

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Química

Campus Araraquara

DAVID LUIZ ARRUDA DA SILVA

Degradação de perfluorados por processos foto-Fenton homogêneo – efeito da cadeia carbônica e grupo funcional

Araraquara

2025

David Luiz Arruda Silva

Degradação de perfluorados por processo foto-Fenton – efeito da cadeia carbônica e grupo funcional

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2025

S586d Silva, David Luiz Arruda da
Degradação de perfluorados por processo foto-Fenton -
efeito da cadeia carbônica e grupo funcional / David Luiz
Arruda da Silva. -- Araraquara, 2025
66 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Ácidos orgânicos. 2. Ferro. 3. Reação de
oxidação-redução. 4. Fotodegradação. 5. Haletos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Degradação de perfluorados por processos foto-Fenton homogêneo - efeito da cadeia carbônica e grupo funcional"

AUTOR: DAVID LUIZ ARRUDA DA SILVA

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / UNESP/Câmpus de Araraquara

Prof. Dr. EDUARDO BESSA AZEVEDO (Participação Virtual)
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Prof.^a Dr.^a CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - Belo Horizonte

Araraquara, 26 de março de 2025

Impacto potencial desta pesquisa

A presente pesquisa contribui com o entendimento das estratégias de remoção de contaminantes orgânicos recalcitrantes de efluentes para evitar a contaminação de águas superficiais, especificamente da classe das substâncias per e polifluoradas (PFAS).

A pesquisa tem impacto potencial relacionado ao ODS 3 (saúde e bem-estar), porque a remoção dos PFAS contribui com o item 3.9, que busca reduzir doenças causadas por produtos químicos, a contaminação e poluição do ar, água e do solo. Também se relaciona com ODS 6 (água potável e saneamento), uma vez que contribui com o item 6.3, que visa a minimizar o descarte de produtos químicos em águas residuais.

Potential impact of this research

This research contributes to understand the strategies for removing organic contaminants from wastewaters to avoid contamination of surface waters, specifically from the class of per- and polyfluorinated substances (PFAS).

The research has potential impact related to SDG 3 (good health and wellbeing), because the removal of PFAS contributes to target 3.9, which aims to reduce diseases caused by chemicals, as well as contamination and pollution of air, water, and soil. It is also related to SDG 6 (clean water and sanitation), as contributes to target 6.3, which aims to minimize the release of chemicals in wastewater.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: David Luiz Arruda da Silva

Data de nascimento: 11/01/1996

Nome em citações bibliográficas: Silva, D. L. A.

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara.

Departamento de química analítica, físico-química e inorgânica.

Rua Francisco Degni, 55

Quitandinha, Araraquara – SP

CEP 14800-900

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Licenciatura em Química

2017 – 2023: Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Mestrado em Química

2023 – 2025 (em andamento): Universidade Estadual Paulista (UNESP)

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

20° Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 25 a 28 de setembro de 2022, Bento Gonçalves – RS. Photo-fenton degradation of sulfamethoxazole using magnetite as catalyst: the role of the synthesis pathway. (Pôster)

6° Conferência Iberoamericana de tecnología de oxidación avanzada (CIPOA), 07 a 11 de outubro de 2024, Florianópolis – SC. Degradation of polyfluorinated substances by oxidative and reductive process. (Pôster).

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço aos meus pais, irmãos e amigos que me apoiaram de diversas formas durante a graduação e pós-graduação, seja com uma palavra de incentivo ou conforto, seja com a disposição para me ajudar a cumprir as outras tarefas do dia a dia, ou o simples diálogo para aliviar uma semana cheia de dúvidas e incertezas. Esse trabalho é para vocês.

Agradeço à professora Dra. Raquel que me recebeu como aluno ainda na iniciação científica e que se estendeu para o mestrado. Ela tirou minhas dúvidas, me orientou e me conduziu durante essa jornada. Obrigado por tudo.

Agradeço à UNESP por ofertar um curso tão conceituado, de alta qualidade e com profissionais super capacitados, aos servidores públicos da instituição que sempre me deram o suporte acadêmico. Agradeço em especial aos técnicos de laboratório, João e Eduardo por todo o suporte oferecido com as análises nos equipamentos multiusuários e à equipe da biblioteca.

Agradeço aos colegas de laboratório Sayna, Matheus e Thais pelas trocas de conhecimento e conversas paralelas. Agradeço em especial a Jany e Karla por serem referências na forma de trabalhar e que me ensinaram muito.

Em duas palavras posso resumir tudo
que aprendi sobre a vida: ela continua

Robert Frost

RESUMO

As substâncias per e polifluoroalquil (PFAS) se caracterizam por uma cadeia alifática que contém todos os átomos de carbono ligados a átomos de flúor e um grupo funcional diversificado, o que confere a esses compostos propriedades físico-químicas que permitem aplicação em vários segmentos industriais como indústria automobilística, cosméticos, eletrônicos, indústria alimentícia, entre outras. Mesmo com as medidas para limitar a sua produção e uso devido aos riscos à saúde e ambiente, produtos à base dessas substâncias permanecem no ambiente por serem extremamente recalcitrantes. Nesse trabalho, o ácido perfluorooctanóico (PFOA), o ácido heptabutanóico (HFBA) e o ácido perfluorobutano sulfônico (PFBS), que são representantes dos PFAS, foram submetidos à degradação por processo foto-Fenton homogêneo, usando Fe^{2+} (FeCl_2) como catalisador e por processo redutivo mediado por ferro metálico 200 mesh. Os resultados mostraram que a eficiência de degradação dos PFAS é dependente da quantidade de carbonos na cadeia principal e do grupo funcional, sendo o tamanho de cadeia a característica que mais impacta. A degradação por processo foto-Fenton sob UVC foi mais efetiva na remoção do PFOA (57% de degradação e 23% de desfluoração após 300 min), que possui oito carbonos e grupo funcional carboxílico. A eficiência foi menor quando o processo foi aplicado ao HFBA (12% de degradação e 2% de desfluoração, também em 300 min) que contém quatro carbonos na cadeia principal e o mesmo grupo funcional. Por outro lado, o PFBS, que possui quatro carbonos na cadeia principal e grupo sulfônico foi degradado em apenas 6% e 2% de desfluoração no mesmo tempo. O efeito da concentração do catalisador foi avaliado com o aumento da concentração de 0,2 para 0,4 mmol L^{-1} , e não resultou em maior eficiência de remoção final, mas influenciou na cinética de degradação do PFOA. Outras fontes de ferro para a reação de foto-Fenton, como o complexo ferrioxalato (FeOx), FeCl_3 0,2 mmol L^{-1} e magnetita 0,125 g L^{-1} foram aplicados à degradação do PFOA, com remoção de 55%, 39% e 10%, respectivamente, após 300 min, o que mostra a maior efetividade do uso de Fe^{2+} em comparação a outras fontes de ferro em processo oxidativo. Além disso, a degradação do PFOA foi avaliada na ausência de H_2O_2 , atingindo remoção de 62% quando submetido a Fe^{2+} /UVC. A participação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) na degradação de PFOA foi avaliada na presença de t-butanol, usado como sequestrante de $\text{HO}^\bullet$. Foi observada redução da degradação em sistema foto-Fenton de 57% para 32%, redução no sistema H_2O_2 /UV-C de 24% para 6%, e no sistema Fe^{2+} /UV-C de 62% para 42%, indicando contribuição parcial do $\text{HO}^\bullet$ na degradação e principalmente pela interação entre o PFOA e o Fe^{2+} . Não houve degradação por processo redutivo na ausência de irradiação, mas na presença de irradiação UVC, a remoção foi de 17% para o PFOA, 2% para HFBA e 12% para o PFBS, bastante inferior do que no processo oxidativo.

Palavras-chave: PFAS; ferro zero; processo oxidativo avançado; foto-Fenton; degradação.

ABSTRACT

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are characterized by an aliphatic chain that contains all carbon atoms bonded to fluorine atoms and a diverse functional group, which gives these compounds physical and chemical properties that enable their application in various industrial sectors such as the automotive industry, cosmetics, electronics, food industry, among others. Even with measures to limit their production and use due to health and environmental risks, products containing these substances persist in the environment because they are extremely recalcitrant. In this study, perfluorooctanoic acid PFOA, heptanoic acid (HFBA), and perfluorobutanesulfonic acid (PFBS), which are representatives of PFAS, were subjected to degradation by a homogeneous photo-Fenton process, using Fe^{2+} (FeCl_2) as a catalyst and by a reductive process mediated by metallic iron 200 mesh. The results showed that the degradation efficiency of PFAS depends on the number of carbon atoms in the main chain and the functional group, with the chain length being the characteristic that has the greatest impact. The photo-Fenton process was more effective in removing PFOA (57% degradation and 23% defluorination in 300 min), which has eight carbon atoms and a carboxyl functional group. The efficiency was lower when the process was applied to HFBA (12% degradation and 2% defluorination in 300 min), which contains four carbon atoms in the main chain and the same functional group. On the other hand, PFBS, which has four carbon atoms in the main chain and a sulfonic group, was degraded by only 6% and 2% defluorination after the same time. The effect of catalyst concentration was evaluated by increasing the concentration from 0.2 to 0.4 mmol L⁻¹, which did not result in higher final removal efficiency but influenced the degradation kinetics of PFOA. Other iron sources for photo-Fenton reaction, such as the ferrioxalate complex (FeOx), FeCl_3 0.2 mmol L⁻¹, and magnetite 0.125 g L⁻¹, were applied to the degradation of PFOA, with removal rates of 55%, 39%, and 10%, respectively, after 300 min, demonstrating the higher effectiveness of using Fe^{2+} compared to other iron sources in oxidative processes. Additionally, the degradation of PFOA was evaluated in the absence of H_2O_2 , achieving a removal rate of 62% when subjected to Fe^{2+} /UVC. The role of hydroxyl radical ($\text{HO}^\bullet$) in the degradation of PFOA was evaluated in the presence of t-butanol, used as a $\text{HO}^\bullet$ scavenger. A decrease of degradation was observed in all systems from 57% to 32% in the photo-Fenton system from 24% to 6% in the H_2O_2 /UV-C system and from 62% to 42% in the Fe^{2+} /UVC system, indicating that the degradation occurs partly through $\text{HO}^\bullet$ and mainly through the interaction between PFOA and Fe^{2+} . No degradation was observed in the absence of irradiation, but in the presence of UV-C irradiation, the removal was 17% for PFOA, 2% for HFBA, and 12% for PFBS, much lower than in the oxidative process.

Keywords: PFAS; zero iron; advanced oxidation process; photo-Fenton; degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Exemplos de moléculas da classe PFAS. (A) Perfluorooctanossulfonamida, (B) ácido perfluorodecanóico (C) Ácido perfluorooctano sulfônico e (D) 2-perfluorooctiletanol.....	14
Figura 2: Estrutura do (A) ácido perfluorobutano sulfônico (PFBS); (B) ácido heptafluorobutanóico (HFBA) e (C) ácido perfluorooctanóico (PFOA).	16
Figura 3: Produtos de transformação do inseticida sulfuramida em vegetais. Fonte: adaptado de Zhao et al. (2018)	18
Figura 4: Especiação de Fe em função do pH. (A) Fe^{2+} e (B) Fe^{3+}	21
Figura 5: Número de publicações nas bases de dados Web of Science, SciFinder e Scopus, referente à degradação de PFAS mediada por Fe^0 . Palavras-chave: “zero valent iron AND PFAS”	24
Figura 6: Gráfico típico do método de adição múltipla de padrões.	29
Figura 7: (A) cromatograma de separação do PFOA (10 mg L^{-1}); (B) cromatograma de separação do HFBA (10 mg L^{-1}); (C) Cromatograma de água ultrapura no método de separação do PFOA e (D) Cromatograma de água ultrapura no método de separação do HFBA. Condições: Acetato de amônio 10 mmol L^{-1} e metanol 32:68 para o PFOA e 50:50 para o HFBA, temperatura 40°C e vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$	32
Figura 8: Curvas analíticas de (A) PFOA, (B) HFBA e (C) PFBS.	33
Figura 9: Degradação PFAS por processo redutivo. Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , Fe^0 $0,125 \text{ g L}^{-1}$, N_2 1 L min^{-1} e pH 3,0.	35
Figura 10: (A) remoção de PFAS por processo redutivo e (B) desfluoração. Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , Fe^0 $0,125 \text{ g L}^{-1}$, N_2 1 L min^{-1} , UV-C e pH 3,0.	36
Figura 11: Mecanismo proposto para redução de PFOS. Adaptado de Chen et al. (2022).	37
Figura 12: (A) processo foto-Fenton heterogêneo aplicado ao PFOA e (B) consumo de H_2O_2 . Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe_3O_4 $0,125 \text{ g L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.....	38
Figura 13: Diagrama de especiação de espécies do PFOA.	39

Figura 14: (A) Degradação de PFOA por fotólise, Fenton e foto-Fenton e (B) consumo de H_2O_2 com diferentes fontes de irradiação. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0.	40
Figura 15: Espectro de absorção no ultravioleta do PFOA 10 mg L^{-1}	41
Figura 16: (A) Comparação do processo foto-Fenton aplicado ao PFOA variando a fonte de íons ferro e (B) desfluoração. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , catalisador $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.	42
Figura 17: Comparação da eficiência do processo foto-Fenton iniciada por Fe^{2+} e Fe^{3+} . (A) degradação do PFOA e (B) desfluoração. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , catalisador $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.....	43
Figura 18: (A) Comparação da reação foto-Fenton com os experimentos controle e (B) geração de 7HC. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0.....	44
Figura 19: Contribuição do $\text{HO}^\bullet$ na degradação do PFOA por (A) foto-Fenton, (B) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e (C) Fe^{2+}/UV . Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , t-butanol 50 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UV-C.....	46
Figura 20: Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do PFOA. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UV-C.	47
Figura 21: Degradação do (A) HFBA e (B) PFBS variando a concentração de Fe^{2+} . Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UV-C.....	48
Figura 22: (A) degradação e (B) desfluoração PFAS por processo foto-Fenton. Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.....	49
Figura 23: Degradação simultânea de PFAS. Condições: PFAS $8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , UV-C e pH 3,0.....	50
Figura 24: Mecanismo de degradação do PFOA.....	52
Figura 25: produtos de transformação gerados a partir da degradação do PFOA.	53
Figura 26: Comportamento do PFOA e seus produtos de transformação no tempo. Modo de varredura MRM para o m/z 413 e perda neutra (PN) para m/z 363, 313, 263 e 213.....	53
Figura 27: Cromatograma da degradação do HFBA no tempo de 300 minutos.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos PFAS estudados. Fonte: (PUBCHEM, 2023).....	17
Tabela 2: Degradação redutiva de PFAS catalisada por Fe^0 , em caixa anaeróbica, em 120 dias. Fonte: Liu et al., 2020.	36
Tabela 3: Parâmetros cinéticos de degradação obtidos para a degradação do PFOA aplicando o processo foto-Fenton homogêneo, variando a concentração inicial de Fe^{2+}	47
Tabela 4: Comparação da degradação simultânea e isolada dos PFAS em concentrações diferentes por processo foto-Fenton.	50
Tabela 5: Toxicidade estimada do PFOA e dos seus produtos de transformação. Fonte: ECOSAR (2022).....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

7HC – 7 hidroxycumarina

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Et-FOSA - Sulfuramida

FeOx – Ferrioxalato

FOSAA - Ácido perfluorooctano sulfonamidoacético

HFBA – Ácido Heptafluorobutanóico

LC-MS – Cromatografia Líquida acoplada à espectrometria de massas

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

PFAS – Substâncias Perfluoroalquiladas

PFASs – Substâncias Perfluoroalquiladas com grupo sulfônico

PFBS – Ácido perfluorobutano sulfônico

PFCAs – Substâncias Perfluoroalquiladas com grupo carboxílico

PFHpA – Ácido perfluoroheptanóico

PFHxS - Ácido perfluorohexanossulfônico

PFOA – Ácido perfluorooctanóico

PFOS – Ácido perfluorooctano sulfônico

POA – Processo Oxidativo Avançado

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Substâncias per e polifluorooquil (PFAS).....	14
1.2 PFAS no Brasil	17
1.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	19
1.4 Processo Fenton e foto-Fenton.....	19
1.5 Processo Redutivo	22
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivos Específicos:.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Reagentes	26
3.2 Experimentos de degradação.....	26
3.3. Determinação dos PFAS	27
3.4. Determinação de carbono orgânico total	28
3.5. Determinação de fluoreto.....	28
3.6 Determinação de peróxido de hidrogênio e ferro	30
3.7 Quantificação de 7-hidroxicumarina (7HC).....	30
3.8 Toxicidade.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1 Separação e identificação dos PFAS por HPLC.....	32
4.2. Processo redutivo.....	34
4.3. Processo foto-Fenton heterogêneo	38
4.4 Processo foto-Fenton homogêneo	40
4.5 Efeito da concentração inicial, degradação simultânea e remoção de Carbono Orgânico Total (COT)	49
4.6. Mecanismo de degradação	51
5. CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

1.1 Substâncias per e polifluoroalquil (PFAS)

Poluentes orgânicos persistentes são substâncias que devido às suas propriedades físicas e químicas, apresentam alta toxicidade, permanecem inalterados por muitos anos distribuídos no ambiente (água, ar, solo) e representam riscos para a vida selvagem e humana quando expostas a essas substâncias (STOCKHOLM CONVENTION 2017). Dentre as substâncias per e polifluoroalquil (PFAS), o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorobutano sulfônico (PFOS) são classificados como poluentes orgânicos persistentes. Os PFAS são substâncias que não ocorrem naturalmente devido à alta energia necessária para formar ou quebrar as ligações C-F e são caracterizadas por possuir cadeia alifática onde os carbonos estão parcialmente ou totalmente saturadas com átomos de flúor, além de ter grupo funcional diversificado (sulfônico, carboxílico, sulfonamida ou álcool) (Figura 1).

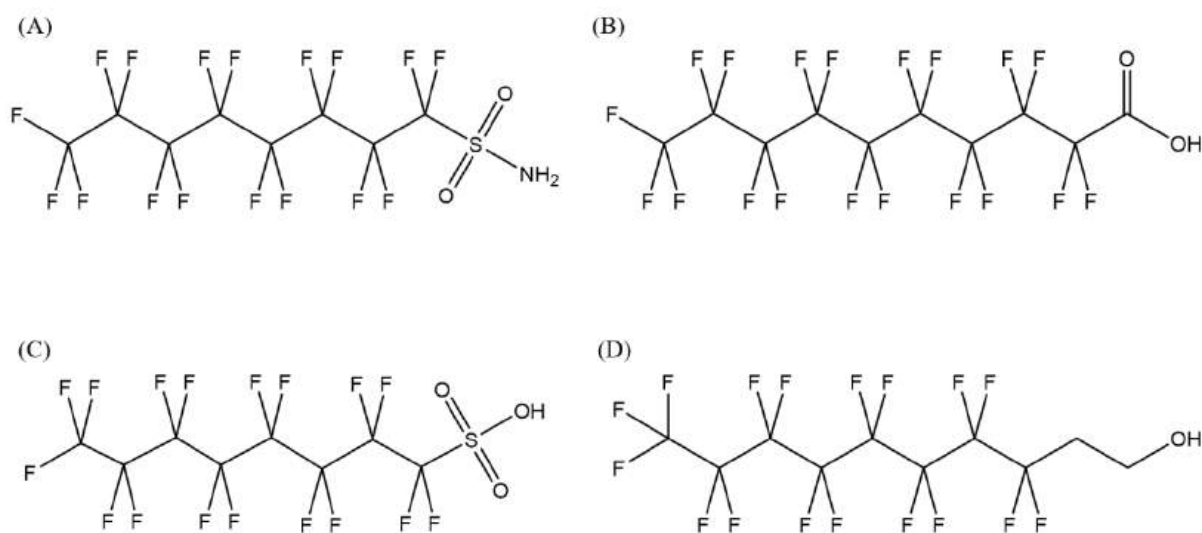


Figura 1: Exemplos de moléculas da classe PFAS. (A) Perfluorooctanossulfonamida, (B) ácido perfluorodecanóico (C) Ácido perfluorooctano sulfônico e (D) 2-perfluorooctiletanol.

