

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica

Karla Santos de Araújo

Estudo do Processo Sonoeletroquímico Fotoassistido para degradação da Atrazina

Uberaba - MG

2016

Karla Santos de Araújo

Estudo do Processo Sonoeletroquímico Fotoassistido para degradação da Atrazina

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito final para obtenção do título de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Uberaba - MG

2016

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

A689e Araújo, Karla Santos de
Estudo do processo sonoeletrólítico fotoassistido para degradação da
atrazina / Karla Santos de Araújo. -- 2016.
96 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) -- Uni-
versidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016
Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

1.
1. Água - Poluição. 2. Água - Teor de pesticidas. 3. Água – Purificação -
Oxidação. 4. Agentes oxidantes . 5. Energia – Consumo. 6. Planejamento
experimental. I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Universidade Fede-
ral do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 628.193

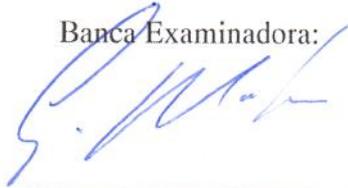
KARLA SANTOS DE ARAÚJO

ESTUDO DO PROCESSO SONOELETROQUÍMICO FOTOASSISTIDO
PARA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

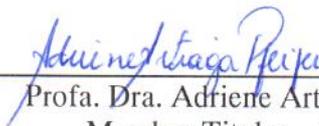
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 07 de março de 2016

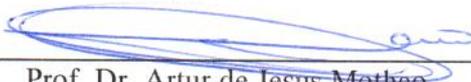
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Orientador – PMPIT - UFTM



Profa. Dra. Adriene Artiaga Pfeifer
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo
Membro titular – IQSC/USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde e força ao longo da minha caminhada permitindo que tudo isso acontecesse.

Ao meu orientador, professor Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, pela oportunidade, dedicação, pelo apoio na elaboração deste trabalho, e principalmente pela confiança.

A Dra. Ana Luiza de Toledo Fornazari, Camila Ferreira Pinto, Raissa Antonelli e ao Me. Rafael Carvalho da Cunha pela disponibilidade, colaboração e, principalmente, pela ajuda concedida para concretização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Azevedo Bessa do Instituto de Química de São Carlos pelo auxílio no desenvolvimento desse trabalho.

As minhas amigas e amigos pelo companheirismo e contribuições realizadas.

A todos os professores que contribuíram, com caráter e competência, para meu processo de formação profissional.

A minha família pelo amor, incentivo e pela paciência em todos os momentos, principalmente nas horas mais difíceis.

Ao Enio Umberto Alves dos Santos, secretário da Pós-Graduação, pela paciência e suporte fornecido.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Ao CNPq e a FAPEMIG pelo financiamento do meu projeto.

RESUMO

A contaminação de águas por pesticidas presentes em efluentes de atividades industriais e agrícolas acarreta grandes impactos ambientais, sendo imprescindível o desenvolvimento de tecnologias de tratamento desses efluentes. Nesse trabalho, aplicou-se uma combinação de três técnicas: eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica, chamada sonoeletroquímica fotoassistida, na degradação do pesticida atrazina. Para isso, o sistema foi montado utilizando-se uma célula eletroquímica de bancada em fluxo, eletrodo de trabalho $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, contra-eletrodo de Ti e eletrólito suporte NaCl. Definidas as variáveis, corrente elétrica, concentração de NaCl, espaçamento entre eletrodos, aplicou-se o planejamento experimental em termos de eficiência energética. Escolheu-se o sistema eletroquímico para execução desse planejamento, pois foi necessário quantificar as espécies de cloro nesse estudo. Assim, obteve-se as variáveis mais significativas e determinou-se as condições ótimas do processo para realização dos ensaios de degradação. Nos ensaios de degradação fotoquímicos, a irradiação ultravioleta (UV) foi aplicada por uma fonte luminosa de radiação UV, e nos sonoquímicos, a energia ultrassônica foi fornecida por meio de um banho ultrassom. Os ensaios de degradação foram monitorados por espectroscopia UV-vis, carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e fitotoxicidade, e avaliou-se a eficiência energética do processo. Pelo planejamento experimental as variáveis mais significativas foram a concentração de NaCl e o espaçamento entre eletrodos, e obteve-se as condições ótimas do processo, sendo $1,73 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,56 \text{ cm}$, respectivamente. A corrente elétrica foi mantida constante, em $0,20 \text{ A}$. O processo sonoeletroquímico fotoassistido promoveu uma maior geração de espécies altamente oxidantes, permitindo uma eficaz degradação de atrazina, alcançando uma remoção de COT de aproximadamente 98%. Pela análise de CLAE infere-se que esse processo resultou em uma remoção de atrazina de aproximadamente 100%, e os cromatogramas obtidos revelaram a formação de produtos de degradação. Além disso, a combinação das três técnicas apresentou uma maior eficiência de corrente e menor consumo energético. Os testes de fitotoxicidade demonstraram que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos ao organismo-teste (*Lactuca sativa*). Os resultados indicaram que o processo sonoeletroquímico fotoassistido, proposto pelo presente estudo, pode ser aplicado na degradação do pesticida atrazina como um tratamento eficaz e apropriado.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Degradação de pesticidas. Planejamento experimental. Eficiência energética.

ABSTRACT

Contamination of water by pesticides present in effluents from industrial and agricultural activities causes major environmental impacts, and the development of treatment technologies for these effluents is essential. In this study, a combination of three techniques we applied: electrochemical, photochemical and sonochemical - denominated photoassisted sonoelectrochemical degradation, for the degradation of the pesticide atrazine. For this purpose, the system was assembled using a bench scale electrochemical cell with continuous flow, the working electrode was Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, plate the counter electrode a Ti plate and the supporting electrolyte NaCl. The variables were defined as applied, electric current, NaCl concentration, inter-electrode spacing, applied the experimental design in terms of energy efficiency. The electrochemical system was chosen for implementation of this design, because it was necessary to quantify the species of chlorine in this study. Thus, the most significant variables of the process were obtained and the optimum process conditions were determined to carry out the degradation assays. In photochemical degradation, the irradiation was applied by an ultraviolet light source. For sonochemical treatment, the ultrasonic energy was provided by means of a ultrasound bath. The degradation experiments were monitored by UV-vis spectroscopy, TOC, HPLC and phytotoxicity, and the energy efficiency of the process was evaluated. From the experimental design the most significant variables were the NaCl concentration and the spacing between electrode, and the optimum conditions obtained were and 1.73 mol L⁻¹ and 0.56 cm, respectively. The electric current was kept constant at 0.20 A. The photoassisted sonoelectrochemical degradation process promoted greater generation of highly oxidizing species, allowing for efficient degradation of atrazine, achieving TOC removal of approximately 98%. For the HPLC analysis it is inferred that this process resulted in a removal of atrazine of ~ 100%, and the obtained chromatograms revealed the formation of degradation products. Furthermore, the combination of three techniques showed a higher current efficiency and lower energy consumption. Phytotoxicity tests showed that there was no generation of toxic degradation products using the test organism *Lactuca sativa*. The results indicated that the photoassisted sonoelectrochemical process proposed by this study can be applied to the degradation of atrazine as an effective and appropriate treatment.

Keywords: Advanced oxidation processes. Degradation pesticides. Experimental design. Energy efficiency.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura do herbicida atrazina (ATZ)	20
Figura 2 – Distribuição das espécies de cloro em água em função do pH, a 25 °C.....	27
Figura 3 – Faixa de energia do ultrassom, sendo: (1) sensível a audição humana, (2) convencional, (2) e (3) utilizada para sonoquímica e (4) diagnósticos	29
Figura 4 – Formação e colapso de uma bolha de cavitação, sendo: (1) formação da bolha; (2) a bolha aumenta em ciclos sucessivos; (3) a bolha alcança um tamanho instável, e (4) sofre colapso. Na interface entre o gás da bolha e o líquido da solução (5) pode-se alcançar temperaturas de ~2000 K e (6) na parte interna da bolha pressões de ~500 atm e temperaturas de até 5000 K podem ser atingidas.....	30
Figura 5 – Célula eletroquímica utilizada dentro de um banho de ultrassom	34
Figura 6 – Aparato utilizado para a degradação sonoeletroquímica do fenol	40
Figura 7 – Esquema ilustrativo utilizado para a degradação do diuron utilizando o processo sonoeletroquímico	40
Figura 8 – Aparato utilizado para a degradação em larga escala do ácido tricloroacético, sendo: (1) reator, (2) transdutor ultrasônico, (3) reservatório da solução catódica e (4) anódica, (5) sistema de medição de gás, (6) bombas, (7) sensor de temperatura, (8) sistema de resfriamento, (9) fonte (10) voltímetro, (11) suporte, (12) sensor de pH e (13) sensor de condutividade	41
Figura 9 – Esquema do banho de ultrassom com a célula eletrolítica para a desinfecção de suspensões bacterianas	42
Figura 10 – Esquema da metodologia empregada no estudo	44
Figura 11 – Célula eletroquímica em fluxo, sendo: (a) célula montada. (b) visão explodida; (1) chapa externa de aço; (2) placas; (3) espaçadores de teflon; (4) eletrodo de trabalho (área: 14 cm ²); (5) espaçadores de viton; (6) rede de Ti (contra-eletrodo)	45
Figura 12 – Esquema geral do sistema, sendo: (1) banho termostático; (2) banho ultrassom; (3) reservatório da solução efluente; (4) fonte luminosa de radiação UV; (5) bomba; (6) célula eletroquímica; (7) fonte estabilizada	45
Figura 13 – Esquema do procedimento de coleta de dados para quantificação de espécies de cloro	50

Figura 14 – Esquema do procedimento de coleta de dados para execução das análises.....	51
Figura 15 – Gráfico de Pareto para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3	58
Figura 16 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3	59
Figura 17 – Gráfico dos resíduos para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3	59
Figura 18 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para eficiência energética	60
Figura 19 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para eficiência energética	61
Figura 20 – Superfície de resposta entre corrente elétrica e espaçamento entre eletrodos para eficiência energética	62
Figura 21 – Gráfico de Pareto do planejamento composto central	65
Figura 22 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do planejamento composto central	66
Figura 23 – Gráfico dos resíduos para a variável resposta do planejamento composto central	67
Figura 24 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para o planejamento composto central	68
Figura 25 – Contorno de resposta entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para o planejamento composto central	69
Figura 26 – Gráfico da concentração de cloro em função do tempo de reação, sendo: (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido.....	71
Figura 27 – Gráfico da absorvância em função do tempo de reação, sendo: (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido	72
Figura 28 – Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda, sendo: (1) solução inicial; (2) eletroquímico; (3) fotoquímico; (4) sonoquímico; (5) eletroquímico fotoassistido; (6) sonoeletroquímico; (7) sonoquímico fotoassistido; (8) sonoeletroquímico fotoassistido .	73

Figura 29 – Gráfico da remoção de carbono orgânico total para cada processo.....	75
Figura 30 – Gráfico da concentração de atrazina em função do tempo, sendo: (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido.....	76
Figura 31 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 2,70 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.....	78
Figura 32 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 2,94 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.....	78
Figura 33 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 3,40 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.....	79
Figura 34 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 5,14 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.....	79
Figura 35 – Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i> : (a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.	82
Figura 36 – Dados de fitotoxicidade para cada processo	82
Figura A1 – Espectro de absorção no UV-Vis de 10 mg L ⁻¹ de ATZ em água ($\lambda_{\text{máx.}} = 226 \text{ nm}$)	91
Figura A2 – Cromatograma obtido por CLAE-DAD do padrão de ATZ (10 mg L ⁻¹) em água, para a condição cromatográfica otimizada cujo tempo de retenção foi de 4,34 min (fase móvel acetonitrila e água (70:30 v/v), vazão de 0,6 mL min ⁻¹ , a 40°C).....	91
Figura A3 – Curva analítica da ATZ obtida por CLAE-DAD na faixa de concentração de 0,5 a 20 mg L ⁻¹ de ATZ	92
Figura B1 – Cromatogramas obtidos para a degradação eletroquímica da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.....	93

Figura B2 – Cromatogramas obtidos para a degradação fotoquímica da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min	93
Figura B3 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoquímica da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min	94
Figura B4 – Cromatogramas obtidos para a degradação eletroquímica fotoassistida da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min	94
Figura B5 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoeletroquímica da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min	95
Figura B6 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoquímica fotoassistida da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min	95
Figura B7 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoeletroquímica fotoassistida da ATZ, nos tempos: (—) t = 0; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de pesticidas	18
Tabela 2 – Fatores com os valores codificados e reais do planejamento fatorial 2^3	46
Tabela 3 – Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^3	47
Tabela 4 – Resultado da variável resposta do planejamento fatorial 2^3	56
Tabela 5 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3	56
Tabela 6 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3 , com eliminação dos termos não significativos	57
Tabela 7 – Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento composto central	63
Tabela 8 – Matriz experimental para o planejamento composto central	63
Tabela 9 – Eficiência energética da produção de cloro	64
Tabela 10 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento composto central	64
Tabela 11 – Valores de mínimo e máximo observados e ponto crítico	69
Tabela 12 – Dados da velocidade de formação de espécies de cloro	71
Tabela 13 – Porcentagem de remoção de atrazina para cada processo	77
Tabela 14 – Picos referentes aos produtos de degradação formados	77
Tabela 15 – Dados de eficiência de corrente e consumo energético para cada processo	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

