o material CoNSi, onde há a identificação da presença majoritária de silício no material sintetizado, além do oxigênio, cobalto e nitrogênio. A maior quantidade de silício e oxigênio era esperada porque o material foi sintetizado com o intuito de possuir 2% de cobalto depositado na superfície da sílica, o que de fato foi obtido.

Figura 5.5 – Espectro de Energia Dispersiva de (a) sílica e (b) CoNSi

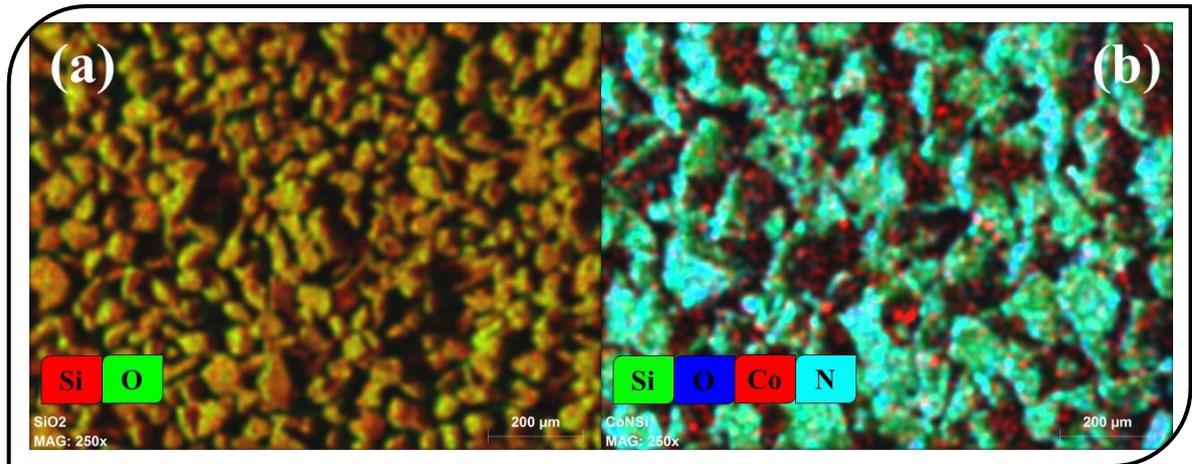


Fonte: Elaborada pela autora

A fim de estudar qualitativamente a disponibilidade de cobalto depositado na sílica gel, fez-se uma análise da dispersão de elementos na superfície com uma ampliação de mais de 250 vezes, de acordo com a Figura 5.6 (a) para sílica (onde observa-se a presença de silício e oxigênio) e Figura 5.6 (b) para o material sintetizado (onde observa-se a presença de silício, oxigênio, cobalto e nitrogênio). Pode-se notar que o cobalto (pontos vermelhos) está disperso pela superfície do material na área analisada, indicando que o material deva atuar de forma significativamente semelhante ao utilizar porções diferentes do material nos ensaios de degradação de FIP.

Pode-se observar na Figura 5.6 também que o cobalto e a amônia não estão na mesma região, dando à entender que ambos não estão diretamente ligados. Isso reforça a ideia da presença de algum óxido de cobalto.

Figura 5.6 – Dispersão aumentada em 250 vezes na superfície de (a) sílica e de (b) CoNSi

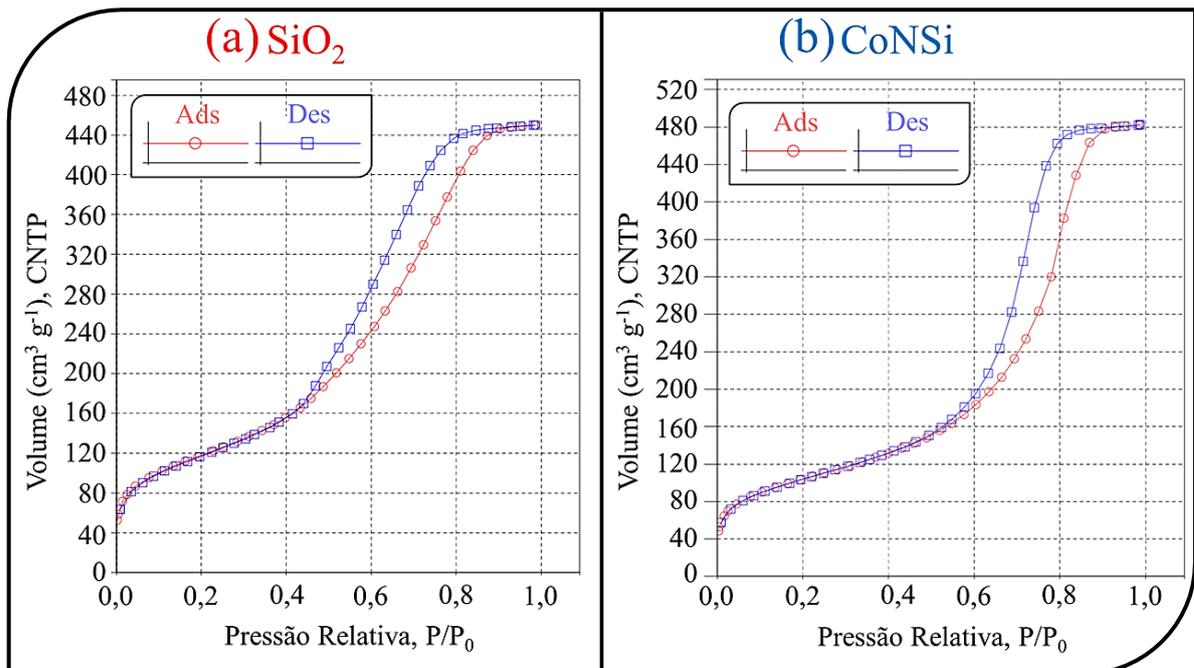


Fonte: Elaborada pela autora

5.2.3 Análise da Área Superficial e Porosidade (BET) e Tamanho de Partículas

A Figura 5.7 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção da sílica e do material sintetizado CoNSi antes de qualquer ensaio de remoção de FIP obtidas pelo Modelo BET, onde o gás adsorvido é denotado pelo seu volume, em condições normais de temperatura e pressão, em função da pressão relativa (P/P_0), que descreve a pressão de trabalho pela pressão de vapor do gás.

Figura 5.7 – Isotermas de adsorção e dessorção da sílica e do material CoNSi obtidas por BET



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando a Figura 5.7 com as Figuras Figura 3.10 e Figura 3.11 , conclui-se que tanto a sílica quanto o material sintetizado CoNSi são sólidos mesoporosos (isotermas tipo IV), com poros entre 2 e 50 nm. De acordo com DING *et al.* (2019 e 2020), os autores concluíram que as isotermas obtidas também são do tipo IV, sugerindo a ocorrência do fenômeno de condensação capilar e a configuração de uma estrutura mesoporosa com distribuições de tamanho dos poros semelhantes.

Segundo as isotermas obtidas por DING *et al.* (2019 e 2020), que apresentaram perfis semelhantes às isotermas presentes na Figura 5.7, os autores constataram que a morfologia do material é indefinida, possuindo poros com gargalos estreitos e corpos largos (histerese tipo H2), exibindo saltos bruscos para pressões relativas entre 0,45–0,9 para a sílica e 0,55–0,9 para CoNSi. Esses dados informam que a pressão de saturação (P_0) da condensação do vapor de nitrogênio ocorre de maneira superior à pressão (P) devido ao raio de curvatura do capilar.

Contudo, pode-se observar que os ramos de adsorção e dessorção estão quase paralelos em ambas as isotermas, sugerindo um perfil de poro mais geometricamente definido (histerese H1 – morfologia regular). Sendo assim, segundo a Figura 3.11 apresentada anteriormente, o tipo de histerese é H1.

Para a sílica, a área superficial específica obtida foi de $402,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para o material sintetizado CoNSi foi de $351,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De acordo com PINTO *et al.* (2000), essa diminuição da área superficial da sílica antes e após a síntese pode estar relacionada com o cobalto estar depositado na superfície do suporte de SiO_2 .

O modelo de cálculo escolhido para analisar o volume total e a distribuição de tamanho dos poros material por BET pode variar de acordo com o diâmetro do poro. Por exemplo, sólidos microporosos podem ser calculados pelos modelos Horvath-Kawazoe (HK), Saito-Foley (SF) ou pela Teoria Funcional de Densidade (DFT). Para materiais mesoporosos utiliza-se o modelo DFT. Portanto, analisou-se os dados obtidos por DFT para comparação entre as amostras, já que ambas são materiais mesoporosos. A distribuição de tamanho de poros resultou em diâmetros de 2,650 nm para a sílica e de 4,557 nm para CoNSi, concordando com a literatura, pois materiais mesoporos possuem diâmetro de poros entre 2 e 50 nm. E o volume total dos poros foi de $0,685$ e $0,737 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para SiO_2 e para o material, respectivamente, indicando que houve uma leve dilatação nos poros após a síntese, pois uma menor quantidade de gás foi necessária para preencher os poros da sílica em comparação com o material sintetizado. Isso implica que o material CoNSi possui uma capacidade adsortiva maior em relação à sílica.

A Tabela 5.2 fornece de maneira sucinta esses valores adquiridos pelo Modelo BET para área superficial específica e por DFT para a distribuição de tamanho de poros e volume total de poros, onde pode-se perceber certa semelhança entre os dados obtidos para ambas as amostras analisadas, indicando que a sílica não sofreu alterações perceptíveis em sua estrutura ao dopar essa matriz com o cobalto e fortalecendo a hipótese do cobalto estar depositado na superfície da sílica.