A classificação pode ser feita de acordo com a quantidade de átomos de carbono em sua cadeia: micro cadeia (2 a 3 carbonos), cadeia curta (4 a 7 carbonos) e cadeia longa (8 ou mais carbonos). Embora essa classe de substâncias tenha mais de 5000 moléculas representantes, os estudos são principalmente em torno do PFOA e do PFOS porque ocorrem em mais frequência em estações de tratamento de efluente, com concentrações próximas de 1060 ng L⁻¹ para o PFOA e 532 ng L⁻¹ para o PFOS (DADASHI FIROUZJAEI et al., 2022).

Os PFAS são substâncias bastante estáveis e isso se deve às características químicas do flúor. O átomo flúor é o menor entre os halogêneos e possui a maior eletronegatividade, o que faz a ligação C-F ser altamente polarizada (KEY; HOWELL; CRIDDLE, 1997). Adicionalmente, os átomos de flúor possuem três pares de elétrons isolados que blindam os de carbono. Como consequência, os produtos à base de PFAS podem apresentar alta estabilidade, baixa interação intramolecular, são hidrofóbicos, repelentes ao óleo, com baixa tensão superficial e não inflamáveis, o que faz com que os PFAS de cadeia longa sejam uma ampla aplicação industrial (DING; PEIJNENBURG, 2013; LAU; BUTENHOFF; ROGERS, 2004).

Para que a ligação C-F seja dissociada, é necessária uma energia de 536 kJ mol^{-1} . Essa alta energia de dissociação chama atenção para os compostos per e polifluoroaquil porque confere a eles alta persistência, com um tempo de meia vida do PFOA estimado em 3,5 anos, e levanta preocupação quanto aos possíveis efeitos adversos em animais e humanos, como o aumento de tamanho do fígado, redução de colesterol e diminuição de peso corporal (LAU et al., 2007; XIA; LIU, 2020). Essas substâncias possuem alta solubilidade em água e difícil degradação, por isso são encontradas principalmente em corpos d'água e produtos alimentícios (principalmente em peixes) (MALITS et al., 2018). A pesquisa de Malits e colaboradores (2018) mostrou que existe uma correlação entre ocorrência de baixo peso de nascituros e níveis de concentração do PFAS em mulheres grávidas, baseado em dados obtidos a partir de análises em amostras de sangue do cordão umbilical, juntamente com o leite materno.

A produção e aplicação dos PFAS começaram por volta de 1950 nos Estados Unidos e sua síntese ocorria principalmente por fluoração eletroquímica, em que os átomos de hidrogênio presente em um hidrocarboneto são substituídos por átomos de flúor na presença de corrente elétrica (DING; PEIJNENBURG, 2013). Alguns anos depois, foram encontrados compostos organofluorados em amostras de sangue humano, mas não se tinha clareza quanto aos efeitos adversos na saúde humana e se a origem desses compostos era do PFOA, PFOS ou algum outro composto relacionado (VIBERG; ERIKSSON, 2017). No final dos anos 90, a companhia 3M, que era a principal produtora de PFAS, começou a reduzir gradativamente a produção em função das pesquisas da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos que mostrou que o PFOS foi encontrado em bancos de sangue em diversas localidades no planeta.

Essas substâncias têm seu uso relacionado principalmente como precursor na produção de materiais de fluoropolímeros como o Teflon, bastante usado em revestimento de utensílios de cozinha (DADASHI FIROUZJAEI et al., 2022). Os PFAS também são usados em indústrias

têxteis na fabricação de jaquetas corta vento, na fabricação de espuma de combate a incêndio e recipiente de alimentos (FANG et al., 2019).

O baixo peso e tamanho de nascituros (MALITS et al., 2018) e as alterações hormonais em homens e mulheres adultas (VIBERG; ERIKSSON, 2017) são associados aos PFAS de cadeia longa. Além disso, as substâncias de cadeia curta eram consideradas como menos bio acumulativas e menos tóxicas (CONDER et al., 2008). No entanto, pesquisas recentes apontam que os PFAS de cadeia curta também apresentam riscos, pois foi relatado que a exposição pré-natal ao ácido perfluorobutano sulfônico (PFBS) e ao ácido heptafluorooctanóico (PFHpA) está associada com algumas disfunções hormonais (NIAN et al., 2020).

O PFAS chega até o ambiente por via direta ou indireta. O caminho direto é pela produção industrial e o consumo dos bens por ela fabricados, enquanto a via indireta é pela formação de impurezas em reações químicas (DING; PEIJNENBURG, 2013). Uma vez produzido, os seres humanos passam a ser expostos pelo consumo de água contaminada e consumo de frutos do mar, além da exposição aos bens de consumo produzido como jaquetas, estofados, embalagens de alimentos etc. (YOUNG et al., 2021).

Outros exemplos de PFAS são o ácido perfluorobutano sulfônico (PFBS), ácido heptafluorobutanóico (HFBA) e o PFOA, que foram estudados nesse trabalho e que têm suas estruturas mostradas na Figura 2, e algumas propriedades físico-químicas na Tabela 1.

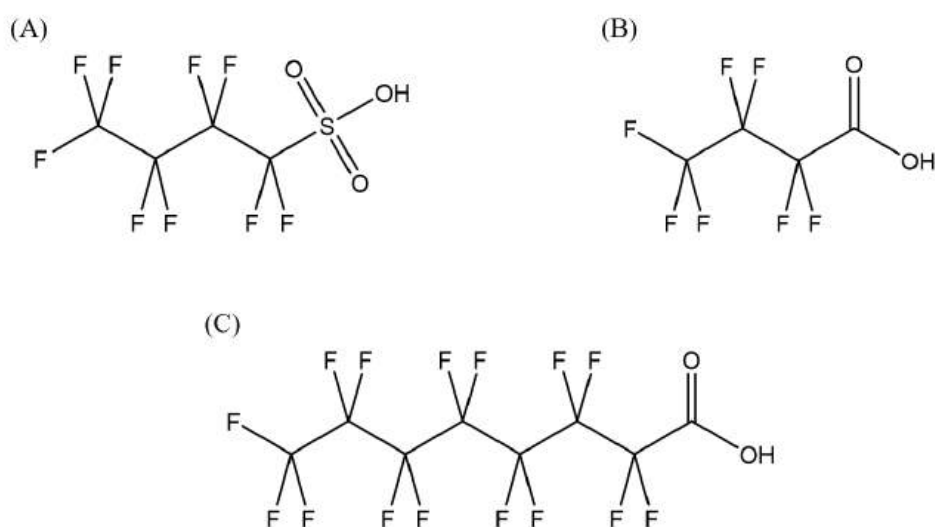


Figura 2: Estrutura do (A) ácido perfluorobutano sulfônico (PFBS); (B) ácido heptafluorobutanóico (HFBA) e (C) ácido perfluorooctanóico (PFOA).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos PFAS estudados. Fonte: (PUBCHEM, 2023).

	PFBS	HFBA	PFOA
Fórmula molecular	$C_4HF_9O_3S$	$C_4HF_7O_2$	$C_8HF_{15}O_2$
Massa molar	300,10	214,04	414,07
Solubilidade em água	510 mg L ⁻¹	1,1 g L ⁻¹	9,5 g L ⁻¹
pKa	-3,31	0,37	2-3

1.2 PFAS no Brasil

Embora os PFAS tenham larga aplicação industrial em outros países, no Brasil o seu uso está relacionado principalmente ao uso de inseticidas para formigas cortadeiras. Entretanto, existe a preocupação de outras aplicações existirem, visto que há mais de 400.000 empresas brasileiras listadas como potenciais fontes de PFAS, mas que não podem ser confirmadas por confidencialidade de informações (TORRES et al., 2022), o que leva à possibilidade de novas fontes de contaminação por produtos em uso ou descartados contendo algum PFAS.

O inseticida tem como princípio ativo a sulfluramida, também conhecida como N-EtFOSA, que pode ser degradado por mecanismos abióticos, como fotólise e hidrólise, gerando produtos como PFOS e o PFOA (NASCIMENTO et al., 2018; O'CONNOR et al., 2022). Esse inseticida é metabolizado pelas plantas, como trigo, abóbora e soja, gerando subprodutos como PFOSA, PFOS, FOSAA, PFBS e PFHxS, cujas estruturas estão mostradas na Figura 3 (Zhao et al., 2018). Devido às transformações sofridas pelo N-EtFOSA e a comum aplicação em cultura de frutas e vegetais, as concentrações de PFOS na faixa de 3240 a 650 pg L⁻¹ encontradas no sul do oceano atlântico é atribuída ao Brasil e outros países da América do Sul (NASCIMENTO et al., 2018). Embora o N-EtFOSA tenha boa adsorção no solo, seu tempo de meia vida é de algumas semanas, e os seus produtos de transformação podem lixiviar e entrar em contato com os aquíferos, contaminar rios e lagos conectados (NASCIMENTO et al., 2018; STEFANO et al., 2023).

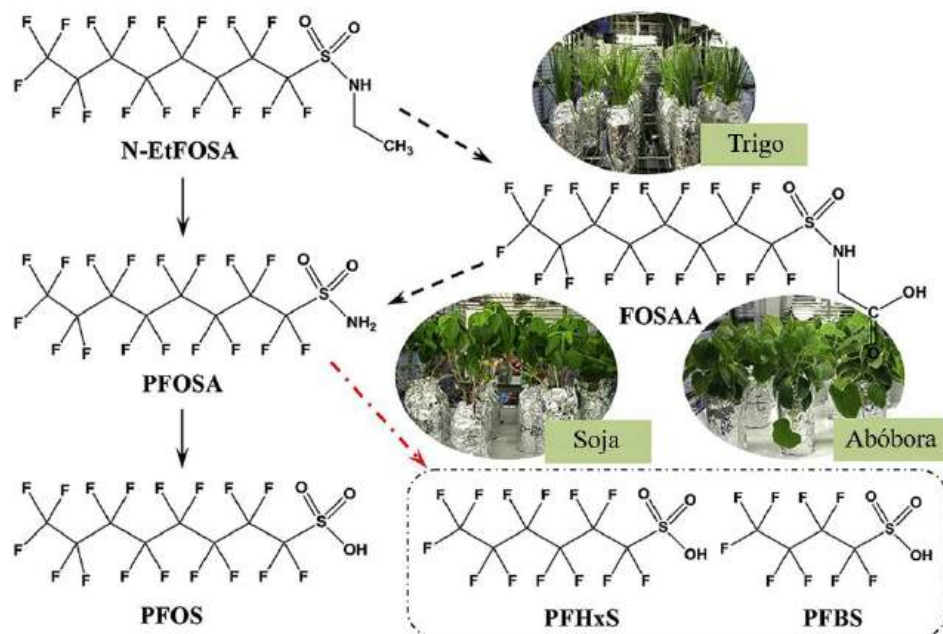


Figura 3: Produtos de transformação do inseticida sulfuramida em vegetais. Fonte: adaptado de Zhao et al. (2018)

As pesquisas que buscam mapear a ocorrência de PFAS no Brasil ainda são poucas, permitindo pouco conhecimento sobre a real situação dessas substâncias no país, visto que os dados obtidos são de algumas regiões pontuais que não podem ser estendidos para todo o território nacional. O PFOS representa a maior preocupação com o uso de PFAS no Brasil, principalmente quando usado para a fabricação do N-EtFOSA. Um inventário brasileiro em 2015 mostrou que entre os dois usos conhecidos do PFOS no Brasil, 50.745 kg/ano foram destinados à fabricação de inseticida e 1.876 kg/ano aos serviços de galvanoplastia. Além disso, o uso do inseticida tem o agravante de gerar derivados como PFOS, PFOSA e FOSAA no agronegócio. Já o PFOA, que é uma substância bastante recorrente em águas superficiais e subterrâneas, com concentrações na ordem de ng L^{-1} nos EUA, no Brasil ela aparece em menores concentrações, na ordem de pg L^{-1} em águas superficiais, subterrâneas e em amostras de solo (DADASHI FIROUZJAEI et al., 2022; TORRES et al., 2022). Por outro lado, em amostras de águas subterrâneas e superficiais de uma região industrializada de Porto Alegre, foram detectadas 22 diferentes substâncias dessa classe, o que demonstra que os PFAS também podem ser advindos do uso industrial (STEFANO et al., 2023).

Diante da detecção de PFAS em amostras de água superficial e subterrânea, entende-se que os processos convencionais de tratamento não conseguem eliminar essas substâncias, dos efluentes industriais (DA SILVA-RACKOV et al., 2016; DADASHI FIROUZJAEI et al., 2022). Processos físicos de tratamento de efluentes como adsorção em resina, troca iônica e

filtração têm sido aplicados para a remoção de PFAS, entretanto, esses processos necessitam de uma outra etapa de tratamento, como oxidação anódica eletroquímica. Segundo Xia e Liu (2020), mesmo os processos oxidativos avançados (POA), se aplicados de maneira branda não atingem uma boa eficiência na degradação do PFOA. O que acontece geralmente é a quebra das ligações C-C, gerando PFAS de cadeias menores, ou seja, os produtos permanecem fluorados (ALALM; BOFFITO, 2022).

1.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs têm como característica a formação de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) ou radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) para o tratamento de efluentes. Os radicais são altamente reativos e efetivos na degradação de muitas moléculas orgânicas (DENG; ZHAO, 2015). Esse comportamento está relacionado com os altos valores de potencial padrão de redução, $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ e $E^\circ = 2,60 \text{ V}$, para o radical hidroxila e sulfato, respectivamente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DENG; ZHAO, 2015).

A vantagem do $\text{HO}^\bullet$ é a sua não seletividade e alta taxa de reação com constantes na ordem de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, atacando moléculas orgânicas por (i) adição eletrofílica, onde o $\text{HO}^\bullet$ é adicionado a uma molécula orgânica gerando uma espécie radicalar que pode ser posteriormente oxidada por espécies de oxigênio e ferro (Eq. 1); (ii) abstração de hidrogênio em que o $\text{HO}^\bullet$ remove átomos de hidrogênio de espécies orgânicas, gerando um novo radical (Eq. 2); (iii) transferência de elétron, em que a oxidação de uma espécie resulta na formação de um radical e OH^- (Eq. 3) (METCALF et al., 2016).



1.4 Processo Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton foi observada por H.J.H. Fenton em 1894, onde foi relatada a degradação de ácido tartárico na presença de Fe^{2+} e H_2O_2 (FENTON, 1894). O processo Fenton

é um processo oxidativo avançado que gera $HO^\bullet$ através da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme a reação na Equação 4 (NOGUEIRA et al., 2007).



Quando em excesso de H_2O_2 , este atua como sequestrante de $HO^\bullet$, gerando radicais hidroperoxila ($HO_2^\bullet$) (Eq. 5) que são menos reativos que o $HO^\bullet$.



Uma limitação desse processo é a taxa de reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 que é bastante lenta ($9,1 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) quando comparado com a taxa de reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 ($40\text{-}80 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014) e nesse caso, a recuperação de Fe^{2+} é lenta, resultando em diminuição da concentração de Fe^{2+} e consequentemente na redução da taxa de degradação.

Essa reação tem sua eficiência aumentada com a incidência de luz, processo conhecido como foto-Fenton, no qual o Fe^{3+} é foto reduzido a Fe^{2+} (Eq. 6), gerando a retomada da reação de Fenton (Eq. 4) (NOGUEIRA et al., 2007).



O Fe^{2+} nas reações de Fenton é considerado um catalisador da decomposição de H_2O_2 , pois pode ser recuperado de acordo com a Eq. 6. É importante ressaltar que esse processo possui a faixa de pH ideal entre 2,8 e 3,0 porque o Fe^{2+} e Fe^{3+} formam aquo-complexos em pH baixo e espécies hidroxiladas em valores de pH mais alto (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). As espécies de Fe(II) e Fe(III) formadas com variações de pH são mostrados na Figura 4. Os aquocomplexos são fotolisados, como na Eq. 6, entretanto as espécies hidroxiladas precipitam e os íons de ferro ficam indisponíveis para catalisar a decomposição do H_2O_2 .

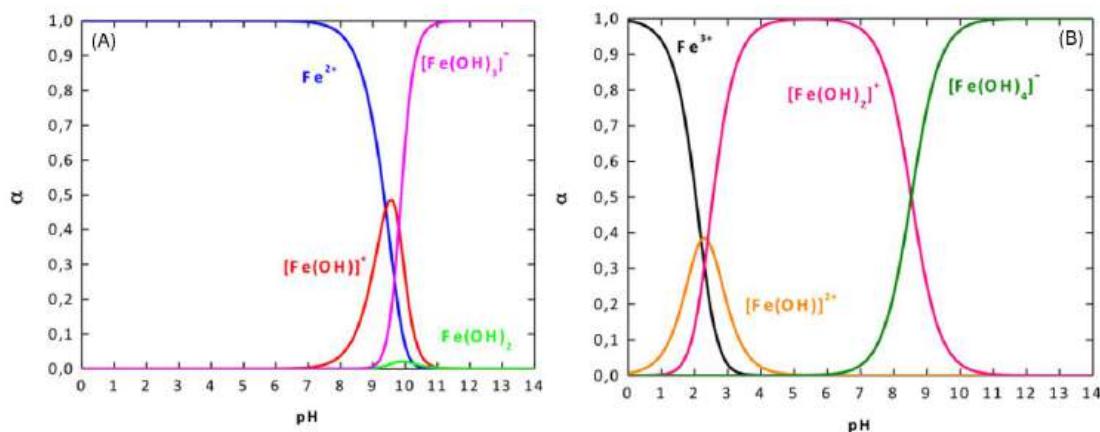


Figura 4: Especiação de Fe em função do pH. (A) Fe^{2+} e (B) Fe^{3+} . Fonte: Fornazari (2015).

O ferro pode promover o processo em meio homogêneo, quando íons $\text{Fe}(\text{II/III})$ estão em solução, seja como sais de ferro ou complexos de ferro, como o ferrioxalato (FeOx) (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007). Uma das vantagens do uso de complexos de ferro é o alto rendimento quântico na geração de Fe^{2+} , além da possibilidade de se trabalhar em uma faixa ampla de pH e de irradiação entre 200 e 500 nm (NOGUEIRA et al., 2007).

Considerando que a aplicação do processo foto-Fenton à degradação de PFAS pode acarretar a liberação de íons fluoreto, que por sua vez podem reagir com os íons ferro e formar complexos de alta estabilidade (constante de formação $\log K = 5,18$), essa complexação pode prejudicar a reação de Fenton interferindo na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (LADO RIBEIRO et al., 2019). Portanto, a aplicação de complexos de ferro com o ligante oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) pode ser importante para promover a degradação em processo foto-Fenton, uma vez que a fotólise destes complexos orgânicos gera Fe^{2+} (SILVA et al., 2010), e a constante de formação entre oxalato e Fe^{3+} é mais alta ($\log K = 7,58$), sendo mais favorável o complexo entre Fe^{3+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ do que o complexo Fe^{3+} e F^- .

A geração de $\text{HO}^\bullet$ também pode ocorrer pela interação entre H_2O_2 e um material contendo ferro em sua superfície, resultando na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} por doação de elétrons, e o reciclo ocorre pela redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} por recebimento de elétron de um doador em solução (ZHANG et al., 2019). O material contendo ferro pode ser um catalisador suportado, que possui espécies de ferro imobilizada em algum material suporte, como um biocarvão. Também é possível usar um catalisador não suportado, baseado em minérios de ferro, como a magnetita (ZHANG et al., 2019). Essa estratégia é definida como foto-Fenton heterogêneo e

possui algumas vantagens como a não formação de lodo de ferro, e possibilidade de se trabalhar em uma ampla faixa de pH.