POA	Processos oxidativos avançados
•OH	Radical hidroxila
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ATZ	Atrazina
DL ₅₀	Valor da dose média letal
ppm	partes por milhão
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization
EO	Espécie orgânica
EO•	Radical orgânico
(EO)OO•	Radical orgânico peróxido
UV	Ultravioleta
ADE	Âodos dimensionalmente estáveis
M(•OH)	Radical hidroxila heterogêneo
H ⁺	Íon hidrogênio
e ⁻	Elétron
NaCl	Cloreto de sódio
Cl ₂	Cloro
HClO	Ácido hipocloroso
OCl ⁻	Íon hipoclorito
Na ⁺	Íon sódio
Cl ⁻	Íon cloreto
OH ⁻	Íon hidróxido
NaOH	Hidróxido de sódio
pH	Potencial hidrogeniônico
<i>pK_a</i>	Constante de acidez
<i>hν</i>	Irradiação ultravioleta
•Cl	Radical cloro
US	Ultrassom
•H	Radical hidrogênio
POC	Pesticida organoclorado

COT	Carbono orgânico total
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
PCC	Planejamento composto central
UV-vis	Ultravioleta-visível
ECL	Espécies de cloro livre
C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Atrazina
DAD	Detetor de arranjo de diodos
EC	Eficiência de Corrente
CE	Consumo energético
DQO	Demanda química de oxigênio
CE ₅₀	Fitotoxicidade
u.A	Unidade de atômica
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	A ÁGUA E OS POLUENTES	17
3.2	PESTICIDAS	18
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	21
3.3.1	Processos Eletroquímicos Fotoassistidos	23
3.3.2	Sonoquímica	28
3.3.3	Sonoeletroquímica	32
3.3.4	Acoplamento de outras técnicas ao processo Sonoquímico	35
3.3.5	Aplicações	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	PROCEDIMENTO GERAL	43
4.2	O SISTEMA	44
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	46
4.3.1	Planejamento Fatorial 2³	46
4.3.2	Planejamento Composto Central	48
4.4	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO	49
4.5	ANÁLISES	51
4.5.1	Carbono Orgânico Total (COT)	52
4.5.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	52
4.5.3	Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)	53
4.5.4	Fitotoxicidade	54
5	RESULTADOS	55
5.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	55
5.1.1	Planejamento Fatorial 2³	55
5.1.2	Planejamento Composto Central (PCC)	63
5.2	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO	70
5.3	ANÁLISES	74
5.3.1	Carbono Orgânico Total (COT)	74
5.3.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	75
5.3.3	Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)	80
5.3.4	Fitotoxicidade	81
6	CONCLUSÃO	83
7	REFERÊNCIAS	84
	ANEXO A	91
	ANEXO B	93

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial e agrícola gera grandes quantidades de resíduos contendo substâncias que, conforme a situação em que se encontram, podem ser consideradas como poluentes.

Efluentes contendo pesticidas são notoriamente complexos, devido não somente ao princípio ativo (o pesticida), mas a outros componentes que, por exemplo, ajudam na solubilidade do princípio ativo, na sua permanência no meio ambiente e na sua dispersão. Dentre os pesticidas que constituem um risco ao ser humano e ao meio ambiente destacam-se os herbicidas triazínicos, como a atrazina (AKDOGAN; DIVRIKLI; ELICI, 2013).

Tendo em vista a gravidade desse problema, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais e águas residuais para controle da poluição das águas. Para tanto, um planejamento adequado do processo é imprescindível, baseando-se em análises estatísticas consistentes a fim de alcançar resultados confiáveis.

A otimização de um processo, seja ele qual for, é o escopo de muitos estudos. Porém, a maioria dos processos tem variáveis que se influenciam mutuamente, constituindo uma dificuldade na realização dos experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Nesses casos, a ferramenta quimiométrica planejamento experimental é mandatória, extraíndo do processo em estudo o máximo de informações úteis com o menor número de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Informações úteis significam dados que podem ser estatisticamente validados, obtidos através de réplicas realizadas aleatoriamente, permitindo, ainda, a determinação do erro experimental.

Além de se obter a verdadeira otimização do processo, há um menor gasto de tempo, de reagentes e menor geração de resíduos, possibilitando uma forte aderência aos princípios da Química Verde.

Consciente disso, o melhoramento de métodos para o tratamento de efluentes é um campo de pesquisa crescente. Nas últimas décadas os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais e efluentes industriais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MALPASS et al., 2011).

Os POA podem ser combinados com outros métodos de tratamento de efluentes industriais e águas residuais, prévia ou posteriormente, de acordo com o que se pretende alcançar no tratamento. Vários estudos abordam que a eficácia dos POA depende da geração

de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2010; MALPASS et al., 2011).

Entre as técnicas de degradação apresentadas na literatura se destacam a eletroquímica fotoassistida e sonoeletroquímica. Em ambos os casos têm sido observados resultados significativos para a remoção de poluentes de efluentes aquosos (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010; YAQUB; AJAB, 2013).

Porém, na literatura, observa-se a ausência de trabalhos que relatam o uso combinado dos três métodos: eletroquímico; fotoquímico e sonoquímico, para a degradação de pesticidas e/ou outras espécies poluentes. Dessa maneira, essa técnica combinada pode resultar em uma maior eficiência do processo e, possivelmente consistir em um novo método de tratamento de efluentes eficaz.

Diante do exposto, o presente estudo propõe a aplicação do processo sonoeletroquímico fotoassistido para promover a remoção/degradação de pesticida, investigando a eficiência desse novo processo no tratamento de efluentes e águas residuais.

2 OBJETIVOS

Este projeto teve como objetivo estudar os POA combinados de degradação, visando investigar uma melhoria/ inovação nos sistemas de tratamento eletroquímico de efluentes, observando os interesses ambientais.

Especificamente, o objetivo deste projeto foi aplicar os conceitos de planejamento experimental ao estudo da degradação do pesticida atrazina empregando uma combinação de três técnicas distintas:

- Eletroquímica;
- Fotoquímica;
- Sonoquímica.

A técnica combinada pode ser chamada de degradação sonoeletroquímica fotoassistida.

Para isso, as variáveis, corrente elétrica aplicada, concentração do eletrólito suporte, espaçamento entre eletrodos, foram estudadas. Também avaliou-se a eficiência energética do processo, a fitotoxicidade das soluções tratadas e a produção de subprodutos de degradação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A ÁGUA E OS POLUENTES

O descarte inapropriado de efluentes industriais e águas residuais no meio ambiente causa preocupação pública além de possíveis sanções legais, conforme legislação vigente, devido ao fato de tornar a água inviável para uso. Adicionalmente, este problema configura um importante desafio técnico para a comunidade científica envolvida na resolução de problemas ambientais (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Os resíduos produzidos pela indústria em todos os setores são bastante diversificados na sua composição química. Esses resíduos podem variar desde compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos, contendo poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2006).

Fatores como toxicidade crônica, bioacumulação e carcinogenicidade demonstram a periculosidade dos efluentes industriais. A acumulação sistêmica de alguns desses compostos presentes nas águas residuais pode resultar em danos ao meio ambiente e à saúde humana (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Os cursos de água são utilizados, por vezes, para descarga direta ou indireta de águas residuais da indústria, agricultura e outros processos. Estas águas encontram-se poluídas quando as suas características físicas, químicas e/ou biológicas se encontram alteradas, pela ação do homem, de tal modo que a sua utilização, para o fim a que se destina, se encontra inviabilizada (WHO, 2011).

De forma geral, a tendência de uma substância em poluir o meio ambiente, a água, e sua toxicidade são fatores importantes na decisão da quantidade (concentração) tolerável que pode ser descartada. Obviamente, quanto maior a tendência de poluir, menor será a quantidade permitida. Tais limites variam dependendo da região e da realidade de cada local, bem como, do destino da água em que o material será descartado (USEPA, 2015).

A determinação dos níveis aceitáveis de componentes químicos em cursos de água é uma função da sua natureza do curso de água e da substância poluente, dos limites de detecção e, no caso de lançamento de efluentes, da tecnologia disponível para o seu tratamento (WHO, 2011; USEPA, 2015).

No Brasil, o limite para alguns pesticidas permissíveis em cursos de água é determinado pela Resolução N° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, que “*dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu*

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências” (CONAMA, 2005). Entretanto, o número de pesticidas abrangidos por esta legislação é pequeno, deixando de fora muitos pesticidas que podem ser encontrados em uso atualmente no país.

3.2 PESTICIDAS

Dentre as várias substâncias que podem ser consideradas um risco ao meio ambiente e à saúde humana quando encontradas em altas concentrações apresentam-se os pesticidas. Segundo a legislação brasileira, Lei 7.802/89, os pesticidas são definidos como “*substâncias, ou misturas de substâncias, de natureza química destinadas a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer forma de agente patogênico ou de vida animal ou vegetal, que seja nociva às plantas e animais úteis, seus produtos ou subprodutos, e ao homem*” (BRASIL, 1989).

Os pesticidas podem ser divididos em grupos que correspondem à sua natureza química (organoclorados, organofosforados, piretróides, carbamatos) ou à sua ação (herbicidas, inseticidas, fungicidas etc.), como pode ser observado pela Tabela 1. Os efeitos prejudiciais dos pesticidas são bem documentados na literatura (HAYES, 1991; BAIRD; CANN, 2011).

O efeito toxicológico bem como a sua mobilidade no meio ambiente é uma função de muitas vertentes, como, por exemplo, a sua estrutura química e a sua persistência no meio ambiente.

Tabela 1 – Classificação de Pesticidas

Pesticidas	
Ação	Natureza Química
Herbicidas	Triazinas, Carbamatos, Sulfonilurías
Inseticidas	Organoclorados, Organofosforados, Piretróides
Fungicidas	Compostos de Mercúrio, Sais de Cobre, Ditiocarbamatos

Fonte: (BAIRD; CANN, 2011)

De forma geral, a proporção de pesticidas de origem agrícola que atingem os ambientes aquáticos é considerada baixa. Assim, a principal preocupação dos órgãos de proteção ao meio ambiente é a emissão de pesticidas de fontes concentradas (*point sources*).

Tais fontes variam de natureza e podem ser consideradas as seguintes categorias básicas (WHO, 2011):

- Pelos descartes de águas residuais provenientes da indústria de fabricação de pesticidas, sendo que o nível aceitável de pesticidas em tais águas é controlado por lei (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).
- Por meio da lavagem de embalagens de pesticidas já esvaziadas. Isto pode acontecer no ponto de aplicação em escala localizada, ou mesmo em uma fábrica de produção de pesticidas. A Organização Mundial de Saúde recomenda a devolução de embalagens vazias ao fabricante (WHO, 2015).
- Com o armazenamento de estoques de pesticidas em excesso ou obsoletos (vencidos ou proibidos por lei).

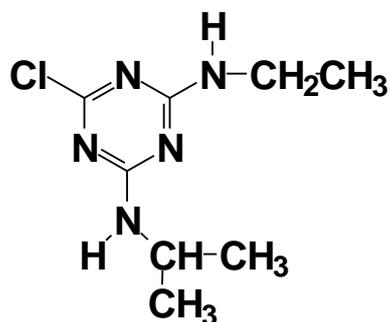
O problema de armazenamento de estoques de pesticidas é especialmente grave nos chamados países em desenvolvimento (WHO, 2015). Contudo, as Nações Unidas estimam que existam pelo menos 500.000 toneladas de pesticidas obsoletos no mundo inteiro (FAO, 2015). Assim, é evidente a necessidade de buscar meios de eliminar tais substâncias para impedir a sua liberação em quantidades que possam causar danos ao meio ambiente e a saúde pública.

Dentre os pesticidas que devem ser submetidos ao controle e monitoramento devido aos aspectos toxicológicos e ambientais, tais como interferência no sistema nervoso e endócrino do ser humano, acúmulo e persistência no meio ambiente, destacam-se os herbicidas triazínicos, como a atrazina (ATZ) (AKDOGAN; DIVRIKLI; ELCI, 2013).

A atrazina (Figura 1) é um herbicida bastante utilizado na agricultura em uma variedade de culturas, especialmente no cultivo de trigo, milho e de cana-de-açúcar, e no controle de ervas daninhas, pela habilidade de inibir a fotossíntese (MALPASS et al., 2006; MALPASS et al., 2007; GARCÍA; SANTAUEFEMIA; MELGAR, 2012).

