

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
BACHARELADO EM QUÍMICA

Caroline da Paz Santos

Degradação de Oxibenzona por Processos Oxidativos Avançados

Juiz de Fora
2026

Caroline da Paz Santos

Degradação de Oxibenzona por Processos Oxidativos Avançados

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química da
Universidade Federal de Juiz de Fora
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientador: Profa. Dra. Lilian Lúcia Rocha e Silva.

Juiz de Fora

2026

Caroline da Paz Santos

Degradação de Oxibenzona por Processos Oxidativos Avançados

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química da
Universidade Federal de Juiz de Fora
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Aprovada em 13 de julho de 2026

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lilian Lúcia Rocha e Silva - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Bacharela em Farmácia Marina Dias Alves
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por todo o amor, apoio, incentivo e compreensão ao longo da minha trajetória. Obrigada por estarem sempre ao meu lado e por acreditarem em mim em todos os momentos.

Aos meus amigos, pela amizade, pelo incentivo e por tornarem essa caminhada mais leve.

À minha orientadora, Dra. Lilian Lúcia Rocha e Silva, pela confiança, dedicação, paciência e pelos ensinamentos compartilhados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leônidas Paixão Passos, pela oportunidade de ingressar na pesquisa científica e pelos conhecimentos transmitidos ao longo da minha formação.

Aos professores Dr. Alexandre Cuin e Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, pelas contribuições durante a disciplina de Projetos em Química I, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores, graduandos, mestrandos e doutorandos do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica BACCAN, pela convivência, auxílio e troca de conhecimentos durante a realização desta pesquisa.

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), pela formação acadêmica e pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

À CESAMA, pela disponibilização da amostra de água bruta utilizada neste estudo.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG, pelo apoio à pesquisa e ao desenvolvimento científico.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A oxibenzona (BP-3) é um filtro ultravioleta amplamente empregado em protetores solares e produtos cosméticos, cuja presença em corpos hídricos tem despertado preocupação devido à sua persistência no ambiente e aos potenciais efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) destacam-se como uma alternativa promissora para a remoção deste contaminante. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação da oxibenzona pelo sistema persulfato/UV ($K_2S_2O_8/UV$), investigando a influência da concentração inicial do contaminante, da razão molar BP-3: $K_2S_2O_8$ e do pH da solução, além de verificar o desempenho do processo de degradação avaliado em uma matriz aquosa real. Os ensaios foram conduzidos em reator fotoquímico utilizando radiação UV-C, sendo o acompanhamento da degradação realizado por espectrofotometria UV-Vis. Inicialmente, foram avaliadas soluções contendo de 1 a 5 mg L⁻¹ de BP-3, sendo selecionada a concentração de 4 mg L⁻¹ por apresentar uma resposta analítica adequada e permitir o acompanhamento da degradação da BP-3 durante todo o período da reação. As condições experimentais que proporcionaram uma degradação mais acentuada de BP-3 em água deionizada foram uma razão molar BP-3: $K_2S_2O_8$ de 1:800 e a realização do processo de degradação no pH natural da solução ($\approx 5,6$) contendo BP-3, obtendo-se uma degradação de BP-3 de aproximadamente 75,0% após 120 minutos de reação. O ajuste cinético pelo modelo de pseudo-primeira ordem apresentou excelente concordância com os dados experimentais ($R^2 = 0,9893$), resultando em constante cinética aparente de 0,0116 min⁻¹ e tempo de meia-vida de 59,6 minutos. Empregando-se as mesmas condições experimentais de degradação de BP-3 em água deionizada em uma solução contendo BP-3 preparada em água bruta observou-se uma degradação de BP-3 de 69,5%, com constante cinética de 0,00872 min⁻¹ e tempo de meia-vida de 79,4 minutos, evidenciando que constituintes naturais presentes nessa matriz aquosa reduziram a velocidade da reação e a disponibilidade das espécies oxidantes, sem comprometer significativamente a eficiência do processo de degradação. Os resultados demonstram que o sistema $K_2S_2O_8/UV$ apresenta potencial para a degradação da oxibenzona em matrizes aquosas, constituindo uma alternativa promissora para o tratamento de contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Oxibenzona; Filtros solares; Radicais sulfato; Persulfato de potássio; Processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Oxybenzone (BP-3) is an ultraviolet (UV) filter widely used in sunscreens and cosmetic products. Its occurrence in aquatic environments has raised increasing concern due to its persistence in the environment and its potential toxic effects on aquatic organisms. In this context, Advanced Oxidation Processes (AOPs) have emerged as a promising alternative for the removal of this contaminant. Therefore, this study aimed to evaluate the degradation of oxybenzone using the persulfate/UV ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$) system by investigating the influence of the initial contaminant concentration, the BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ molar ratio, and the solution pH, as well as assessing the performance of the degradation process in a real water matrix. The experiments were carried out in a photochemical reactor under UV-C irradiation, and the degradation was monitored by UV-Vis spectrophotometry. Initially, BP-3 solutions with concentrations ranging from 1 to 5 mg L⁻¹ were evaluated, and the concentration of 4 mg L⁻¹ was selected because it provided an adequate analytical response and enabled the monitoring of BP-3 degradation throughout the entire reaction period. The experimental conditions that resulted in the highest BP-3 degradation in deionized water were a BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ molar ratio of 1:800 and the degradation process carried out at the natural pH of the solution (≈ 5.6), achieving approximately 75.0% degradation after 120 minutes of reaction. The kinetic data showed an excellent fit to the pseudo-first-order model ($R^2 = 0.9893$), resulting in an apparent rate constant of 0.0116 min⁻¹ and a half-life of 59.6 minutes. When the same experimental conditions were applied to a BP-3 solution prepared with raw water, the degradation efficiency decreased to 69.5%, with an apparent rate constant of 0.00872 min⁻¹ and a half-life of 79.4 minutes, indicating that naturally occurring constituents in the water matrix reduced the reaction rate and the availability of reactive oxidizing species without significantly compromising the degradation efficiency. These results demonstrate that the $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ system has significant potential for the degradation of oxybenzone in aqueous matrices, representing a promising alternative for the treatment of emerging contaminants.

Keywords: Oxybenzone; Sunscreens; Sulfate radicals; Potassium persulfate; Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura da Oxibenzona.....	13
Figura 2	– Mecanismo de fotoproteção da Oxibenzona.....	14
Figura 3	– Quebra da ligação peroxigênio do persulfato de potássio.....	15

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Resultados obtidos para a definição da concentração de trabalho da BP-3.....	22
Gráfico 2	– Perfil de degradação de BP-3 ao longo do tempo empregando-se diferentes razões molares BP-3:K ₂ S ₂ O ₈	24
Gráfico 3	– Perfil de degradação de BP-3 ao longo do tempo empregando-se diferentes diferentes pH's do meio reacional.....	27
Gráfico 4	– Perfil de degradação de BP-3 durante a degradação em água deionizada e matriz aquosa real.....	30
Gráfico 5	– Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação da BP-3 em água deionizada.....	32
Gráfico 6	– Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação da BP-3 em matriz aquosa real.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Resultados obtidos para a definição da concentração de trabalho da BP-3 ($\lambda = 290 \text{ nm}$).....	23
Tabela 2	– Parâmetros da regressão linear da curva analítica da BP-3.....	23
Tabela 3	– Parâmetros analíticos das curvas de calibração utilizadas na quantificação da BP-3 durante os ensaios de razão molar.....	25
Tabela 4	– Resultados obtidos para a definição da razão molar BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	25
Tabela 5	– Parâmetros analíticos das curvas de calibração utilizadas na quantificação da BP-3 durante os ensaios de pH.	28
Tabela 6	– Caracterização da água bruta utilizada nos ensaios.....	29
Tabela 7	– Comparação da degradação da BP-3 em água deionizada e matriz aquosa real após 120 minutos.....	31
Tabela 8	– Parâmetros cinéticos obtidos para a degradação da BP-3 pelo sistema $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%D	Porcentagem de Degradação
BP-1	Benzofenona-1
BP-3	Benzofenona-3, Oxibenzona
CE	Contaminantes emergentes
CESAMA	Companhia de Saneamento Municipal
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DP	Desvio Padrão
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NASEM	National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine
NOM	Matéria orgânica natural
POA's	Processos Oxidativos Avançados
RSD	Desvio Padrão Relativo
$S_{y/x}$	Desvio residual da regressão linear
UV	Radiação Ultravioleta
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVB	Radiação Ultravioleta B
UVC	Radiação Ultravioleta C