A degradação dos PFAS por processo Fenton tem resultados controversos na literatura, com grandes variações na concentração inicial do analito, e na eficiência de remoção, com relatos de degradação de 95% e desfluoração de 53,2% em 5 h em solução contendo 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PFOA (TANG et al., 2012). A remoção de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de PFOA também estudada em diversas concentrações de H_2O_2 , alcançando taxas de 68, 85 e 89% em 150 min (MITCHELL et al., 2013). Por outro lado, trabalhos de revisão de literatura acerca do uso de Fenton para remover PFAS apontam para uma ineficiência desse processo, devido à sua alta recalcitrância (MEEGODA et al., 2020).

A degradação dos PFAS por processo Fenton alcançam resultados variados porque usam diferentes metodologias com a mesma finalidade. Entretanto, os trabalhos que apresentam alguma degradação têm em comum o uso de irradiação igual ou inferior à 254 nm, condição essa que estava presente nos trabalhos acima citados.

1.5 Processo Redutivo

Processos de redução se baseiam na geração de elétrons hidratados (e_{aq}^-) para reduzir substâncias orgânicas. Uma forma de promover a redução é com um metal de valência zero (MVZ) como Fe^0 ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$) em atmosfera inerte, que é oxidado e libera elétrons que vão atuar na redução de um contaminante orgânico (JOO; FEITZ; WAITE, 2004), (Equação 7).



Em um sistema de redução do PFOS, foi observado que enquanto uma fração dos elétrons em solução interagem com o PFOS para promover desfluoração, o restante dos elétrons interage com outras espécies no meio reacional (LYU et al., 2015). O H^+ e H_2O são as espécies em solução que competem com a substância orgânica pelo e_{aq}^- , em condições anóxicas, e como consequência gera espécies H_2 e OH^- (Equações 8 e 9):





Quando em meio contendo oxigênio, também é gerado OH^- (Equação 10):



Em ambas as situações ocorre um aumento do pH, favorecendo a formação de precipitado de hidróxido de ferro que pode reduzir a eficácia de reação devido à possível formação de uma camada sobre a superfície do ferro metálico (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Outra reação em sistema aeróbico é a formação de H_2O_2 , como mostrado na Equação 11. Neste caso, o processo pode deixar de ser puramente redutivo e receber contribuição do processo oxidativo através da reação de Fenton (Equação 1) (PERINI; SILVA; NOGUEIRA, 2014) e para garantir que o processo seja de fato redutivo, o sistema precisa ser mantido sob fluxo de N_2 para remoção do oxigênio dissolvido.



A remoção de compostos halogenados partindo do Fe^0 pode seguir três rotas. A primeira é pela transferência direta de elétrons para o contaminante, a segunda abordagem é pela reação do composto orgânico com o Fe^{2+} produzido e a terceira, envolve a redução do contaminante pelo H_2 gerado em solução (PEREIRA; FREIRE, 2005). A aplicação de Fe^0 foi capaz de promover a desalogenação de 14 substâncias, como o diclorometano e hexacloroetano, tendo como rota a transferência direta de elétrons do Fe^0 para os compostos clorados (GILLHAM; O'HANNESIN, 1994). O uso de Fe^0 se mostrou eficiente na degradação de pesticidas, com remoção quase total de 7,5 g L^{-1} de lindano em meio contendo 0,015 a 0,39 g L^{-1} de nanopartículas de ferro (ELLIOTT; LIEN; ZHANG, 2009) e também foi mostrado que o Fe^0 foi capaz de mediar a desfluoração de fármacos, como a ciprofloxacina, promovendo taxas de desfluoração de 34% (PERINI; SILVA; NOGUEIRA, 2014).

Embora a redução de poluentes mediada por Fe^0 seja bastante recorrente na literatura, com 1.641 resultados usando as palavras-chaves “zero valent iron, degradation, pollutants”, o

resultado para as palavras chaves “zero valent iron AND PFAS” foram 23, 115 e 25, respectivamente nas bases de dados Web of Science, SciFinder e Scopus, respectivamente, nos últimos 12 anos (Figura 5).

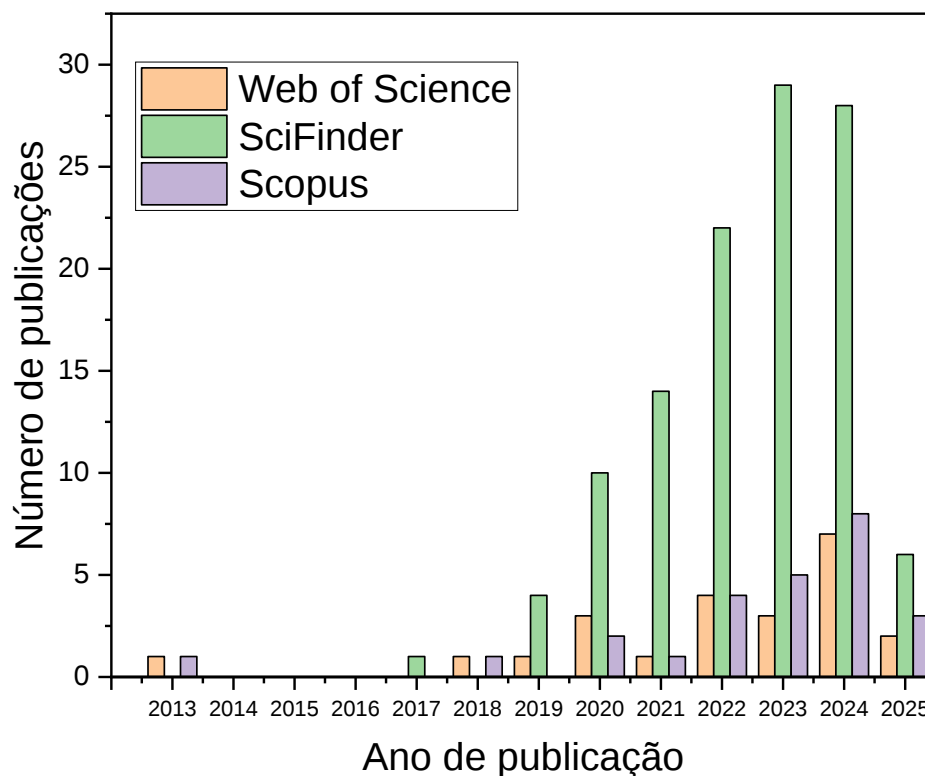


Figura 5: Número de publicações nas bases de dados Web of Science, SciFinder e Scopus, referente à degradação de PFAS mediada por Fe^0 . Palavras-chave: “zero valent iron AND PFAS”.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação de substâncias perfluoradas por processo redutivo e oxidativo e avaliar a contribuição do tamanho de cadeia e do grupo funcional na degradação.

2.1. Objetivos Específicos:

- i. Avaliar a contribuição das espécies em solução na degradação;
- ii. Comparar a degradação dos PFAS isoladamente e simultânea em processo foto-Fenton em meio homogêneo, heterogêneo e por processo redutivo;
- iii. Determinar os produtos de degradação gerados na degradação dos PFAS.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

1,10 – fenantrolina (Vetec)

7 – Hidroxilamina 99% (Aldrich)

Acetato de Amônio 98% (Sigma-Aldrich)

Acetato de sódio (Êxodo Científica)

Ácido perfluorobutano sulfônico 97% (Sigma-Aldrich)

Ácido perfluorobutanóico 98% (Sigma-Aldrich)

Ácido perfluorooctanóico 95% (Sigma-Aldrich)

Ácido sulfúrico 95% (Synth)

Cloreto de ferro (II) 98% (Sigma-Aldrich)

Cloreto de Ferro (III) 97% (Êxodo Científica)

Cloridrato de hidroxilamina 96% (Êxodo Científica)

Cumarina 99% (Sigma)

Ferro microparticulado 200 mash (Alfa Aesar)

Fluoreto de Sódio (SpecSol)

Magnetita (sintetizada)

Metanol grau HPLC (Supelco)

Metavanadato de amônio 99% (Vetec)

Oxalato de potássio 98,5% (Synth)

Peróxido de hidrogênio 30% (Êxodo Científica)

T-butanol (Sigma-Aldrich)

3.2 Experimentos de degradação

A degradação foi avaliada em 250 mL de água ultrapura enriquecida com 10 mg L⁻¹ de PFOA, PFBS ou HFBA. Os experimentos foram conduzidos em batelada com reator de

polietileno, sob agitação magnética constante. Os experimentos de degradação por processos Fenton foram conduzidos comparando o uso de cloreto de ferro(II), cloreto de ferro(III) e FeOx 0,2 mmol L⁻¹ em processo homogêneo. O FeOx foi preparado in situ, com a adição de 1 mL de solução de FeCl₃ e 3 mL de oxalato de potássio (K₂C₂O₄), ambos em concentração 0,25 mol L⁻¹. Para o processo foto-Fenton heterogêneo, o catalisador foi uma magnetita (Fe₃O₄), em concentração 0,125 g L⁻¹, sintetizada pelo método de coprecipitação descrito por Yazdani e Seddigh (2016), usando sais de Fe(II) e Fe(III) como precursores. Para obter este material, cloreto de Fe(II) e Fe(III), em proporção 1:2 foram dispersos em água ultrapura, agitados em 200 rpm por 30 min e precipitados com NaOH 5 mol L⁻¹, formando um precipitado que foi lavado e seco, estando pronto para uso. Para foto-Fenton, foi utilizada radiação UV-A (2 lâmpadas de 15 W com emissão máxima em 365 nm) e UV-C (2 lâmpadas de 15 W com emissão máxima em 254 nm).

Para o processo redutivo, antes do início da reação, N₂ foi purgado em solução contendo 10 mg L⁻¹ por 30 min a uma vazão de 1,0 L min⁻¹ e em seguida foi adicionado 0,125 g L⁻¹ Fe⁰ 200 mesh, sem nenhum tratamento prévio. O fluxo de N₂ foi mantido sobre a superfície da solução durante todo o período experimental.

Alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos de tempo determinados (0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) para as análises químicas. Todos os experimentos foram conduzidos em pH 3,0, ajustado com H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Com o aumento esperado de pH em processo redutivo, o pH foi monitorado nos intervalos de tempo acima citados, e quando o pH da solução estava acima de 3,2, o meio reacional foi ajustado para pH 3,0 com a adição de algumas gotas de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

3.3. Determinação dos PFAS

A degradação do PFOA e HFBA foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência, acoplada a um detector de arranjo de diodo (HPLC-DAD), com detecção em 210 nm. Para o PFOA, o método proposto por Selahle et al. (2022) foi avaliado e adaptado para essa pesquisa. Foi utilizada uma coluna Luna C-18 (150 mm x 4,6 mm; 5 µm), fase móvel 32% acetato de amônio 10 mmol L⁻¹ e 68% de metanol, com vazão de 0,5 mL min⁻¹. Para o HFBA, foi necessário fazer um ajuste na proporção da fase móvel, mantendo 50% de acetato de amônio 10 mmol L⁻¹ e 50% de metanol.

Não foi possível quantificar o PFBS por HPLC-DAD devido à sua baixa absorção. A concentração do PFBS foi acompanhada por cromatografia líquida acoplada à espectrometria

de massas (LC-MS). Foi utilizada uma coluna Kinetex 1,7 μm EVO C-18 (50 x 2,1 mm), fase móvel acetato de amônio 10 mmol L⁻¹ e metanol (70:30), com vazão de 300 $\mu\text{L min}^{-1}$. A detecção foi feita por um equipamento 3200 QTRAP (quadrupolo ion trap linear), AB SCIEX, ionização por electrospray em modo negativo. Alíquotas de 100 μL foram retiradas e avolumadas para 1 mL (diluição de 10x), e em seguida injetadas no LC-MS.

Para identificar os produtos de degradação, duas soluções foram preparadas com 250 mL de água ultrapura enriquecida com PFAS. Uma delas foi submetida ao processo de degradação e a outra foi mantida como controle para avaliar uma possível degradação espontânea dos PFAS. Para a identificação dos produtos de transformação dos PFAS por LC-MS, foi usada coluna Kinetex C18 (150 x 3,0 mm; 5 μm), fase móvel composta por acetato de amônio 10 mM (A) e metanol (B), em modo de eluição gradiente: 0 – 2 min: 5% B; 2 – 11 min: 5 – 100% B; 11 – 13 min: 100% B; 13 – 13,5 min: 100 – 5%B; 13,5 – 16 min: 5% B. A detecção foi feita por um equipamento 3200 QTRAP (quadrupolo ion trap linear), ionização por electrospray em modo negativo. Os parâmetros de fonte de ionização foram: cortina de gás de 15 psi, tensão de -4000 V para o PFOA e -3500 V para o HFBA e PFBS, temperatura de 600 °C para o PFOA e 650 °C para HFBA e PFBS, energia de colisão de 22 a 37 eV para o PFOA, 40 a 56 eV para o HFBA e 18 a 30 eV para o PFBS.

3.4. Determinação de carbono orgânico total

Para acompanhar a mineralização do PFOA, PFBS e HFBA, alíquotas de 25 mL do tempo 0 min e do tempo 300 min de reação foram filtradas em membranas 0,45 μm (PVDF), previamente lavadas com 20 mL de água ultrapura, e posteriormente injetadas em um aparelho SHIMADZU TOC-LCSH. Esse equipamento faz a medida de Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico (CI), e por diferença fornece o carbono orgânico total (COT). Como as amostras são filtradas, a medição é do carbono orgânico dissolvido (COD). Dessa forma, foi possível acompanhar a mineralização das moléculas.

3.5. Determinação de fluoreto

O fluoreto gerado na degradação dos PFAS também foi quantificado por potenciometria com eletrodo íon seletivo. Para determinar a desfluoração, as amostras foram filtradas em membrana PVDF 0,45 μm (Allcrom) e submetidas ao método descrito pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA, 2017). O pH de 5,0 mL da amostra é ajustado acima de 5,0 com NaOH 0,5 mol L⁻¹, e adiciona-se 5,0 mL de um ajustador de força iônica (descrito no

método). Após o preparo, o potencial elétrico da amostra é medido usando um eletrodo íon seletivo combinado para F^- (Hanna HI4110), e um pHmetro Oakton pH 1100 series. Para contornar o efeito de possíveis interferentes, as medidas foram feitas usando o método de adição de padrão, com adição de solução padrão de NaF $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A curva de potencial do eletrodo em função de $\log [F^-]$ apresentou uma inclinação (S) de $53,9 \text{ mV}$. O eletrodo responde à atividade dos íons, então é importante usar um tampão de ajuste de força iônica no momento de leitura das amostras. As medidas do potencial medido pelo eletrodo são baseadas na equação de Nernst, exibida na Equação 12.

$$E_{\text{cell}} = K + \frac{0,0592}{n} pA \quad (12)$$

Nessa equação, E_{cell} representa o potencial medido em mV, a constante K é referente as constantes de potencial de membrana do eletrodo, n representa o número de elétrons envolvidos por átomo e $pA = -\log[F^-]$.

A adição múltipla de padrão fornece dados para um gráfico como o da Figura 6 e a extrapolação da reta permite calcular a concentração de fluoreto de acordo com a Equação 13.

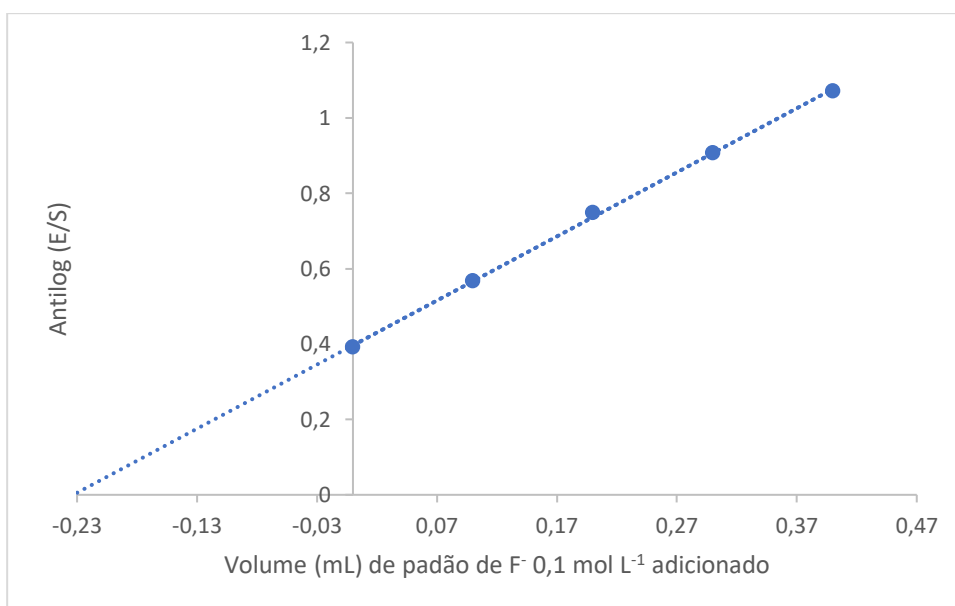


Figura 6: Gráfico típico do método de adição múltipla de padrões.

$$C_{F^-} = \frac{(-V_s * x)}{V} \quad (13)$$

Nessa equação, V_s é o volume obtido na extrapolação, x é a concentração de padrão utilizado e V é o volume de amostra analisada.

Como alternativa ao uso da potenciometria, a concentração de fluoreto também foi acompanhada por cromatografia iônica, usando um equipamento Metrohm 930 Compact IC Flex equipado com coluna Metrosep A SUPP5 150 x 4 mm e amostrador automático 863 compact autosampler, fase móvel Na_2CO_3 3,2 mmol L^{-1} e NaHCO_3 1,0 mmol L^{-1} , com solução supressora composta de H_2SO_4 500 mmol L^{-1} , ácido oxálico 100 mmol L^{-1} e acetona 5%. Para essa técnica, 10 mL de amostra foram retiradas, o pH foi ajustado para 6,0, filtradas em filtro PVDF 0,45 μm (Allcrom) para a remoção do ferro suspenso e posteriormente injetadas no sistema cromatográfico.

Com a concentração de fluoreto obtida pelas técnicas de cromatografia iônica ou potenciometria, a porcentagem de desfluoração dos PFAS foi determinada pela Equação 14.

$$\text{Desfluoração (\%)} = \frac{[F^-]}{[\text{PFAS}]_0 * n} * 100 \quad (14)$$

Onde o $[F^-]$ é a concentração de fluoreto (mol L^{-1}) em cada tempo de análise, $[\text{PFAS}]_0$ é a concentração inicial do analito (mol L^{-1}) e n é referente ao número de átomos de flúor da molécula do PFAS.

3.6 Determinação de peróxido de hidrogênio e ferro

Um equipamento SHIMADZU UVmini-1240 foi usado para acompanhar o consumo de H_2O_2 e a concentração de ferro em solução por método espectrofotométrico. O peróxido de hidrogênio foi quantificado pelo método do metavanadato de amônio proposto por Nogueira et al. (2005). Para determinação de ferro, foi utilizado o método da 1,10 – fenantrolina (RICE et al., 2012)

3.7 Quantificação de 7-hidroxycumarina (7HC)

A geração de radicais hidroxila foi estimada pela medida de 7-hidroxycumarina (7HC) gerada na reação entre cumarina 0,01 mol L^{-1} e radicais hidroxila (Eq. 15) (SHEN et al., 2017). A concentração de 7HC foi monitorada por HPLC (Shimadzu Prominence 20AT) acoplada a

um detector de fluorescência RF20A, utilizando uma coluna de separação Phenomenex Luna C-18 (150 mm x 4,6 mm; 5 µm), em modo isocrático com uma fase móvel de metanol e água (40:60), a uma vazão de 0,8 mL min⁻¹. Os comprimentos de onda para excitação e emissão foram mantidos em 332 nm e 456 nm, respectivamente. Foram preparadas duas curvas analíticas, uma com concentrações mais baixas de 7HC, na faixa de 0,05 a 5 µmol L⁻¹, e outra entre 10 a 200 µmol L⁻¹.