Sabe-se que a estabilidade da ATZ é explicada pela presença de anel heterocíclico, semelhante ao benzeno. A dificuldade do processo de biodegradação dessa molécula está associada a esse anel aromático clorado e N-alquilado (PEREIRA, 2011).

Além disso, apresenta como propriedades físico-químicas moderada solubilidade, baixa pressão de vapor, hidrólise lenta, moderada adsorção à matéria orgânica e alta persistência no solo (AKDOGAN; DIVRIKLI; ELCI, 2013).

Figura 1 – Estrutura do herbicida atrazina (ATZ)

Fonte: (MALPASS et al., 2007)

A ATZ possui baixa toxicidade aguda em ratos expostos por via oral, DL_{50} (valor da dose média letal) de 1.830 a 3.090 $mg\ kg^{-1}$, por via dérmica, DL_{50} maior que 2.000 $mg\ kg^{-1}$, e por inalação, DL_{50} maior que 5,8 $mg\ L^{-1}$. Apesar de não ser muito tóxico para humanos e outros mamíferos, quando presente em altas concentrações a ATZ é extremamente tóxica para vários tipos de organismos de vida aquática, incluindo peixes, invertebrados e plantas, causando assim uma descontinuidade na cadeia alimentar, podendo afetar organismos mais avançados (MALPASS et al., 2007; WHO, 2011). Isso justifica a preocupação quanto a sua toxicidade crônica e bioacumulação.

A Agência Norte Americana para a Proteção do Meio Ambiente (em inglês, *United States Environmental Protection Agency* - USEPA) estabelece um limite de 3 ppb (3 $\mu g\ L^{-1}$) de ATZ para água potável porém, em ambientes aquáticos, uma concentração constante acima de 20 ppb (20 $\mu g\ L^{-1}$) já é suficiente para matar plantas aquáticas (USEPA, 2015). No Brasil, um limite de 2 $\mu g\ L^{-1}$ de ATZ é estabelecido para água doce, destinada ao abastecimento para consumo humano (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

Obviamente, estes efeitos são mais marcantes em regiões onde a ATZ é usada na agricultura ou descartada em efluentes industriais. Desta forma, fica evidente que a descarga de ATZ e outros pesticidas nos cursos d'água, sem tratamento prévio, é um tópico de considerável preocupação ambiental.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (em inglês, *World Health Organization* - WHO) existem vários métodos que podem ser empregados para reduzir a contaminação por pesticidas. Os principais métodos apresentados são: incineração a altas temperaturas ou deslocamento para aterros sanitários especialmente projetados. Além das considerações financeiras que são proibitivas para muitos países em desenvolvimento, ambas

as soluções carregam considerações ambientais adicionais, tais como a produção de gases tóxicos e lixiviamento (WHO, 2015).

Neste contexto, o desenvolvimento de um método “limpo” para o tratamento de efluentes torna-se muito desejável. Entre os possíveis métodos de tratamento destacam-se os POA.

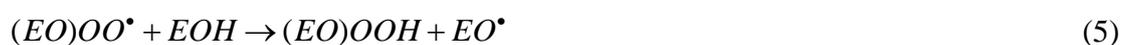
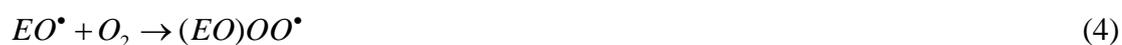
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os POA têm recebido destaque como processos alternativos para tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos persistentes e com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária.

Segundo Malpass et al. (2011), os POA caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de mais fácil degradação por tecnologias comuns.

A maioria dos POA são baseados principalmente na geração de radicais altamente reativos, dependendo do tipo de eletrodo e da solução utilizada, principalmente o radical $\bullet\text{OH}$, que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, de forma rápida (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MALPASS et al., 2011).

A degradação de uma espécie orgânica genérica (EO) por meio do radical $\bullet\text{OH}$ pode ser expressa pelas Equações 1-5, de acordo com Azbar, Yonar e Kestioglu (2004). A eficiência do método para degradação do composto orgânico é determinada pelo grau de mineralização.



O radical $\bullet\text{OH}$ oxida a EO por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico ($\text{EO}\bullet$) que, em seguida, forma o radical orgânico peróxido $[(\text{EO})\text{OO}\bullet]$ pela adição de oxigênio. Dessa maneira, as reações em cadeia são iniciadas por estes intermediários, gerando radicais secundários, intermediários mais oxidados. Após sucessivas etapas, na presença de oxigênio (O_2), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2) (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A produção do radical $\bullet\text{OH}$ pode ocorrer por aplicação da irradiação ultravioleta (UV) ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. Além disso, esse radical pode ser gerado por oxidação eletroquímica e por ultrassom (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004).

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (LIU; LUO; WEI, 2007; ALEBOYEH; OLYA; ALEBOYEH, 2008; MAHMOODI; ARAMI, 2009; RAUF; ASHRAF, 2009; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; GHANBARY, 2007). O radical $\bullet\text{OH}$ não é seletivo, e é considerado um dos mais fortes oxidantes gerados. Ele interage com as moléculas orgânicas resultando na formação de radicais orgânicos que, por sua vez, reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (MININNI et al., 2004).

No campo de pesquisa acadêmica, o termo POA abrange um espectro grande de técnicas para produção do radical $\bullet\text{OH}$. Esses radicais são produzidos por métodos que se encaixam nas seguintes categorias:

- Com a ajuda de um ou mais oxidantes primários (por exemplo, O_3 , H_2O_2 , O_2), e/ou,
- Fontes de energia (por exemplo, luz UV),
- Ou catalisadores (por exemplo, dióxido de titânio).

Em aplicações reais de tratamento de águas residuais, no entanto, este termo geralmente se refere, mais especificamente, a um subconjunto de processos químicos que utilizam O_3 , H_2O_2 e/ou luz UV para gerar o radical $\bullet\text{OH}$ (CHAKINALA et al., 2009; MALPASS et al., 2011).

Dezotti (2008) explicitou diversas vantagens que os POA apresentam, como:

- Combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento, reduzindo o custo do tratamento.

- Forte poder oxidante.
- Mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas.
- Versatilidade e eficiência, pois diversas classes de poluentes podem ser completamente mineralizadas, incluindo compostos refratários.
- Decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente.
- Condições operacionais de temperatura e pressão ambiente.
- Alguns estudos mostram que o consumo energético pode ser reduzido, resultando em menor custo.

Estes processos têm como desvantagem a limitação econômica que está relacionada ao alto custo da fonte de irradiação UV, implicando em consumo de energia elétrica e custo de manutenção, e ao alto custo do agente oxidante (DEZOTTI, 2008). Tal inconveniente pode ser solucionado mediante o uso de energia solar, catalisadores de baixo custo e combinação com outros processos de tratamento, desde que não haja interferência no desempenho do processo.

Neste projeto pretende-se aplicar uma combinação de três processos distintos para produzir o radical hidroxila e, subsequentemente, efetuar a degradação do pesticida atrazina.

Estes processos são:

1. Eletroquímico,
2. Fotoquímico,
3. Sonoquímico.

Existem vários exemplos na literatura da aplicação combinada de duas técnicas (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010). Por exemplo, a combinação dos processos 1 e 2, é conhecida como o método eletroquímico fotoassistido (ou, as vezes, o fotoeletroquímico). Da mesma forma, a combinação dos processos eletroquímico e ultrassônico é conhecido como sonoeletroquímica e tem sido estudada tanto em nível fundamental, quanto na aplicação à degradação de poluentes presentes em efluentes (YAQUB; AJAB, 2013).

3.3.1 Processos Eletroquímicos Fotoassistidos

Nas últimas duas décadas, o crescimento na área de tratamento de substâncias tóxicas por métodos eletroquímicos apresentou-se quase que exponencialmente. Desde então, foi publicado um grande volume de artigos, revisões, capítulos em livros e livros dedicados a esta

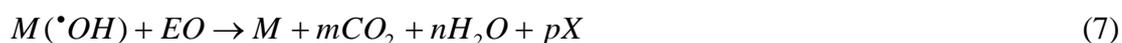
área (MARTINEZ-HUITLE; FERRO, 2006; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2010; MALPASS et al., 2011).

Os processos catódicos, como a recuperação de metais, são relativamente bem sucedidos, sendo implantados até em escala industrial. Isso se dá devido ao fato de que a grande maioria dos metais pode ser depositada num grande espectro de materiais eletródicos e o valor agregado do metal é alto, compensando sua recuperação (MALPASS et al., 2011).

Por outro lado, em processos anódicos, a degradação de muitas substâncias (especialmente orgânicas) é dificultada por fenômenos de envenenamento da superfície do eletrodo. Além disso, a ausência de uma vantagem financeira clara faz com que o fator principal na escolha de um sistema de tratamento seja o custo que este acarreta. Neste sentido, existe um grande esforço em desenvolver materiais eletródicos com elevada eficiência frente à degradação de substâncias orgânicas (MALPASS et al., 2011).

Os processos eletroquímicos consistem em técnicas baseadas na transferência de elétrons, sendo uma forma limpa e eficiente na produção *in situ* do radical $\bullet\text{OH}$ para destruição de uma grande variedade de poluentes orgânicos e espécies tóxicas e/ou recalcitrantes. Nesses processos, a degradação de um poluente pode ocorrer de duas maneiras, por método direto ou indireto (BRILLAS; SIRE; OTURAN, 2009).

No método direto, o poluente é destruído através de uma transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Os radicais hidroxila são diretamente formados na superfície do ânodo, por oxidação das moléculas de água. A Equação 6 representa um mecanismo catalítico incluindo a geração de radicais hidroxila heterogêneos $M(\bullet\text{OH})$ por eletrólise de água e a Equação 7 mostra a oxidação de espécies orgânicas (MARSELLI, 2003; BRILLAS; SIRE; OTURAN, 2009).



Por outro lado, o caminho indireto ocorre através da formação de um agente oxidante *in-situ* que, por sua vez, pode migrar da superfície do eletrodo e reagir no seio da solução. Neste método de eletro-oxidação indireta, os oxidantes são gerados durante a eletrólise, podendo ocorrer a descontaminação completa de soluções com poluentes (BRILLAS; SIRE; OTURAN, 2009).

Em ambos os métodos, busca-se a produção de espécies ativas a uma velocidade e em quantidade que permitam uma rápida degradação das espécies poluentes. Normalmente, a eficiência de remoção é maior em um processo indireto devido ao fato de que muitos problemas, como limitações de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo, são evitados. Adicionalmente, a produção de agentes oxidantes *in-situ* é muito mais favorável termodinamicamente do que a degradação direta (BRILLAS; SIRES; OTURAN, 2009).

Recentemente, nos processos indiretos, uma maior atenção tem sido direcionada para eletrodos constituídos de óxidos catalíticos (RuO_2 , SnO_2 , IrO_2 , PbO_2), com maior ênfase nos materiais que proporcionam a formação eletroquímica de agentes oxidantes fortes, tais como $\bullet\text{OH}$, O_3 e H_2O_2 . De forma genérica, estes materiais são denominados ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), sendo este nome originalmente aplicado aos eletrodos contendo RuO_2 que substituíram os anodos de grafite na indústria cloro-álcali na década de 60 (TRASATTI, 2000; MALPASS et al., 2011).

Sires e Brillas (2012) descreveram as principais vantagens dos processos eletroquímicos usando oxidação eletroquímica direta (oxidação anódica) ou oxidação eletroquímica indireta (eletro-Fenton) para desintoxicação /descontaminação de água:

- Permitir rápida degradação dos poluentes orgânicos, evitando a formação de novas espécies tóxicas.
- Conduzir a mineralização total dos poluentes orgânicos.
- Possuir custos de consumo energético baixos.
- Capacidade de controlar e produzir radicais hidroxila *in situ* sem adição de reagentes químicos ou de grandes quantidades de catalisador no suporte, permitindo a possível descarga direta dos efluentes tratados em águas naturais.

Tais pontos positivos evidenciam quesitos como compatibilidade ambiental, segurança e eficiência desses processos no tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

Apesar de métodos eletroquímicos serem interessantes para degradação de poluentes, não é sempre que a aplicação de um único método de tratamento é suficiente para degradar substâncias complexas ou efluentes concentrados. Assim, existe um esforço em se desenvolver tratamentos combinados como, por exemplo, tratamento eletroquímico seguido por biológico. Dessa forma, por exemplo, o tratamento eletroquímico serve para degradar moléculas resistentes à biodegradação, aumentando a eficiência e rapidez deste último (MALPASS et al., 2011; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Um outro ponto possível trata-se da combinação de métodos eletroquímicos e fotocatalíticos. Tais técnicas dependem da área de concentração, conhecidas como fotoeletrocatalise ou tratamento eletroquímico fotoassistido.