SUMÁRIO

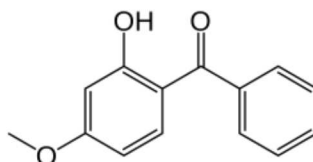
1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVOS GERAIS	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	METODOLOGIA.....	17
3.1	REAGENTES E PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	17
3.2	SISTEMA DE DEGRADAÇÃO $K_2S_2O_8$ /UV.....	17
3.3	MONITORAMENTO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO UV-VIS.....	17
3.4	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS	18
3.5	ENSAIO COM MATRIZ AQUOSA REAL.....	19
3.6	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4.1	DEFINIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TRABALHO DA OXIBENZONA.....	22
4.2	INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR $K_2S_2O_8$ /UV.....	23
4.3	INFLUÊNCIA DO pH.....	27
4.4	APLICAÇÃO DO SISTEMA $K_2S_2O_8$ /UV EM MATRIZ AQUOSA REAL....	29
4.5	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO.....	31
4.6	LIMITAÇÕES DO MÉTODO.....	34
5	CONCLUSÃO.....	36
	REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

Os filtros solares, também denominados fotoprotetores, são compostos orgânicos ou inorgânicos capazes de absorver ou refletir a radiação ultravioleta (UV). Esses agentes são amplamente empregados em formulações de cremes, loções, sprays capilares, xampus, fragrâncias e maquiagens, com o intuito de reduzir os efeitos nocivos da radiação UV sobre a pele humana, como queimaduras, envelhecimento precoce e desenvolvimento de câncer cutâneo (Mancebo *et al.*, 2014).

Entre os filtros orgânicos utilizados nessas formulações destaca-se a oxibenzona (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, benzofenona-3, BP-3), um composto de amplo espectro, eficiente na absorção tanto da radiação UVA quanto da UVB (Zhang *et al.*, 2016). Essa eficiência está diretamente relacionada à sua estrutura aromática e a presença de grupos funcionais hidroxila (-OH) e metoxi (-OCH₃), que permitem a absorção de fótons de alta energia, como ilustrado na Figura 1.

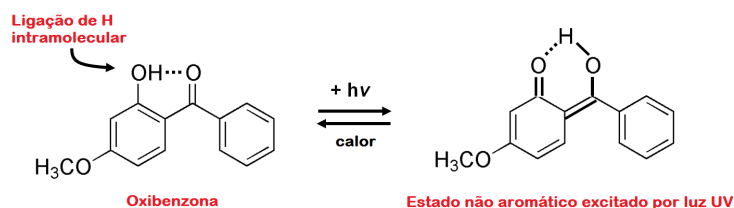
Figura 1 – Estrutura da Oxibenzona.



Fonte: Adaptado de Biomonitoring California, 2010.

A molécula de oxibenzona apresenta uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo hidroxila e a carbonila, característica essencial para seu mecanismo de absorção e dissipação da luz UV. Quando excitados pela radiação ultravioleta, os elétrons da molécula migram para orbitais de maior energia, atingindo assim um estado excitado não aromático (tautômero ceto), representado na Figura 2, no qual o hidrogênio ligado ao oxigênio é temporariamente transferido para o átomo de oxigênio carbonílico. Ao retornar ao estado fundamental, a molécula dissipa o excesso de energia de forma inofensiva, predominantemente como calor de baixa intensidade ou por processos fotoquímicos não destrutivos. Dessa forma, a radiação UV de alta energia é convertida em energia de menor intensidade, protegendo a pele contra os efeitos nocivos da exposição solar (Baker *et al.*, 2015; Balogh, 2011).

Figura 2 – Mecanismo de fotoproteção da Oxibenzona.



Fonte: Sociedade Brasileira de Química (PubliSBQ).

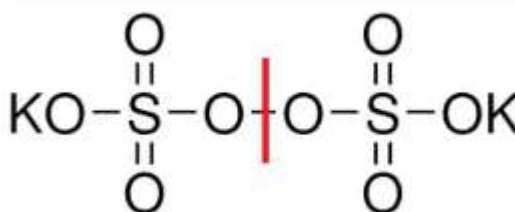
A capacidade da BP-3 de absorver e liberar energia sem que sua estrutura molecular seja degradada significativamente confere-lhe alta fotoestabilidade, característica desejável em fotoprotetores. No entanto, essa mesma estabilidade dificulta sua degradação natural, favorecendo a persistência ambiental e a bioacumulação em organismos aquáticos, o que tem despertado crescente preocupação toxicológica e ecológica (National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine [NASEM], 2022).

A introdução da BP-3 no ambiente pode ocorrer de forma direta, durante atividades recreativas em corpos d'água, ou indiretamente, por meio de esgoto doméstico e efluentes industriais (Destefani, 2019). Estudos apontam que essa substância apresenta atividade desreguladora endócrina, podendo induzir alterações reprodutivas em peixes, além de estar associada ao branqueamento de corais, impactando diretamente a biodiversidade aquática. Em virtude de sua persistência e resistência aos métodos convencionais de tratamento de água, a oxibenzona é classificada como um contaminante emergente (CE) de preocupação ambiental (NASEM, 2022).

Diante desse cenário, torna-se necessária a busca por tecnologias de tratamento capazes de promover a degradação efetiva desses poluentes. Os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se como alternativas promissoras, baseando-se na geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) e radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), que promovem a oxidação não seletiva de compostos orgânicos persistentes (Santos, 2023). Entre esses processos, os POAs baseados em radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ têm se mostrado particularmente eficazes, devido ao seu elevado potencial redox ($E^0 = 2,5\text{--}3,1 \text{ V}$) e sua maior estabilidade em comparação ao radical $\text{OH}^\bullet$, comumente empregado em tratamentos oxidativos (Zhang *et al.*, 2016).

O persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) constitui uma das principais fontes de radicais sulfato empregadas em POAs. Entretanto, devido à elevada estabilidade da ligação peróxido ($O-O$), o persulfato necessita ser ativado para promover a ruptura dessa ligação e a formação dos radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), conforme ilustrado na Figura 3. Essa ativação pode ser realizada por diferentes métodos, como radiação ultravioleta, aquecimento ou presença de íons metálicos e fotocatalise heterogênea (Zúñiga-Benítez; Peñuela, 2018).

Figura 3 – Quebra da ligação peróxido do persulfato de potássio.



Fonte: Sigma-Aldrich, 2025.

Nesse contexto, o presente estudo propõe avaliar a eficiência da degradação de BP-3 por radicais $SO_4^{\bullet-}$, ativados por luz ultravioleta (UV). A ativação por radiação UV foi escolhida por promover diretamente a ruptura da ligação peróxido do persulfato, gerando radicais sulfato sem a necessidade da adição de reagentes ou catalisadores químicos ao meio reacional. Dessa forma, o sistema apresenta uma configuração experimental mais simples e evita a introdução de espécies adicionais na solução.

Serão analisadas variáveis experimentais, como a concentração de $K_2S_2O_8$, o pH da solução e a concentração inicial do contaminante orgânico avaliado. A degradação de BP-3 será monitorada por espectrofotometria UV-Vis visando avaliar a redução da concentração do poluente em diferentes matrizes aquosas e contribuir para o avanço do conhecimento sobre a aplicação de POAs na remoção de CE.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a eficiência da degradação da BP-3, um contaminante emergente, por meio de POAs baseados em radicais sulfato ativados por radiação UV, utilizando $K_2S_2O_8$ como agente oxidante, com monitoramento por espectrofotometria molecular na região do UV-Vis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os parâmetros experimentais que influenciam a eficiência do processo de degradação da BP-3, como a concentração de BP-3, a razão molar entre a oxibenzona e o $K_2S_2O_8$ e o pH da solução.
- Monitorar a degradação da BP-3 por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis.
- Comparar a eficiência do processo de degradação de BP-3 em água deionizada e em uma matriz aquosa real nas mesmas condições experimentais, avaliando a aplicabilidade do método de degradação estudado.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E PREPARO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque contendo 100 mg L^{-1} de BP-3 (Sigma-Aldrich, 98%) utilizando etanol (99,5% v/v) para promover a completa solubilização do composto, seguida da diluição em água deionizada, que foi mantida sob refrigeração. A partir dessa solução estoque foram preparadas soluções de menor concentração deste contaminante orgânico utilizadas durante os processos de degradação avaliados. As soluções diluídas contendo BP-3 empregadas nesse trabalho foram preparadas em água deionizada ou em uma amostra de água superficial.