Tabela 5.2 – Diâmetro dos poros, área superficial e volume dos poros para a sílica e para o material sintetizado CoNSi obtidos por BET e DFT

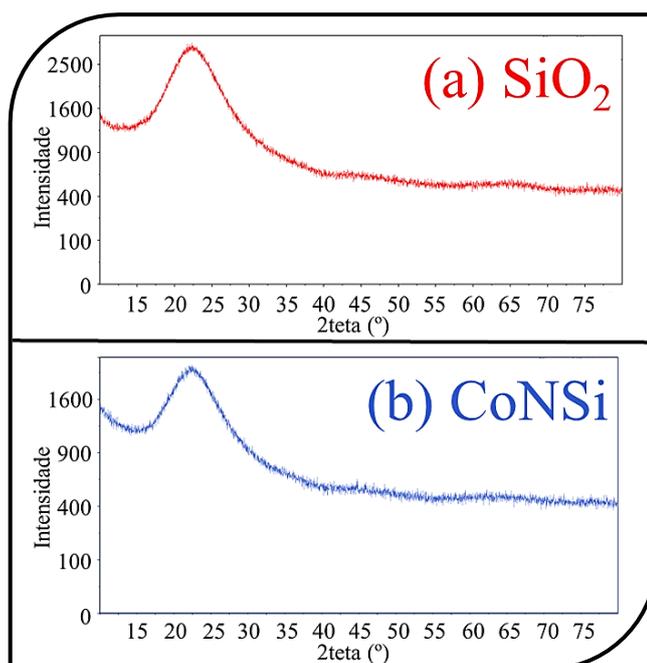
Parâmetro	SiO ₂	CoNSi
Área superficial específica	402,4 m ² g ⁻¹	351,8 m ² g ⁻¹
Distribuição de tamanho dos poros	2,650 nm	4,557 nm
Volume total de poros	0,685 cm ³ g ⁻¹	0,737 cm ³ g ⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora

5.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos por Difração de Raios X (DRX) tanto da sílica quanto do material sintetizado CoNSi antes de ser utilizado nos ensaios de remoção de FIP podem ser observados na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Difratogramas de Raios X obtidos para (a) sílica e para (b) o material CoNSi



Fonte: Elaborada pela autora

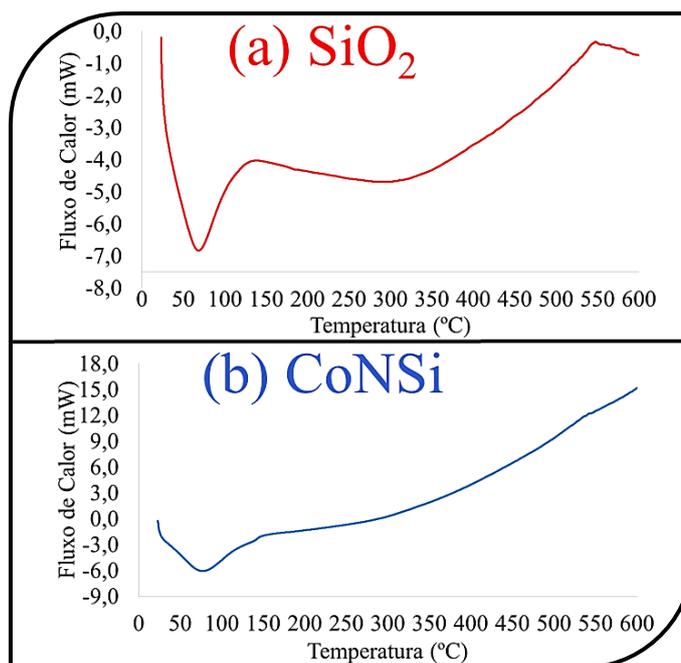
Como o CoNSi possui base de sílica, que é uma forma amorfa de dióxido de silício, já era de se esperar perfil de difração semelhante. Combinado à essa ideia, a Figura 5.8 indica que os difratogramas não possuem diferenças significativas a não ser uma leve diminuição de intensidade do pico referente à sílica amorfa (entre 20° e 30°), indicando que a agitação, o tratamento térmico e/ou presença de cobalto diminuem a intensidade de difração.

As análises de DRX por DING *et al.* (2020) também resultaram apenas na diminuição da intensidade de reflexão da sílica por cobalto sem a presença de outros picos, indicando uma alta dispersão de óxidos de cobalto na superfície da sílica sem a formação de cristalitos grandes. Seus estudos por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) compararam o catalisador antes e após o tratamento da amostra, demonstrando, assim, que o cobalto possui excelente estabilidade no catalisador ao ativar o sulfito, pois não houve alterações significativas de sua estrutura. ZHANG *et al.* (2018) também estudaram o material por XPS, onde obtiveram dois picos referentes ao Co_3O_4 .

5.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC resultantes do fluxo de calor em função da temperatura obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a sílica e para o material sintetizado CoNSi antes do uso nos processos de remoção de FIP estão apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Curvas obtidas por DSC para (a) sílica e para (b) o material CoNSi entre 0 e 600°C



Fonte: Elaborada pela autora

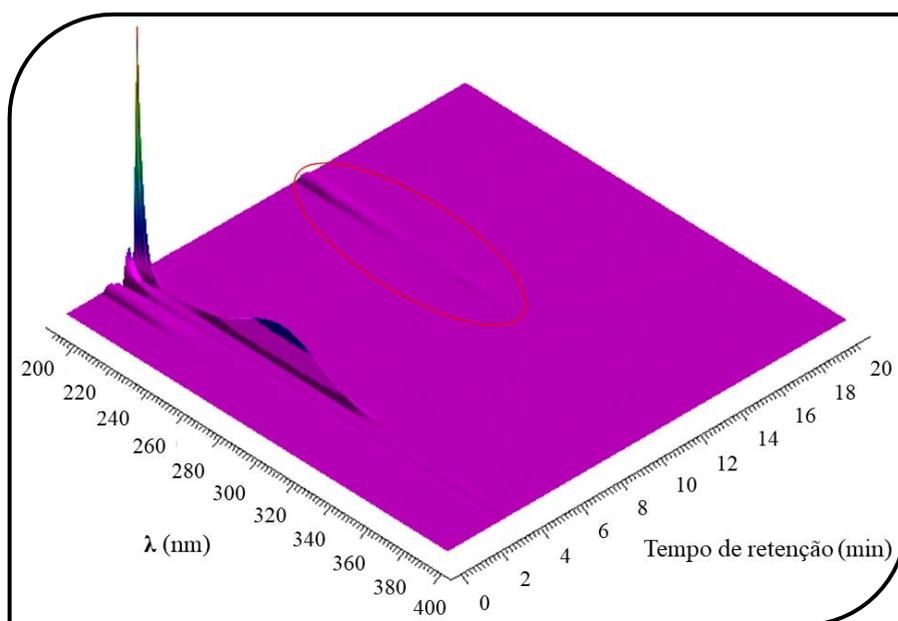
De acordo com as curvas DSC da Figura 5.9, ambos os materiais não possuem eventos térmicos significativos, pois não há a presença de uma linha de base. Apesar de não se ter informações termoquímicas das amostras analisadas, a faixa de temperatura empregada indica que tanto a sílica quanto o material sintetizado CoNSi são termicamente estáveis entre 0 e 600°C.

5.3 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Os cromatogramas em ambos os comprimentos de onda de FIP 2 ppm para a FM 2 (MeOH:H₂O + CH₃COOH 5,0x10⁻³ mol L⁻¹, 67:33 v/v) não apresentaram nenhum pico referente ao FIP. Portanto, estabeleceu-se a FM 1, ACN:H₂O (60:40 v/v), como sendo a FM usada como condição cromatográfica para o estudo da remediação de FIP em soluções aquosas.

Em relação à definição do comprimento de onda, definiu-se dois comprimentos de onda relacionados à literatura, sendo em 220 e 280 nm. De fato, analisando a resposta do cromatógrafo, nota-se pela Figura 5.10 que nos comprimentos de onda entre 200 e 300 nm é a região onde há uma resposta do cromatógrafo ao analito, logo, 220 e 280 nm são valores coerentes.

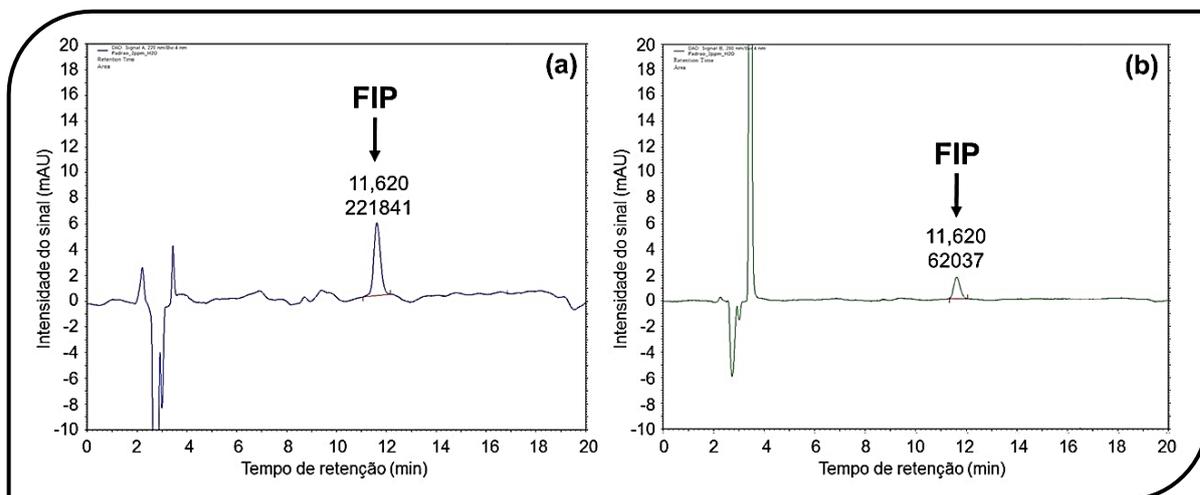
Figura 5.10 – Cromatograma da resposta do equipamento ao do padrão de FIP 2 ppm em água deionizada



Fonte: Elaborada pela autora

Fez-se uma comparação com as respostas obtidas para cada comprimento de onda do padrão de FIP $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em água deionizada. Os cromatogramas obtidos encontram-se na Figura 5.11.