O processo eletroquímico fotoassistido envolve o tratamento de soluções sob condições eletroquímicas com utilização simultânea de irradiação UV ou luz visível, durante ou após a eletrólise, para acelerar a taxa de mineralização dos poluentes. Isso porque para promover a degradação dos poluentes a uma taxa significativa, na eletrólise de cloreto de sódio (NaCl), em que adiciona-se NaCl à mistura reacional, tem-se a produção de cloro (Cl₂) no ânodo e o aumento da condutividade da solução, podendo ocasionar a formação de espécies de cloro livre que atuarão na remoção desses poluentes. Além disso, o cloro e seus derivados, tais como ácido hipocloroso (HClO), íon hipoclorito (OCl⁻), constituem agentes químicos com propriedades alvejantes na desinfecção de águas de abastecimento, águas residuais e efluentes industriais (JIN; EL-DIN; BOLTON, 2011).

Na eletrólise, tem-se o carregamento de corrente elétrica por meio de eletrodos. Quando ocorre a passagem da mesma pela solução aquosa, com determinada concentração de eletrólitos, tem-se fluxo de corrente, promovendo nos eletrodos a produção de hidrogênio e oxigênio, além de cloro, gasosos. A corrente elétrica deve-se à movimentação dos íons no interior da célula eletroquímica, contendo um par de eletrodos ligados a uma fonte de corrente contínua. Então, reações químicas não espontâneas podem ocorrer nos eletrodos aplicando-se uma voltagem elevada, as reações de oxi-redução. Na reação de oxidação, a transferência de elétrons é promovida da espécie química da solução para o eletrodo. Já na reação de redução, a transferência de elétrons ocorre do eletrodo para a espécie química na célula eletroquímica (NEODO et al., 2012; SHU et al., 2014).

Na eletrólise do cloreto de sódio ocorre a dissociação iônica do NaCl e a reação de auto ionização da água, segundo as Equações 8 e 9, respectivamente. O íon menos reativo será o que descarregará em cada eletrodo (NEODO et al., 2012; SHU et al., 2014).



No cátodo a água é reduzida formando íon hidróxido e gás hidrogênio, e no ânodo o íon cloreto é oxidado diretamente gerando cloro, segundo as semireações apresentadas nas

Equações 10 e 11, respectivamente. A Equação 12 mostra a reação global da eletrólise do NaCl em solução aquosa (NEODO et al., 2012; SHU et al., 2014).



Em água, o cloro gasoso hidrolisa formando HClO, de acordo com a Equação 13. O pH interfere nas concentrações de HClO e OCl⁻ na solução (Figura 2, Equação 14). Para pH entre 6,5 e 8,5 tem-se essas espécies a baixas concentrações. Isso porque a dissociação é incompleta. Para pH abaixo de 6,5 o HClO não se dissocia, e para pH acima de 8,5 o HClO se dissocia em OCl⁻. Dessa maneira, nos processos de desinfecção utiliza-se pH baixo, uma vez que o HClO possui efeito germicida maior que o OCl⁻ (NEODO et al., 2012; SHU et al., 2014).

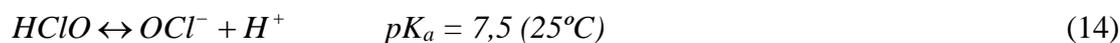
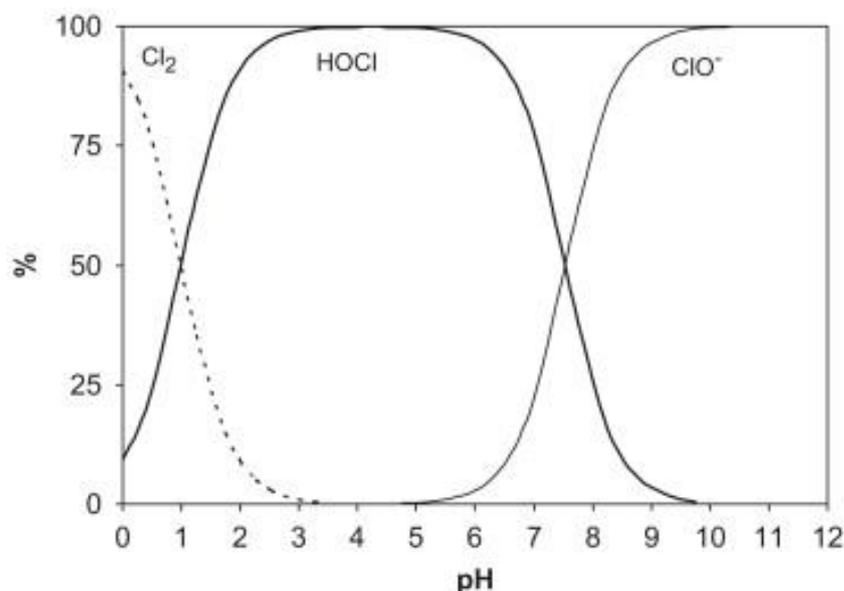


Figura 2 – Distribuição das espécies de cloro em água em função do pH, a 25 °C



Fonte: (DEBORDE, M.; VON GUNTEN, 2008)

Apesar desses processos poderem ocasionar a formação de organoclorados e cloro-oxigenados, estudos mostram que esses intermediários tóxicos são removidos durante a eletro-oxidação e emprego de irradiação UV, reduzindo a toxicidade dos produtos finais (MALPASS et al., 2011).

Isso deve-se ao fato de que a fotólise do cloro leva a produção de foto-oxidantes altamente reativos, tais como radicais $\bullet\text{OH}$ e os radicais de cloro ($\bullet\text{Cl}$). As Equações 14-17 expõem as reações fotoquímicas para o cloro em solução aquosa (SHU et al., 2014).



Outros estudos têm mostrado que o método eletroquímico foto-assistido é eficaz na degradação de pesticidas (MALPASS et al., 2006; MALPASS et al., 2012), corantes têxteis (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2007; MALPASS et al., 2010) e espécies complexadas (ANTONIN, 2012).

3.3.2 Sonoquímica

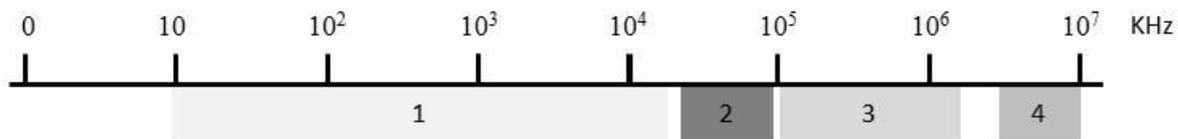
Atualmente a comunidade científica tem dirigido interesse para um novo campo de pesquisa chamado sonoquímica que aplica energia ultrassônica em reações químicas.

Esta tecnologia usa irradiação ultrassom (US) para criar um ambiente oxidativo, em que radicais muito reativos são formados na presença de diferentes gases e também em combinação com outras técnicas (por exemplo, fotoquímica e eletroquímica) para degradação de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais (RENEKER, 2012).

A irradiação US trata-se de vibrações acústicas cuja frequência situa-se na faixa de 16 kHz a 500 MHz (Figura 3). Sendo assim, tem-se a seguinte classificação quanto à frequência (RENEKER, 2012; MASON; BERNAL, 2012):

- Ultrassom de alta frequência (2 a 10 MHz), utilizado em imagens médicas, e,
- Ultrassom de baixa frequência (20 a 1000 kHz), utilizado na sonoquímica e em aplicações industriais.

Figura 3 – Faixa de energia do ultrassom, sendo: (1) sensível a audição humana, (2) convencional, (2) e (3) utilizada para sonoquímica e (4) diagnósticos



Fonte: Adaptado de Mason e Bernal (2012)

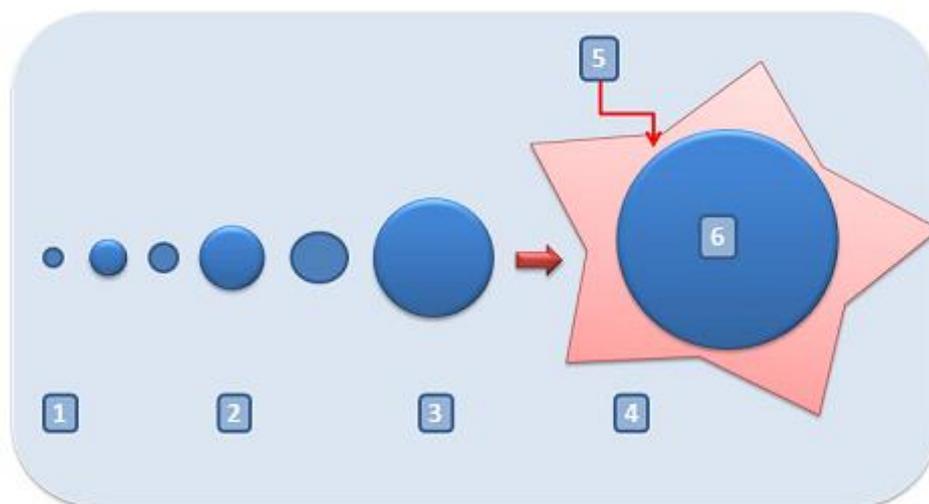
Como essa irradiação requer somente a presença de um líquido, como água ou água saturada de gás, para transmitir sua energia, a sonoquímica pode ser considerada como uma técnica de ativação (RENEKER, 2012).

Além disso, energia do ultrassom pode ser utilizada de duas maneiras: transmissão direta de energia onde a vibração é realizada, a partir de um transdutor, na superfície do material; e a transmissão indireta de energia via cavitação induzida em um líquido (RENEKER, 2012).

A utilização da transmissão direta de energia do ultrassom é muito frequente na engenharia e medicina para a soldagem, corte e perfurações de materiais. Já a cavitação (transmissão indireta) está sendo utilizada em diversos processos químicos. A cavitação é um fenômeno no qual ocorre a formação, o crescimento e o colapso violento (implosão) de bolhas de cavidades de vapor e gases à alta pressão acústica. Os efeitos da energia ultrassônica em transformações químicas ocorrem por meio desse fenômeno de cavitação (RENEKER, 2012).

Em meio aquoso, o ultrassom é transmitido através de ondas de compressão e expansão induzidas nas moléculas da solução, criando um campo acústico. As moléculas são unidas por ciclos de compressão, enquanto ciclos de expansão as separam. Sob alta potência, o ciclo de expansão pode superar as forças de atração das moléculas no líquido e as bolhas de cavitação são formadas. Estas bolhas crescem e, como o campo acústico é influenciado pela interferência de outras bolhas que se formam ao redor, algumas bolhas podem sofrer brusca expansão atingindo tamanho instável e entram em colapso, quando isto ocorre, a bolha de cavitação atua como uma região localizada denominada de “hotspot” gerando altas temperaturas e pressões (Figura 4) (MASON; BERNAL, 2012; WANG; XU, 2012).

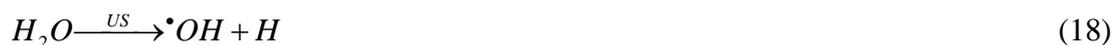
Figura 4 – Formação e colapso de uma bolha de cavitação, sendo: (1) formação da bolha; (2) a bolha aumenta em ciclos sucessivos; (3) a bolha alcança um tamanho instável, e (4) sofre colapso. Na interface entre o gás da bolha e o líquido da solução (5) pode-se alcançar temperaturas de ~2000 K e (6) na parte interna da bolha pressões de ~500 atm e temperaturas de até 5000 K podem ser atingidas



Fonte: Adaptado de Adewuyi (2001)

Após o colapso da bolha que ocorre o efeito de acústica cavitacional, no qual as ondas acústicas geradas pelo ultrassom propagam-se pelo meio da solução, e então os gases liberados com altas pressões e temperaturas permitem a quebra das ligações químicas de compostos orgânicos, além da formação de radicais hidroxila (MASON; BERNAL, 2012).

Nesta condição extrema, com alta temperatura e pressão, espécies oxidantes são geradas pela clivagem homolítica de moléculas de gases ou do solvente. Assim, radicais hidroxila são formados a partir da sonólise da água, de acordo com a Equação 18. As reações que envolvem esses radicais podem ocorrer dentro da bolha de colapso, na interface da bolha, e no líquido circundante (MASON, 2007; KLIMA, 2011).



Os radicais gerados reagem uns com os outros para formar novas moléculas e radicais, ou migram para o seio do líquido agindo como oxidantes, como pode-se observar nas Equações 19-23. Na região interfacial da bolha, a pirólise prevalece em altas concentrações de soluto, enquanto que as reações de radicais livres predominam em baixas concentrações de soluto. Normalmente, o processo de degradação ocorre na região de interface da bolha. No

líquido circundante não ocorre atividade sonoquímica primária. Poucos radicais livres migram para o seio do líquido e reagem com o substrato formando novos produtos. As moléculas presentes no meio, de acordo com suas concentrações e propriedades físicas, reagem com os radicais ou sofrem pirólise (MASON, 2007).