Uma solução aquosa contendo persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich, 99%) em uma concentração igual a $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ foi utilizado como precursor dos radicais sulfato no meio reacional. Foram utilizadas soluções de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Neon) e de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Vetec) preparadas em água deionizada, para o ajuste de pH das soluções empregadas durante os processos de degradação de BP-3 quando necessário.

3.2 SISTEMA DE DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O SISTEMA $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$

Os ensaios de degradação realizados neste trabalho foram conduzidos no interior de um reator fotoquímico de bancada constituído por uma caixa de madeira fechada ($45\text{cm} \times 37\text{cm} \times 28\text{cm}$), com paredes revestidas de papel alumínio para impedir o escape da luz UV do seu interior. Foram utilizados 100 mL de solução contendo BP-3, sob agitação constante, utilizando um agitador magnético (Fisatom), à temperatura ambiente e irradiados por uma lâmpada UVC (Sylvania, 254 nm, 15 W de potência), posicionada acima da superfície da solução. Todos os experimentos foram realizados em béqueres abertos.

3.3 MONITORAMENTO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO UV-VIS

A degradação da BP-3 foi monitorada utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1800, empregando cubetas de quartzo com caminho óptico de

1 cm. As análises foram realizadas na faixa de comprimentos de onda entre 200 e 400 nm, permitindo a identificação das bandas características de absorção da oxibenzona e acompanhar alterações dessas bandas decorrentes do processo oxidativo realizado. O espectro UV-Vis da BP-3 apresenta uma banda de absorção em 288 nm, localizada na região correspondente à radiação UVB, e uma banda em 325 nm, associada à região UVA (Baker *et al.*, 2015).

Para a quantificação da concentração inicial e residual de BP-3, foram construídas curvas analíticas para cada conjunto experimental, utilizando soluções contendo 1, 2, 3, 4 e 5 mg L⁻¹ de BP-3. As equações obtidas nas curvas analíticas foram empregadas para converter os valores de absorbância, observados ao longo dos experimentos realizados para a banda característica monitorada de BP-3, em concentração. Durante os processos de degradação realizados, alíquotas do meio reacional foram coletadas em intervalos regulares de 20 minutos, sendo o tempo de reação total de 120 minutos. Todas as alíquotas foram analisadas imediatamente após sua coleta.

3.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS

A otimização dos parâmetros reacionais foi conduzida inicialmente em água deionizada por meio de uma abordagem sequencial, na qual cada variável foi avaliada individualmente, mantendo-se constantes as demais condições experimentais. Essa estratégia permitiu determinar a influência específica de cada parâmetro sobre a eficiência de degradação da oxibenzona. As variáveis investigadas foram a concentração inicial de BP-3, a razão molar BP-3:K₂S₂O₈ e o pH da solução.

Na primeira etapa, foi definida a concentração de trabalho da oxibenzona, parâmetro que permaneceu constante nas etapas subsequentes. Para isso, foram preparadas soluções contendo BP-3 nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 mg L⁻¹ em água deionizada. A escolha da concentração foi baseada na resposta analítica obtida por espectrofotometria UV-Vis, considerando a linearidade da curva analítica, os limites de detecção e de quantificação do método e a possibilidade de acompanhar a degradação da BP-3 durante todo o período reacional. Dessa forma, buscou-se selecionar uma concentração que apresentasse sinal analítico adequado,

permanecendo acima do limite de quantificação mesmo após a degradação parcial do contaminante.

Definida a concentração de trabalho da BP-3, avaliou-se, em uma segunda etapa, a influência da razão molar BP-3:K₂S₂O₈ sobre a eficiência de degradação da BP-3. Nessa etapa, o pH da solução não foi alterado, permanecendo no pH natural da solução de oxibenzona (aproximadamente 5,6). Os processos de degradação foram realizados empregando-se as razões molares de BP-3:K₂S₂O₈ 1:1, 1:100, 1:200, 1:400, 1:600, 1:800 e 1:900.

Empregando-se a concentração avaliada na primeira etapa deste projeto e a razão molar BP-3:K₂S₂O₈ que resultou em uma maior degradação de BP-3, foram conduzidos os ensaios de degradação variando-se o pH da solução contendo BP-3 para 3,0, 7,0 e 9,0, utilizando-se soluções diluídas de H₂SO₄ e NaOH (0,1 mol·L⁻¹).

3.5 ENSAIO COM MATRIZ AQUOSA REAL

Após a determinação das condições reacionais que promoveram uma maior degradação de BP-3 em água deionizada, foi realizada uma etapa adicional desse projeto com o objetivo de avaliar possíveis interferências causadas pelos constituintes naturalmente presentes em uma matriz aquosa real. Para isso, o processo de degradação foi reproduzido utilizando-se uma amostra de água bruta proveniente da Represa Dr. João Penido em Juiz de Fora, destinada ao abastecimento público e coletada antes das etapas convencionais de tratamento, fornecida pela Companhia de Saneamento Municipal (CESAMA). Desta forma, uma solução contendo a concentração de BP-3 selecionada na etapa 1 deste trabalho (4 mg L⁻¹) foi preparada em uma matriz aquosa real (amostra de água bruta) e os processos de degradação foram realizados empregando-se a razão molar BP-3:K₂S₂O₈ e o pH reacional que proporcionaram a maior degradação de BP-3 em água deionizada. Para a quantificação da BP-3 na matriz aquosa real, foi construída uma curva analítica utilizando a própria água bruta como matriz de diluição das soluções padrão, de forma a minimizar possíveis efeitos de matriz sobre a resposta espectrofotométrica.

A caracterização físico-química da amostra de água bruta foi realizada previamente à realização deste projeto, por meio da determinação dos parâmetros de pH, condutividade elétrica, turbidez, alcalinidade, dureza, carbono orgânico total e

demaís parâmetros disponíveis fornecidos pela concessionária responsável pelo abastecimento. Esses dados foram fornecidos pela Companhia de Saneamento Municipal (CESAMA).

Antes do início dos ensaios de degradação, a amostra de água bruta foi analisada por espectrofotometria UV-Vis, na faixa de comprimento de onda utilizada para o monitoramento da BP-3, com o objetivo de verificar a presença de espécies naturalmente presentes na matriz capazes de absorver na mesma região espectral da oxibenzona e, conseqüentemente, interferir em sua determinação analítica.

3.6 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A concentração de oxibenzona foi determinada a partir das equações obtidas nas curvas analíticas correspondentes a cada ensaio experimental. A eficiência de degradação (%D) foi calculada a partir da Equação 1, comparando-se a concentração inicial de BP-3 (C_0) e a concentração medida em cada tempo de reação (C_t).

$$\%D = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimados a partir do desvio residual da regressão linear ($S_{y/x}$) e da inclinação da curva analítica (b) (Relacre, 2000). O desvio residual da regressão foi calculado pela Equação 2, sendo y_i os valores experimentais de absorbância, $\hat{y}_i$ os valores estimados pela regressão linear e N o número de pontos utilizados na construção da curva analítica.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad (\text{Equação 2})$$

A partir do valor de $S_{y/x}$, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas Equações 3 e 4, respectivamente:

$$LD = \frac{(3,3 \times S_{y/x})}{b} \quad (\text{Equação 3})$$

$$LQ = \frac{(10 \times S_{y/x})}{b} \quad (\text{Equação 4})$$

Os experimentos foram realizados em duplicata, sendo os resultados expressos como média.

O desvio padrão (DP) foi calculado pela Equação 5 e utilizado para avaliar a dispersão dos resultados em relação à média, em que x_i corresponde ao valor obtido em cada determinação experimental, $\bar{x}$ representa a média aritmética dos resultados e N o número de determinações realizadas. Já o desvio padrão relativo (RSD), calculado pela Equação 6, foi utilizado para expressar essa variabilidade em termos percentuais, permitindo avaliar a repetibilidade dos ensaios.