Figura 5.11 – Cromatogramas do padrão de FIP 2 ppm em água deionizada em (a) 220 nm e (b) 280 nm



Fonte: Elaborada pela autora

Ao analisar os cromatogramas da Figura 5.11, conclui-se que a resposta no comprimento de onda em 220 nm apresenta um pico com área maior (221.841 uA) do que em 280 nm (62.037 uA), ou seja, possui uma intensidade de resposta maior ao sinal do analito. Com isso, os limites inferiores (LD e LQ) em 220 nm serão menores. Sendo assim, assumiu-se o comprimento de onda em 220 nm para a determinação de FIP nas análises futuras. Além disso, comprimentos de onda muito próximos do limite do equipamento causam ruídos nas leituras, podendo interferir de maneira significativa nos resultados obtidos e gerar respostas incoerentes.

A Tabela 5.3 disponibiliza as condições cromatográficas utilizadas em todas as análises de estudo para a detecção e quantificação de FIP.

Tabela 5.3 – Condições cromatográficas utilizadas na determinação de Fipronil

Parâmetro	Condição
Coluna cromatográfica	Zorbax Eclipse Plus C8 (4,6x150 mm; 5µm)
FM (modo isocrático)	ACN:H ₂ O (60:40 v/v)
Vazão	0,5 mL min ⁻¹
Volume de injeção	10,00 µL
Temperatura da coluna	40±1°C
Tempo de eluição	20 min
Detector DAD	λ = 220 nm

Fonte: Elaborada pela autora

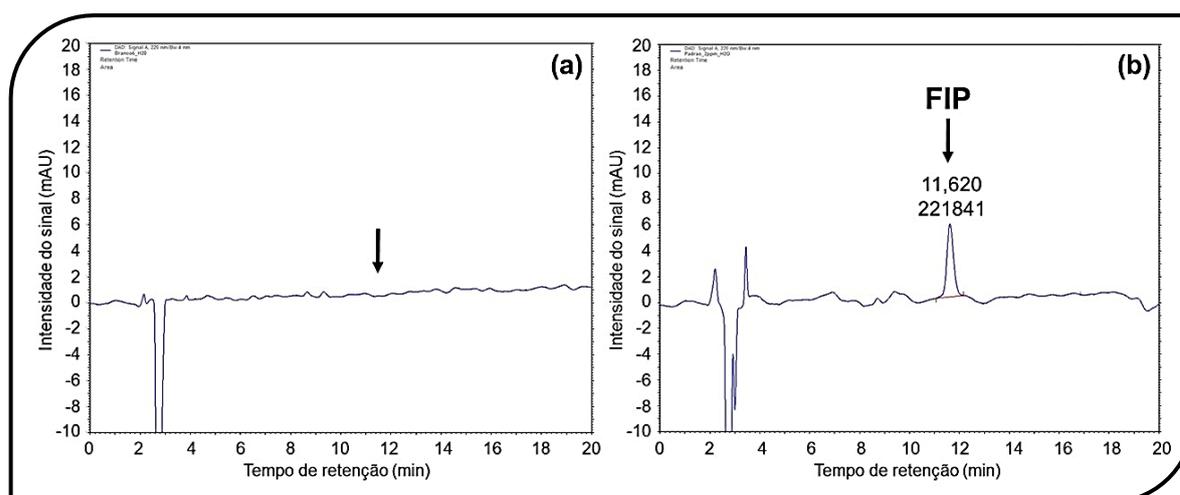
5.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação do método analítico ocorreu conforme descrito na metodologia (**item 4.6**).

5.4.1 Seletividade

A Figura 5.12(a) mostra os cromatogramas do branco (apenas água deionizada) com indicação do tempo de retenção em minutos de onde o FIP seria detectado e Figura 5.12(b) do padrão de FIP 2,0 mg L⁻¹, onde pode-se observar que no tempo de retenção do FIP (11,6 min) não há coeluição de interferentes em solução. Com isso, pode-se dizer que o método é seletivo para o composto em análise.

Figura 5.12 – Cromatogramas do (a) branco e do (b) padrão de FIP 2 ppm em água deionizada

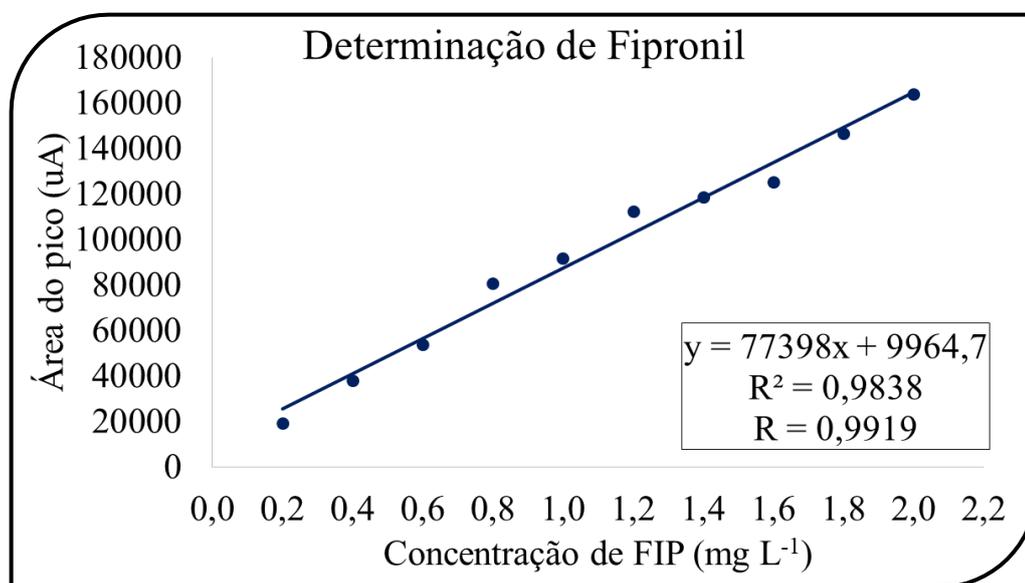


Fonte: Elaborada pela autora

5.4.2 Linearidade

A linearidade foi obtida pela análise das soluções com diferentes concentrações de FIP e da regressão linear dos dados, onde foi possível plotar a curva analítica, a qual correlaciona a concentração de FIP com a área do pico referente. Na Figura 5.13 estão exibidos os parâmetros da curva analítica encontrados para a determinação de Fipronil em uma faixa linear de 0,2 a 2,0 mg L⁻¹, o valor de y na equação da reta representa a área do pico referente ao sinal captado pelo equipamento e x, a concentração de FIP em mg L⁻¹.

Figura 5.13 – Curva analítica para determinação de Fipronil entre 0,2 e 2,0 ppm por HPLC



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a ANVISA (2016), a curva analítica é considerada linear na faixa de trabalho escolhida para o analito se o R² for maior ou igual a 0,980 e o R, maior ou igual a 0,990. Como o R² da curva em questão resultou em 0,9838 e o R em 0,9919, pode-se dizer que o método possui uma linearidade considerável, onde a equação da reta pode ser usada como modelo matemático para esse caso e conseguindo explicar aproximadamente 98,4% da variabilidade dos resultados.

5.5 ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE FIP EMPREGANDO SULFITO

Em estudos iniciais, seguiu-se o procedimento descrito na metodologia (subíndice 4.7), com aproximadamente 0,06 g de Na₂SO₃ e 0,10 g de CoNSi, mas sem aeração.

O procedimento sem o ajuste de pH (~6) resultou em uma remoção menor que 42%, ou seja, pode-se concluir que meios ácidos e neutros não causam hidrólise no contaminante. Ao ajustar o pH para 10, essa remoção aumentou para 50%. Com o ajuste de pH para 10, realizou-se novamente o experimento, mas dessa vez com a aeração da solução, obtendo uma remoção de FIP de quase 68%. Com isso, comprovou-se a importância de se alcalinizar e oxigenar o meio reacional para que a reação de oxidação utilizando sulfito ativado por cobalto heterogêneo possa ocorrer, indicando que o processo de remoção de FIP estudado nessa pesquisa é satisfatoriamente funcional

5.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MODELO BOX-BEHNKEN

Conforme descrito na metodologia (subíndices 4.7 e 4.8), realizou-se 15 experimentos aleatórios para obtenção do melhor resultado de remoção do analito ao comparar a variação dos fatores definidos (massa de material, massa de sulfito e pH). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Porcentagem de remoção de FIP pelo Planejamento BBD

Experimento aleatorizado	Concentração de FIP inicial (mg L⁻¹)	Concentração de FIP final (mg L⁻¹)	Remoção (%)
2	1,88	0,60	68,2
1	1,82	0,62	66,1
5	1,71	1,29	24,6
6	1,45	0,72	50,7
9	1,22	0,68	44,0
11	1,23	0,56	54,7
4	1,53	–	–
3	1,34	–	–
12	1,55	1,38	11,1
15	1,39	0,34	75,6
8	1,34	0,53	60,8
14	1,17	0,74	36,8
10	1,08	0,26	76,3
13	1,54	0,52	66,3
7	1,37	0,41	69,9
4	1,53	–	–

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando a Tabela 5.4, nota-se que para os experimentos 3 e 4 não foi possível o cálculo da porcentagem de remoção, pois os cromatogramas não ficaram nítidos a ponto de integrar o pico para obtenção da área.