Dessa maneira, o processo sonoquímico pode ser utilizado com sucesso na descontaminação orgânica, desidratação de lodos, tratamento de água, purificação de ar, lixiviação de metal, por se tratar de um método compacto e transportável, podendo ser usado no local. Apresenta diversas vantagens em relação às tecnologias convencionais para remoção de poluentes, tais como baixa demanda de energia, ausência de produtos químicos ou tóxicos no processo, formação *in situ* das espécies oxidantes, além do processo poder ser realizado a temperatura ambiente e sem controle de pH (MASON, 2005).

O uso do poder do ultrassom pode ser dividido em dois principais processos: homogêneos e heterogêneos. Em reações homogêneas, os efeitos mecânicos e químicos do colapso da bolha podem ocorrer em duas áreas distintas; (a) dentro da bolha, funcionando como um micro reator de alta temperatura e pressão e (b) na região imediata ao colapso da bolha, onde é gerada uma força de cisalhamento (GARBELLINI; SALAZAR-BANDA; AVACA, 2008).

Em reações heterogêneas envolvendo a interface sólido-líquido, a bolha de cavitação pode estourar perto ou sobre uma superfície sólida, gerando uma microinjeção do líquido na superfície do material a velocidades de até 200 m s^{-1} . Este efeito pode ser considerado equivalente ao jato de alta pressão e ser utilizado para a limpeza, porém pode ser suficientemente potente para provocar corrosão da superfície do material (MASON; BERNAL, 2012).

O processo de cavitação que o ultrassom proporciona também é utilizado para ativar catalisadores sólidos e aumentar a transferência de massa para a superfície do material. Isto ocorre através da transferência da energia ultrassônica à solução que aumenta o movimento de

espécies eletroativas até a superfície do eletrodo, diminuindo a camada de difusão (MASON, 2007; MASON; BERNAL, 2012).

Este é o principal incentivo para o acoplamento do processo de ultrassom/cavitação ao processo eletroquímico, denominado de processo sonoeletroquímico.

3.3.3 Sonoeletroquímica

A oxidação sonoquímica (sonólise) se baseia no uso de ondas ultrassônicas de frequência acima dos limites da audição humana (> 16 kHz) para produzir um ambiente oxidativo. O principal processo que ocorre em solução é conhecido como cavitação acústica a qual envolve a formação, crescimento, e colapso implosivo de bolhas de ar presente na solução. Dentro da bolha, no momento do seu colapso, atinge-se temperaturas de aproximadamente 5.000 K e pressões de aproximadamente 500 atm, agindo como um mini-reator. As condições encontradas dentro das bolhas são suficientes tanto para degradação direta de poluentes, quanto para a formação de radicais hidroxilas através da pirólise de moléculas de água (Equação 18). Certa quantidade de $\bullet\text{OH}$ pode migrar até o seio da solução e/ou combinar com outros radicais (Equações 19-23). Esse processo envolve mecanismos complexos (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010; WANG; XU, 2012).

Em nível fundamental, a combinação de eletroquímica com a aplicação de ondas ultrassônicas tem sido estudada por um tempo razoável. No que tange a degradação/remoção de poluentes, a literatura mostra que é possível efetuar a degradação de várias classes de poluentes (YAQUB; AJAB, 2013).

Por exemplo, Sáez et al. (2011) estudaram a degradação de compostos químicos clorados e observaram que a técnica sonoeletroquímica foi capaz de degradar 100% do poluente. Outros poluentes que foram tratados pela técnica combinada são: substâncias fenólicas (BRINGAS; SAIZ; ORTIZ, 2011); corantes da indústria têxtil e recuperação de metais (YAQUB; AJAB, 2013).

A fim de estabelecer as melhores condições experimentais para conduzir o processo sonoquímico de modo eficaz, torna-se imprescindível conhecer os principais parâmetros que afetam o fenômeno de cavitação, responsável por induzir as reações sonoquímicas, bem como as taxas e rendimentos dessas reações.

Para ocorrer cavitação no líquido é necessário um tempo determinado capaz de permitir que as moléculas sejam afastadas. Por isso, a frequência é um ponto decisivo. Sob alta frequência o ciclo de rarefação acontece em um tempo muito curto, e então mais energia é

requerida do sistema. Isso causa dificuldade na produção de cavitação em líquidos. Assim, baixas frequências tornam-se mais indicadas em sonoquímica (MASON, 2005).

No fenômeno de cavitação, a formação, o crescimento e colapso das bolhas geram, no seio do líquido, forças de cisalhamento. Como a viscosidade é medida da resistência ao cisalhamento, em soluções viscosas é mais difícil ocorrer cavitação. Além disso, o aumento da temperatura diminui a viscosidade, facilitando a cavitação. Porém, altas temperaturas geram muitas bolhas de cavitação, impedindo a transferência das ondas ultrassom e atenuando a energia ultrassônica (MASON, 2005).

Da mesma maneira, uma grande quantidade de energia de entrada no sistema, ou seja, a intensidade da irradiação ultrassônica, constitui uma barreira para a transmissão da energia ultrassônica. A variação dessa intensidade depende da variação do potencial aplicado e da frequência. Sendo assim, em sonoquímica trabalha-se a temperatura ambiente e com intensidade de irradiação ultrassônica baixa (MASON, 2005).

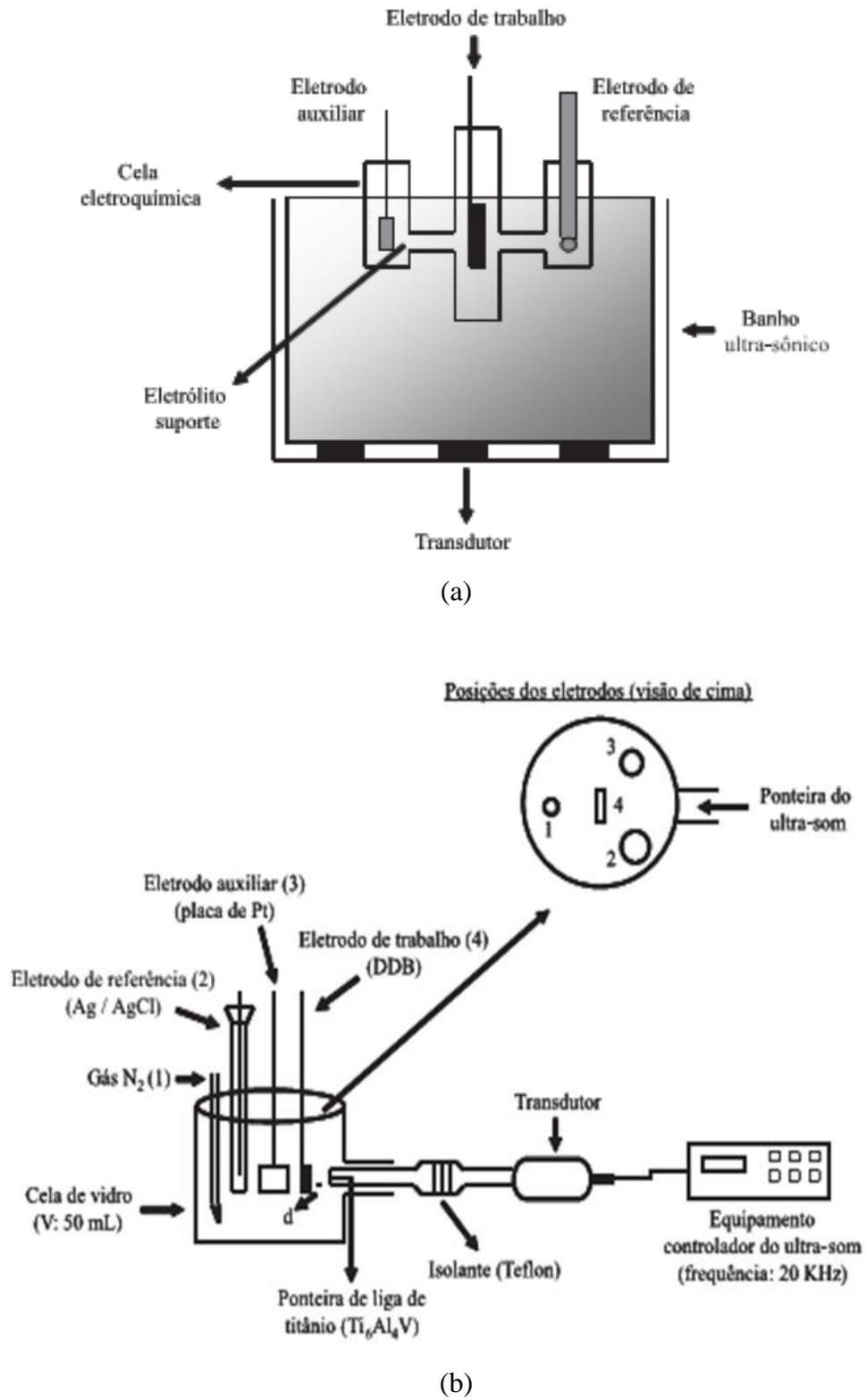
O pH da solução exerce importante papel na degradação de poluentes por sonólise. Jiang, Petrier e Waite (2002) analisaram o efeito do pH em compostos hidrofílicos, em que as espécies neutras são mais fáceis de se difundir e acumular na interface hidrofóbica gás-líquido das bolhas, em comparação com as suas formas iônicas correspondentes. Assim, a taxa de degradação do 4-nitrofenol diminui com o aumento do pH, enquanto que a da anilina apresenta um máximo em condições alcalinas.

Outro importante fator que influencia a sonoeletrouímica é a disponibilidade de alguns tipos de equipamentos que podem ser utilizados, tais como sondas ultrassônicas e banhos de ultrassom. A maioria dos sistemas comerciais de sonda opera com frequência de 20 kHz e de banho com 40 kHz. Alguns modelos de reatores têm sido utilizados em escala de laboratório para a degradação/remoção de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais. Em se tratando de célula eletroquímica dois arranjos de reatores de batelada podem ser empregados (Figura 5) (MASON, 2005):

- A célula eletroquímica mergulhada no banho ultrassom, e,
- A imersão da sonda ultrassônica na célula eletroquímica.

De acordo com Brett (2008), no primeiro arranjo a transmissão de potência no interior da célula eletroquímica através do banho ultrassom é baixa. Assim, a distribuição do campo de ultrassom não ocorre de forma homogênea, e então os resultados dependem bastante da sua posição. O banho de ultrassom consiste de um número de transdutores de frequência fixa (20-100 kHz), geralmente utilizado para limpar superfícies e facilitar a dissolução de substâncias.

Figura 5 – Célula eletroquímica utilizada dentro de um banho de ultrassom



Fonte: (GARSELLINI; SALAZAR-BANDA; AVACA, 2008)

Neste tipo de configuração, ilustrado na Figura 5a, o banho é preenchido com água destilada e a célula eletroquímica convencional é então colocada em uma posição fixa. Neste arranjo, a célula é eletricamente separada e as ondas sonoras penetram na parede do material da célula (comumente vidro), antes de atingirem o reator eletroquímico convencional (GARBELLINI; SALAZAR-BANDA; AVACA, 2008).

Outra configuração trata-se do sonoreator (Figura 5b). Neste modelo de reator, a sonda ultrassônica transforma-se em um eletrodo de trabalho (sonoeletrodo) para eletrodeposição de cobre e a eletrorredução de benzaldeídos. A sonda ultrassônica consiste de uma unidade transdutora acoplada a uma ponteira, a qual é introduzida na solução eletroativa de interesse. A vantagem desta configuração é a capacidade de uma aplicação altamente localizada, ao contrário do banho, a ponta eletricamente condutora é considerada como uma parte da célula eletroquímica (GARBELLINI; SALAZAR-BANDA; AVACA, 2008).

Alguns sistemas de laboratório permitem o processamento de grandes volumes em célula ultrassônica por meio de um sistema de fluxo. Isso potencializa o processamento de volumes ainda maiores, oferecendo a possibilidade da sonoquímica ser aplicada na indústria.

3.3.4 Acoplamento de outras técnicas ao processo Sonoquímico

A utilização da sonoquímica em conjunto com outras técnicas melhora a eficiência do processo, eliminando as desvantagens das técnicas individuais, tornando-se mais adequada para degradação de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais, dentre outras aplicações.

A maioria dos estudos realizados acerca de ultrassom sugere a associação de métodos, tais como fotocatalítico e eletroquímico, principalmente pelo motivo de viabilidade econômica do processo.

Na literatura, dentre as técnicas de degradação de poluentes destacam-se a eletroquímica fotoassistida e sonoeletroquímica. No levantamento bibliográfico realizado, não verificou-se o uso combinado das três técnicas: eletroquímica; fotoquímica e sonoquímica para a degradação de pesticidas e/ou outras espécies poluentes, chamada sonoeletroquímica fotoassistida, proposta pelo presente estudo.