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (\text{Equação 5})$$

$$RSD = \frac{DP}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Para a condição experimental que apresentou maior eficiência de degradação, tanto em água deionizada quanto na matriz aquosa real, os dados experimentais foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, utilizando a relação entre a razão C_t/C_0 e o tempo de reação, descrito na Equação 5. Nessas condições, a concentração de persulfato permanece aproximadamente constante durante a reação e sua influência é incorporada à constante cinética aparente, permitindo descrever a degradação da oxibenzona em função apenas da sua concentração (Atkins; De Paula, 2018).

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -kt \quad (\text{Equação 7})$$

Em que k representa a constante cinética aparente. A partir da constante cinética foi possível calcular o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do processo, definido como o tempo necessário para que a concentração inicial do contaminante seja reduzida à metade, conforme descrito na Equação 6.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Equação 8})$$

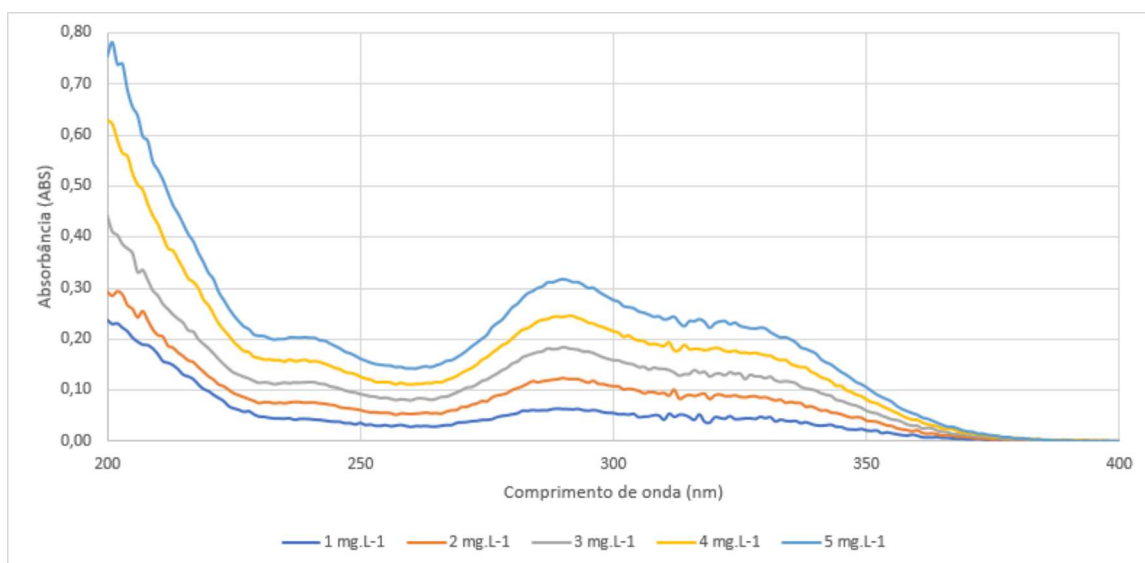
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEFINIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TRABALHO DA OXIBENZONA

Embora concentrações ambientais de oxibenzona normalmente sejam reportadas na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais, costeiras e efluentes tratados (NASEM, 2022), a utilização de concentrações mais elevadas é comum em estudos laboratoriais de degradação (Destefani, 2019; Santos, 2023; Zúñiga-Benítez; Peñuela, 2018). Essa abordagem possibilita o monitoramento da degradação por espectrofotometria UV-Vis, uma vez que concentrações muito baixas produzem sinais de absorbância próximos ao limite de detecção da técnica, dificultando a quantificação do contaminante. Além disso, o emprego de concentrações mais elevadas permite avaliar de forma mais consistente a influência das variáveis experimentais sobre a eficiência do processo oxidativo.

Dessa forma, a concentração da solução contendo BP-3 adotada neste trabalho não teve como objetivo reproduzir exatamente as condições ambientais observadas em águas superficiais, mas fornecer condições adequadas para a investigação do sistema $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ empregado na degradação de BP-3. Para isso, foram avaliadas inicialmente soluções contendo 1, 2, 3, 4 e 5 mg L^{-1} de BP-3, preparadas em água deionizada.

Gráfico 1 – Resultados obtidos para a definição da concentração de trabalho da BP-3.



Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Tabela 1 – Resultados obtidos para a definição da concentração de trabalho de BP-3 ($\lambda = 290 \text{ nm}$).

Concentração (mg L^{-1})	Absorbância (ABS)
1,00	0,0631
2,00	0,1240
3,00	0,1845
4,00	0,2435
5,00	0,3182

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Tabela 2 – Parâmetros da regressão linear da curva analítica da BP-3.

Equação da reta	R^2	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
$0,0630 x - 0,0023$	0,9980	0,2689	0,8147

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Conforme apresentado no Gráfico 1 e nas Tabelas 1 e 2, os resultados obtidos mostraram que todas as soluções apresentaram comportamento linear dentro da faixa de concentrações estudada, possibilitando a construção de curvas analíticas com elevados coeficientes de determinação (R^2). Entretanto, verificou-se que as menores concentrações, de 1 e 2 mg L^{-1} , produziram sinais de absorbância próximos ao limite de quantificação do método, tornando as determinações mais suscetíveis às oscilações do equipamento.

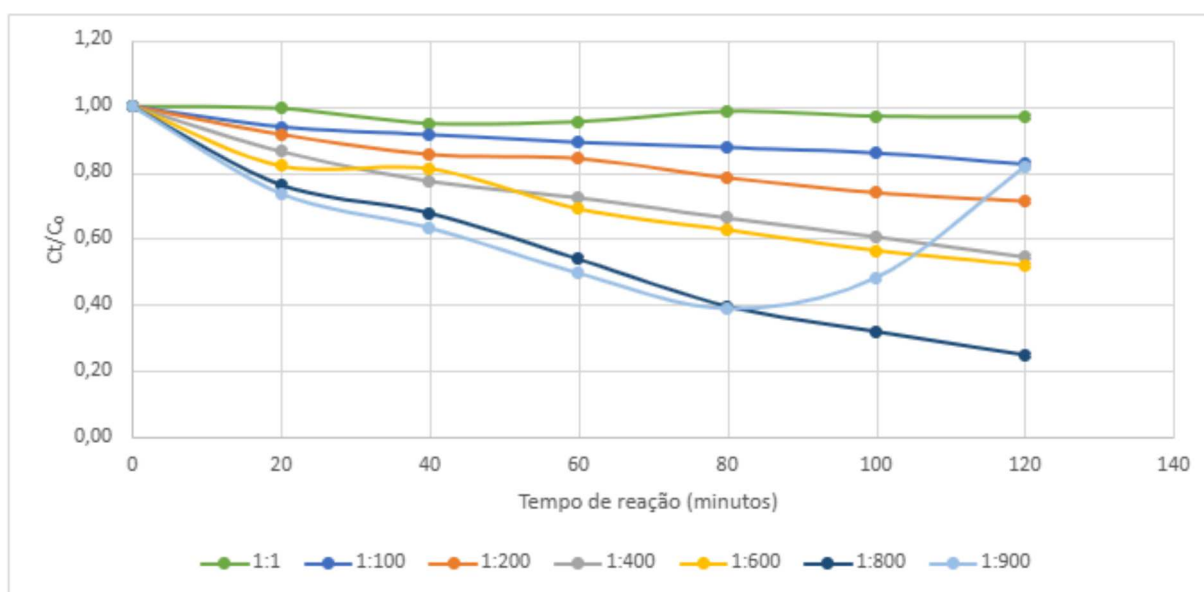
Embora a solução de 3 mg L^{-1} tenha apresentado resposta analítica satisfatória, optou-se pela utilização da concentração de aproximadamente 4 mg L^{-1} , uma vez que esta proporcionou maior intensidade de sinal e uma margem de segurança superior para o acompanhamento da degradação da BP-3 durante todo o período reacional, sem comprometer a linearidade do método.