Os experimentos 5 (0,1 g de CoNSi, 0,18 g de SO_3^{2-} e pH 8), 12 (0,3 g de CoNSi, 0,3 g de SO_3^{2-} e pH 10) e 14 (0,3 g de CoNSi, 0,18 g de SO_3^{2-} e pH 9) resultaram em uma remoção de menos de 40%, não sendo eficientes na degradação da substância de interesse.

No geral, as porcentagens de remoção foram satisfatórias, pois 9 dos 15 experimentos realizados resultaram em uma remoção acima de 50%, sendo que os experimentos 1 (0,1 g de CoNSi, 0,06 g de SO_3^{2-} e pH 9), 2 (0,3 g de CoNSi, 0,06 g de SO_3^{2-} e pH 9), 7 (0,1 g de CoNSi, 0,18 g de SO_3^{2-} e pH 10), 8 (0,5 g de CoNSi, 0,18 g de SO_3^{2-} e pH 10), 10 (0,3 g de CoNSi, 0,3 g de SO_3^{2-} e pH 8), 13 (0,3 g de CoNSi, 0,18 g de SO_3^{2-} e pH 9) e 15 (0,3 g de CoNSi, 0,18 g de SO_3^{2-} e pH 9) degradaram mais de 60% do analito, onde os experimentos 10 e 15 removeram mais de 70% do Fipronil.

Percebe-se também que o experimento 10 foi o procedimento que obteve maior porcentagem de remoção de FIP, conseguindo degradar mais de 76% do analito. Esse estudo corresponde aos níveis codificados 0, 1 e -1, sendo 0,30 g de material, 0,30 g de SO_3^{2-} e pH 8,0. A partir desses resultados, definiu-se esses valores como sendo os melhores entre os processos realizados, sendo a condição do experimento 10 utilizado em análises futuras.

De fato, DING *et al.* (2020) chegaram em resultados próximos de 79% de remoção de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ do corante analisado quando se adicionou 1 mmol L^{-1} de sulfito e $0,25 \text{ g L}^{-1}$ do catalisador de sílica e cobalto sintetizado com amônia em pH 9 à 30°C durante 20 min com lixiviação insignificante de cobalto para a solução, sendo a melhor degradação quando comparado o mesmo processo utilizando apenas a sílica (0,6%), o catalisador sem amônia (3,7%), apenas o catalisador (4,7%), apenas sulfito e cobalto (4,9%), apenas o sulfito (7,3%), sílica e sulfito (22,0%) e sulfito e catalisador sem a amônia (40,8%). A eficiência na degradação do poluente aumentou com o aumento da concentração do catalisador ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e da temperatura (35°C) e em pH alcalino (pH 9). Esse estudo comprovou ainda que o catalisador é reutilizável. Outra análise feita foi o gás borbulhado em solução, onde o processo realizado sob aeração de nitrogênio não degradou o analito, mas ao se adicionar oxigênio, o mesmo teve sua diminuição acentuada sem alterações no pH. A pesquisa também realizou análises de algumas substâncias em solução, onde a adição de íons cloreto favoreceu a degradação, provavelmente pela formação de radicais halogenados, os quais oxidam compostos orgânicos. Já a adição de bicarbonato, hidrogenofosfato e ácido húmico

diminuíram a degradação possivelmente pela adsorção na superfície do catalisador, pela captura dos radicais e pela competição com SO_3^{2-} nos sítios ativos do catalisador, respectivamente. Os pesquisadores também avaliam a degradação em outras matrizes, resultando na diminuição da remoção pela interação com outras substâncias presentes no meio reacional.

Quando comparado com os estudos de DING *et al.* (2019) utilizando cobre, em 20 min este sistema resultou em uma remoção de 98,5% de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de arsênio (III) ao utilizar $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} do catalisador sintetizado apenas com cobre (II) e sílica em pH 8 à 25°C com borbulhamento de ar. No entanto, os autores detectaram a lixiviação de 53,4% de Cu^{2+} em solução. Em contrapartida, o sistema utilizando a síntese do catalisador de cobre com amônia resultou em 52,4% de remoção do analito com lixiviação insignificante do íon metálico (0,42%).

Diante desses dados, tem-se a informação de que o catalisador sintetizado com cobalto é mais eficiente do que cobre em sistemas envolvendo SO_3^{2-} , onde há a remoção de mais de 70% de dois analitos diferentes (Fipronil e corante). Além disso, a síntese com amônia é um passo importante para estabilizar o íon metálico na superfície da sílica.

5.7 TESTES CONTROLES

A Tabela 5.5 traz os valores dos reagentes utilizados em cada teste controle.

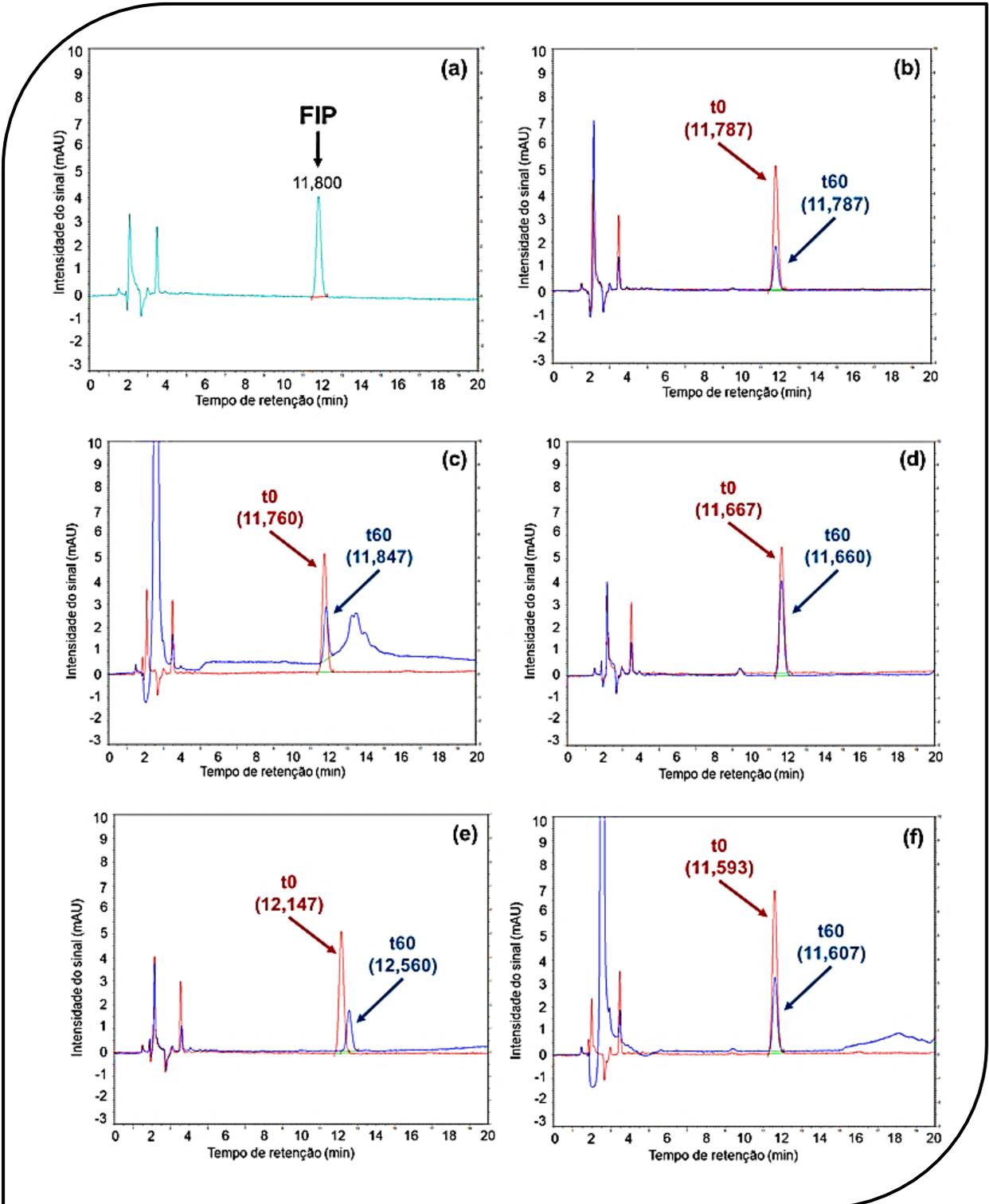
Tabela 5.5 – Massa dos reagentes utilizados nos experimentos controle