No acoplamento do ultrassom com a fotocatalise (sonofotocatalise) a turbulência induzida pela transmissão acústica aumenta o número de sítios ativos e a área superficial

disponível de fotocatalisador, proporcionando ocorrência da oxidação fotocatalítica e ativação superfície do fotocatalisador gerando mais reações catalíticas (ADEWUYI, 2005).

A pesquisa de Blume e Neis (2004) teve como objetivo utilizar o ultrassom como um pré-tratamento para o processo de fotólise para a desinfecção de águas residuais. A redução de 3,7 unidades log de coliformes fecais é obtida com 30 s de fotólise. Ao aplicar o acoplamento dos processos, 5 s de ultrassom por apenas 5 s de irradiação UV obteve-se o mesmo resultado e consumo de energia 57% menor.

Outros métodos híbridos que usam ultrassom, como US/H₂O₂, US/O₃, ultrassom assistida por catálise, ultrassom acoplado com oxidação biológica, também podem ser empregados no tratamento de águas e efluentes, dentre outras aplicações.

Zhang et al. (2008) analisaram a possibilidade de um novo método para melhorar a atividade microbiana do lodo ativado para tratamento de águas residuais. Observou-se um melhor desempenho quando combinou-se o processo de digestão anaeróbia com ultrassom promovendo a ativação enzimática e crescimento celular. Nas condições ótimas de sonicação (frequência de 25 kHz, densidade de potência de 0,2 W mL⁻¹ e 30 s de duração) a taxa de crescimento da biomassa aumentou em 28 %, a taxa de carbono orgânico dissolvido aumentou em 12,5 % e removeu-se de 5-6 % de nitrogênio.

A lixiviação ultrassônica tem sido investigada para a descontaminação de diferentes tipos de solos provenientes de aterros, derramamentos de mineração e sedimentos fluviais, bem como contaminados com compostos orgânicos. Flores, Blass e Dominguez (2007) propuseram um novo método para recuperação de solos contaminados com compostos orgânicos, como tolueno e xileno. A sonoquímica combinada com o processo tipo Fenton foi aplicada a 20 g de solo em solução aquosa de 40 g, sob frequência de 47 kHz e intensidade de 147 W durante 10 minutos. Os resultados demonstraram que o ultrassom auxiliou a dessorção dos contaminantes do solo, sendo responsável pela formação de radicais hidroxila, os principais agentes oxidantes envolvidos no processo de descontaminação. Isso consistiu em aumento do rendimento global do processo.

A degradação de p-aminofenol (PAP) em solução aquosa por ozonização combinada com ultrassom (US/O₃) foi averiguada por He et al. (2007). Os resultados mostraram que o método US/O₃ superou as técnicas de ozônio e ultrassom isoladas, alcançando 88 e 99% de degradação do composto em 10 e 30 min, respectivamente. Isso porque os efeitos da sonólise reforçaram a decomposição do O₃ pelo colapso de bolhas para produzir radicais livres adicionais.

Em se tratando de análise ambiental, a aplicação de US implica em menor tempo de análise, manipulação simplificada e maior pureza do produto final. Como, por exemplo, na pesquisa de Tor, Aydin e Ozcan (2006), a qual foi desenvolvido um método de extração ultrassônica por solvente do pesticida organoclorado (POC) do solo. Com base nos resultados, o método foi eficaz para extrair POC de solos alcançando taxa de recuperação maior que 92%. A extração ultrassônica com solvente comprovou ser mais rápida, sendo o consumo de tempo reduzido em aproximadamente 75% e 82% em relação ao método convencional de vibração-flash e o de extração Soxhlet. Além disso, o consumo de solventes foi significativamente reduzido em 67% quando comparado com a extração Soxhlet.

Yasman et al. (2004) estudaram a remoção de poluentes organoclorados hidrofílicos (como o herbicida comum (2,4-D) e o seu derivado de 2,4-diclorofenol) em água, por meio da associação de ultrassom, eletroquímica e reagente de Fenton. Aplicou-se uma frequência de 20 kHz a este processo de tratamento Fenton Sonoeletroquímico com uma baixa densidade de corrente, e removeu aproximadamente 50% de 2,4-D da solução (300 ppm do composto e $1,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) em apenas 60 s. O elevado poder de degradação deste processo deve-se a grande produção de radicais hidroxila (espécies altamente oxidantes) e elevada transferência de massa causada pela sonólise.

Apesar da sonoquímica juntamente com outras técnicas alcançarem resultados interessantes, alguns aspectos como tipos de equipamentos, modelos de reatores, reprodutibilidade e ampliação de escala devem ser otimizados.

3.3.5 Aplicações

Diversas áreas da ciência e tecnologia ambiental utilizam o ultrassom, tais como tratamento de água (descontaminação, desinfecção, eletrocoagulação, filtração por membranas), tratamento de lodo (estabilização); remediação de solos e sedimentos (remoção de metais pesados, descontaminação orgânica), purificação do ar (partículas aglomeradas), e análise ambiental (auxiliar a digestão das micro-ondas e extração por solvente). Da mesma forma, também torna-se possível a aplicação da sonoquímica em biotecnologia, e em indústrias de galvanoplastia, de alimentos e farmacêutica (MASON, 2005).

Vários estudos relataram os benefícios da utilização de ultrassom na remoção de contaminantes (compostos fenólicos, pesticidas, corantes têxteis, dentre outros) presentes em águas residuais e efluentes industriais.

A pesquisa de Kidak e Ince (2006) evidenciou a faixa ótima de frequência a ser operada nos processos, geralmente situa-se entre 200 e 540 kHz, enquanto que a melhor faixa de pH é a ácida.

Em seguida serão citados alguns exemplos já encontrados na literatura da utilização da sonoquímica para a degradação de compostos orgânicos.

Steter, Kossuga e Motheo (2016) realizaram um estudo comparativo de sonoquímica, eletroquímica e sonoeletroquímica para a degradação do fungicida thiram em solução aquosa diluída. Os resultados mostraram que a taxa de degradação de thiram e a quantidade de energia consumida foi diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada, enquanto que a eficiência de corrente foi inversamente proporcional à densidade de corrente. A degradação de thiram foi alcançada pelos processos eletroquímico e sonoeletroquímico com densidade de corrente de 35 mA cm^{-2} e 5 h de tratamento.

Kyllonen, Pirkonen e Nystrom (2005) demonstraram que a aplicação de irradiação ultrassom pode aumentar a taxa da filtração por membrana de águas residuais. Isso deve-se sobretudo pelo rompimento da camada de lodo na superfície da membrana. O processo de limpeza da membrana de ultrassom foi proporcionado pelos microjatos produzidos por cavitação, operando com maior eficiência a baixas frequências de ultrassom.

Tezcanli-Guyer e Ince (2003) estudaram a degradação de corante têxtil aplicando irradiação ultrassônica a 500 kHz. Tal estudo mostrou que a oxidação gerada por radicais hidroxila ultrassonificados foi o principal mecanismo responsável pela degradação do corante. O processo sonoquímico proporcionou a descoloração completa entre 40 a 150 min.

O efeito da remediação sonoquímica do alachlor, um herbicida largamente utilizado, foi investigado por Wayment e Casadonte (2002). Concluiu-se que uma taxa de degradação mais rápida foi alcançada em frequência de 300 kHz quando comparado com qualquer valor superior (446 kHz) ou inferior (20 kHz) de frequência em relação à energia de entrada.

A partir desse ponto serão apresentados exemplos buscados na literatura em relação à degradação de poluentes mediante aplicação da técnica sonoeletroquímica.

A pesquisa de Steter et al. (2014b) descreve a degradação do metilparabeno por meio dos processos eletroquímico e sonoeletroquímico. A mineralização parcial do metilparabeno foi atingida depois de 120 minutos de eletrólise por ambos os processos com uma remoção máxima de carbono orgânico total (COT) de aproximadamente 50%.

A degradação do corante amarantho mediante aplicação de ultrassom associado a um sistema eletroquímico foi investigada por Steter et al. (2014a). Mediante 90 min de eletrólise

a 35 mA cm^{-2} obteve-se uma remoção de COT de 92,1% e 95,1% para os processos eletroquímico e sonoeletroquímico, com eficiência de 18,2% e 23,6%, respectivamente.

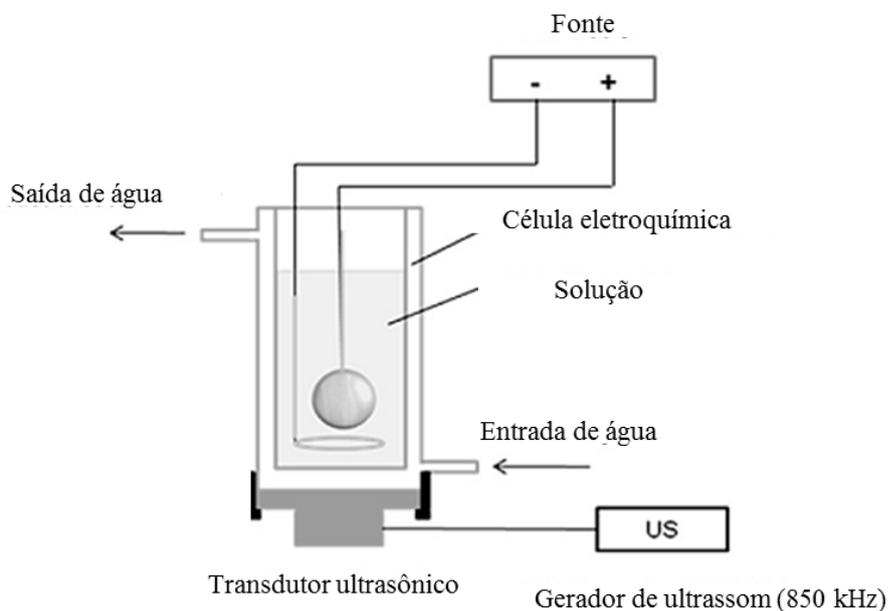
Ren et al. (2013) estudaram a degradação sonoeletroquímica do fenol utilizando eletrodos de aço inoxidável e ultrassom de alta frequência (850 kHz). Constatou-se um efeito sinérgico de 60% na degradação do fenol ao combinar os processos sonoquímico e eletroquímico. A alta concentração de eletrólito (sulfato de sódio) e uma alta tensão elétrica foram favoráveis para a degradação de fenol. A degradação quase completa de fenol foi obtida com $4,26 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e 30 V a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em 1 h, e o modelo do reator utilizado pode ser visto na Figura 6. O processo de cavitação aumenta a geração de radicais, aumenta a eficiência da degradação eletroquímica e diminui a espessura da camada de difusão, tornando o processo sonoeletroquímico mais rápido, reduzindo os custos com consumo de energia.

A Figura 7 mostra o aparato utilizado para a degradação e mineralização do herbicida diuron ([N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetil-uréia]), principal contaminante do solo proveniente de escoamentos agrícolas e águas residuais. A degradação desse herbicida foi estudada por oxidação eletroquímica, utilizando eletrodos de diamante dopados com boro, acoplada ao ultrassom de baixa frequência (20 kHz). Os resultados obtidos demonstraram que o acoplamento possui maiores taxas de mineralizações em pH básicos (12) e que a diferença de temperatura (10 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$) não é importante para a degradação do diuron. A condição ótima foi aplicando uma densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} , obtendo-se uma mineralização de 92% em 6 horas de tratamento (BRINGAS; SAIZ; ORTIZ, 2011).

No estudo de Esclapez et al. (2010) o objetivo foi a degradação sonoeletroquímica do ácido tricloroacético presente em águas residuais. Alcançou-se uma eficiência de degradação de 26% com uma fração de conversão de 97%, utilizando um reator sonoeletroquímico (Figura 8) de fluxo sob baixa frequência. Além disso, na degradação sonoeletroquímica a eficiência da corrente foi maior em relação ao tratamento eletroquímico. Concluiu-se que a eficiência da degradação foi proporcional a energia ultrassônica.