4.2 INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Após a definição da concentração de trabalho da solução de oxibenzona, foi avaliada a influência da razão molar BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sobre a eficiência do sistema $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ no processo de degradação de BP-3. Nessa etapa, a concentração inicial

da oxibenzona foi mantida constante (4 mg L^{-1}) e o pH da solução permaneceu em seu valor natural (aproximadamente 5,6), de forma que apenas a razão molar BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi modificada. Essa estratégia permitiu avaliar exclusivamente o efeito da disponibilidade do agente oxidante na geração de radicais sulfato e, conseqüentemente, na degradação da BP-3.

Gráfico 2 – Perfil de degradação de BP-3 ao longo do tempo empregando-se diferentes razões molares BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$



Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

As curvas de degradação de BP-3 mostraram que o aumento da concentração de persulfato influenciou a eficiência do processo de degradação da oxibenzona. Nas menores razões molares avaliadas, especialmente 1:1 e 1:100, observou-se apenas uma discreta redução da concentração do contaminante ao longo do tempo, indicando que a quantidade de radicais sulfato gerada foi insuficiente para promover uma degradação expressiva da BP-3.

À medida que a concentração de persulfato foi aumentada utilizando-se razões molares crescentes de BP-3: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, verificou-se maior redução da razão C_t/C_0 , evidenciando que o aumento da disponibilidade do oxidante favoreceu a geração de espécies reativas capazes de oxidar a oxibenzona. Esse comportamento era esperado, uma vez que a ativação fotoquímica do persulfato produz radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), espécies com elevado potencial oxidante e reconhecidas pela elevada eficiência na degradação de contaminantes orgânicos persistentes.

Antes da quantificação da concentração residual de BP-3, foram construídas curvas analíticas independentes para cada ensaio experimental. Os parâmetros obtidos encontram-se apresentados na Tabela 3. Todas as curvas apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,99, indicando boa linearidade na faixa de concentração estudada. As concentrações residuais obtidas ao final dos ensaios permaneceram acima dos respectivos limites de quantificação (LQ), indicando que a determinação da BP-3 foi realizada em uma faixa na qual o método apresenta boa exatidão.

Tabela 3 – Parâmetros analíticos das curvas de calibração utilizadas na quantificação da BP-3 durante os ensaios de razão molar.

Razão molar BP-3:K ₂ S ₂ O ₈	Equação da reta	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	C ₁₂₀ (mg L ⁻¹)
1:1	0,0602 x + 0,0048	0,9965	0,36	1,09	5,59
1:100	0,0571 x + 0,0023	0,9944	0,45	1,37	3,6
1:200	0,0571 x + 0,0023	0,9944	0,45	1,37	2,9
1:400	0,0569 x + 0,0074	0,9955	0,40	1,23	2,23
1:600	0,0594 x + 0,0028	0,9973	0,31	0,95	2,06
1:800	0,0594 x + 0,0028	0,9973	0,31	0,95	0,99
1:900	0,0562 x + 0,0058	0,9920	0,54	1,64	3,42

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Tabela 4 – Resultados obtidos para a definição da razão molar BP-3:K₂S₂O₈.

Razão molar BP-3:K ₂ S ₂ O ₈	Degradação (%)	Desvio Padrão (mg L ⁻¹)	RSD (%)
1:1	3,2	-	-
1:100	17,5	0,3	7,2
1:200	28,7	0,01	0,4
1:400	45,5	0,01	0,6
1:600	48,0	0,5	5,7
1:800	75,0	0,1	14,7
1:900	18,3	-	-

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que a eficiência de degradação aumentou progressivamente com o aumento da razão molar entre as razões 1:100 e 1:800 indicando que, dentro dessa faixa de concentrações, o aumento da disponibilidade de persulfato resultou em maior formação de radicais sulfato, favorecendo a oxidação da molécula de BP-3, sendo a condição de 1:800, na qual foi observada a maior porcentagem de degradação (75,0%).

Entretanto, um comportamento distinto foi observado para a razão molar 1:900. Embora ao final de 120 minutos a degradação tenha sido de apenas 18,3%, verificou-se que a maior eficiência foi alcançada aos 80 minutos de reação, atingindo aproximadamente 61,1% de degradação e um valor de normalização de $C_t/C_0 = 0,39$. Após esse período, observou-se um aumento da concentração aparente de BP-3, como demonstrado no Gráfico 1, resultando na redução da porcentagem de degradação calculada nos tempos seguintes.

Uma possível hipótese para explicar o comportamento observado está relacionada à elevada concentração de persulfato empregada na razão molar 1:900. Nessa condição, não se pode descartar a possibilidade de que o excesso de oxidante tenha contribuído para interferências na determinação espectrofotométrica da BP-3. Embora essa hipótese não tenha sido investigada no presente trabalho, ela poderá ser avaliada em estudos futuros por meio da obtenção de espectros UV-Vis de soluções contendo apenas persulfato nas concentrações empregadas neste estudo, permitindo verificar se o oxidante apresenta absorção ou provoca alterações na região espectral utilizada para a quantificação da oxibenzona. (Bennedsen *et al.*, 2012).

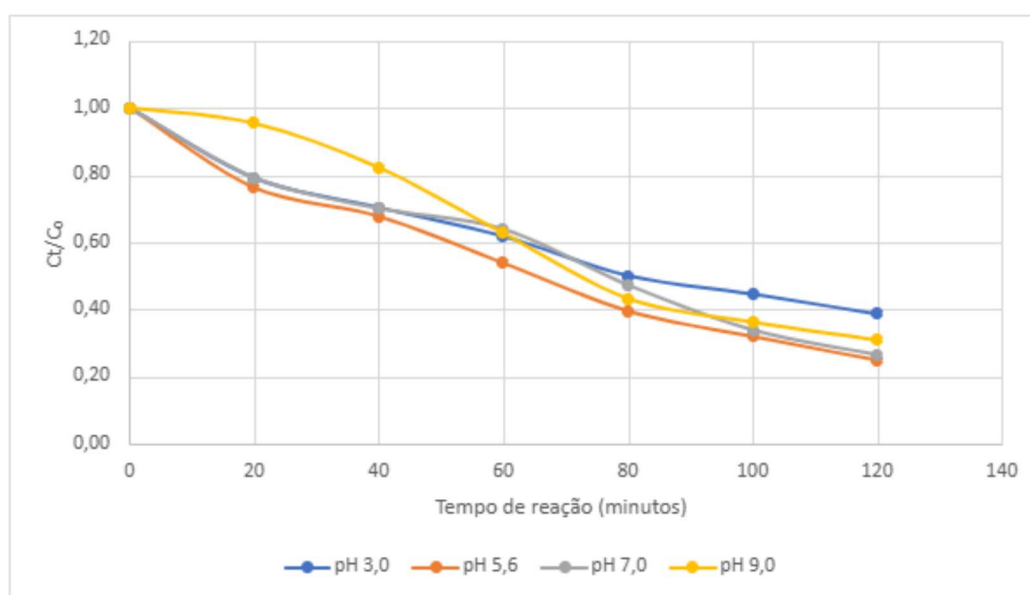
Outro fator que pode estar associado a estes resultados é a formação de produtos de degradação. Como a espectrofotometria UV-Vis não promove a separação dos compostos presentes na amostra, é possível que produtos intermediários formados durante a degradação apresentem bandas de absorção na mesma região do UV/VIS que a oxibenzona, como é o caso da benzofenona-1, principal subproduto relatado na literatura da degradação da BP-3 (Imamović *et al.*, 2022). Como a BP-1 e a BP-3 possuem estruturas moleculares semelhantes, seus espectros de absorção ultravioleta apresentam bandas que se sobrepõem, contribuindo assim para um aumento da absorbância medida e, conseqüentemente, para uma superestimação da concentração residual do contaminante.

Diante desses resultados definiu-se que a razão molar BP-3: $K_2S_2O_8$ para os demais experimentos seria de 1:800, uma vez que essa razão molar apresentou os melhores valores resultados na degradação do CE avaliado.

4.3 INFLUÊNCIA DO pH

Após a determinação da razão molar de BP-3: $K_2S_2O_8$ que proporcionou a maior eficiência de degradação de BP-3, foi avaliada a influência do pH do meio reacional sobre o sistema $K_2S_2O_8$ /UV. Para isso, foram realizados experimentos adicionais em diferentes valores de pH (3,0; 7,0 e 9,0), empregando-se durante esses experimentos uma solução contendo 4 mg L^{-1} de BP-3 e uma razão molar BP-3: $K_2S_2O_8$ 1:800.