Experimento		pH	Massa (g)
1 (aeração e ajuste de pH)	1.1	8,14	–
	1.2	8,10	–
	1.3	8,03	–
2 (SO_3^{2-} , aeração e ajuste de pH)	2.1	8,13	$\text{SO}_3^{2-} = 0,3007$
	2.2	8,15	$\text{SO}_3^{2-} = 0,3004$
	2.3	8,07	$\text{SO}_3^{2-} = 0,3006$
3 (CoNSi, aeração e ajuste de pH)	3.1	8,05	CoNSi = 0,3000
	3.2	8,02	CoNSi = 0,3002
	3.3	8,10	CoNSi = 0,3003
4 (SiO_2 , aeração e ajuste de pH)	4.1	8,11	$\text{SiO}_2 = 0,3001$
	4.2	8,14	$\text{SiO}_2 = 0,3000$
	4.3	8,17	$\text{SiO}_2 = 0,3001$

Fonte: Elaborada pela autora

As amostras foram coletadas, filtradas e transferidas para vials para serem analisadas por HPLC. A Figura 5.14 informa os cromatogramas de cada experimento controle realizado, onde t_0 em vermelho indica os cromatogramas das alíquotas iniciais (antes de se adicionar qualquer reagente) e t_{60} em azul indica os cromatogramas das alíquotas após uma hora de reação, sendo (a) o padrão de FIP 2 ppm diluído apenas em água deionizada, (b) o experimento apenas com aeração e pH ajustado, sem adição de SO_3^{2-} ou de CoNSi, (c) o experimento com SO_3^{2-} , sem CoNSi (d) o experimento com CoNSi, sem SO_3^{2-} (e) e o experimento com sílica, sem CoNSi e sem SO_3^{2-} . Os testes controles foram comparados com a condição do (f) planejamento experimental BBD 10 completo (com sulfito, com material, com aeração de ar e com ajuste de pH), o qual obteve 76,3% de remoção de FIP.

Figura 5.14 – Cromatogramas (a) do padrão de FIP 2 ppm e cromatogramas iniciais (t_0) e finais (t_{60}) sobrepostos dos experimentos controles (b) com aeração e ajuste de pH, (c) com SO_3^{2-} , aeração e ajuste de pH, (d) com CoNSi, aeração e ajuste de pH, (e) com SiO_2 , aeração e ajuste de pH e (f) do experimento completo (CoNSi, SO_3^{2-} , aeração e meio alcalino)



Fonte: Elaborada pela autora

Os cromatogramas obtidos foram tratados e as áreas iniciais e finais foram comparadas para calcular a porcentagem de remoção do analito em cada caso. A Tabela 5.6 informa as médias de cada parâmetro.

Tabela 5.6 – Média de remoção de FIP em cada teste controle

Experimento	Área inicial (0 min) ± SD	Área final (60 min) ± SD	% Remoção ± SD
1 (aeração e ajuste de pH)	189.744 ± 6.203	60.423 ± 6.618	68,3% ± 2,5
2 (SO ₃ ²⁻ , aeração e ajuste de pH)	179.407 ± 1.733	102.299 ± 17.364	42,9% ± 10,1
3 (CoNSi, aeração e ajuste de pH)	171.736 ± 38.288	97.907 ± 47.338	37,2% ± 33,8
4 (SiO ₂ , aeração e ajuste de pH)	186.024 ± 4.955	83.339 ± 12.359	56,0% ± 6,5

Fonte: Elaborada pela autora

Como pode ser observado pela Tabela 5.6, as soluções contendo apenas SO₃²⁻ (experimento 2) ou apenas CoNSi (experimento 3) foram ineficientes na remoção do FIP (sendo de aproximadamente 43% e 37%, respectivamente), pois mais de 50% de FIP permaneceram em solução.

Houve uma degradação de FIP no experimento 4 (apenas sílica) também, onde resultou-se em uma remoção de 56%. Porém, ao comparar com o cromatograma obtido para o experimento 1 (Figura 5.14.b), nota-se que o cromatograma dos experimentos 1 e 4 (Figura 5.14.e) possuem o mesmo perfil. Ou seja, a sílica em solução não auxiliou na degradação ou adsorção do contaminante, indicando que o que agiu na remoção de FIP da solução foi provavelmente a aeração de ar em pH alcalino.

Portanto, como o planejamento BBD com melhor resultado de degradação (experimento 10), resultou em 76% de remoção do FIP, conclui-se que a presença de SO₃²⁻ e de CoNSi é a condição mais eficiente na degradação do FIP quando comparado com os valores de porcentagem de remoção obtidos nos testes controles.

Essas informações sugerem que a remoção de FIP pode ser mais simples do que se imagina. Porém, a adição de sulfito e do material podem auxiliar na remoção mais efetiva do contaminante sem gerar intermediários de reação indesejados.

A alta porcentagem de remoção de FIP no experimento 1 pode indicar uma possível degradação do Fipronil em algum de seus metabólitos naturalmente em solução. Voltando na Figura 3.5, tem-se 4 conversões possíveis do fip: Fipronil–amida (hidrólise), Fipronil–sulfeto

(redução), Fipronil-sulfona (oxidação) ou Fipronil-dessulfinil (fotólise). Levando em consideração que a solução foi protegida da radiação com papel alumínio e que não foi adicionado nenhum agente redutor em solução, deduz-se que houve ou uma hidrólise (solução aquosa) ou uma oxidação (borbulhamento de ar) do FIP, ou seja, os intermediários formados provavelmente são Fipronil-amida ou Fipronil-sulfona, mas só analisando as soluções por LC/MS para poder afirmar quais produtos foram formados. Tais informações sugerem então que não houve uma mineralização satisfatória do contaminante, indicando que o experimento completo provavelmente auxilia em uma degradação mais avançada de FIP.

Segundo trabalhos encontrados na literatura, o meio reacional é um forte interferente na degradação de FIP. Em muitas pesquisas, os principais produtos de degradação de FIP encontrados foram FIP-sulfeto, FIP-sulfona e FIP-dessulfinil. LIN *et al.* (2008) constataram que em sedimento urbano, os metabólitos encontrados foram FIP-sulfona em condições aeróbicas e FIP-sulfeto em condições anaeróbicas e com presença de microorganismos. DEMCHECK e SKROBIALOWSKI (2003) determinaram em maior concentração o metabólito FIP-dessulfinil em água superficial, indicando uma rápida fotodegradação do Fipronil, além de FIP-sulfona (degradação aeróbica) e FIP-sulfeto (redução). WALSE *et al.* (2004) detectaram os produtos FIP-sulfona e FIP-dessulfinil em ambientes aquáticos. Estudos também comprovam a importância do pH na degradação de FIP. BOBÉ *et al.* (1998) concluíram que o contaminante é muito estável em meios ácidos e neutros na ausência de radiação, mas sua degradação é acentuada com o aumento do pH (9-12), além de aumentar com o aumento da temperatura também.

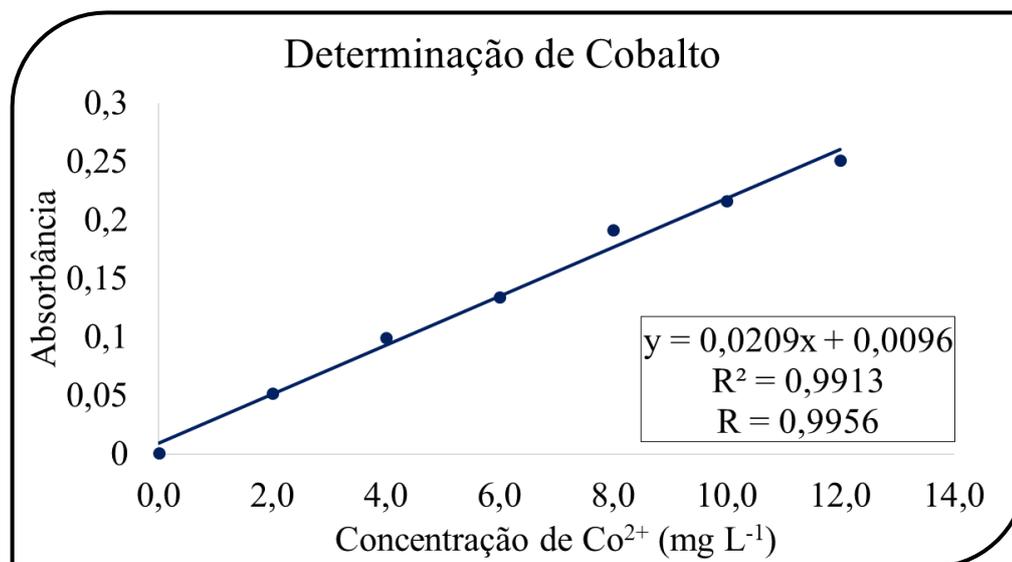
5.8 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

As concentrações de oxigênio dissolvido em solução que foram medidas durante as análises variaram entre 7,38 e 8,34 mg L⁻¹. A concentração média de oxigênio dissolvido foi de 7,798 ± 0,381 mg L⁻¹, reforçando a ideia de que o oxigênio auxilia na degradação do contaminante Fipronil, o que concorda com os experimentos realizados anteriormente sem a presença de oxigênio, que mostraram-se insatisfatórios.

5.9 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)

Os dados de absorbância das soluções padrão de cobalto foram tratados e analisados pela curva analítica presente na Figura 5.15. Nota-se que o modelo linear descreve aproximadamente 99,13% da variabilidade dos resultados, demonstrando linearidade e confiabilidade nas medidas realizadas pelo espectrômetro, de acordo com a ANVISA (2016), que estipula $R^2 \geq 0,980$.