3.8 Toxicidade

As informações sobre toxicidade dos produtos de transformação gerados nos experimentos de degradação foram obtidas do software Ecological Structure Activity Relationship Model (ECOSAR), uma ferramenta desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Para estimar a toxicidade, encontra-se uma relação matemática entre o coeficiente de partição octanol-água e a toxicidade conhecida de uma classe de substâncias, esse cálculo recebe o nome de Relações Quantitativas Estrutura-Atividade (QSAR) (WRIGHT et al., 2022). Os valores de toxicidade conhecidos são obtidos através da exposição controlada de peixes de água doce, invertebrados e algas às substâncias de interesse. Com base nessa relação, é possível estimar a toxicidade de outras substâncias com características semelhantes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Separação e identificação dos PFAS por HPLC

Os seguintes cromatogramas foram obtidos para a injeção de PFOA e HFBA na concentração de 10 mg L^{-1} (Figuras 7A e 7B) e para a injeção de água ultrapura (7C e 7D). Não foi possível separar os dois PFAS em uma única análise cromatográfica, mesmo com proporções diferentes de fase móvel em eluição isocrático ou gradiente. Dessa forma, foi necessário adotar duas condições de eluição diferentes para quantificar os PFAS, com fase móvel constituída de acetato de amônio e metanol com proporção de 32% e 68%, respectivamente para o PFOA e na proporção de 50% e 50% para o HFBA

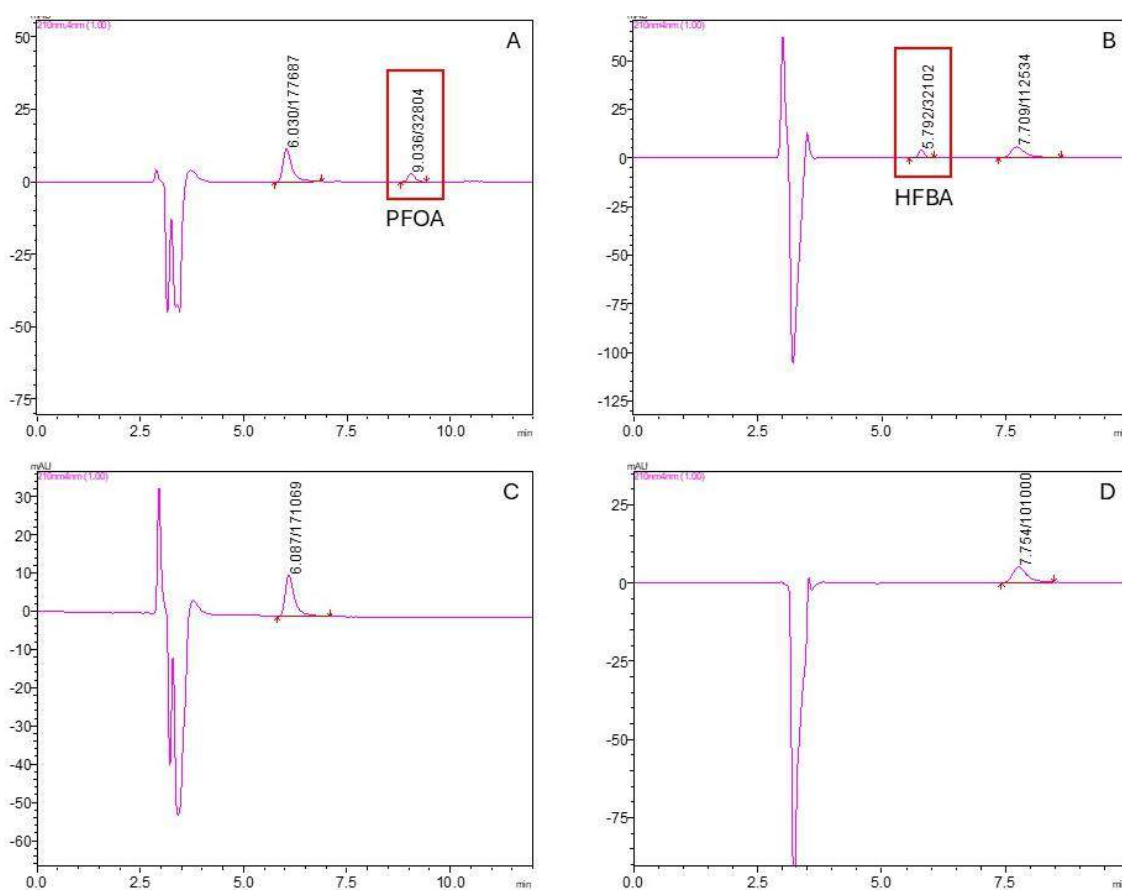


Figura 7: (A) cromatograma de separação do PFOA (10 mg L^{-1}); (B) cromatograma de separação do HFBA (10 mg L^{-1}); (C) Cromatograma de água ultrapura no método de separação do PFOA e (D) Cromatograma de água ultrapura no método de separação do HFBA. Condições: Acetato de amônio 10 mmol L^{-1} e metanol 32:68 para o PFOA e 50:50 para o HFBA, temperatura 40°C e vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

Para o PFOA (Figura 7.A), o pico no tempo de 9,0 min acompanhou proporcionalmente a variação de concentração injetada. Nesse cromatograma, também aparece um pico no tempo de retenção de 6,0 min, cuja área não varia com a mudança nas concentrações de PFOA

injetado, indicando uma possível contaminação no sistema, confirmada pela injeção de água ultrapura (Figura 7.C), em que o pico em 6,0 min permanece. O pico de HFBA apresenta um tempo de retenção de 5,7 min (Figura 7.B) e sua área varia proporcionalmente com a variação de concentração injetada. Nestas condições, é observado um pico em 7,7 min, cuja área não varia com as diferentes concentrações de HFBA injetadas, sugerindo novamente a possível contaminação que é confirmada ao injetar água ultrapura no sistema cromatográfico (Figura 7.D).

Após a definição dos métodos cromatográficos, foram preparadas curvas analíticas para o PFOA, HFBA e PFBS, com concentrações variando entre 0,5 e 20 mg L⁻¹ para os dois primeiros e 0,1 a 1 mg L⁻¹ para o PFBS, com padrões analisados em quadruplicatas. A Figura 8 apresenta as curvas de calibração para os três analitos.

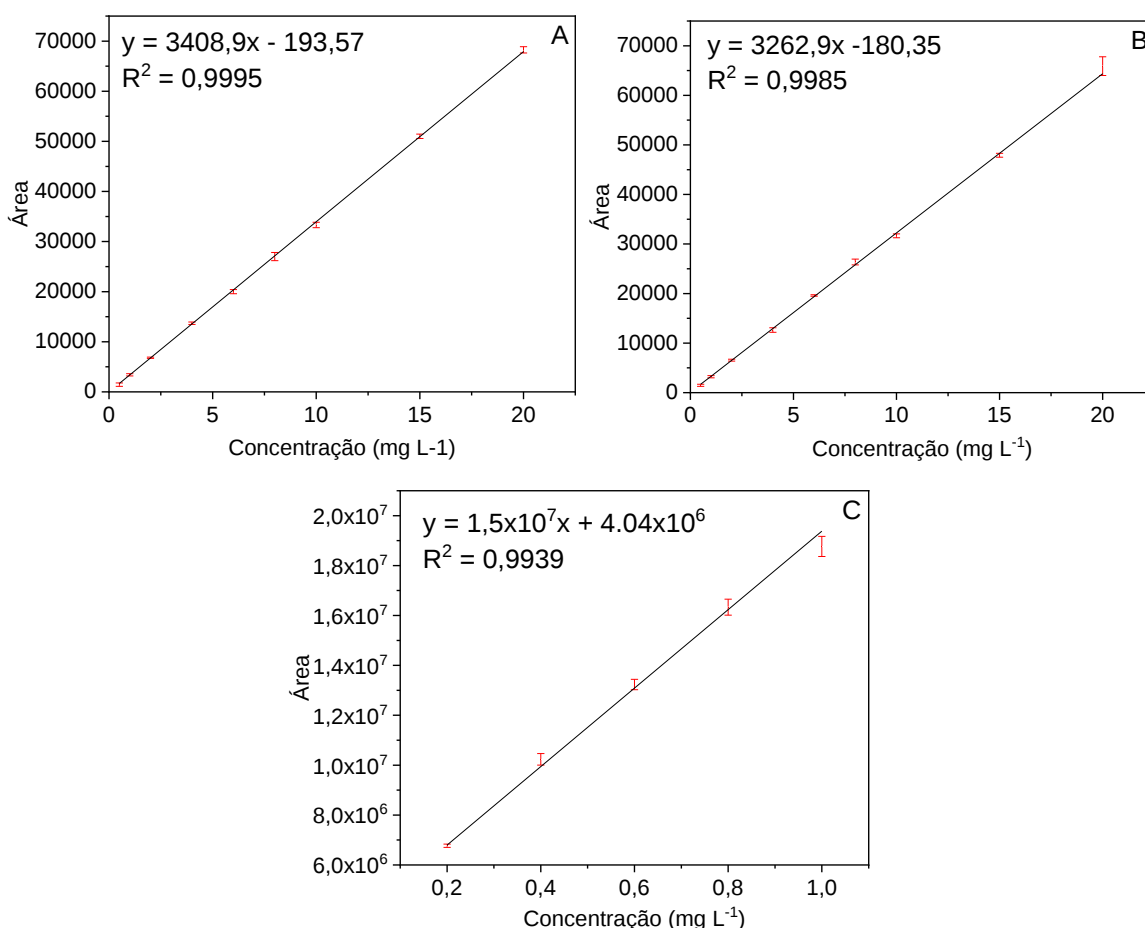


Figura 8: Curvas analíticas de (A) PFOA, (B) HFBA e (C) PFBS.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), foram calculados pelo desvio do intercepto (Sa) e a inclinação da curva (b). O cálculo de Sa é dado pela Equação 16.

$$Sa = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (16)$$

Onde $S_{y/x}$ é o resíduo do sinal resposta (eixo y) previsto para cada valor de x na regressão. Dessa forma, LD e LQ foram determinados usando as Eq. 17 e 18, respectivamente.

$$LD = \frac{3 * Sa}{b} \quad (17)$$

$$LQ = \frac{10 * Sa}{b} \quad (18)$$

A aplicação dos dados obtidos experimentalmente nas equações mostradas acima, forneceram os valores de LD de 0,1 mg L⁻¹ e LQ de 0,3 mg L⁻¹ para o PFOA, LD 0,2 mg L⁻¹ e LQ 0,6 mg L⁻¹ para HFBA e LD 0,04 e LQ 0,14 mg L⁻¹ para o PFBS.

4.2. Processo redutivo

Em primeiro momento, a degradação das três substâncias foi avaliada separadamente em um sistema contendo Fe⁰/N₂. Era esperado que a redução ocorresse devido aos centros deficientes de elétrons presentes nos carbonos ligados a flúor. Substâncias alifáticas halogenadas reagem lentamente com o HO• e o início da degradação dessas substâncias tende a ser mais rápida quando iniciada por processos redutivos ao invés de oxidativos (PEREIRA; FREIRE, 2005). Entretanto, neste trabalho, o uso dessa estratégia com Fe⁰ não se mostrou favorável em condições brandas, como mostrado na Figura 9.

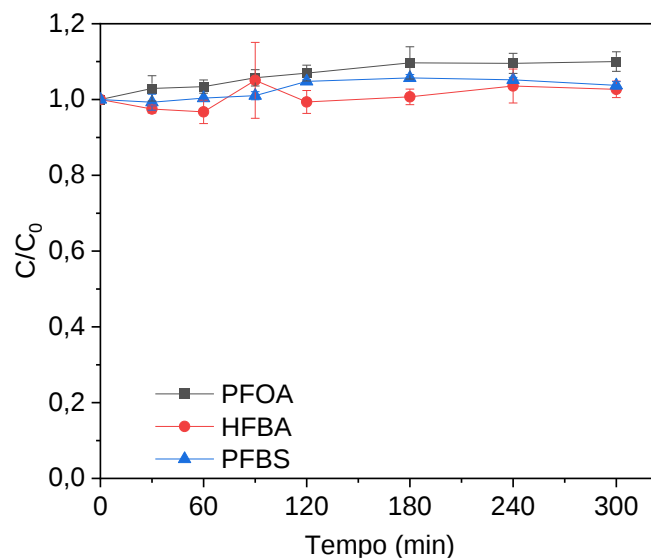


Figura 9: Degradação PFAS por processo redutivo. Condições: PFAS 10 mg L⁻¹, Fe⁰ 0,125 g L⁻¹, N₂ 1 L min⁻¹ e pH 3,0.

A degradação por processo redutivo é termodinamicamente possível para substâncias perfluoradas, entretanto requer condições críticas de trabalho como altas temperaturas e pressão (BLOTEVOGEL; GIRAUD; BORCH, 2018; HORI et al., 2006). O trabalho de Blotevogel, Giraud e Borch (2018) mostrou que o tempo de meia vida para o PFOA em um sistema redutivo é de 520.000 anos. Substâncias com grupo sulfônico (PFASs) também podem ser degradadas por processo redutivo, e são mais suscetíveis à remoção quando comparadas às substâncias com grupo carboxílico (PFCAs) (LIU et al., 2020), mas também se deparam com fatores cinéticos. Além do grupo funcional, o tamanho de cadeia também influencia na degradação, e moléculas com cadeia curta são mais recalcitrantes que moléculas de cadeia longa (MIRABEDINY et al., 2023).

Esse comportamento pode ser relacionado com os mecanismos propostos para a degradação de PFASs e PFCAs, que são diferentes. A via de degradação do PFOA e do PFOS em processo redutivo foi avaliada por Cui et al. (2020), propondo que em substâncias fluoradas com o grupo ácido, os elétrons hidratados atacam a ligação C-F na posição α ao grupo carboxílico, que está enfraquecida por indução e permite a troca do átomo de flúor por um de hidrogênio. Por outro lado, a degradação do PFOS ocorre pelo rompimento da ligação C-S que possui energia de ligação mais baixa (272 kJ mol⁻¹) do que a ligação C-F (536 kJ mol⁻¹). A degradação em meio redutivo de PFOS, PFOA e outros PFAS de cadeia curta é inviável em processos brandos (Tabela 2), pois necessitam de altas temperaturas e altos valores de pH para atingir bons resultados (CUI; GAO; DENG, 2020; LIU et al., 2020).

Tabela 2: Degradação redutiva de PFAS catalisada por Fe^0 , em caixa anaeróbica, em 120 dias. Fonte: Liu et al., 2020.

Substância	Fórmula química	Remoção (%)
PFOA	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$	20
PFHpA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CO}_2\text{H}$	10
PFHxA	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$	18
PFOS	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$	90
PFHpS	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{H}$	58
PFHxS	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$	24
PFBS	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$	20

Por outro lado, a degradação de PFAS combinando processo redutivo à irradiação UV atingiu 34% no caso de PFOA em 150 min em um sistema KI/UV/Ar (PARK et al., 2009) e 99% em 72h em um sistema Fe^0/UV , sem oxigênio (XIA et al., 2022). Nesse trabalho, a degradação do PFAS em um sistema Fe^0/UV foi avaliada e atingiu 17%, 2% e 15% para o PFOA, HFBA e PFBS, respectivamente, em 300 min (Figura 10.A).

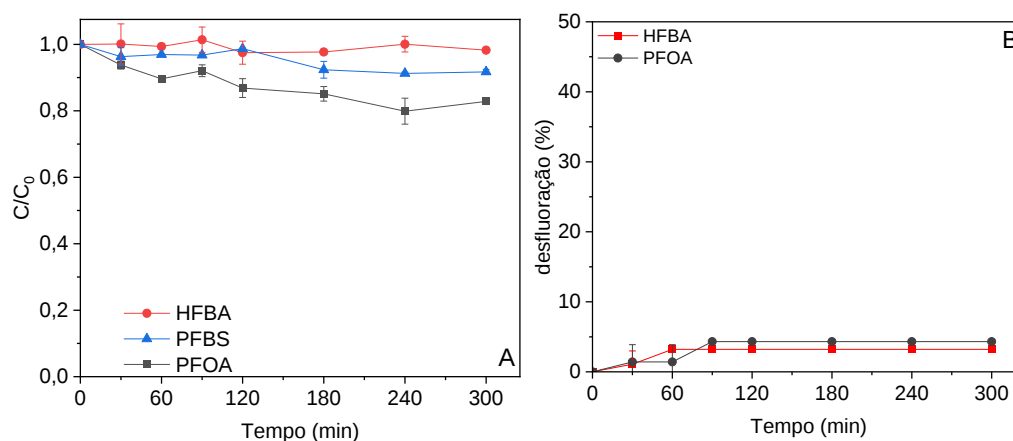


Figura 10: (A) remoção de PFAS por processo redutivo e (B) desfluorinação. Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , Fe^0 0,125 g L^{-1} , N_2 1 L min^{-1} , UV-C e pH 3,0.

Os resultados alcançados nesse trabalho apresentam comportamento semelhante aos dados mostrado na Tabela 2, em que a degradação é maior em substâncias de cadeia longa. Nesse caso, a remoção do PFOA (oito carbonos na cadeia alifática) foi maior que a remoção do HFBA (quatro carbonos na cadeia alifática). O efeito do grupo funcional também é observado pois o PFBS (quatro carbonos e grupo sulfônico) atinge maiores porcentagens de remoção quando comparado ao HFBA (quatro carbonos e grupo carboxílico).

A concentração de F^- gerada na decomposição do PFOA e HFBA ficou abaixo do LQ ($0,37 \text{ mg L}^{-1}$), entretanto, a fim de permitir a comparação visual dos resultados de desfluoração dos diferentes PFAS, na Figura 10.B, são mostrados valores de desfluoração referentes à metade do valor de LQ, conforme adotado para tratamento de dados ambientais (WOOD; BERESFORD; COPPLESTONE, 2011). Para o PFBS, não foi observado nenhum sinal, indicando a não formação de fluoreto a partir da degradação do PFBS. A não desfluoração do PFBS pode estar relacionada com a degradação via dessulfonação, que promove o rompimento da ligação C-S, gerando PFAS com grupo carboxílico (CUI; GAO; DENG, 2020). Nesse mecanismo, após o rompimento da ligação C-S, é formado um radical perfluoroalquil, na sequência forma uma perfluoroalquil álcool e por fim, uma única etapa de desfluoração para gerar perfluoroalquil com grupo carboxílico. Esse mecanismo é ilustrado na Figura 11, embora ele seja referente à degradação do PFOS, ele é proposto para substâncias com tamanho de cadeia variado.

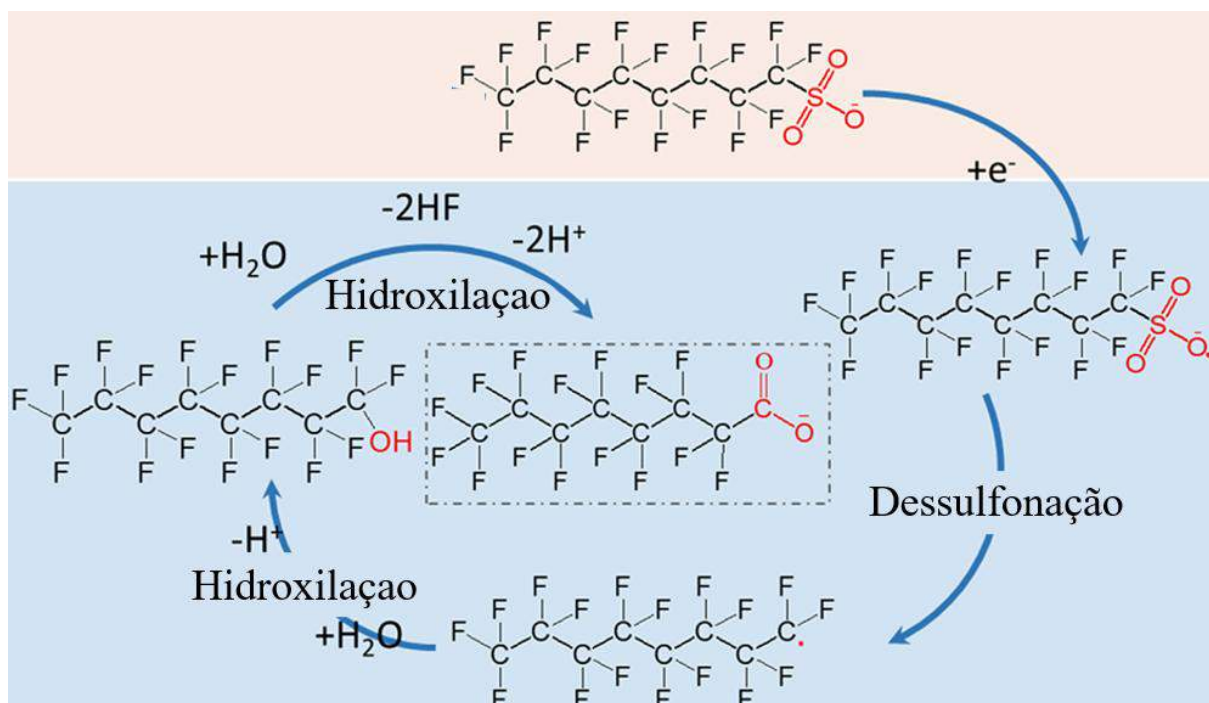


Figura 11: Mecanismo proposto para redução de PFOS. Adaptado de Chen et al. (2022).