Gráfico 3 – Perfil de degradação de BP-3 ao longo do tempo empregando-se diferentes diferentes pH's do meio reacional.



Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Tabela 5 – Parâmetros analíticos das curvas de calibração utilizadas na quantificação da BP-3 durante os ensaios de pH.

pH	Equação da reta	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	C ₁₂₀ (mg L ⁻¹)	Degradação (%)
3,0	0,0602 x - 0,0064	0,9959	0,39	1,17	1,40	61,3
5,6	0,0594 x + 0,0028	0,9973	0,31	0,95	0,99	75,0
7,0	0,0537 x + 0,0028	0,9923	0,53	1,61	1,15	73,4
9,0	0,0430 x + 0,0080	0,9923	0,53	1,61	1,33	69,0

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

A partir dos dados da Tabela 5, observou-se que o pH influenciou a eficiência do sistema K₂S₂O₈/UV. Os melhores resultados foram obtidos em pH próximo ao natural da solução (≈5,6) e em pH 7,0, enquanto os ensaios realizados em pH 3,0 e 9,0 apresentaram menores porcentagens de degradação.

A influência do pH está relacionada ao comportamento dos radicais sulfato durante o processo oxidativo. Quando o persulfato é ativado pela radiação UV, ocorre a formação dos radicais sulfato (SO₄•⁻), espécies altamente reativas responsáveis pela degradação da oxibenzona.



Em meio alcalino, parte dos radicais sulfato pode reagir com íons hidroxila, formando radicais hidroxila (OH•). Embora ambas as espécies apresentem elevado potencial oxidante, os radicais hidroxila possuem maior reatividade e menor seletividade, reagindo rapidamente com diferentes espécies oxidáveis presentes no meio reacional. Assim, a conversão de SO₄•⁻ em OH• pode alterar o mecanismo predominante de degradação e contribuir para a redução da eficiência observada em pH 9,0.

Já em meio ácido (pH 3,0), a degradação também foi inferior à observada em pH 5,6. Embora sistemas UV/persulfato frequentemente apresentem elevada eficiência em condições ácidas, o efeito do pH depende das características do contaminante e das condições experimentais empregadas. Uma possível explicação para o comportamento observado é que o aumento da acidez modifica a distribuição e a reatividade das espécies oxidantes formadas durante a ativação do persulfato,

alterando a velocidade de reação com a BP-3 (Yang *et al.*, 2026). Assim, nas condições avaliadas, o meio fortemente ácido não favoreceu a degradação do contaminante.

Dessa forma, os resultados indicam que o sistema $K_2S_2O_8$ /UV apresentou melhor desempenho sem necessidade de ajuste prévio do pH da solução (pH $\approx$ 5,6). Além de proporcionar a maior eficiência de degradação da BP-3, essa condição elimina a etapa de correção do pH, reduzindo o consumo de reagentes, simplificando o procedimento experimental e tornando o processo potencialmente mais viável para aplicações futuras.

4.4 APLICAÇÃO DO SISTEMA $K_2S_2O_8$ /UV EM MATRIZ AQUOSA REAL

Após a definição das melhores condições experimentais de degradação de BP-3 em água deionizada, o sistema $K_2S_2O_8$ /UV foi aplicado em uma amostra de água bruta coletada antes de seu tratamento convencional para abastecimento humano. O objetivo dessa etapa foi verificar se a presença de íons inorgânicos naturalmente presentes na água poderiam interferir na degradação de oxibenzona.

Antes da realização dos ensaios de degradação realizado, foi realizada a caracterização físico-química da água bruta utilizada como matriz aquosa real. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 6.

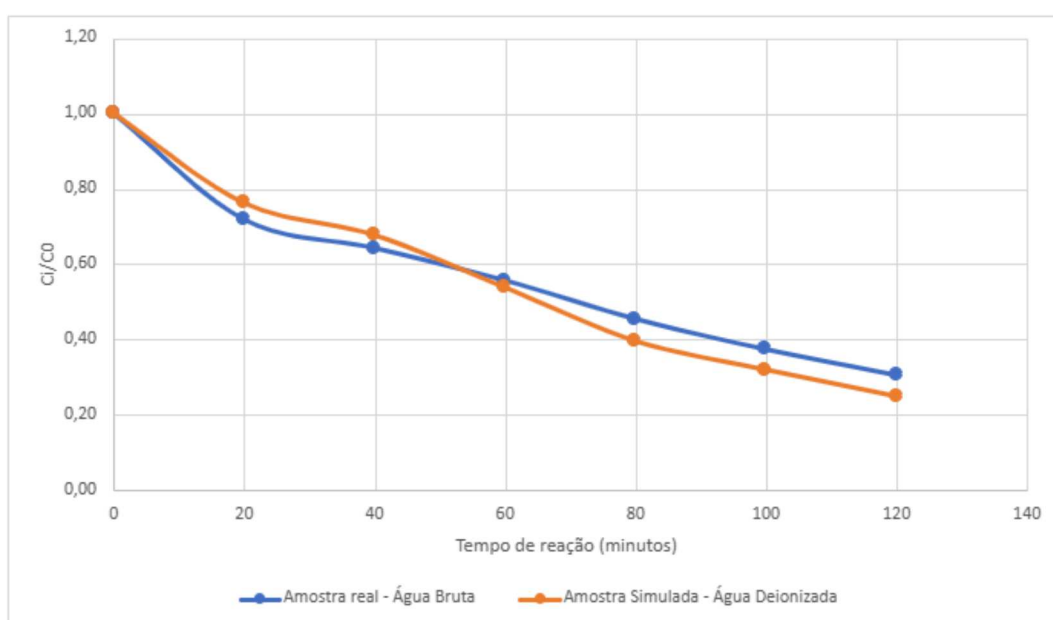
Tabela 6 – Caracterização da água bruta utilizada nos ensaios.

Parâmetro	Resultado	Valor de referência	Unidade
pH	7,1	6,0–9,0	-
Condutividade elétrica	25,78	—	$\mu S\ cm^{-1}$
Turbidez	3,5	≤ 100	NTU
Cloreto	$< 5,0$	≤ 250	$mg\ L^{-1}$
Sulfato	$< 2,0$	≤ 250	$mg\ L^{-1}$
Nitrato	0,17	≤ 10	$mg\ L^{-1}$
Nitrito	$< 0,05$	≤ 1	$mg\ L^{-1}$
Nitrogênio total	1,7	$\leq 3,7$	$mg\ L^{-1}$
Manganês	0,12	$\leq 0,10$	$mg\ L^{-1}$
Oxigênio dissolvido	6,95	≥ 5	$mg\ L^{-1}$

Fonte: Elaborado pela autora com base na Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005).

A amostra de água bruta apresentou características compatíveis com águas superficiais destinadas ao abastecimento público após tratamento convencional, apresentando pH próximo da neutralidade, baixa turbidez e baixa condutividade elétrica. Observou-se também reduzida concentração de cloretos, nitratos e sulfatos, enquanto o oxigênio dissolvido permaneceu acima do valor mínimo recomendado pela Resolução CONAMA nº 357/2005. Entre os parâmetros avaliados, apenas a concentração de manganês apresentou valor ligeiramente superior ao estabelecido para águas doces Classe 2.

Gráfico 4 – Perfil de degradação de BP-3 durante a degradação em água deionizada e matriz aquosa real.



Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Para a quantificação da BP-3 na matriz aquosa real, foi construída uma curva analítica utilizando a própria água bruta como matriz, à qual foram adicionadas concentrações conhecidas de oxibenzona. Essa estratégia teve como objetivo minimizar possíveis efeitos de matriz sobre a resposta espectrofotométrica, garantindo que a quantificação da BP-3 fosse realizada sob as mesmas condições da amostra submetida ao processo de degradação.

Tabela 7 – Comparação da degradação da BP-3 em água deionizada e matriz aquosa real após 120 minutos.