Figura 5.15 – Curva analítica para determinação de cobalto entre 0,0 e 12,0 ppm por FAAS



Fonte: Elaborada pela autora

A equação da reta após os tratamentos dos dados resultou em uma equação de segundo grau. Ao manipular a equação para isolar o valor de interesse x e calcular a concentração mais facilmente, obtém-se a Equação 29, sendo y o valor de absorbância.

$$C = \frac{Abs - 0,0096}{0,0209} \quad (29)$$

A partir dessa equação, onde **C** é a concentração de íons cobalto em mg L^{-1} e **Abs** é a absorbância de radiação pela amostra em 240,7 nm, podemos calcular a concentração de cobalto em solução para analisar se houve lixiviação do metal. A média das medidas resultou em uma absorbância de 0,0188. Logo, ao adicionar esse valor de absorbância na Equação 29, resulta-se em uma concentração de $0,44 \text{ mg L}^{-1}$ de cobalto em solução após o tratamento com o material. Comparando com a concentração de cobalto caso o metal estivesse totalmente

livre em solução, este deveria ser 60 mg L^{-1} (0,30 g de CoNSi com 2% de cobalto em 100 mL de solução), ou seja, a lixiviação do cobalto para a solução representa 0,73%.

Apesar de ser uma concentração baixa, poderia gerar uma contaminação secundária. Segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), este órgão regulamentador estipula valores de concentrações entre 0,05 e 2,0 mg L^{-1} de cobalto em água doce (Resolução CONAMA n° 357, 17/03/2005) e entre 0,05 e 1,0 mg L^{-1} de cobalto em águas subterrâneas (Resolução CONAMA n° 396, 03/04/2008).

Mesmo estando dentro das especificações, faz-se necessário um aprimoramento no tratamento do material CoNSi após sua síntese, como, por exemplo, etapas extras de lavagem para retirar o excesso de cobalto que não está totalmente preso à superfície da sílica.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização do material sintetizado CoNSi por ATR-FTIR indicou a presença de óxido de cobalto. A análise por MEV-EDS confirmou a presença de aproximadamente 2% de cobalto uniformemente disposto na superfície da sílica com partículas variando entre 72 e 251 μm . A análise por BET mostrou ser um sólido mesoporoso (isoterma tipo IV), com distribuição de tamanho dos poros de mais ou menos 4,6 nm, de formato regular (histerese H1), de área superficial específica de aproximadamente $352 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total dos poros de $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A análise por DRX indicou que não houve alteração da estrutura da sílica, sendo uma análise inconclusiva quanto ao cobalto. E, por fim, a curva DSC informou que o material sintetizado possui boa estabilidade térmica na faixa de temperatura estudada (0-600°C). Com isso, pode-se dizer que o material CoNSi tem eficiência semelhante ao se utilizar diferentes porções do mesmo nos processos de degradação de FIP. Diante dos dados obtidos experimentalmente e dos dados da literatura, pode ser que o material obtido tenha cobalto na forma de Co_3O_4 disperso na superfície da sílica, porém, necessita-se de estudos mais aprofundados para poder afirmar como, por exemplo, a aplicação da técnica XPS.

A otimização do método analítico e aferição da seletividade e linearidade das condições empregadas mostraram-se muito eficientes, pois conseguiram detectar e quantificar os picos de FIP de forma seletiva e linear na faixa estudada (0,2 – 2,0 mg L^{-1}).

Os ensaios de remoção de FIP da solução por meio do Modelo de Planejamento Experimental Box–Behnken forneceram o melhor parâmetro de degradação do composto de interesse, removendo aproximadamente 76% do FIP em solução aquosa pela auto-oxidação de íons sulfito catalisada pelo material CoNSi ao utilizar 0,3 g de SO_3^{2-} , 0,3 g de CoNSi e pH entre 8 e 9.

Os testes controles indicaram que o analito foi removido de maneira mais eficaz com a presença de SO_3^{2-} e de CoNSi simultaneamente em solução, além de ar atmosférico e pH alcalino, indicando que o sistema completo estudado é mais eficiente na remoção de FIP.

A análise da absorção atômica de cobalto na solução após o tratamento resultou em uma porcentagem de lixiviação insignificante (0,44 mg L^{-1}), que mesmo assim pode ser melhorado com etapas extras de tratamento do material após sua síntese, como aprimoramento na lavagem do material após sua síntese.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para identificar e quantificar os intermediários formados durante a possível degradação incompleta de FIP, é necessário realizar uma análise das amostras por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC/MS).

Para verificar a qualidade da água após o processo oxidativo avançado e determinar a concentração de moléculas orgânicas na amostra, é necessário realizar uma análise da Análise de Carbono Orgânico Total (TOC).

Testes em amostras reais é fundamental para averiguar o potencial do sistema com o material e sulfito para descontaminação de FIP em tratamentos de água e esgoto.

Para determinar a eficiência catalítica de CoNSi, tem-se o interesse de se realizar testes para avaliar a capacidade de se reutilizar o material sintetizado.

Para determinar se o sistema proposto é prejudicial à saúde animal e/ou humana, é necessário avaliar se as condições impostas causam danos a alguns seres vivos. Ensaios ecotoxicológicos podem ser realizados a partir de testes de toxicidade aguda ou crônica com organismos aquáticos indicadores como, por exemplo, *Daphnia similis*, *Raphidocelis subcapitata* ou *Danio rerio*.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, J.; GAJENDIRAN, A. Biodegradation of Fipronil and its metabolite Fipronil sulfone by *Streptomyces rochei* strain AJAG7 and its use in bioremediation of contaminated soil. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.155, p.90–100, 2019. DOI: 10.1016/j.pestbp.2019.01.011

AGIRAL, A.; SOO, H.S.; FREI, H. Visible light induced hole transport from sensitizer to Co_3O_4 water oxidation catalyst across nanoscale silica barrier with embedded molecular wires. **Chemistry of Materials**, v.25, n.11, p.2264–2273, 2013. DOI: 10.1021/cm400759f

ALMEIDA, V.V.; BONAFÉ, E.G.; STEVANATO, F.B.; SOUZA, N.E.; VISENTAINER, J.E.L.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J.V. Catalisando a hidrólise da ureia em urina. **Química Nova na Escola**, n.28, p.42–46, 2008.

AMARAL, R.B. **Investigação do comportamento eletroquímico do inseticida Fipronil e desenvolvimento de metodologia eletroanalítica**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, SP, 2012.

ANA (Agência Nacional de Águas); MDR (Ministério do Desenvolvimento Regional). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: Informe anual**. Brasília, DF: ANA, 2019. Disponível em: <<http://conjuntura.ana.gov.br/static/media/conjuntura-completo.bb39ac07.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2021.

ANIPSITAKIS, G.P.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D.D. Heterogeneous activation of oxone using Co_3O_4 . **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.27, p.13052–13055, 2005. DOI: 10.1021/jp052166y

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Consulta pública nº 129**, 12/02/2016. D.O.U 15/02/2016

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Índice Monográfico do componente Fipronil da CP 93–2015**. 2015.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.

Engenharia Sanitária Ambiental, v.18, n.3, p.187–204, 2013. DOI: 10.1590/S1413–41522013000300002

BARACUHY, V.S.; PEREIRA, J.P.G.; FERREIRA, A.C.; SILVA, V.F.; SCHIEL, N. Qualidade das águas cinza tratada com fitorremediação em unidades de produção agrícola. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.10, n.1, p. 187–192, 2015. DOI: 10.18378/rvads.v10i1.3332

BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik). **Insecticide Mode of Action: Technical Training Manual**. 2013. Disponível em: <<https://agriculture.basf.com/global/en.html>>. Acesso em: 09 mar. 2020.

BHATTI, S.; SATYANARAYANA G.N.V.; PATEL, D.K.; SATISH, A. Bioaccumulation, biotransformation and toxic effect of Fipronil in *Escherichia coli*. **Chemosphere**, v.231, p.207–215, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.124

BOBÉ, A.; MEALLIER, P.; COOPER, J.F.; COSTE, C.M. Kinetics and Mechanisms of Abiotic Degradation of Fipronil (Hydrolysis and Photolysis). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, n.7, p.2834–2839, 1998. DOI: 10.1021/jf970874d

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Advanced oxidative process and environmental application. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n.3, p.36–47, 2012.

CANEVAROLO, S.V.Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artibler Editora, 340 p., 2017.

CARRÃO, D.B.; GOMES, I.C.R.; BARBOSA JUNIOR, F.; OLIVEIRA, A.R.M. Evaluation of the enantioselective in vitro metabolism of the chiral pesticide Fipronil employing a human model: Risk assessment through *in vitro–in vivo* correlation and prediction of toxicokinetic parameters. **Food and Chemical Toxicology**, v.123, p.225–232, 2019. DOI: 10.1016/j.fct.2018.10.060

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Ficha de Informação Toxicológica – Cobalto**. 2020. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Cobalto.pdf>>. Acesso em 02 mai. 2021.

CHEN, X.; CHEN, J.; QIAO, X.; WANG, D.; CAI, X. Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.80, p.116–121, 2008. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.11.009

CHEN, X.; QIAO, X.; WANG, D.; LIN, J.; CHEN, J. Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co^{2+} -catalyzed peroxymonosulfate system. **Chemosphere**, v.67, p.802–808, 2007. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.032

CHEN, Y.; LI, M.; TONG, Y.; LIU, Z.; FANG, L.; WU, Y.; FANG, Z.; WU, F.; HUANG, L.Z. Radical generation via sulfite activation on NiFe_2O_4 surface for estriol removal: Performance and mechanistic studies. **Chemical Engineering Journal**, v.368, p.495–503, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.196

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Padrões de lançamento de efluentes - Propostas complementares as Resoluções 357 (17/03/2005) e 397 03/04/2008, sobre condições e padrões de lançamento de efluentes**. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 27 jul. 2021.