Embora exista um perfil de degradação do PFOA, não é claro se o principal agente é o e_{aq}^- ou a degradação fotolítica por uma possível formação de um complexo entre espécies iônicas de ferro e o PFOA (XIA; LIU, 2020). Diante das dificuldades encontradas para a remoção do PFAS por processo redutivo, que não resultou alta taxa de degradação, o processo ainda levou à dissolução de $0,79 \text{ mmol L}^{-1}$ ($44,1 \text{ mg L}^{-1}$) de íons de ferro, um valor quatro vezes maior

que a concentração usada em processo Fenton homogêneo, que mesmo em menor concentração, atinge remoções próximas de 57% (seção 4.4). Essa alta concentração de ferro dissolvido gerado se torna um novo problema ambiental, visto que excede o limite legal de lançamento de efluente para esse metal no Brasil, que é de 15 mg L^{-1} , previsto pela Resolução Conama (2005).

4.3. Processo foto-Fenton heterogêneo

Enquanto a redução foi avaliada para os três analitos, o processo foto-Fenton em meio heterogêneo e homogêneo foi avaliado inicialmente para o PFOA, e os processos com maior eficiência foram aplicados para o HFBA e PFBS.

O Fe_3O_4 sintetizada alcançou características desejadas para catalisadores da reação de Fenton, como grande área superficial específica ($153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume de poro ($0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e tamanho de poro ($6,05 \text{ \AA}$). O Fe_3O_4 foi usado como catalisador em processo foto-Fenton heterogêneo, que não reduziu a concentração inicial em mais do que 10%, como mostrado na Figura 12.A. O uso de uma magnetita pode levar à lixiviação de espécies de ferro em solução que podem atuar complexando o PFOA, entretanto esse material não liberou quantidade significativa de ferro em solução, já que as concentrações ficaram abaixo do LQ ($1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). A não lixiviação de ferro confirma que os resultados de degradação alcançados, foram de fato pela reação em meio heterogêneo.

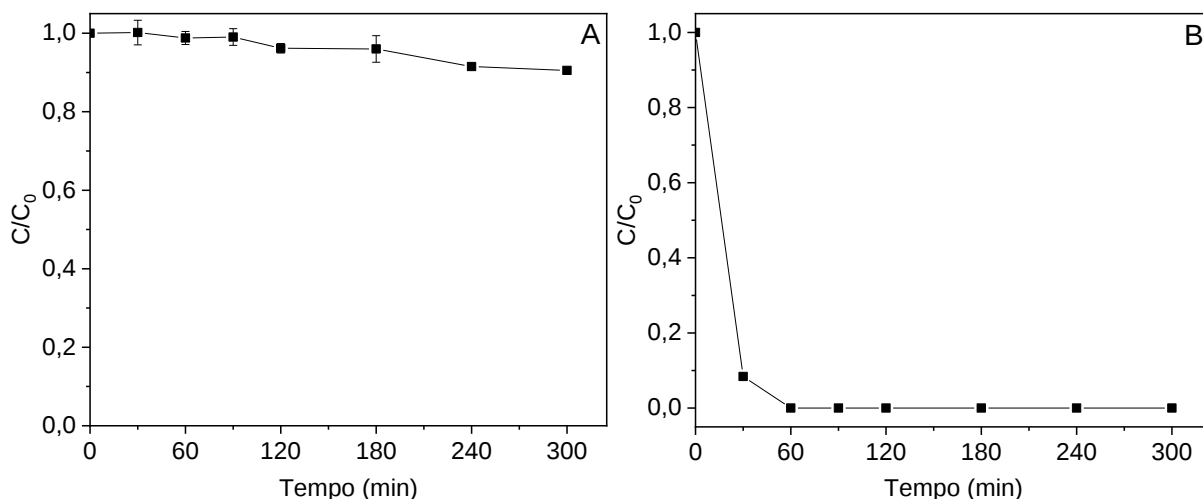


Figura 12: (A) processo foto-Fenton heterogêneo aplicado ao PFOA e (B) consumo de H_2O_2 . Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe_3O_4 $0,125 \text{ g L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.

O peróxido de hidrogênio foi totalmente degradado em 60 minutos, como mostrado na Figura 12.B. Mesmo com o alto consumo de H_2O_2 , não foi observada alta taxa de degradação no processo Fenton heterogêneo. Nesse caso, a diminuição da concentração inicial pode ocorrer

pela fotólise direta que decompõe o H_2O_2 com rendimento $\Phi \sim 1,0$ para a formação de $\text{HO}^\bullet$, quando irradiado a aproximadamente 254 nm (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). A decomposição do H_2O_2 também pode ser pelo aumento de temperatura, que no início do processo é próxima de 26,2 °C, e chega a 42,2 °C após 300 min, o que também pode favorecer a decomposição térmica do H_2O_2 em O_2 e H_2O . Além disso, mesmo que o sistema consiga gerar radicais $\text{HO}^\bullet$, ele tem pouca eficiência para a remoção de substâncias perfluoradas, o $\text{HO}^\bullet$ obtido em um sistema UV/ H_2O_2 não melhorou a degradação quando comparada com um sistema de degradação na ausência de H_2O_2 . Foi demonstrado anteriormente que a remoção de PFOA passou de 21,1% em um sistema de fotólise, para 19,7% na presença de H_2O_2 para gerar radicais $\text{HO}^\bullet$ (JAVED et al., 2020). Um mecanismo proposto para a degradação dessas substâncias é pela formação de um radical $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO}^\bullet$, obtido após a abstração de um hidrogênio de uma molécula neutra $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$ (ALALM; BOFFITO, 2022; LIU; GUAN; XIAO, 2022). Neste trabalho os experimentos foram conduzidos em pH 3,0, em que coexistem as espécies protonadas e desprotonadas de PFOA, como pode ser visto no diagrama de espécies para o PFOA (Figura 13).

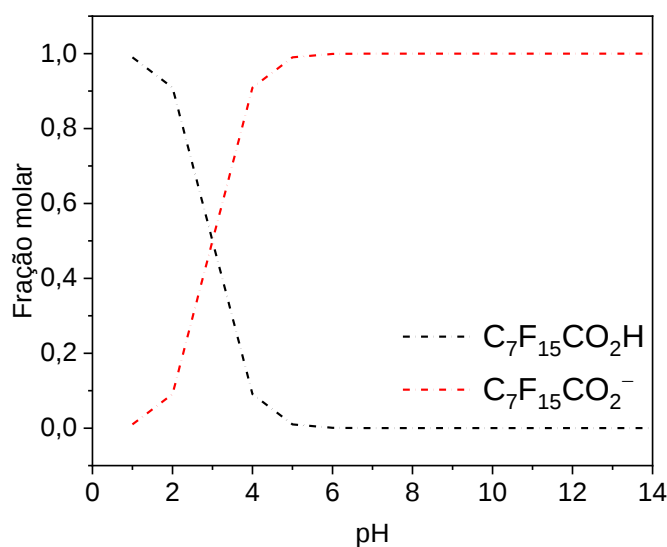


Figura 13: Diagrama de especiação de espécies do PFOA.

Phan Thi et al., (2013) demonstraram que os radicais hidroxila obtidos por fotólise do H_2O_2 reagiram com baixa eficiência na degradação de PFOA 50 mg L^{-1} , resultando em taxas de degradação de 32,3% em 12 horas sob irradiação de 254 nm, contra 52,1% obtido em PFOA/UV no mesmo tempo. A menor eficiência na presença de H_2O_2 pode estar relacionada com o efeito de filtro do H_2O_2 , que protege a solução da penetração UV (JAVED et al., 2020).

A baixa degradação obtida neste trabalho em meio heterogêneo com magnetita sintetizada, juntamente com as informações relatadas em outros trabalhos, leva a entender que a aplicação de um processo oxidativo avançado, baseado na reação de foto-Fenton heterogêneo com magnetita é inviável para a degradação dos PFAS sob as condições experimentadas.

4.4 Processo foto-Fenton homogêneo

Após os resultados com baixa remoção do PFOA em meio heterogêneo, a eficiência do processo Fenton homogêneo foi avaliada. Entretanto, nas condições adotadas, após um período de 300 min não foi observada a degradação do PFOA no escuro apesar do consumo de 70% de H_2O_2 (Figura 14). Como já mencionado anteriormente, este consumo de H_2O_2 pode ser resultado da decomposição do H_2O_2 a O_2 e H_2O . Porém, o processo Fenton é bastante eficiente para gerar $\text{HO}^\bullet$ a partir do Fe^{2+} , mesmo na ausência de irradiação. Por outro lado, à medida em que Fe^{2+} é oxidado, o Fe^{3+} vai sendo acumulado, deixando o Fe^{2+} indisponível para catalisar a decomposição do H_2O_2 e como consequência a taxa de reação de degradação é reduzida.

No entanto, os resultados mostram que existe uma forte influência da fonte de irradiação UVC na degradação do PFOA no processo foto-Fenton. Ao comparar a degradação usando irradiação UVA e UVC (Figura 14.A), observa-se a contribuição favorável de fonte de luz mais energética, UVC, que promoveu a remoção de 57% do PFOA, enquanto o processo sob UVA levou a apenas 3% de remoção.

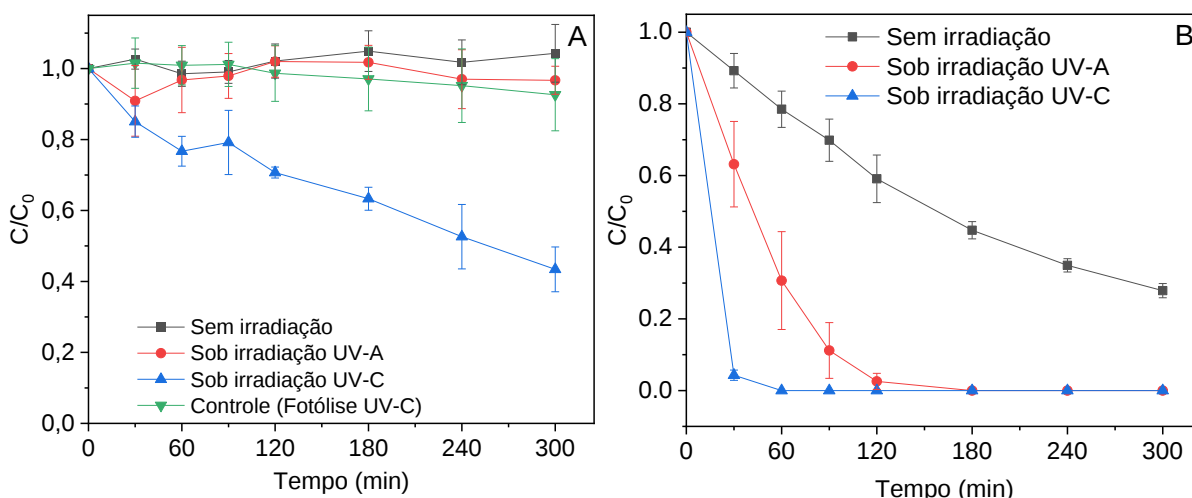


Figura 14: (A) Degradação de PFOA por fotólise, Fenton e foto-Fenton e (B) consumo de H_2O_2 com diferentes fontes de irradiação. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0.

Observando os três sistemas (Fenton, foto-Fenton UVA e foto-Fenton UVC), é notável o consumo de peróxido de hidrogênio, mas somente foi observada degradação em um sistema usando lâmpada UVC. O PFOA apresenta absorção em regiões abaixo de 220 nm, a absorção é reduzida com o aumento de comprimento de onda até a região do visível e dessa forma, absorve fótons com energia de pelo aproximadamente 5 eV. (Figura 15) (JING; ZHANG; LIU, 2007).

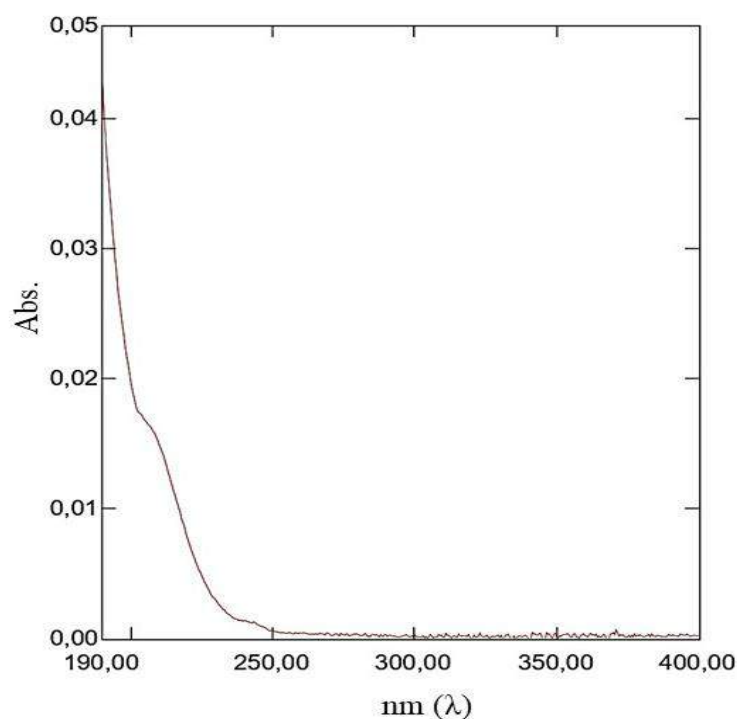


Figura 15: Espectro de absorção no ultravioleta do PFOA 10 mg L⁻¹.

A irradiação é importante para que as ligações C-F sejam enfraquecidas pela redução da separação entre os orbitais HOMO e LUMO, permitindo que ocorra o ataque do radical hidroxila (YAMIJALA et al., 2022). A lâmpada com emissão em 254 nm fornece aproximadamente 4,9 eV, enquanto as lâmpadas com emissão em 365 nm fornecem aproximadamente 3,4 eV de acordo com a Equação 19:

$$\mu \text{ (eV)} = \frac{h * c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (19)$$

onde a constante 1240 engloba constante de Plank ($h = 4,14 \times 10^{-15}$ eV s), a velocidade da luz ($c = 2,9979 \times 10^8$ m s⁻¹) e o comprimento de onda (λ) em nm. Esta maior energia da lâmpada UVC explica a maior degradação obtida em relação a UVA.

A degradação do PFOA pode liberar F⁻ pela quebra das ligações C-F, e os íons fluoreto livres em solução podem causar efeito inibitório na reação de Fenton devido à complexação do Fe³⁺ (log K = 5,18), e pode deixar o Fe(III) indisponível para a reação com H₂O₂ (Eq. 1). Portanto, foi avaliada a degradação usando o complexo ferrioxalato ([Fe(C₂O₄)₃]³⁻) como fonte de ferro para o meio reacional. Esse complexo de Fe(III) é bastante sensível à irradiação, e ao ser fotolisado gera íons Fe²⁺ com maior rendimento quântico quando comparado com a fotólise de aquo-complexos de ferro, mostrada na Eq. 2 (NOGUEIRA et al., 2007).

A Figura 16 compara a eficiência de degradação para um sistema contendo apenas Fe(II) e um outro com o complexo FeOx. As eficiências de degradação com Fe(II) e FeOx foram muito próximas. A não melhoria na degradação partindo do FeOx indica que o fluoreto gerado não atua como um inibidor da reação de degradação, ou não há desfluoração significativa para esse efeito. A desfluoração alcançada a partir da degradação de 10 mg L⁻¹ de PFOA, com o uso de Fe²⁺ foi de aproximadamente 23%, o que representa 0,085 mmol L⁻¹ de F⁻, um valor 2,3 vezes menor que a quantidade de ferro dissolvido (0,2 mmol L⁻¹). A baixa concentração de fluoreto não resulta na total complexação de ferro, e portanto, não reduz a ação catalítica do ferro.

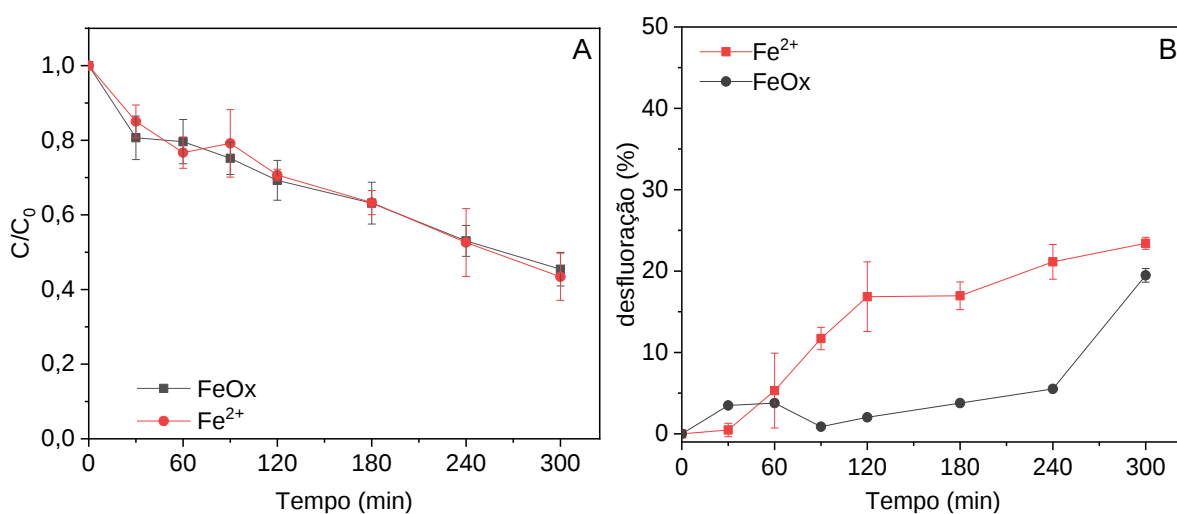


Figura 16: (A) Comparação do processo foto-Fenton aplicado ao PFOA variando a fonte de íons ferro e (B) desfluoração. Condições: PFOA 10 mg L⁻¹, catalisador 0,2 mmol L⁻¹, H₂O₂ 10 mmol L⁻¹, pH 3,0 e irradiação UVC.

Embora a degradação iniciada com Fe^{2+} e FeOx tenha alcançado taxas muito próximas de degradação, nota-se uma diferença no perfil de liberação de fluoreto. O Fe^{2+} é convertido em Fe^{3+} que pode promover a degradação do PFOA por fotólise do complexo formado, e o FeOx ao ser irradiado gera Fe^{2+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, que é decomposto em $\text{CO}_2^{\bullet-}$, e que pode participar ativamente como agente redutor, e promover degradação do PFOA tanto por meio da irradiação do complexo PFOA- Fe^{3+} formado, quanto por ação redutiva do $\text{CO}_2^{\bullet-}$ (WANG; ZHANG, 2016). Não está claro se a presença do oxalato em solução alterou a rota de degradação, levando a menor desfluoração.