Matriz	Equação da reta	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	C ₁₂₀ (mg L ⁻¹)	Degradação (%)
Água Deionizada	0,0594 x + 0,0028	0,9973	0,31	0,95	0,99	75,0
Água Bruta	0,0567 x + 0,0769	0,9998	0,09	0,27	1,23	69,5

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

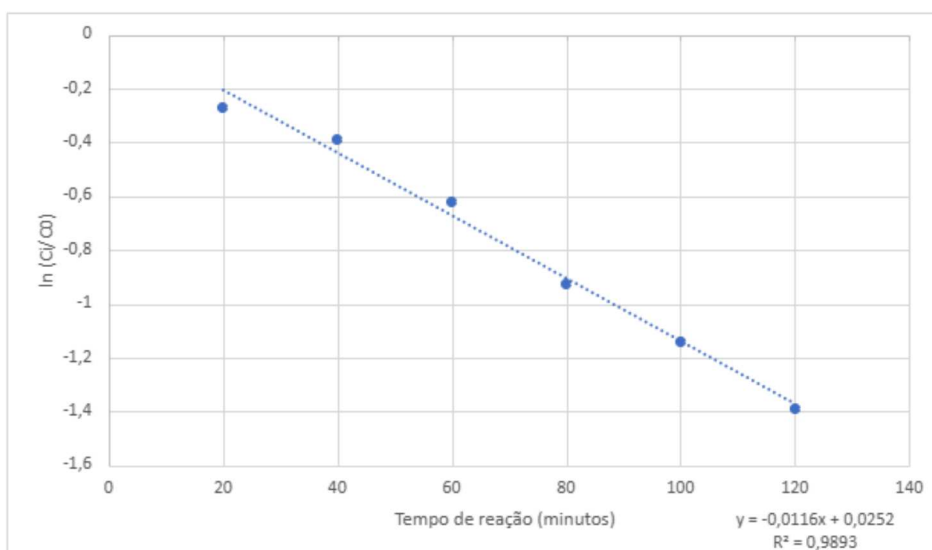
Conforme apresentado no Gráfico 4 e na Tabela 7, a degradação da BP-3 foi reduzida de 75,0% em água deionizada para 69,5% na matriz aquosa real. Esse comportamento indica que constituintes presentes na água natural interferem no processo oxidativo empregado na degradação de BP-3, reduzindo parcialmente a disponibilidade dos radicais sulfato para reagirem com a molécula de oxibenzona. Os possíveis mecanismos responsáveis por essa interferência são discutidos na Seção 4.6.

Apesar da redução observada na degradação da BP-3, o sistema K₂S₂O₈/UV manteve elevada eficiência na matriz aquosa real, promovendo aproximadamente 70% de degradação após 120 minutos de reação. Esse resultado demonstra que, embora os constituintes presentes na matriz aquosa exerçam influência sobre o processo oxidativo, o sistema permaneceu capaz de degradar grande parte da BP-3 presente na solução, evidenciando seu potencial para aplicação em águas naturais. Entretanto, a influência da composição da matriz deve ser considerada na avaliação da eficiência do processo e em estudos voltados à sua aplicação em diferentes matrizes.

4.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

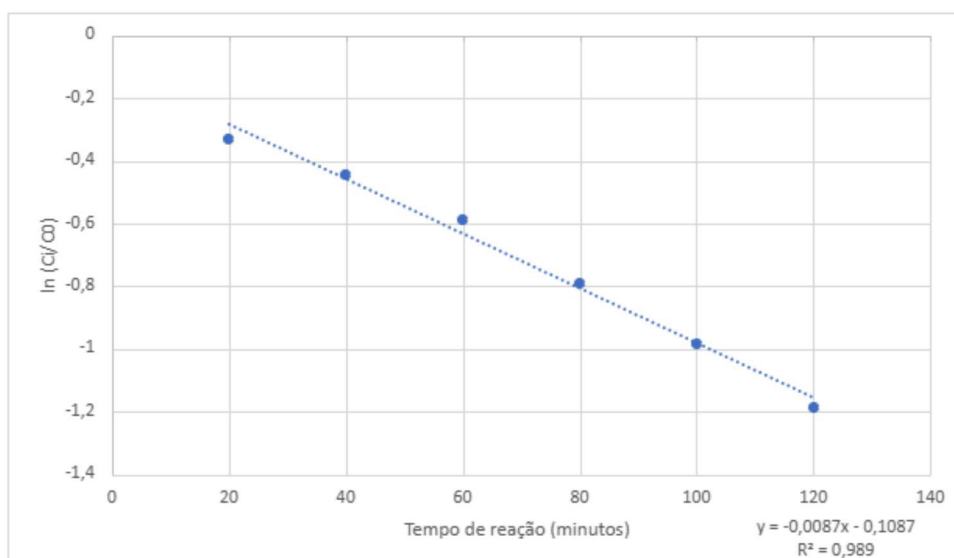
Além da determinação da eficiência de degradação, foi realizada a avaliação cinética do processo utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem.

Gráfico 5 – Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação da BP-3 em água deionizada.



Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Gráfico 6 – Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação da BP-3 em matriz aquosa real.



Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos obtidos para a degradação da BP-3 pelo sistema $K_2S_2O_8/UV$.

Meio	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Água Deionizada	0,9893	1,16 x 10 ⁻²	59,6
Água Bruta	0,9890	8,72 x 10 ⁻³	79,4

Fonte: Elaborado pela autora, 2026.

Os ajustes lineares apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,98 para ambos os meios, indicando uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo de pseudo-primeira ordem. Esse resultado demonstra que o modelo foi adequado para descrever a degradação da BP-3 nas condições avaliadas.

A constante cinética aparente (k) foi de 1,16 x 10⁻² min⁻¹ para os ensaios realizados em água deionizada e de 8,72 x 10⁻³ min⁻¹ para os ensaios realizados na matriz aquosa real. Essa constante descreve a rapidez da degradação do contaminante, de modo que valores mais elevados de k estão associados a processos mais rápidos. Assim, a redução no valor de k observada na água bruta indica que a presença de constituintes da matriz reduziu a velocidade aparente de degradação da BP-3.

O tempo de meia-vida (t_{1/2}) também refletiu esse comportamento, aumentando de 59,6 minutos em água deionizada para 79,4 minutos na água bruta. Esse parâmetro representa o tempo necessário para que a concentração inicial da BP-3 seja reduzida à metade e foi calculado a partir da constante cinética aparente, conforme descrito na metodologia. O aumento do tempo de meia-vida confirma que a presença de espécies dissolvidas na matriz aquosa reduziu a velocidade do processo oxidativo avaliado na degradação de BP-3.

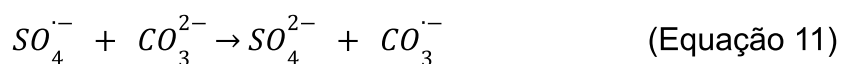
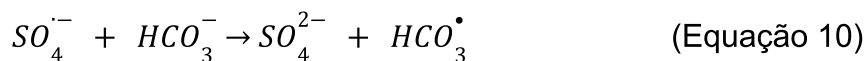
A diminuição da constante cinética e o aumento do tempo de meia-vida são consistentes com a menor eficiência de degradação observada para a água bruta, indicando que constituintes presentes na matriz natural competem pelos radicais sulfato ou promovem sua conversão em espécies menos reativas. Esses possíveis interferentes serão discutidos com maior detalhe na Seção 4.6.

4.6 LIMITAÇÕES DO MÉTODO

Embora a espectrofotometria UV-Vis tenha permitido acompanhar a degradação da oxibenzona de forma simples, rápida e de baixo custo, essa técnica apresenta limitações importantes, uma vez que monitora a absorção de todas as espécies presentes no meio reacional que absorvem na região espectral analisada, ao contrário da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que permite a separação e a identificação individual dos compostos. Assim, não é possível distinguir diretamente a BP-3 de possíveis produtos formados durante sua degradação. Consequentemente, compostos que apresentem absorção na mesma região espectral da oxibenzona podem contribuir para a absorbância medida, interferindo na determinação da concentração residual do contaminante.

Além das limitações relacionadas à técnica analítica, a composição química de matrizes aquosas naturais também pode influenciar a eficiência do processo $K_2S_2O_8$ /UV. Diferentemente da água deionizada, águas superficiais contêm diversas espécies dissolvidas capazes de reagir com os radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), reduzindo a quantidade dessa espécie disponível para a degradação da oxibenzona. Entre os possíveis interferentes destacam-se os íons bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e a matéria orgânica natural.