COSTA, A.C. **Síntese e estudo de um polímero de impressão molecular (*Molecularly Imprinted Polymer*, MIP) usando bisfenol A como molécula molde para aplicação em extração em fase sólida (*Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction*, MISPE)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Física e Química, MG, 2017.

DEMCHECK, D.K.; SKROBIALOWSKI, S.C. **Fipronil and degradation products in the rice-producing areas of the Mermentau River Basin, Louisiana, February-september 2002**. Folha Informativa 010-03, 6 p. DOI: 10.3133/fs01003. Disponível em: <<https://pubs.er.usgs.gov/publication/fs01003>>. Acesso em 02 mar. 2021.

DENG, J.; FENG, S.F.; ZHANG, K.; LI, J.; WANG, H.; CHANG, T.; MA, X. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of

chloramphenicol at neutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v.308, p.505–515, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.075

DING, W.; HUANG, X.; ZHANG, W.; WU, F.; LI, J. Sulfite activation by a low-leaching sílica-supported copper catalyst for oxidation of As(III) in water at circumneutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v.359, p.1518–1526, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.020

DING, W.; XIAO, W.; HUANG, W.; SUN, Q.; ZHENG, H. Sulfite activation on a silica-supported well-dispersed cobalt catalyst via an electron transfer complex path. **Journal of Cleaner Production**, v.257, 120457, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120457

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Editora: VCH, A Wiley Company, v.3, 1558 p., 1997.

FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDÃO, G.C.; SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; REIS, P.S.; SOUZA, A.S.; SANTOS, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v.597, p.179–186, 2007. DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.011

GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, R.F.; NOGUEIRA, N.O.B.; PERES, R.C.D.; RIBEIRO, M.S.; MEDEIROS, M.E. Synthesis of SiO₂/Mn_xO_y mixed oxides for application in the O₂ reduction reaction. **Revista Matéria**, v.18, n.12, p.1294–1305, 2013.

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. **Chemical Engineering Journal**, v.310, p.41–62, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.064

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v.30, n.3, p.695–706, 2007. DOI: 10.1590/S0100–40422007000300032

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V.K.; CHAMINDA, G.G.T.; AN, A.K.; KUMAR, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v.6, p.169–180, 2018. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009

GOMES, K.K.P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia

Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, RN, 2011.

GONZALEZ-PRIOR, J.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J.I.; LOPEZ-FONSECA, R.; BUSCA, G.; FINOCCHIO, E.; RIVAS, B. Oxidation of chlorinated alkanes over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ catalysts. Structural characterization and reaction mechanism. **Catalysis Science & Technology**, v.14, 2016. DOI: 10.1039/C6CY00321D

GOULART, B.V. **Remoção de bisfenol A por fotocatalise heterogênea e avaliação ecotoxicológica pós-tratamento**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Física e Química, MG, 2018.

HAINZL, D.; CASIDA, J.E. Fipronil insecticide: Novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.93, p. 12764–12767, 1996. DOI: 10.1073/pnas.93.23.12764

HAINZL, D.; COLE, L.M.; CASIDA, J.E. Mechanisms for Selective Toxicity of Fipronil Insecticide and Its Sulfone Metabolite and Desulfinyl Photoproduct. **Chemical Research in Toxicology**, v.11, n.12, p. 1529-1535, 1998. DOI: 10.1021 / tx980157t

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução da 8ª edição norte-americana, Rio de Janeiro: LTC, 934 p., 2012.

HU, P.; LONG, M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.181, p.103–117, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.07.024

HUANG, Y.F.; HUANG, Y.H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ oxidation process Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.418–426, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.138

IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). **Registro de Agrotóxicos e Polinizadores**. Brasília, 27 nov. 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/2B1F7AE>>. Acesso em: 27 mai. 2020.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). PNAD (Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua). **Características gerais dos domicílios e dos moradores, 2019**. IBGE, 2020. ISBN 978-85-240-4530-1. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101707_informativo.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2021.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). **Orientação sobre validação de métodos analíticos – Documento de caráter orientativo**. DOQ–CGCRE–008. Revisão: 07, jul. 2018.

JIANG, C.; JI, Y.; SHI, Y.; CHEN, J.; CAI, T. Sulfate radical–based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices. **Water Research**, v.106, p.507–517, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.10.025

KAUFMANN, E.N. *et al.* **Characterization of Materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, v.1, 1392 p., 2003.

LEGHAIT, J.; GAYRARD, V.; PICARD–HAGEN, N. CAMP, M.; PERDU, E.; TOUTAIN, P.L.; VIGUIÉ, C. Fipronil–induced disruption of thyroid function in rats is mediated by increased total and free thyroxine clearances concomitantly to increased activity of hepatic enzymes. **Toxicology**, v.255, p.38–44, 2009. DOI: 10.1016/j.tox.2008.09.026

LI, X.; CHEN, J.; HE, X.; WANG, Z.; WU, D.; ZHENG, X.; ZHENG, L.; WANG, B. Simultaneous determination of neonicotinoids and Fipronil and its metabolites in environmental water from coastal ba using disk–based solid–phase extraction and high–performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Chemosphere**, v.234, p.224–231, 2019b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.243

LI, X.; LI, H.; MA, W.; GUO, Z.; LI, X.; SONG, S.; TANG, H.; LI, X.; ZHANG, Q. Development of precise GC–EI–MS method to determine the residual Fipronil and its metabolites in chicken egg. **Food Chemistry**, v.281, p.85–90, 2019a. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.12.041

LIANG, H.; SUN, H.; PATEL, A.; SHUKLA, P.; ZHU, Z.H.; WANG, S. Excellent performance of mesoporous Co₃O₄/MnO₂ nanoparticles in heterogeneous activation of

peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.127, p.330–335, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.001

LIMA, M.F.B.; PATRÍCIO, L.S.; SILVA FILHO, F.J.N.; CAVALCANTE, R.M. Experimento didático abordando a importância da validação metodológica no estudo da química do sulfato no meio ambiente. **Educación Química**, v.28, n.4, p.295–301, 2017. DOI: 10.1016/j.eq.2017.06.001

LIN, K.; HAVER, D.; OKI, L.; GAN, J. Transformation and Sorption of Fipronil in Urban Stream Sediments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, n.18 p.8594–8600, 2008. DOI: 10.1021/jf8018886. DOI: 10.1021/jf8018886

LIU, Z.; YANG, S.; YUAN, Y.; XU, J.; ZHU, Y.; LI, J.; WU, F. A novel heterogeneous system for sulfate radical generation through sulfite activation on a CoFe_2O_4 nanocatalyst surface. **Journal of Hazardous Materials**, v.324, p.583–592, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.029

LORENZO, M.; CAMPO, J.; PICÓ, Y. Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. **Trends in Analytical Chemistry**, v.103, p.137–155, 2018. DOI: 10.1016/j.trac.2018.04.003

MALDANER, L.; JARDIM, I.C.S.F. Determination of some organic contaminants in water samples by solid–phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Talanta: an international journal of analytical chemistry**, v.100, p.38–44, 2012. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.08.006

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **Painel de Monografias de Agrotóxicos**. 2020. Disponível em: <<https://bit.ly/2AgKGeo>> . Acesso em: 19 abr. 2021.

MMA (Ministério do Meio Ambiente); MEC (Ministério da Educação); IDEC (Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor). **Manual de educação para o consumo sustentável**. Brasília, DF, 2005. ISBN 85–87166–73–5. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>>. Acesso em 31 mai. 2019.

MOREIRA, R.A.; ARAÚJO, C.V.M.; PINTO, T.J.S.; SILVA, L.C.M.; GOULART, B.V.; VIANA, N.P.; MONTAGNER, C.C.; FERNANDES, M.N.; ESPINDOLA, E.L.G. Fipronil

and 2,4-D effects on tropical fish: Could avoidance response be explained by changes in swimming behavior and neurotransmission impairments? **Chemosphere**, v.263, p.1–10, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127972

MOREIRA, R.A.; ROCHA, O.; PINTO, T.J.S; SILVA, L.C.M.; GOULART, B.V.; MONTAGNER, C.C.; ESPINDOLA, E.L.G. Life-History Traits Response to Effects of Fish Predation (*Kairomones*), Fipronil and 2,4-D on Neotropical Cladoceran *Ceriodaphnia silvestrii*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.79, p.298–309, 2020. DOI: 10.1007/s00244-020-00754-7

MOUTINHO, M.F.; ALMEIDA, E.A.; ESPÍNDOLA, E.L.G.; DAAM, M.A.; SCHIESARI, L. Herbicides employed in sugarcane plantations have lethal and sublethal effects to larval *Boana pardalis* (*Amphibia*, *Hylidae*). **Ecotoxicology**, v.29, p.1043–1051, 2020. DOI: 10.1007/s10646-020-02226-z.

MS (Ministério da Saúde). **Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**. Portaria de Consolidação nº 5, 28 de setembro de 2017. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html. Acesso em: 31 mai. 2019.

MUHAMMAD, M.; YAO, G.; ZHANG, J.; CHAO, K.; AZIZ, M.H.; HUANG, Q. A facile and label-free SERS approach for inspection of Fipronil in chicken eggs using SiO₂@Au core/shell nanoparticles. **Talanta: an international journal of analytical chemistry**, v.207, 120324, 2020. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120324

NGIM, K.K.; MABURY, S.A.; CROSBY, D.G. Elucidation of Fipronil Photodegradation Pathways. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.10, p. 4661–4665, 2000. DOI: 10.1021/jf9913007

O'NEIL, Maryadele. **The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. 15^a ed. Canada: The Royal Society of Chemistry, 2013. 1896 p. ISBN 978–1–84973–670–1.