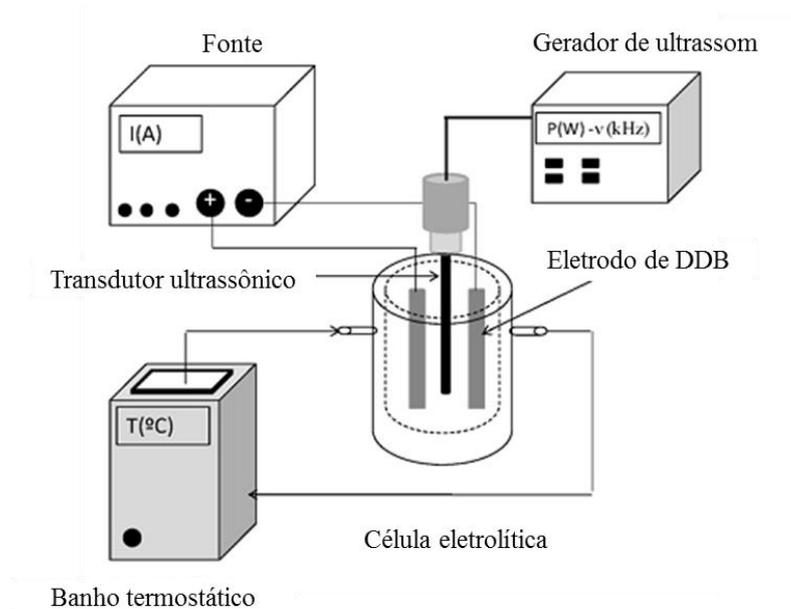
O estudo da degradação sonoeletroquímica dos compostos organoclorados, tais como o herbicida 2,4-D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético) e seu derivado 2,4-diclorofenol foi realizado utilizando catalisadores de Pd e Pd/Fe. O catalisador bimetálico de Pd/Fe mostrou-se mais econômico em relação ao catalisador Pd puro. Os resultados demonstram que com a técnica sonoeletroquímica obteve-se a mineralização completa dos compostos em tempos de reação reduzidos quando comparada ao processo eletroquímico tradicional (YASMAN et al., 2006).

Figura 6 – Aparato utilizado para a degradação sonoeletroquímica do fenol



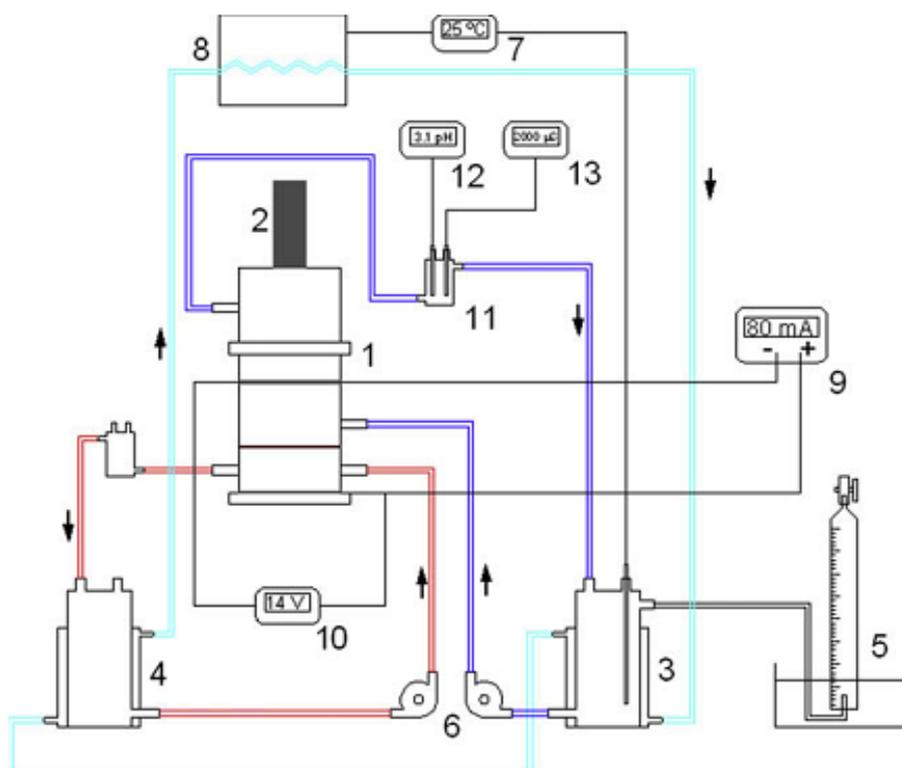
Fonte: Adaptado de Ren et al. (2013)

Figura 7 – Esquema ilustrativo utilizado para a degradação do diuron utilizando o processo sonoeletroquímico



Fonte: Adaptada de Bringas, Saiz e Ortiz (2011)

Figura 8 – Aparato utilizado para a degradação em larga escala do ácido tricloroacético, sendo: (1) reator, (2) transdutor ultrasônico, (3) reservatório da solução catódica e (4) anódica, (5) sistema de medição de gás, (6) bombas, (7) sensor de temperatura, (8) sistema de resfriamento, (9) fonte (10) voltímetro, (11) suporte, (12) sensor de pH e (13) sensor de condutividade

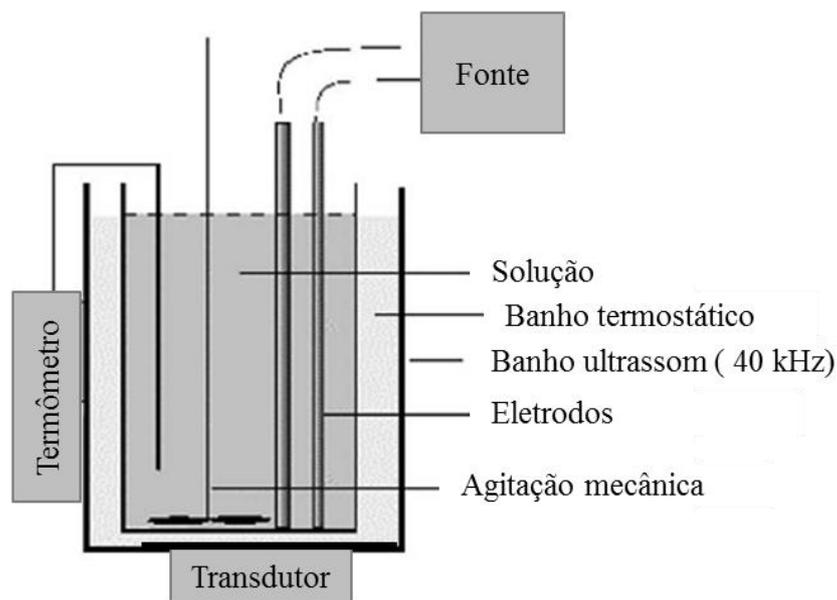


Fonte: (ESCLAPEZ et al., 2010)

No processo de desinfecção, Joyce et al. (2003) utilizaram irradiação ultrassom (banho) a 40 kHz em conjunto com a eletrólise (Figura 9). Os resultados mostraram que a sonoquímica pode intensificar o efeito de eletrólise, melhorando a mistura de suspensões bacterianas na vizinhança da superfície do eletrodo, evitando a formação de incrustações.

Os efeitos do uso de ultrassom também foram observados na recuperação eletroquímica de metais. A remoção desses íons tóxicos presentes em águas residuais e efluentes industriais constitui um desafio devido à dificuldade na remoção por biodegradação. Isso ocorre porque alguns metais pesados (como por exemplo: Pb, Cu, Hg e Cr) inibem ou evitam a oxidação dos resíduos orgânicos por bactérias.

Figura 9 – Esquema do banho de ultrassom com a célula eletrolítica para a desinfecção de suspensões bacterianas



Fonte: Adaptado de Joyce et al. (2003)

O tratamento sonoeletroquímico mostrou-se um método eficaz, limpo e simples, uma vez que promoveu alta taxa de remoção de Pb e Cr presentes em efluentes das indústrias de bateria e curtume. Os experimentos foram realizados em banho de ultrassom (80 kHz). Após o processo Sonoeletroquímico a concentração de Pb diminuiu de 11,5 para 0,6 ppm e, obteve-se, aproximadamente 95 % de remoção de Cr (III) em águas residuais de curtumes (YAQUB et al., 2012).

A degradação sonoeletroquímica de percloroetileno, um poluente recalcitrante presente em águas residuais, foi estudada por Sáez et al. (2011) com e sem a presença de eletrólito de suporte. Alcançou-se a degradação total desse composto mediante tratamento em sistema batelada, com baixas intensidade e frequência ultrassônica (banho de ultrassom em 20 kHz) e sem a presença do eletrólito suporte. A eficiência dessa técnica superou a do método biológico em termos de rendimento e tempo de processo.

Alguns fatores restringem a possibilidade de aplicação industrial e ampliação de escala dos sistemas ultrassônicos, tais como os efeitos físicos e químicos da irradiação ultrassônica, custo dos materiais do eletrodo, volume, modelo do reator, consumo de energia, dentre outras condições de operação do processo (MASON, 2005).

Nestes sistemas, o tipo de processo determina a escolha do projeto do reator. A distribuição de energia ultrassônica e a intensidade de irradiação ultrassom de entrada devem ser otimizadas para solucionar o problema de aumento de escala, melhorando o rendimento das reações sonoquímicas (MASON, 2005).

Em alguns processos torna-se mais adequado o emprego de baixa intensidade de irradiação ultrassônica, por exemplo em reatores batelada tipo banho ultrassom. Já para operações em larga escala que necessitam de alta intensidade de ultrassom, indica-se o uso de sondas ultrassônicas em sistemas de fluxo (MASON, 2005).

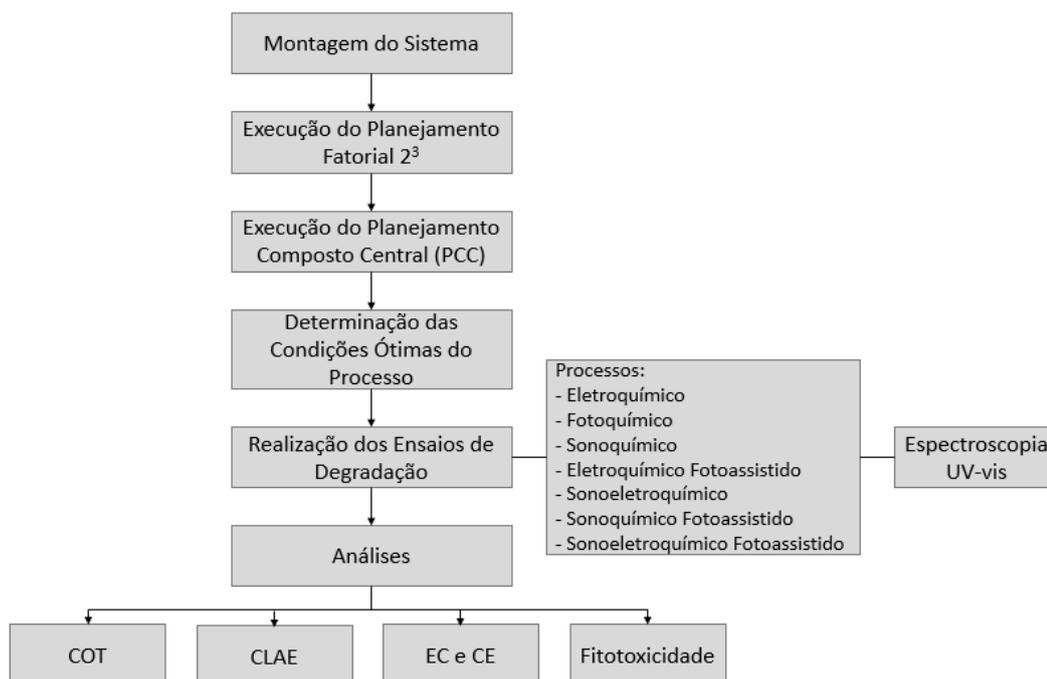
Diante das diversas aplicações dos processos em questão no presente estudo, torna-se visível, com base nos dados apresentados na literatura, a adequação desses processos no tratamento de efluentes para controle da contaminação das águas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA) do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas – Unidade I da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (ICTE I/UFTM). As análises de carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e fitotoxicidade foram realizadas com a colaboração de pesquisadores do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

4.1 PROCEDIMENTO GERAL

Primeiramente, o sistema foi montado para realização dos testes iniciais. Definidas as variáveis desse sistema fez-se o delineamento experimental e seguiu-se para a execução do planejamento experimental por meio do planejamento fatorial 2^3 e do planejamento composto central (PCC). Assim, obteve-se as condições ótimas desse sistema, as quais foram aplicadas nos ensaios de degradação para os diferentes processos. Os dados dos ensaios de degradação foram coletados em cada operação e submetidos à espectroscopia UV-vis, e a análises de COT, CLAE, eficiência de corrente (EC), consumo energético (CE) e fitotoxicidade. A Figura 10 mostra o esquema com as informações referentes ao plano metodológico.