Os íons bicarbonato e carbonato estão entre os principais sequestradores de radicais em processos oxidativos avançados. Essas espécies reagem com os radicais sulfato, formando os radicais bicarbonato ($HCO_3^{\bullet}$) e carbonato ($CO_3^{\bullet-}$), conforme mostrado nas Equações 10, 11 e 12. Como esses radicais apresentam menor potencial oxidante e menor reatividade em relação ao radical sulfato, ocorre redução da velocidade de degradação do contaminante (BENEDESEN et al., 2012).



Os íons cloreto também podem atuar como interferentes ao reagirem com os radicais sulfato, formando radicais de cloro menos oxidantes, diminuindo a quantidade de espécies reativas disponíveis para a degradação da BP-3 como

mostrado na Equação 13. Além disso, em concentrações elevadas, essas reações podem favorecer a formação de subprodutos organoclorados (Uzun; Kabdaşli, 2024).



Por sua vez, os íons nitrato podem absorver parte da radiação UV incidente como mostrado na Equação 12, reduzindo a quantidade de fótons disponível para ativar o persulfato e, conseqüentemente, diminuindo a geração de radicais sulfato. Esse fenômeno é conhecido como efeito de filtragem de fótons (Xie *et al.*, 2025).



Além das espécies inorgânicas, a matéria orgânica natural (NOM) também representa um importante interferente, pois compete diretamente com a oxibenzona pelos radicais gerados durante o processo oxidativo. Dessa forma, parte dos radicais sulfato é consumida na oxidação da matéria orgânica presente na água, reduzindo a eficiência da degradação do contaminante (Xie *et al.*, 2025).

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o sistema $K_2S_2O_8/UV$ permaneceu eficiente mesmo quando empregado na degradação de BP-3 em uma amostra de água bruta. Entretanto, a presença desses interferentes deve ser considerada em aplicações práticas, uma vez que sua concentração varia entre diferentes matrizes aquosas e pode influenciar significativamente a eficiência do processo.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou a degradação da oxibenzona utilizando o processo oxidativo avançado $K_2S_2O_8$ /UV, investigando a influência da concentração inicial do contaminante, da razão molar BP-3: $K_2S_2O_8$ e do pH da solução sobre a eficiência do processo de degradação avaliado.

Os resultados demonstraram que a concentração de 4 mg L^{-1} foi adequada para o monitoramento espectrofotométrico da BP-3 durante os ensaios de degradação, por apresentar resposta analítica adequada e permitir o acompanhamento da degradação da BP-3 durante todo o período reacional. Entre as razões molares de BP-3: $K_2S_2O_8$ avaliadas, a razão 1:800 apresentou o melhor desempenho, promovendo aproximadamente 75% de degradação da BP-3 após 120 minutos de reação. Razões molares inferiores resultaram em menores porcentagens de degradação, enquanto a razão molar 1:900 apresentou um comportamento distinto, caracterizado pelo aumento da concentração aparente de BP-3 após 80 minutos de reação. Embora esse comportamento não tenha sido elucidado no presente trabalho, ele indica a necessidade de estudos complementares para investigar possíveis interferências associadas às elevadas concentrações de persulfato ou à formação de produtos intermediários durante o processo de degradação.

A avaliação do pH mostrou que o processo de degradação de BP-3 apresentou melhor desempenho no pH natural da solução de oxibenzona (aproximadamente 5,6) e em pH neutro (7,0), porém a degradação também foi observada nas demais condições estudadas, com valores um pouco menos acentuados de degradação. O ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9893$), indicando que esse modelo descreve adequadamente o comportamento experimental da degradação da BP-3 nas condições otimizadas.

A aplicação do processo de degradação de BP-3 em uma matriz aquosa real resultou em uma pequena redução na eficiência de degradação (69,5%) quando comparada aos ensaios realizados em água deionizada, evidenciando a influência de constituintes naturais da água na disponibilidade dos radicais sulfato no meio reacional. Apesar disso, o sistema $K_2S_2O_8$ /UV ainda manteve um desempenho

satisfatório, demonstrando seu potencial para aplicação em matrizes aquosas mais complexas.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

BAKER, L. A. *et al.* Broadband ultrafast photoprotection by oxybenzone across the UVB and UVC spectral regions. **Photochemical & Photobiological Sciences**, Cambridge, v. 14, n. 10, p. 1814-1820, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/pp/c5pp00217f>. Acesso em: 27 jun. 2026.

BALOGH, T. S. *et al.* Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, Rio de Janeiro, v. 86, n. 4, p. 732-742, jul./ago. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0365-05962011000400016>. Acesso em: 26 out. 2025.

BENNEDSEN, L. R.; MUFF, J.; SØGAARD, E. G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. **Chemosphere**, Oxford, v. 86, n. 11, p. 1092-1097, 2012. Disponível em: https://vbn.aau.dk/ws/files/60644589/Bennedsen_et_al_2012_Article_Influence_of_chloride_and_carbonates_on_the_reactivity_of_activated_persulfate.pdf. Acesso em: 27 jun. 2026.

BIOMONITORING CALIFORNIA. **Chemicals: Benzophenone-3 (Oxybenzone)**. Disponível em: <https://biomonitoring.ca.gov/chemicals/benzophenone-3-oxybenzone>. Acesso em: 28 out. 2025.

DESTEFANI, M. **Avaliação da degradação de benzofenona-3 por processo UV/H₂O₂**. 2019. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

IMAMOVIĆ, B. *et al.* Stability and removal of benzophenone-type UV filters from water matrices by advanced oxidation processes. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 7, art. 2158, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules27072158>. Acesso em: 27 jun. 2026.

MANCEBO, S. E.; HU, J. Y.; WANG, S. Q. Sunscreens: a review of health benefits, regulations, and controversies. **Clinics in Dermatology**, New York, v. 32, n. 4, p. 427-437, 2014.

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, ENGINEERING, AND MEDICINE. **Review of fate, exposure, and effects of sunscreens in aquatic environments and implications for sunscreen usage and human health**. Washington, DC: The National Academies Press, 2022. 408 p. Disponível em: <https://doi.org/10.17226/26381>. Acesso em: 27 jun. 2026.

RELACRE. **Guia RELACRE n.º 13: validação de métodos internos de ensaio em análise química**. Lisboa: RELACRE – Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000. Disponível em: <https://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/Guia%20RELACRE%2013.pdf>. Acesso em: 02 jul. 2026.

SANTOS, G. M. **Avaliação da degradação simultânea de Fipronil, Oxibenzona e Propilparabeno por UV-C/Persulfato em efluente sanitário terciário**. 2023.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. **Oxibenzona**. *Química Nova Interativa*.

Disponível em: <https://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.553>. Acesso em: 10 out. 2025.

UZUN, Ç. E.; KABDAŞLI, I. Effect of chloride ions on persulfate/UV-C advanced oxidation of an alcohol ethoxylate (Brij 30). **Scientific Reports**, London, v. 14, art. 15328, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-66442-x>. Acesso em: 27 jun. 2026.

XIE, Y.; WU, C.; WANG, Y. *et al.* Effects of nitrate and nitrite on the UV/PDS process: performance and byproduct formation from the perspective of substituents. **RSC Advances**, Cambridge, v. 15, p. 7480-7488, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D4RA08989H>. Acesso em: 27 jun. 2026.

YANG, X.; CAO, J.; SONG, T. *et al.* Advanced oxidation processes based on non-radical pathways in persulfate systems: a comprehensive review of their characteristics, detection methods, and catalyst design. **RSC Advances**, Cambridge, v. 16, n. 30, p. 27937-27959, 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d5ra08786d>. Acesso em: 27 jun. 2026.

ZHANG, S. *et al.* Chlorination of oxybenzone: kinetics, transformation, disinfection byproducts formation, and genotoxicity changes. **Chemosphere**, Oxford, v. 154, p. 521-527, 2016.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; PEÑUELA, G. A. Application of solar photo-Fenton for benzophenone-type UV filters removal. **Journal of Environmental Management**, London, v. 217, p. 929-938, 2018.