A degradação de PFOA por foto-Fenton homogêneo alcançou maiores taxas de degradação em comparação ao procedimento heterogêneo, com degradação de 57% e 55% usando Fe^{2+} e FeOX, respectivamente, em 300 min, contra 10% usando Fe_3O_4 . Com esses resultados, a hipótese é que o ferro dissolvido além de catalisar a decomposição do H_2O_2 , pode favorecer a decomposição direta do PFOA quando irradiado por luz UV-C. Se essa for de fato uma importante via na degradação, é esperado que haja diferença na remoção do PFOA usando diferentes fontes de ferro solúvel. Foi relatado que Fe^{2+} e Fe^{3+} afetam de forma diferente a remoção de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ PFOA, com degradação de 46 e 26% em sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente (TANG et al., 2012). A comparação desse processo é vista na Figura 17, onde o uso de Fe^{2+} resultou em degradação e principalmente desfluoração em relação ao uso de Fe^{3+} .

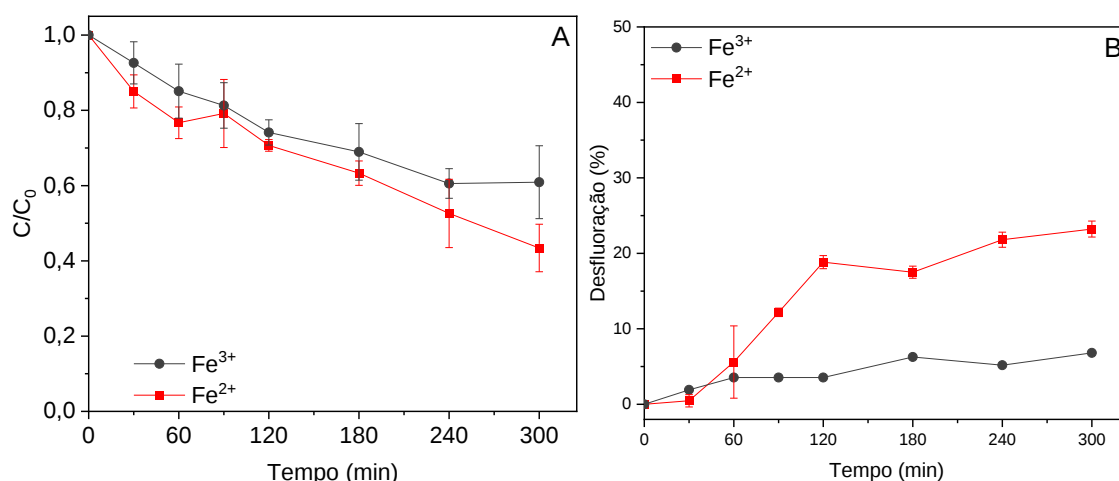


Figura 17: Comparação da eficiência do processo foto-Fenton iniciada por Fe^{2+} e Fe^{3+} . (A) degradação do PFOA e (B) desfluoração. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , catalisador $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.

A degradação é proposta em dois estágios, com participação minoritária do $\text{HO}^\bullet$. Em um primeiro momento os radicais hidroxila em solução atacam o PFOA e em um segundo estágio o Fe^{3+} forma um complexo com PFOA $[\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO-Fe}]^{2+}$ que quando irradiado, gera um íon radical instável (TANG et al., 2012; WANG et al., 2017). Nesse caso, a degradação partindo do Fe^{3+} pode ser menos eficiente se houver participação de $\text{HO}^\bullet$ na etapa inicial de decomposição do PFOA, porque o Fe^{3+} decompõe o H_2O_2 para formar um radical menos reativo (TANG et al., 2012), como visto na Equação 20.



As observações experimentais apontam para a melhor eficiência partindo do Fe^{2+} , e para entender mais sobre a via de degradação do PFOA, alguns experimentos de controle e a quantificação de 7HC, como forma de estimar a geração de $\text{HO}^\bullet$, foram feitos para esclarecer a contribuição das espécies em solução no processo de degradação (Figura 18).

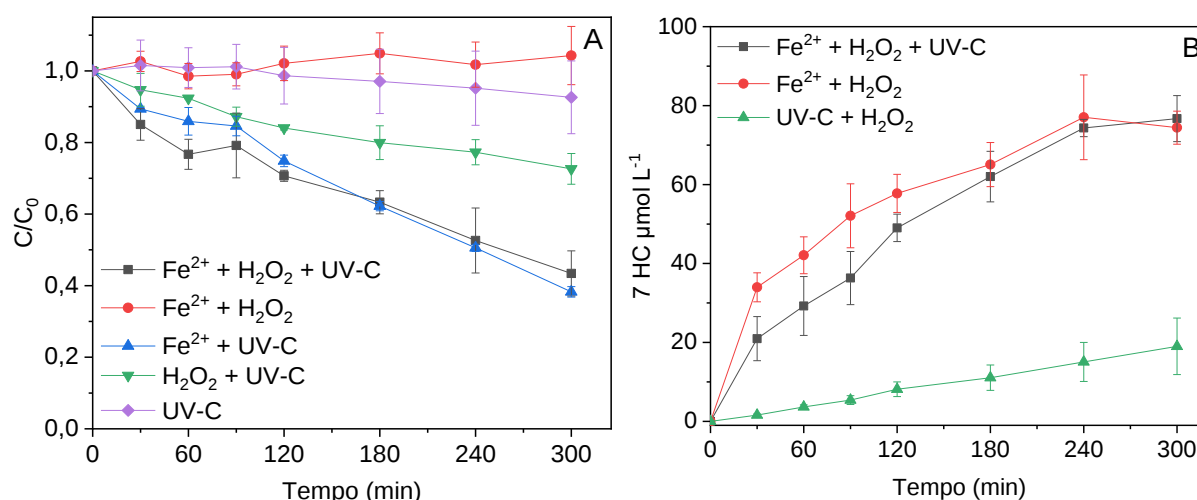


Figura 18: (A) Comparação da reação foto-Fenton com os experimentos controle e (B) geração de 7HC. Condições: PFOA 10 mg L⁻¹, Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹, H₂O₂ 10 mmol L⁻¹, pH 3,0.

A fotólise direta da amostra não levou a resultados significativos, embora a irradiação seja importante para o enfraquecimento das ligações C-F porque excita os elétrons levando à diminuição da separação entre os orbitais HOMO e LUMO (YAMIJALA et al., 2022), sendo necessário um agente oxidante para promover a degradação. Os resultados da quantificação de 7HC corroboram essa informação, visto que a quantidade de 7HC gerada no sistema Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV-C}$) são próximas. Entretanto, apenas em meio

contendo ferro solúvel e irradiado é observada degradação (Figura 18.A e 18.B). É importante destacar que a degradação no controle contendo apenas Fe^{2+} e UVC foi ligeiramente superior à alcançada em foto-Fenton, com 62% e 57% de remoção, respectivamente, e no controle contendo H_2O_2 e irradiação UVC, a degradação foi em torno de 25%, indicando que o ferro solúvel exerce maior contribuição na degradação quando comparado com o $\text{HO}^\bullet$, além disso, a junção de ambos não gerou um efeito sinérgico.

Alguns álcoois como o t-butanol, consomem $\text{HO}^\bullet$ ($k = 0,4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), então o t-butanol pode ser usado como sequestrante de $\text{HO}^\bullet$ para entender o efeito da inibição desse radical nos processos de degradação oxidativa (HE et al., 2016).

A confirmação da maior contribuição do Fe^{2+} em relação ao radical hidroxila foi obtida ao adicionar t-butanol no meio reacional para o sequestro dos radicais $\text{HO}^\bullet$ (Figura 19). Diferente do que foi proposto no trabalho de Tang et al. (2012), em que no primeiro estágio a degradação ocorre pelo ataque de $\text{HO}^\bullet$, os dados com t-butanol indicam o oposto, em que nos minutos iniciais a degradação é semelhante com e sem t-butanol, e após 90 min, a degradação é reduzida no sistema com t-butanol, e dessa forma, o ataque de $\text{HO}^\bullet$ seria em um segundo estágio de degradação.

Na presença do Fe^{2+} e H_2O_2 sob irradiação UVC, a degradação do PFOA é parcialmente inibida na presença do t-butanol, que diminui de 57% para 32% após 300 min, indicando a contribuição do $\text{HO}^\bullet$ na degradação (Figura 19.A). Na ausência do Fe^{2+} , o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ passa de 24% para 6% na presença do t-butanol também em 300 min (Figura 19.B), indicando uma forte contribuição do $\text{HO}^\bullet$, porém com baixa degradação. Entretanto, a inibição da degradação devido ao t-butanol é menor na presença do Fe^{2+} e ausência do H_2O_2 , levando a degradação de 62% para 42% no mesmo tempo (Figura 19.C). Enquanto a degradação foi reduzida aproximadamente em 1,78 e 1,48 vezes no sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{UVC}$, respectivamente com a presença de t-butanol, a redução em sistema contendo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ foi de 4 vezes. Esses resultados indicam que a rota de degradação ocorre principalmente pela interação com o Fe^{2+} e com um efeito menor obtido pela ação do $\text{HO}^\bullet$.

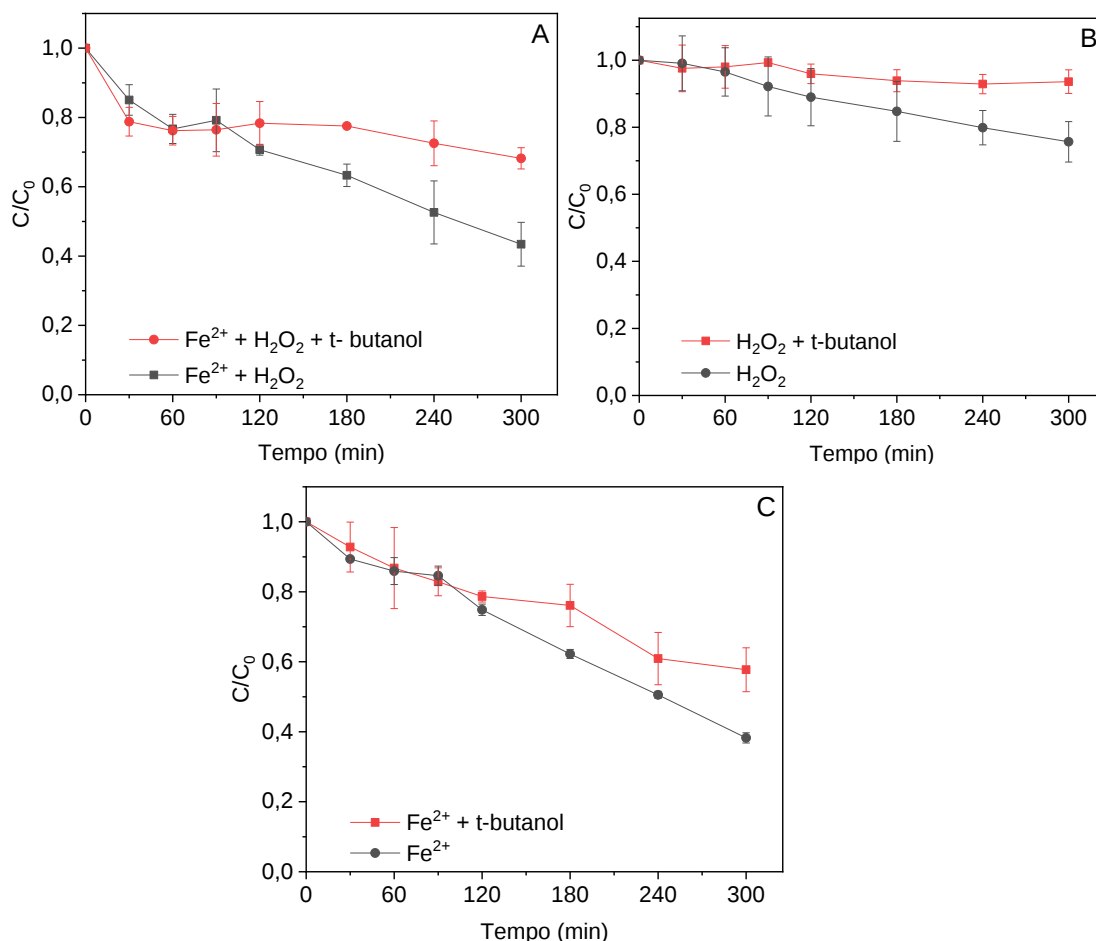


Figura 19: Contribuição do $\text{HO}^\bullet$ na degradação do PFOA por (A) foto-Fenton, (B) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e (C) Fe^{2+}/UV . Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , t-butanol 50 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UV-C.

A degradação por processo foto-Fenton segue semelhante nos primeiros 90 minutos sem e com o t-butanol (Figura 19). A partir deste tempo, a reação apresenta maior taxa na ausência de t-butanol e atinge 57% de degradação de PFOA em 300 min, enquanto na presença de t-butanol somente 32% são atingidos no mesmo tempo. Como discutido anteriormente, o ferro interage ao mesmo tempo com o H_2O_2 e com o PFOA, e esse pode ser o motivo pelo qual a degradação é semelhante nessa etapa, considerando que a decomposição completa do H_2O_2 ocorre nos primeiros 60 min de experimento (Figura 14.B). Após essa etapa, o peróxido de hidrogênio é consumido e o ferro fica totalmente disponível para interagir e degradar o PFOA.

O ferro solúvel, juntamente com a luz UVC, têm mostrado serem os principais agentes para a degradação do PFOA, e dessa forma, a degradação foi acompanhada usando uma concentração maior de Fe^{2+} , passando de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ para $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$. Embora a degradação com maior concentração de Fe^{2+} seja semelhante para ambas as concentrações, observa-se uma

diferença na cinética de decomposição, com taxa ligeiramente maior com $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} (Figura 20).

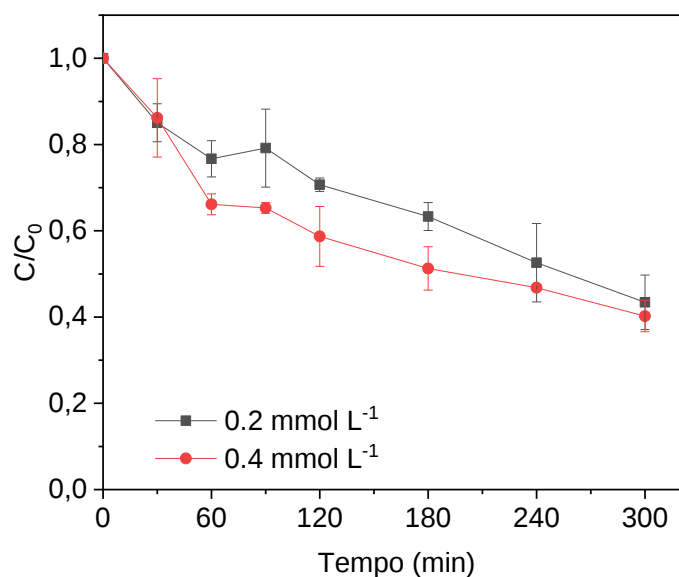


Figura 20: Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do PFOA. Condições: PFOA 10 mg L^{-1} , H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UV-C.

Os parâmetros cinéticos de degradação do PFOA foram obtidos com a tentativa de ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, considerando todo o tempo de degradação para as duas concentrações iniciais de Fe^{2+} (Tabela 3). Como a degradação final é semelhante, as constantes (k) obtidas são próximas para as duas concentrações de ferro, com melhor ajuste para a concentração inicial de Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos de degradação obtidos para a degradação do PFOA aplicando o processo foto-Fenton homogêneo, variando a concentração inicial de Fe^{2+} .

Concentração Fe^{2+} (mol L^{-1})	Pseudo primeira ordem		$t_{1/2}$ (min)
	k (min^{-1})	R^2	
0,2	$2,8 \times 10^{-3}$	0,9640	252
0,4	$3,4 \times 10^{-3}$	0,9210	203

Ao dobrar a concentração inicial de ferro dissolvido, foi observada uma diminuição de 9% em $t_{1/2}$ de degradação do PFOA, indicando que a concentração de ferro em solução é um importante parâmetro na etapa inicial de degradação.

A interação entre o PFOA e Fe^{3+} ocorre por um mecanismo de transferência de carga do ligante para metal, onde o Fe^{3+} deficiente em elétrons atrai o PFOA que quando irradiado,

produz uma espécie radicalar instável e a formação desse complexo é mantida conforme a disponibilidade de Fe^{3+} (CHEN et al., 2022a). Embora a reação seja iniciada por Fe^{2+} , ele pode ser oxidado a Fe^{3+} na presença de oxigênio, dessa forma, uma maior concentração de íons de ferro em solução pode representar maior eficiência de degradação do PFOA por meio da possível complexação Fe(III)-PFOA . No trabalho de Jin et al. (2014), foi observado por cromatografia líquida de ultra eficiência, que a resposta de concentração de PFAS em solução é reduzida quando se aumenta a concentração de íons férricos em solução, o que indica uma formação de complexo entre os íons e o PFAS.

O efeito da concentração de Fe^{2+} foi avaliada também para o HFBA e PFBS, ambos em processo foto-Fenton. A degradação iniciada com $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} alcançou 13% e 5% para o HFBA e PFBS, respectivamente. O aumento na concentração de Fe^{2+} não resultou em diferenças significativas na remoção do HFBA e PFBS (Figura 21).

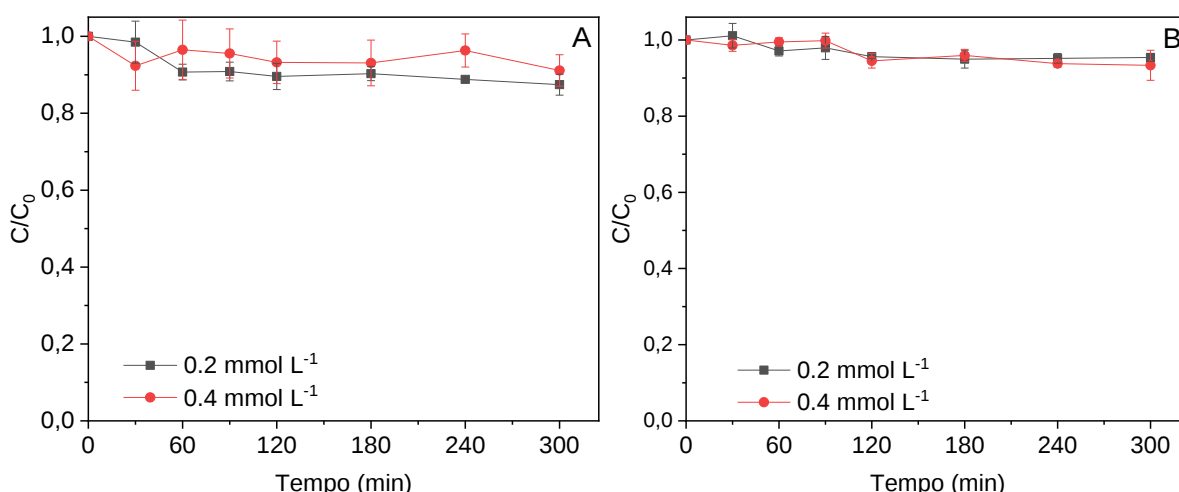


Figura 21: Degradação do (A) HFBA e (B) PFBS variando a concentração de Fe^{2+} . Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UV-C.