OCARIS, E.R.Y. **Identificação, evolução e transformação de compostos de silício em uma biomassa tratada termicamente até altas temperaturas**. Tese (Doutorado em Física) –

Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, ES, 2019.

PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v.237, p.408–423, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100

PEZZA, H.R.; LOPES, C.F.F.; SUÁREZ-IHA, M.E.V.; COICHEV, N. Cinética e mecanismo da reação de auto-oxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição. **Química Nova**, v.22, n.4, 1999. DOI: 10.1590/S0100-40421999000400012

PINTO, A.C.; BRAGA, W.F.; REZENDE, C.M.; GARRIDO, F.M.S.; VEIGA, V.F.Jr.; BERGTER, L.; PATITUCCI, M.L.; ANTUNES, O.A.C. Separation of Acid Diterpenes of *Copaifera cearensis* Huber ex Ducke by Flash Chromatography Using Potassium Hydroxide Impregnated Silica Gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.11, n.4, p.355–360, 2000. DOI: 10.1590/S0103-50532000000400005

PNCRC. **Resultados do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – 2017**. Disponível em: <<https://bit.ly/2ZOtqaK>>. Acesso em: 27 mai. 2020.

PROCÓPIO, A.M.S. **Avaliação da eficiência de remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) em águas utilizando como biossorvente um resíduo agroindustrial**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Física e Química, MG, 2017.

QI, C.; LIU, X.; LI, Y.; LIN, C.; MA, J.; LI, X.; ZHANG, H. Enhanced degradation of organic contaminants in water by peroxydisulfate coupled with bisulfite. **Journal of Hazardous Materials**, v.328, p.98–107, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.01.010

QIAN, Y.; JI, C.; YUE, S.; ZHAO, M. Exposure of low-dose Fipronil enantioselectively induced anxiety-like behavior associated with DNA methylation changes in embryonic and larval zebrafish. **Environmental Pollution**, v.249, p.362–371, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.03.038

REBELO, R.M.; CALDAS, E.D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova**, v.37, n.7, p.1199–1208, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140165

REN, Y.; LIN, L.; MA, J.; YANG, J.; FENG, J.; FAN, Z. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magneticferrospinel MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn, \text{ and } Zn$) as heterogeneouscatalysts in the water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.165, p.572–578, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.10.051

RHATI, A.; BASU, S.; BARMAN, S. Adsorptive removal of Fipronil from its aqueous solution by modified zeolite HZSM–5: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v.283, p.867–878, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.140

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771–780, 2004. DOI: 10.1590/S0100–40422004000500017

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLEWLLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2 ed., Elsevier, 626 p., 2014.

SAAVEDRA, L.N.M. **Síntese de polímeros molecularmente impressos para adsorção seletiva de quinolina em matriz orgânica**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, MG, 2017.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Tipos de Tratamento**. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=61>>. Acesso em: 07 mar. 2020a.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Tratamento de Água**. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=47>>. Acesso em: 07 mar. 2020b.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v.39, n.259, p.11–16, 1993.

SANTOS, J.O.; SANTOS, R.M.S.; GOMES, M.A.D., MIRANDA, R.C.; NÓBREGA, I.G.M. A qualidade da água para o consumo humano: Uma discussão necessária. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**. Pombal – PB, v.7, n.2, p.19–26, 2013.

SHRIVER, D.S., ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. Editora Bookman, 3ª ed., 816 p., 2003.

SHUKLA, P.; SUN, H.; WANG, S.; ANG, H.M.; TADÉ, M.O. Nanosized Co₃O₄/SiO₂ for heterogeneous oxidation of phenolic contaminants in wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.77, n.2, p.230–236, 2011. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.12.011

SILVA, R. **Estudos das propriedades estruturais e vibracionais do cristal de maleato de glicina em função da temperatura e da pressão**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Maranhão, MA, 2018.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª ed. norte-americana, São Paulo: Thomson Learning, 999 p., 2006.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F.; MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.F. Caderno temático volume 06: Origem e Destino de Interferentes Endócrinos em Águas Naturais. Unicamp, Campinas, 2007. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno6.pdf>>. Acesso em: 07 mar. 2020.

TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S.K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R.Y. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.10, p.122–126, 2018. DOI: 10.1016/j.enmm.2018.05.010

TEIXEIRA, V.G., COUTIHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, n.6, p.808–818, 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422001000600019

TEODOSIU, C.; GILCA, A.F.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v.197, p.1210–1221, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.247

TRATA BRASIL. **Benefícios econômicos da expansão do saneamento**. 2018. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/beneficios/sumario_executivo.pdf>. Acesso em: 31 mai. 2019.

TRATA BRASIL; CEBDS (Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável). **Benefícios econômicos da expansão do saneamento – Qualidade de vida, produtividade e educação e valorização ambiental**. 2014. Disponível em: <https://cebds.org/wp-content/uploads/2014/03/Relatorio_Beneficios-Economicos-do-Saneamento.pdf>. Acesso em: 31 mai. 2019.

UNITED NATIONS – Department of Economic and Social Affairs, Population Division. **World Contraceptive Use 2018**. 2018 (POP/DB/CP/Rev2018).

VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**. Editora Mestre Jou – SP, 5ª ed., 665 p., 1981.

WALSE, S.S.; PENNINGTON, P.L.; SCOTT, G.I.; FERRY, J.L. The fate of Fipronil in modular estuarine mesocosms. **Journal of Environmental Monitoring**, v.6, ed.1, p.58–64, 2004. DOI: 10.1039/B307304A

WANG, Y.; ZHOU, L.; DUAN, X.; SUN, H.; TIN, E.L.; JIN, W.; WANG, S. Photochemical degradation of phenol solutions on Co₃O₄ nanorods with sulfate radicals. **Catalysis Today**, v.258, p.576–584, 2015.

WHO – World Health Organization; UNICEF – The United Nations Children’s Fund. **Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 update and Sustainable Development Goal baselines**. 2017.

WU, D.; YE, P.; WANG, M.; WEI, Y.; LI, X.; XU, A. Cobalt nanoparticles encapsulated in nitrogen-rich carbon nanotubes as efficient catalysts for organic pollutants degradation via sulfite activation. **Journal of Hazardous Materials**, v.352, p.148–156, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.040

WWF (World Wildlife Fund). **Toxic Chemicals**. 2020. Disponível em: <https://wwf.panda.org/discover/knowledge_hub/teacher_resources/webfieldtrips/toxics/>. Acesso em: 19 abr. 2021.

XIE, K.; DONG, Z.; ZHAI, M.; SHI, W.; ZHAO, L. Radiation-induced surface modification of silanized silica with n-alkyl-imidazolium ionic liquids and their applications for the removal of ReO_4^- as an analogue for TcO_4 . **Applied Surface Science**, v.51, 149406, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149406

XIE, P.; GUO, Y.; CHEN, Y.; WANG, Z.; SHANG, R.; WANG, S.; DING, J.; WAN, Y.; JIANG, W.; MA, J. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zerovalent iron in treatment of organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v.314, p.240–248, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.094

XU, C.; NIU, L.; LIU, J.; S., X.; ZHANG, Z.; YE, J.; LIU, W. Maternal exposure to Fipronil results in sulfone metabolite enrichment and transgenerational toxicity in zebrafish offspring: Indication for an overlooked risk in maternal transfer? **Environmental Pollution**, v.246, p.876–884, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.12.096

YUAN, Y.; ZHAO, D.; LI, J.; WU, F.; BRIGANTE, M.; MAILHOT, G. Rapid oxidation of paracetamol by Cobalt(II) catalyzed sulfite at alkaline pH. **Catalysis Today**, v.313, p.155–160, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.12.004

ZHANG, Y.; GAO, F.; WANJALA, B.; LI, Z.; CERNIGLIARO, G.; Gu, Z. High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO_2 -Co core-shell nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.199, p.504–513, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.030

ZHANG, W.; PAN, F.; LI, J.; WANG, Z.; Ding, W.; QIN, Y.; WU, F. Surface-complexation synthesis of silica-supported high-loading well dispersed reducible nano- Co_3O_4 catalysts using Co(III) ammine hydroxo complexes. **Applied Surface Science**, v.442 p.83–91, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.094

ZHAO, X.; WU, W.; JING, G.; ZHOU, Z. Activation of sulfite autoxidation with CuFe_2O_4 prepared by MOF templated method for abatement of organic contaminants. **Environmental Pollution**, v.260, p.1–10, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114038

ZHOU, D.; CHEN, L.; LI, J.; WU, F. Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview. **Chemical Engineering Journal**, v.346, p.726–738, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.016

ZHOU, D.; CHEN, L.; ZHANG, C.; YU, Y.; ZHANG, L.; WU, F. A novel photochemical system of ferrous sulfite complex: Kinetics and mechanisms of rapid decolorization of Acid Orange 7 in aqueous solutions. **Water Research**, v.57, p.87–95, 2014. DOI: 10.1016/j.watres.2014.03.016

ZHU, T.; MA, Y.; ZHANG, H.; LI, D.; LI, L.; ZHOU, X.; SONG, B.; HAO, J. Experimental investigation of MgSO₃oxidation process by catalysis in the magnesium desulfurization. **Catalysis Today**, v.258, p.70–74, 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.03.046