Quando se compara a degradação obtida para os três PFAS, é possível observar que o tamanho de cadeia possui uma forte influência na degradação. A melhor remoção obtida para o PFOA ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$) foi de 57%, um valor superior ao obtido para o HFBA ($\text{C}_3\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$) que foi de apenas 12%, ambos em 300 min. Por outro lado, ao compararmos a degradação do HFBA com o PFBS ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), ambos com quatro carbonos na cadeia principal, mas com o grupo funcional diferente, sendo o carboxílico para o HFBA e sulfônico para o PFBS, a diferença de degradação foi menor, sendo 12% e 5%, respectivamente. A baixa degradação dos PFAS de cadeia curta está de acordo com o trabalho de Tenorio et al. (2020), que coloca substâncias de cadeia longa como PFOA e PFOS mais suscetíveis à degradação do que seus análogos de cadeia

menor, porque segundo os cálculos de teoria de densidade funcional, a energia de dissociação C-F é menor em substâncias com maior número de carbonos.

Determinar a concentração de fluoreto em solução permite abordar a degradação em termos de desfluoração. A desfluoração foi acompanhada apenas durante a aplicação do processo foto-Fenton usando $0,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e a desfluoração não foi superior a 25% para o PFOA, e abaixo de 5% para o HFBA e PFBS em 300 minutos. Esse comportamento indica que a degradação leva à formação de produtos de transformação ainda fluorados. Dessa forma, à medida que um PFAS é degradado, novas substâncias perfluoradas de cadeia curta são formadas, assim como observado por Alalm e Boffito (2022) (Figura 22)

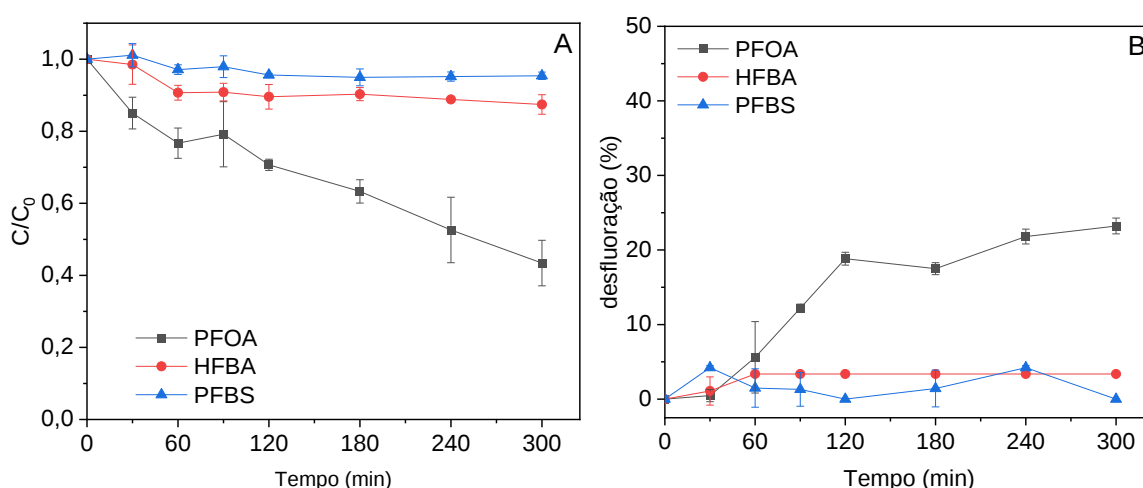


Figura 22: (A) degradação e (B) desfluoração PFAS por processo foto-Fenton. Condições: PFAS 10 mg L^{-1} , Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , pH 3,0 e irradiação UVC.

4.5 Efeito da concentração inicial, degradação simultânea e remoção de Carbono Orgânico Total (COT)

A degradação dos PFAS separadamente por processo foto-Fenton alcançou melhores resultados quando comparado ao processo redutivo, e o PFOA foi a substância que apresentou maior degradação. A eficiência de degradação depende da concentração inicial. Foi relatado que um aumento de dez vezes a concentração inicial do PFOA diminuiu a eficiência de degradação de 99,8% para 70,4% em um sistema de eletro oxidação (SAMUEL et al., 2024). Os experimentos de degradação até aqui discutidos foram feitos partindo da concentração de 10 mg L^{-1} dos PFAS, o que representa uma concentração de PFOA de $24 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, HFBA de $47 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e PFBS de $33 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Para avaliar a degradação simultânea, o experimento foi iniciado adotando a concentração inicial de $8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada PFAS. Essa concentração foi

adotada para que a solução final tivesse $1/3$ da concentração inicial do PFOA, o que corresponde a $3,3 \text{ mg L}^{-1}$ de PFOA. Os outros analitos em concentração de $8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ têm concentrações correspondentes de $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ (HFBA) e $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ (PFBS). Nestas concentrações, a porcentagem de degradação dos PFAS simultaneamente foi inferior à observada isoladamente, atingindo 47%, 9% e 3% para o PFOA, HFBA e PFBS, respectivamente, apesar das menores concentrações molares (Figura 23).

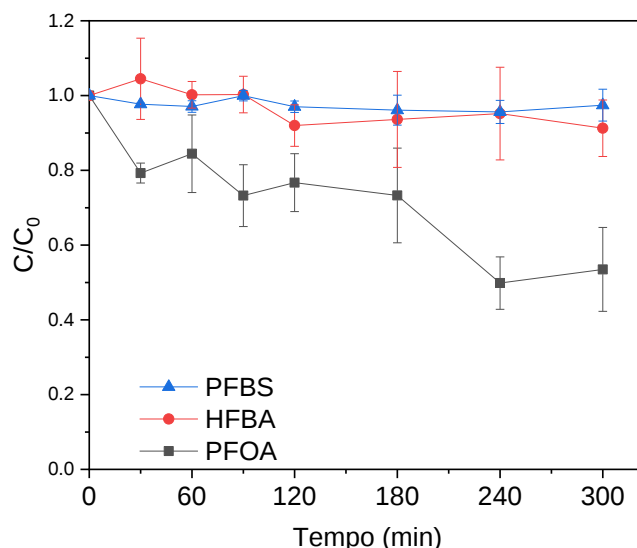


Figura 23: Degradação simultânea de PFAS. Condições: PFAS $8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 10 mmol L^{-1} , UV-C e pH 3,0.

Diminuir a concentração molar inicial não levou a taxas maiores de degradação quando comparado aos experimentos anteriores e esse comportamento era esperado, visto que embora cada PFAS esteja em menor concentração, um meio reacional contendo as três substâncias passíveis de degradação, há competição pelos agentes oxidantes e como consequência, a eficiência de degradação média não foi aumentada (Tabela 4).

Tabela 4: Comparação da degradação simultânea e isolada dos PFAS em concentrações diferentes por processo foto-Fenton.

PFAS	Degradação separada		Degradação simultânea	
	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Remoção (%)
PFOA	24	57	8	47
	33	51		
HFBA	47	12	8	9
	33	42		
PFBS	33	5	8	3

Os PFAS foram novamente submetidos a degradações em reatores separados, e a concentração foi fixada em $33 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que corresponde a $13,7 \text{ mg L}^{-1}$ de PFOA, $7,0 \text{ mg L}^{-1}$ de HFBA e 10 mg L^{-1} de PFBS, para poder comparar a degradação em concentrações molares iguais (Tabela 4) e determinar a mineralização dessas substâncias. Esses dados ratificam que a concentração inicial do PFAS influencia na eficiência do processo.

A remoção de COD de $33 \mu\text{mol L}^{-1}$ PFAS após 300 min foi observada apenas para o PFOA, que alcançou degradação de 51% com 31% de remoção de COD. A remoção incompleta de COT, juntamente com os dados de baixa taxa de desfluoração indicam que a degradação dos PFAS forma produto de transformação ainda fluorados e de menor cadeia, e para o PFOA, esses produtos foram identificados (Seção 4.6).

4.6. Mecanismo de degradação

Existem algumas rotas possíveis de degradação do PFOA, uma delas tem as seguintes etapas: (i) ataque do radical hidroxila ao grupo carboxílico, gerando radicais alquila (Eq. 21); (ii) o radical perde um CO_2 por descarboxilação de Kolbe, formando novamente um radical alquila (Eq. 22); (iii) o radical gerado reage com moléculas de água ou radicais hidroxila, gerando um álcool instável (Eq. 23); (iv) a instabilidade leva à eliminação de HF (Eq. 24) e (v) o intermediário formado sofre hidrólise, gerando um PFAS com uma unidade CF_2 a menos (Eq. 25 e Figura 24) (ALALM; BOFFITO, 2022; WANG et al., 2017). O ciclo de degradação se reinicia com o novo PFAS formado, levando a subprodutos de cadeias menores a cada ciclo.



Uma outra abordagem é a formação de um complexo do PFOA com Fe(III) (Eq. 26), que ao ser irradiado por luz UVC regenera Fe^{2+} (Eq. 27) (WANG et al., 2017). Na sequência,

o PFAS radicalar formado perde um CO_2 (Eq. 28) e ocorre um ataque do radical hidroxila ao radical formado (Eq. 29), e a reação continua como mostrado na Equação 24.



As estruturas referentes às equações 21 a 29 são mostrados na Figura 24, que ilustra o mecanismo de degradação proposto nos trabalhos de Alalm et al. (2022) e Wang et al. (2017).

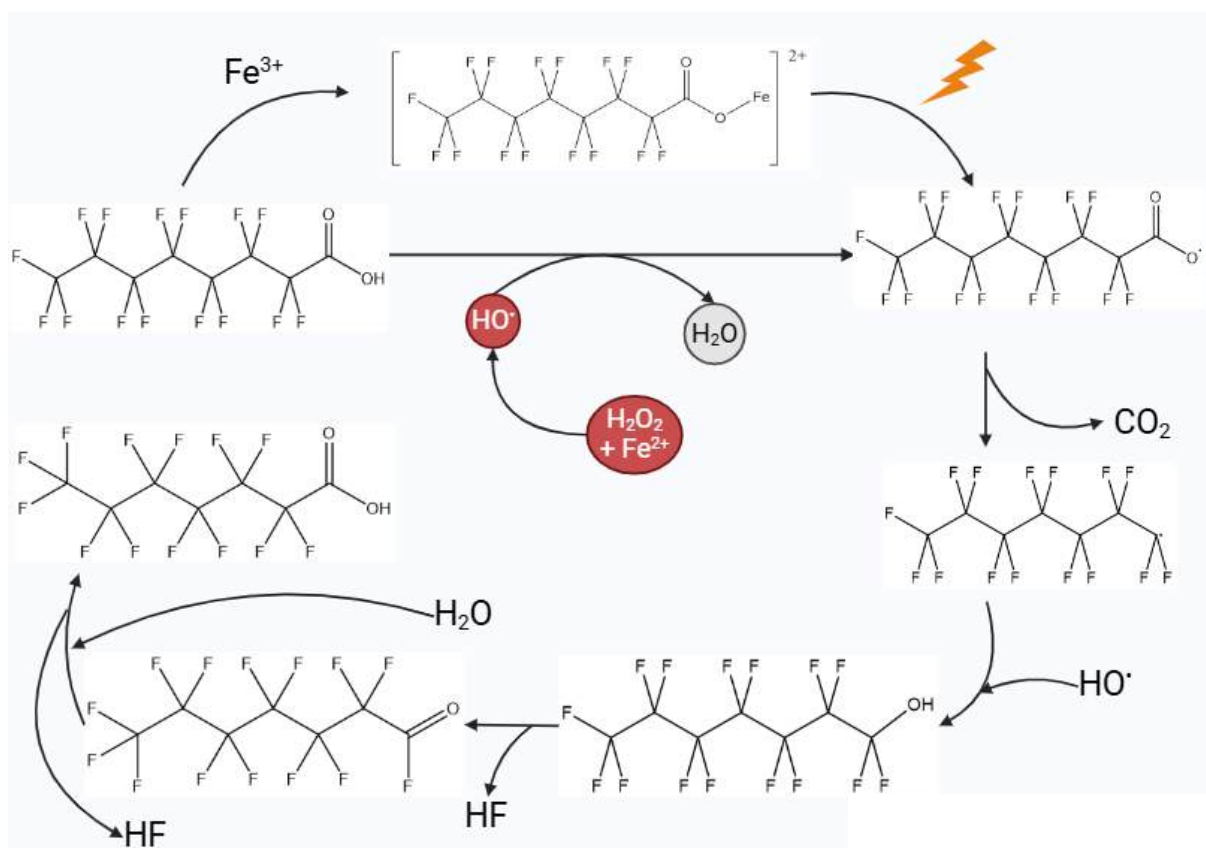


Figura 24: Mecanismo de degradação do PFOA. Fonte: próprio autor.

Foram identificados nas análises por LC/MS 4 produtos de transformação de PFOA, com razão massa/carga (m/z) = 363, m/z = 313, m/z = 263 e m/z = 213, ou seja, de cadeias mais

curtas que PFOA, de $m/z = 413$, cujas estruturas estão mostradas na Figura 25. As estruturas formadas corroboram com o mecanismo de degradação, visto que a formação dos produtos de transformação ocorre com a diminuição de $m/z = 50$, referente à perda de CF_2 mostrada nas Equações 21-25.

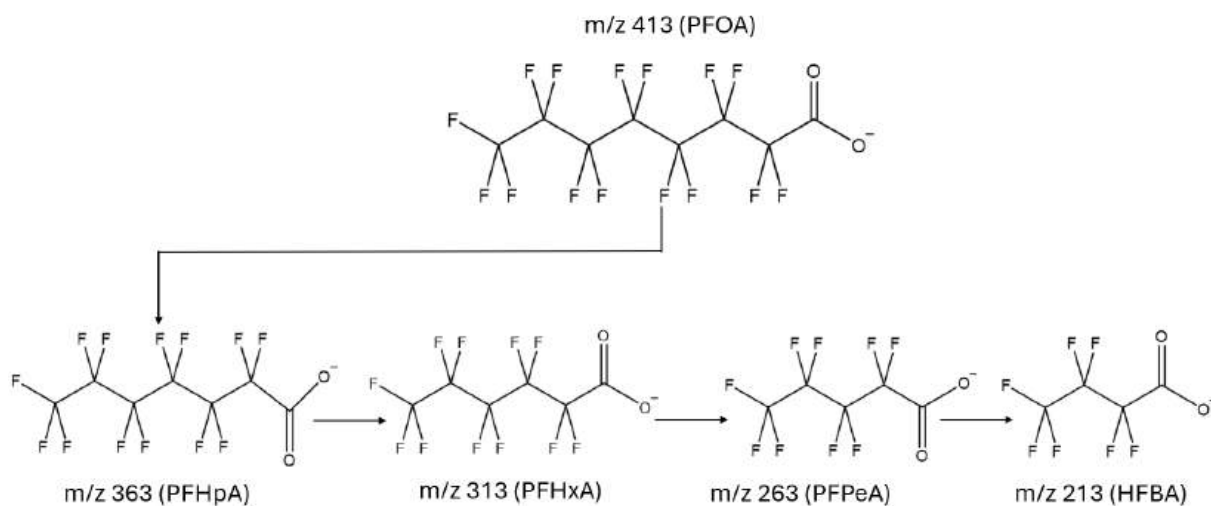


Figura 25: produtos de transformação gerados a partir da degradação do PFOA.

Não foram elaboradas curvas de calibração para determinar a concentração dos produtos de transformação em cada tempo, a abundância desses produtos foram estimadas usando as áreas dos picos cromatográficos obtidas por LC-MS (Figura 26).

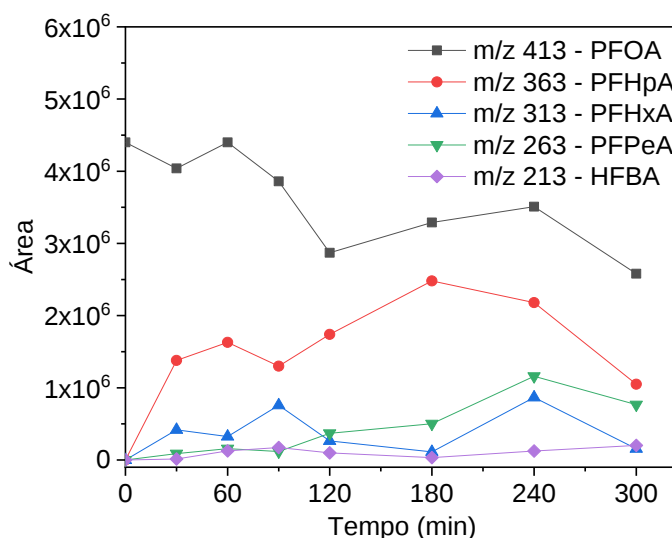


Figura 26: Comportamento do PFOA e seus produtos de transformação no tempo. Modo de varredura MRM para o m/z 413 e perda neutra (PN) para m/z 363, 313, 263 e 213.

Embora a literatura não possua muitos estudos sobre o efeito de toxicidade combinado

entre diversos PFAS, há dados que indicam que a toxicidade de substâncias de cadeia curta, determinada em testes em fígado de camundongo, é menor que análogos de cadeia longa (PALAZZOLO et al., 2022). A toxicidade dos produtos de transformação de PFOA identificados foi estimada usando o software Ecological Structure Activity Relationship Model (ECOSAR). A estimativa é feita baseada na estrutura da molécula e suas características físicas e químicas (Tabela 6). Embora a degradação não tenha atingido 100% para nenhum dos PFAS estudados, os produtos de transformação gerados são menos tóxicos. A menor toxicidade estimada para os produtos de transformação formados, justificam a aplicação do processo oxidativo.

Tabela 5: Toxicidade estimada do PFOA e dos seus produtos de transformação. Fonte: ECOSAR (2022).

Substância	Fórmula	m/z	Organismo avaliado	mg L ⁻¹
PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	413	peixe	LC ₅₀ 10,1
			dafnídeos	LC ₅₀ 7,44
			algas verdes	EC ₅₀ 16,2
PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	363	peixe	LC ₅₀ 35,4
			dafnídeos	LC ₅₀ 24,5
			algas verdes	EC ₅₀ 41,4
PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	313	peixe	LC ₅₀ 122
			dafnídeos	LC ₅₀ 79,3
			algas verdes	EC ₅₀ 104
PFPeA	C ₄ F ₉ COOH	263	peixe	LC ₅₀ 409
			dafnídeos	LC ₅₀ 250
			algas verdes	EC ₅₀ 254
HFBA	C ₃ F ₇ COOH	213	peixe	LC ₅₀ 1320
			dafnídeos	LC ₅₀ 761
			algas verdes	EC ₅₀ 597

O HFBA foi escolhido inicialmente para entender a influência do tamanho de cadeia carbônica na degradação de um PFAS, mas foi encontrado como produto de transformação gerado na degradação do PFOA, sendo o de menor cadeia carbônica detectado (C₄F₇O₂⁻) na análise por LC-MS. A degradação dos PFAS de cadeia longa pode levar à formação de contaminantes fluorados voláteis (LIN et al., 2013) que não foram detectados por LC-MS. Por

não aparecer um íon com $m/z < 213$, entendia-se que o HFBA é mais estável, logo menos suscetível à degradação pelos processos até aqui estudados. Entretanto, o processo foto-Fenton aplicado a 10 mg L^{-1} de HFBA levou a uma remoção de 13% da concentração inicial, como mostrado na Figura 21.A, o que indica que a degradação também depende da concentração inicial do HFBA.

Partindo de uma concentração alta de HFBA, além de observar degradação da molécula, foi observada a geração de produto de transformação com uma unidade CF_2 a menos, o que está de acordo com o mecanismo proposto para o PFOA (análogo do HFBA com oito carbonos). Nesse cromatograma, a substância que apresenta tempo de retenção em 6,60 min é o HFBA, e a substância de m/z 163 que aparece no tempo de retenção de 3,14 min é um produto de transformação obtido a partir do HFBA. Este produto começa a ser detectado a partir de 30 minutos e sua concentração aumenta até chegar ao final do experimento (300 min). A Figura 27 mostra o cromatograma obtido por LC-MS para a amostra de degradação no tempo de 300 min (cromatograma laranja) e o controle (cromatograma cinza). Em 300 min de degradação, o pico em 6,6 min referente ao HFBA no experimento de degradação foi reduzido em relação ao controle, e o pico em 3,14 min, que é inexistente no controle, aparece como produto de transformação da degradação do HFBA.

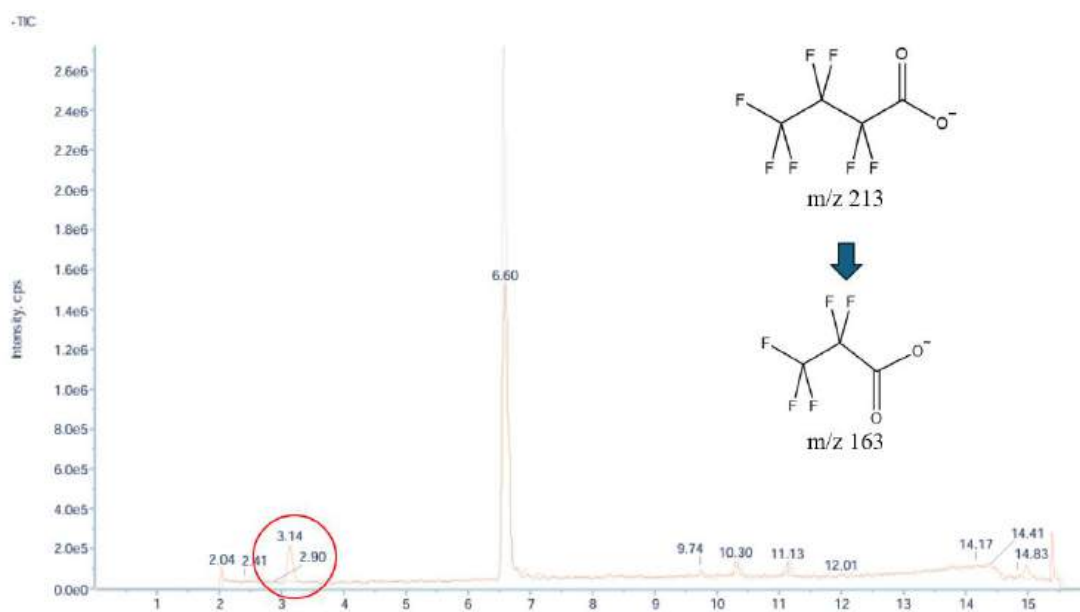


Figura 27: Cromatograma da degradação do HFBA no tempo de 300 minutos.

A rota de degradação para substâncias contendo grupo carboxílico é cíclica, ou seja, após a perda de uma unidade CF_2 , o produto de transformação reinicia o mesmo processo de

degradação e a rota de destruição permanece a mesma para PFAS de micro cadeia, cadeia curta ou cadeia longa. Para as substâncias contendo grupo sulfônico a rota de degradação proposta em literatura é bem parecida com a degradação de substâncias carboxiladas. Nesse caso, ocorre primeiro a perda do grupo SO_3 para formar um radical.

Esse mecanismo gera produtos com cadeia curta sem o grupo sulfônico. A degradação do PFOS foi acompanhada por (JIN et al., 2014) e os produtos gerados foram substâncias carboxiladas $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n = 0$ a 7). Os experimentos de oxidação por processo foto-Fenton mostraram que é possível degradar substâncias com o grupo carboxílico. Entretanto, além de as taxas de degradação do PFBS, que possui um grupo sulfônico, serem inferiores a 6% em 300 minutos, não foi detectado nenhum produto de degradação ao ser submetido à análise de LC-MS, o que impossibilita a confirmação da rota de degradação.

5. CONCLUSÕES

Os PFAS foram submetidos à degradação por processo foto-Fenton e por processo redutivo mediado por Fe^0 . Os processos de degradação foram aplicados para três moléculas representantes: o PFOA, HFBA e PFBS.

Os estudos de degradação foram conduzidos inicialmente para o PFOA, se estendendo para as outras duas moléculas para avaliar os efeitos estruturais das substâncias. Um dos principais fatores que influenciam na remoção desse tipo de poluente é a irradiação. A degradação no escuro ou na presença de irradiação pouco energética (UVA), não resultou em boas taxas de remoção dos PFAS. Por outro lado, a irradiação UVC levou a maiores taxas de degradação, quando comparados aos experimentos no escuro e com UVA. Tanto em processos redutivos quanto nos oxidativos, a irradiação UVC favoreceu a remoção desses poluentes, porque atuam enfraquecendo as ligações entre os átomos.

A degradação por processo foto-Fenton em meio homogêneo é mais eficiente quando comparada ao heterogêneo e a remoção de PFAS ocorre por duas vias: ataque de $\text{HO}^\bullet$, ou pela formação de um complexo PFAS- Fe(III) . O uso de sequestrantes de radical hidroxila mostrou que a rota de degradação não ocorre exclusivamente pelo ataque do $\text{HO}^\bullet$. A degradação ocorre preferencialmente pela fotólise do complexo formado entre PFOA e Fe(III) e posteriormente o $\text{HO}^\bullet$ atua atacando a espécie radicalar gerada na fotólise, ou seja, a degradação é mais eficiente em meio homogêneo porque os sais de ferro formam um complexo com o PFAS.

A comparação da degradação dos três PFAS por processo oxidativo avançado permitiu observar que a quantidade de carbonos na cadeia alifática e o grupo funcional influenciam na eficiência de degradação. O que mais influenciou na degradação é o tamanho de cadeia, as substâncias de cadeia longa são mais suscetíveis à degradação, devido às suas ligações mais instáveis comparadas aos PFAS de cadeia curta quando irradiado. Por outro lado, o impacto do grupo funcional é menor comparado ao tamanho de cadeia, os PFAS com grupo sulfônico são degradados inicialmente pela perda de SO_3 com formação de um PFAS com grupo carboxílico e posterior degradação.

Com os resultados obtidos neste trabalho, foi observado que a eficiência de degradação por processo redutivo, mediado por ferro metálico, é inferior aos processos oxidativos. Assim como no processo oxidativo, há a necessidade de irradiação UVC para se alcançar boas taxas de degradação.

Em todos os sistemas a desfluoração dos PFAS foi inferior à degradação. Dessa forma, a degradação das substâncias perfluoradas de cadeia longa ocorre pela formação de substâncias ainda fluoradas, com menor número de carbonos na cadeia principal. Embora nenhum dos processos estudados tenham promovido 100% de degradação dos PFAS, as concentrações iniciais avaliadas nesse trabalho (10 mg L^{-1}) são superiores às concentrações encontradas em matrizes aquáticas, que são da ordem de ng L^{-1} e a remoção dessas substâncias aumenta em menores concentrações. Além disso, o PFOA que apresenta a mais elevada toxicidade estimada foi a substância mais suscetível à degradação, gerando produtos de cadeia curta e menos tóxicos.

Os dados obtidos nesse trabalho contribuem para o entendimento da rota de degradação de substâncias perfluoradas, além de fornecer informações sobre as condições que favorecem a remoção desses contaminantes, como a atuação dos sais de ferro dissolvido e condições de irradiação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALALM, M. G.; BOFFITO, D. C. **Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical review**, Elsevier B.V., 2022.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment**, Elsevier Ltd, 2014.

BLOTEVOGEL, J.; GIRAUD, R. J.; BORCH, T. Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron and zinc: A DFT-based kinetic model. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 335, p. 248–254, 2018.

CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 74, n. 1, p. 127–132, 2007.

CHEN, Y.; MA, H.; ZHU, J.; GU, Y.; LIU, T. New insights into ferric iron-facilitated UV254 photolytic defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA): Combined experimental and theoretical study. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 434, 2022. a.

CHEN, Z.; WANG, X.; DONG, R.; ZHANG, Y.; JIN, X.; GU, C. Challenging the contamination of per- and polyfluoroalkyl substances in water: advanced oxidation or reduction? **Environmental Functional Materials**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 325–337, 2022. b.

CONDER, J. M.; HOKE, R. A.; DE WOLF, W.; RUSSELL, M. H.; BUCK, R. C. **Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds**, 2008.

CUI, J.; GAO, P.; DENG, Y. **Destruction of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) with Advanced Reduction Processes (ARPs): A Critical Review**, American Chemical Society, 2020.

DA SILVA-RACKOV, C. K. O.; LAWAL, W. A.; NFODZO, P. A.; VIANNA, M. M. G. R.; DO NASCIMENTO, C. A. O.; CHOI, H. Degradation of PFOA by hydrogen peroxide and persulfate activated by iron-modified diatomite. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 192, p. 253–259, 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316302491>>

DADASHI FIROUZJAEI, M.; ZOLGHADR, E.; AHMADALIPOUR, S.; TAGHVAEI, N.; AKBARI AFKHAMI, F.; NEJATI, S.; ELLIOTT, M. A. Chemistry, abundance, detection and treatment of per- and polyfluoroalkyl

substances in water: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 661–679, 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10311-021-01340-6>>

DENG, Y.; ZHAO, R. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment**, Springer, 2015.

DING, G.; PEIJENBURG, W. J. G. M. **Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds**, Taylor and Francis Inc., 2013.

ELLIOTT, D. W.; LIEN, H.-L.; ZHANG, W.-X. Degradation of Lindane by Zero-Valent Iron Nanoparticles. **Journal of Environmental Engineering**, [s. l.], v. 135, 2009.

FANG, C.; SOBHANI, Z.; NIU, J.; NAIDU, R. Removal of PFAS from aqueous solution using PbO₂ from lead-acid battery. **Chemosphere**, [s. l.], v. 219, p. 36–44, 2019.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of Chemical Society**, [s. l.], v. 65, p. 899–910, 1894.

FORNAZARI, A. L. de T. **Degradação de fármacos em água pelo acoplamento dos processos Ferro Zero e Fenton**. 2015. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2015.

GILLHAM, R. W.; O'HANNESIN, S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. [s. l.], v. 32, 1994.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 39, p. 97–109, 2016.

HORI, H.; NAGAOKA, Y.; YAMAMOTO, A.; SANO, T.; YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; KITSUNA, S.; OSAKA, I.; ARAKAWA, R. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 1049–1054, 2006.

JAVED, H.; LYU, C.; SUN, R.; ZHANG, D.; ALVAREZ, P. J. J. Discerning the inefficacy of hydroxyl radicals during perfluorooctanoic acid degradation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 247, 2020.

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

JING, C.; ZHANG, P.-Y.; LIU, J. **Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light** *Journal of Environmental Sciences*. [s.l: s.n.].

JOO, S. H.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 2242–2247, 2004.

KEY, B. D.; HOWELL, R. D.; CRIDDLE, C. S. Fluorinated organics in the biosphere. **Environmental science & technology**, [s. l.], v. 31, p. 2445–2454, 1997.

LADO RIBEIRO, A. R.; MOREIRA, N. F. F.; LI PUMA, G.; SILVA, A. M. T. **Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies**, Elsevier B.V., 2019.

LAU, C.; ANITOLE, K.; HODES, C.; LAI, D.; PFAHLES-HUTCHENS, A.; SEED, J. **Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings**, 2007.

LAU, C.; BUTENHOFF, J. L.; ROGERS, J. M. **The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives**, 2004.

LIN, H.; NIU, J.; XU, J.; HUANG, H.; LI, D.; YUE, Z.; FENG, C. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C9-C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD electrodes. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 22, p. 13039–13046, 2013.

LIU, F.; GUAN, X.; XIAO, F. **Photodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances in water: A review of fundamentals and applications**, Elsevier B.V., 2022.

LIU, Y. Y.; PTACEK, C. J.; BALDWIN, R. J.; COOPER, J. M.; BLOWES, D. W. Application of zero-valent iron coupled with biochar for removal of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids from water under ambient environmental conditions. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 719, 2020.

LYU, X. J.; LI, W. W.; LAM, P. K. S.; YU, H. Q. Insights into perfluorooctane sulfonate photodegradation in a catalyst-free aqueous solution. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, 2015.

MALITS, J.; BLUSTEIN, J.; TRASANDE, L.; ATTINA, T. M. Perfluorooctanoic acid and low birth weight: Estimates of US attributable burden and economic costs from 2003 through 2014. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s. l.], v. 221, n. 2, p. 269–275, 2018.

MEEGODA, J. N.; KEWALRAMANI, J. A.; LI, B.; MARSH, R. W. **A review of the applications, environmental release, and remediation technologies of per-and polyfluoroalkyl substances**, MDPI AG, 2020.

METCALF, L.; EDDY, M. B.; HESPAÑHOL, Ivanildo.; MIERZWA, J. Carlos. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed.- ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MIRABEDINY, M.; SUN, J.; YU, T. T.; ÅKERMARK, B.; DAS, B.; KUMAR, N. **Effective PFAS degradation by electrochemical oxidation methods-recent progress and requirement**, Elsevier Ltd, 2023.

MITCHELL, S. M.; AHMAD, M.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions. **Environmental Science and Technology Letters**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 117–121, 2013.

NASCIMENTO, R. A.; NUNOO, D. B. O.; BIZKARGUENAGA, E.; SCHULTES, L.; ZABALETA, I.; BENSKIN, J. P.; SPANÓ, S.; LEONEL, J. Sulfluramid use in Brazilian agriculture: A source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to the environment. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 242, p. 1436–1443, 2018.

NIAN, M.; LUO, K.; LUO, F.; AIMUZI, R.; HUO, X.; CHEN, Q.; TIAN, Y.; ZHANG, J. Association between Prenatal Exposure to PFAS and Fetal Sex Hormones: Are the Short-Chain PFAS Safer? **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 54, n. 13, p. 8291–8299, 2020.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, R. A.; VILLA, R. D. **FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**Quim. Nova. [s.l: s.n.].

O’CONNOR, J.; BOLAN, N. S.; KUMAR, M.; NITAI, A. S.; AHMED, M. B.; BOLAN, S. S.; VITHANAGE, M.; RINKLEBE, J.; MUKHOPADHYAY, R.; SRIVASTAVA, P.; SARKAR, B.; BHATNAGAR, A.; WANG, H.;

SIDDIQUE, K. H. M.; KIRKHAM, M. B. **Distribution, transformation and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater sources**, Institution of Chemical Engineers, 2022.

PALAZZOLO, S.; CALIGIURI, I.; SFRISO, A. A.; MAUCERI, M.; ROTONDO, R.; CAMPAGNOL, D.; CANZONIERI, V.; RIZZOLIO, F. Early Warnings by Liver Organoids on Short-and Long-Chain PFAS Toxicity. **Toxics**, [s. l.], v. 10, n. 2, 2022.

PARK, H.; VECITIS, C. D.; CHENG, J.; CHOI, W.; MADER, B. T.; HOFFMANN, M. R. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 113, n. 4, p. 690–696, 2009.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. **FERRO ZERO: UMA NOVA ABORDAGEM PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES**Quim. Nova. [s.l: s.n.].

PERINI, J. A. de L.; SILVA, B. F.; NOGUEIRA, R. F. P. Zero-valent iron mediated degradation of ciprofloxacin - Assessment of adsorption, operational parameters and degradation products. **Chemosphere**, [s. l.], v. 117, n. 1, p. 345–352, 2014.

PHAN THI, L. A.; DO, H. T.; LEE, Y. C.; LO, S. L. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 221, p. 258–263, 2013.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry**, 2006.

PubChem. 2023. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 28 maio. 2023.

RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005* (RETIFICADA-AO FINAL). . [s.l: s.n.].

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; BRIDGEWATER, Laura. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed.- ed. Washington, D.C: American Public Health Association, 2012.

SAMUEL, M. S.; KADARKARAI, G.; RYAN, D. R.; MCBEATH, S. T.; MAYER, B. K.; MCNAMARA, P. J. Enhanced perfluorooctanoic acid (PFOA) degradation by electrochemical activation of peroxydisulfate (PDS) during electrooxidation for water treatment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 942, 2024.

SELAHLE, S. K.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Liquid chromatographic determination of per- and polyfluoroalkyl substances in environmental river water samples. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 8, 2022.

SHEN, J. H.; HORNG, J. J.; WANG, Y. S.; ZENG, Y. R. The use of reactive index of hydroxyl radicals to investigate the degradation of acid orange 7 by Fenton process. **Chemosphere**, [s. l.], v. 182, p. 364–372, 2017.

SILVA, M. R. A.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010.

STEFANO, P. H. P.; ROISENBERG, A.; D'ANNA ACAYABA, R.; ROQUE, A. P.; BANDORIA, D. R.; SOARES, A.; MONTAGNER, C. C. Occurrence and distribution of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface and groundwaters in an urbanized and agricultural area, Southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 6159–6169, 2023.

Stockholm Convention Secretariat United Nations Environment Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). . [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://chm.pops.int/tabid/208/Default.aspx>>.

TANG, H.; XIANG, Q.; LEI, M.; YAN, J.; ZHU, L.; ZOU, J. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 184, p. 156–162, 2012.

TENORIO, R.; LIU, J.; XIAO, X.; MAIZEL, A.; HIGGINS, C. P.; SCHAEFER, C. E.; STRATHMANN, T. J. Destruction of Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Aqueous Film-Forming Foam (AFFF) with UV-Sulfite Photoreductive Treatment. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 6957–6967, 2020.

TORRES, F. B. M.; GUIDA, Y.; WEBER, R.; MACHADO TORRES, J. P. Brazilian overview of per- and polyfluoroalkyl substances listed as persistent organic pollutants in the stockholm convention. **Chemosphere**, [s. l.], v. 291, 2022.

U.S. EPA. **METHOD 13B-DETERMINATION OF TOTAL FLUORIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES (SPECIFIC ION ELECTRODE METHOD)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse>>.

VIBERG, H.; ERIKSSON, P. Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid. Em: **Reproductive and Developmental Toxicology**. [s.l.] : Elsevier, 2017. p. 811–827.

WANG, S.; YANG, Q.; CHEN, F.; SUN, J.; LUO, K.; YAO, F.; WANG, X.; WANG, D.; LI, X.; ZENG, G. **Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in water: A critical review**, Elsevier B.V., 2017.

WANG, Y.; ZHANG, P. Enhanced photochemical decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoate by coexisting ferric ion and oxalate. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 9660–9668, 2016.

WOOD, M. D.; BERESFORD, N. A.; COPPLESTONE, D. Limit of detection values in data analysis: Do they matter? Em: **RADIOPROTECTION 2011, Anais...** [s.l.: s.n.]

WRIGHT, R. T.; FAY, K.; KENNEDY, A.; MAYO-BEAN, K.; MORAN-BRUCE, K.; MEYLAN, W.; RANSLOW, P.; LOCK, M.; VINCE NABHOLZ, J.; RUNNEN, J. Von; CASSIDY, L. M.; TUNKEL, J. ESTIMATING TOXICITY OF INDUSTRIAL CHEMICALS TO AQUATIC ORGANISMS USING THE ECOSAR (ECOLOGICAL STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP) CLASS PROGRAM. [s. l.], 2022. . Acesso em: 10 fev. 2025.

XIA, C.; LIU, J. Degradation of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron nanoparticles under ultraviolet light. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 22, n. 7, 2020.

XIA, C.; QU, S.; BHATTACHARJEE, L.; LIM, X. E.; YANG, H.; LIU, J. Degradation of perfluoroalkyl substances using UV/Fe0 system with and without the presence of oxygen. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], 2022.

YAMIJALA, S. S. R. K. C.; SHINDE, R.; HANASAKI, K.; ALI, Z. A.; WONG, B. M. Photo-induced degradation of PFASs: Excited-state mechanisms from real-time time-dependent density functional theory. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 423, 2022.

YAZDANI, F.; SEDDIGH, M. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 184, p. 318–323, 2016.

YOUNG, A. S.; SPARER-FINE, E. H.; PICKARD, H. M.; SUNDERLAND, E. M.; PEASLEE, G. F.; ALLEN, J. G. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and total fluorine in fire station dust. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 930–942, 2021.

ZHANG, M. hui; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D. xi; MENG, D. **A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective**, Elsevier B.V., 2019.

ZHAO, S.; ZHOU, T.; ZHU, L.; WANG, B.; LI, Z.; YANG, L.; LIU, L. Uptake, translocation and biotransformation of N-ethyl perfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA) by hydroponically grown plants. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 235, p. 404–410, 2018.