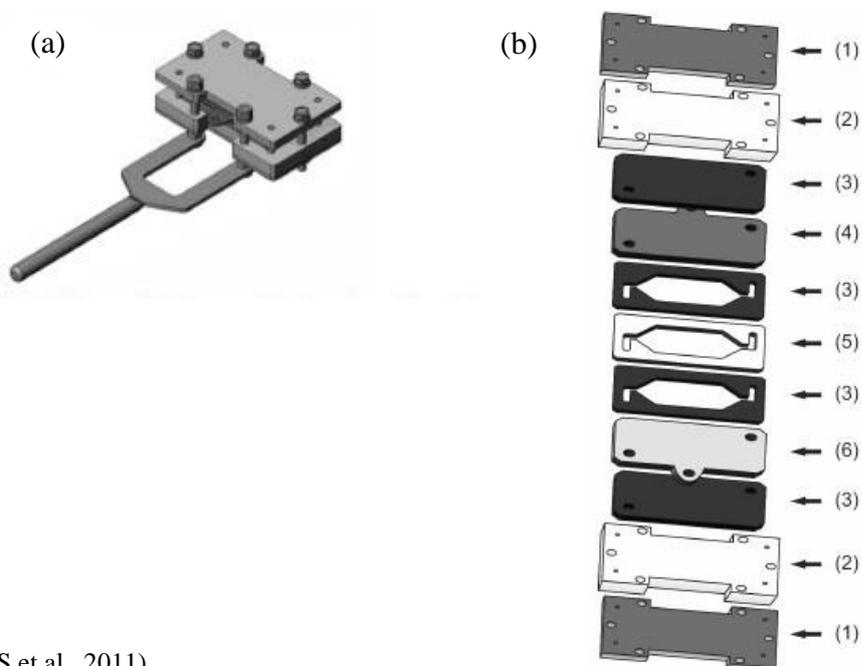
Figura 10 – Esquema da metodologia empregada no estudo

Fonte: Do Autor, 2016

4.2 O SISTEMA

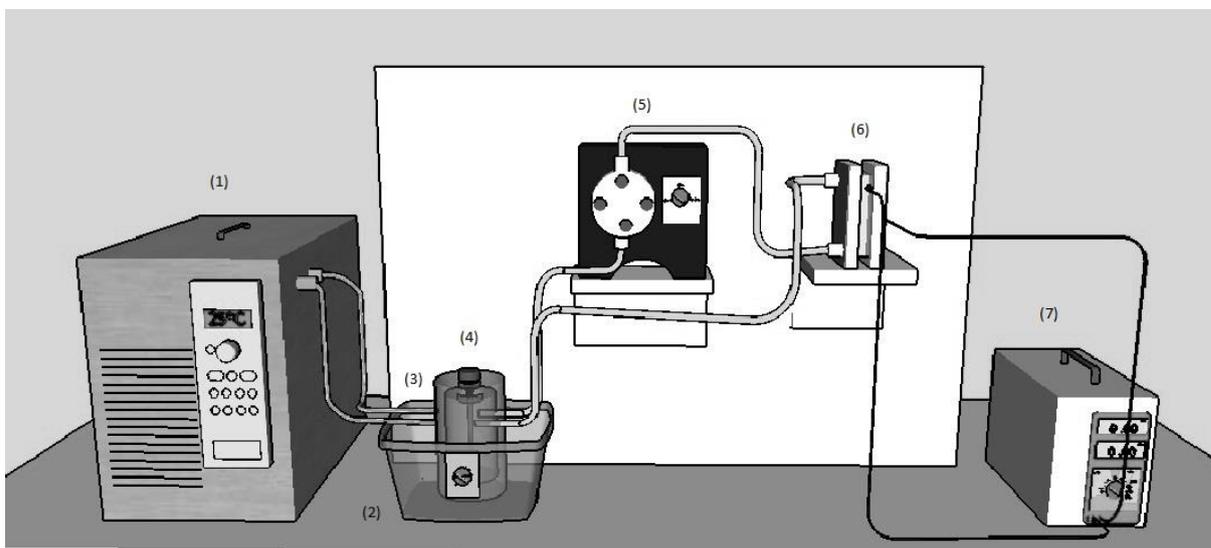
Os testes do planejamento experimental e os ensaios de degradação foram realizados em uma célula eletroquímica de bancada (Figura 11) com fluxo contínuo fornecido por meio de uma bomba dosadora (Hanna Instruments Brasil, BL7) com vazão de $7,3 \text{ mL s}^{-1}$. Utilizou-se como eletrodo de trabalho um ADE de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, obtido comercialmente (De Nora, Brasil) com área exposta à solução de 14 cm^2 , contra-eletrodo de malha de titânio (Ti), e eletrólito suporte, o cloreto de sódio (NaCl). A corrente elétrica foi fornecida por uma fonte estabilizada (Minipa do Brasil Ltda, MPL-1303M) e ajustada através de um multímetro (Minipa do Brasil Ltda, ET-2076). A temperatura foi mantida constante ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por um banho termostático (Tecnal, TE-2005) acoplado a um reservatório da solução efluente. Nos ensaios de degradação fotoquímica (fotoassistida) a irradiação UV foi fornecida por uma fonte luminosa de radiação UV (Ultra-Violet Products Ltda., Pen Ray Power Supply-PS1), e nos ensaios de degradação sonoquímica foi utilizado um banho ultrassom (Cristófoli, Frequência Ultrassônica - 42 kHz) para emitir a irradiação ultrassônica. A Figura 12 apresenta o esquema geral desse sistema.

Figura 11 – Célula eletroquímica em fluxo, sendo: (a) célula montada; (b) visão explodida; (1) chapa externa de aço; (2) placas; (3) espaçadores de teflon; (4) eletrodo de trabalho (área: 14 cm^2); (5) espaçadores de viton; (6) rede de Ti (contra-eletrodo)



Fonte: (GOMES et al., 2011)

Figura 12 – Esquema geral do sistema, sendo: (1) banho termostático; (2) banho ultrassom; (3) reservatório da solução efluente; (4) fonte luminosa de radiação UV; (5) bomba; (6) célula eletroquímica; (7) fonte estabilizada



Fonte: Do Autor, 2016

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

No planejamento experimental do processo eletroquímico, utilizou-se o programa STATISTICA[®] 10 - licença do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da UFTM (PMPIT/UFTM) - para a realização do delineamento experimental e da análise dos dados.

4.3.1 Planejamento Fatorial 2³

Primeiramente, realizou-se um planejamento fatorial 2³ para se investigar a magnitude do efeito de variáveis (fatores) tais como, concentração de NaCl, corrente elétrica e espaçamento entre eletrodos.

Em relação ao critério de escolha dos níveis de cada fator, baseando-se nos dados encontrados na literatura, para concentração de NaCl determinou-se valores de mínimo (nível inferior: -1) e máximo (nível superior: +1) de maneira a abranger uma maior faixa quanto ao planejamento. Para o fator corrente elétrica optou-se por adotar valores pequenos (densidade de corrente₋₁ = 14 mA cm⁻²; densidade de corrente₊₁ = 40 mA cm⁻²), visto que a área do eletrodo de trabalho da célula apresenta um valor pequeno (14 cm²). Já quanto ao fator espaçamento entre eletrodos, decidiu-se utilizar um mínimo de dois espaçadores (volume₋₁ = 7,0 cm³) e um máximo de cinco espaçadores (volume₊₁ = 17,5 cm³), isso porque o uso de um único espaçador pode interferir na reação, no transporte de massa, devido ao fato dos eletrodos ficarem muito próximos.

Um total de 8 experimentos com réplicas em todos os pontos foram realizados segundo o planejamento fatorial 2³, em que os níveis de cada fator são mostrados na Tabela 2, e os experimentos de acordo com a matriz experimental randomizada desse planejamento (Tabela 3), gerada por meio do STATISTICA[®] 10.

Tabela 2 – Fatores com os valores codificados e reais do planejamento fatorial 2³

Fatores	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados	
		-1	+1
Concentração de NaCl (mol L ⁻¹)	X1	0,10	1,00
Corrente elétrica (A)	X2	0,20	0,56
Espaçamento entre eletrodos (cm)	X3	0,50	1,25

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Tabela 3 – Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2³

Experimentos	Réplicas	Concentração de NaCl (mol L ⁻¹)	Corrente elétrica (A)	Espaçamento entre eletrodos (cm)
1	2	0,10 (-1)	0,56 (+1)	0,50 (-1)
2	2	1,00 (+1)	0,20 (-1)	0,50 (-1)
3	1	1,00 (+1)	0,20 (-1)	1,25 (+1)
4	1	0,10 (-1)	0,56 (+1)	0,50 (-1)
5	2	0,10 (-1)	0,20 (-1)	0,50 (-1)
6	1	1,00 (+1)	0,56 (+1)	0,50 (-1)
7	2	1,00 (+1)	0,56 (+1)	0,50 (-1)
8	1	0,10 (-1)	0,20 (-1)	1,25 (+1)
9	2	1,00 (+1)	0,56 (+1)	1,25 (+1)
10	2	1,00 (+1)	0,20 (-1)	1,25 (+1)
11	1	1,00 (+1)	0,56 (+1)	1,25 (+1)
12	1	1,00 (+1)	0,20 (-1)	0,50 (-1)
13	2	0,10 (-1)	0,20 (-1)	1,25 (+1)
14	1	0,10 (-1)	0,56 (+1)	1,25 (+1)
15	1	0,10 (-1)	0,20 (-1)	0,50 (-1)
16	2	0,10 (-1)	0,56 (+1)	1,25 (+1)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Seguindo as especificações desse planejamento, preparou-se as soluções aquosas de NaCl (volume = 500 mL), ajustou-se o espaçamento entre os eletrodos da célula e a corrente elétrica, e acionou-se o sistema eletroquímico. O tempo de reação e vazão da bomba foram mantidos constantes, respectivamente 1 h e 7,3 mL s⁻¹. A escolha do processo eletroquímico para execução desse planejamento deve-se ao fato de que na eletrólise de NaCl tem-se a produção de cloro (Cl₂), promovendo a geração de espécies de cloro livre (ECL) os quais atuarão na remoção dos poluentes.

Dessa maneira, procedeu-se à titulação iodométrica das amostras de cada experimento, obteve-se o volume gasto e determinou-se a quantidade de cloro residual total (concentração de cloro), conforme metodologia padrão (APHA/AWWA/WEF, 2005). Como a questão energética deve ser avaliada nesse trabalho, utilizou-se os resultados de concentração de cloro para determinar a carga de cloro e obter a eficiência energética (variável resposta) do processo.

Para isso, calculou-se a quantidade de energia desprendida na produção de cloro (carga de cloro – Q_{Cl}) (Equação 24), sabendo-se que a massa de cloro (m_{Cl}) refere-se a um volume de amostra de 500 mL, a carga de elétrons (Q_e) para a reação em questão (Equação 11 – Seção 3.3.1) vale 1,93x10⁵ C (Coulomb) e a massa molar do cloro (MM_{Cl}) é 70,9 g mol⁻¹.

$$Q_{Cl} = \frac{Q_e \times m_{Cl}}{MM_{Cl}} \quad (24)$$

Assim, com os valores da carga de cloro, a carga total (Q_T) foi calculada para os valores de corrente elétrica 0,20 e 0,56 A (Ampère), de acordo com a Equação 25, onde i é a corrente elétrica e t é o tempo de reação. Sabe-se que a Q_T é a energia total desprendida no processo, composta pela Q_{Cl} e $Q_{Residual}$ (carga residual).

$$Q_T = i \times t \quad (25)$$

Obteve-se a eficiência energética (EE) – variável resposta – utilizando a Equação 26.

$$EE = \frac{100Q_{Cl}}{14Q_T} \quad (26)$$

Os dados gerados foram analisados para obter os fatores mais significativos estatisticamente.

4.3.2 Planejamento Composto Central

A partir dessa triagem, buscou-se as condições para alcançar a melhor degradação, ou seja, as condições ótimas do processo eletroquímico. Para isso, realizou-se um planejamento composto central com o intuito de finalizar a otimização do sistema em estudo.

Na realização do PCC utilizou-se as mesmas condições iniciais para tempo de reação e vazão da bomba, respectivamente 1 h e 7,3 mL s⁻¹, e adotou-se o mesmo volume para as amostras, 500 mL.

Com base nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2³, fixou-se os valores dos fatores constantes e trabalhou-se com os fatores mais significativos estatisticamente. Esses fatores foram codificados de acordo com a Equação 27, onde x_i é o valor da variável codificada (+1, 0 ou -1), X_i é o nível da variável original, X_{i0} é o valor médio entre os níveis estudados, e $A/2$ é a metade da amplitude da variação (diferença entre valor do nível superior e inferior) (BEZERRA et al., 2008).

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (27)$$

Com estes dados, a matriz experimental foi gerada no STATISTICA® 10. Os fatores seguiram as especificações desse planejamento e o sistema eletroquímico foi ativado. Realizou-se a titulação iodométrica das amostras e, a partir dos valores do volume gasto, calculou-se a concentração de cloro, segundo a metodologia padrão (APHA/AWWA/WEF, 2005). Assim, determinou-se a eficiência energética (variável resposta), utilizando as Equações 24-26, da mesma maneira feita para o planejamento fatorial 2³, e pode-se obter as condições ótimas do processo.

4.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Nos ensaios de degradação utilizou-se como poluente o pesticida Atrazina (C₈H₁₄ClN₅, 50% m/v) doado pela empresa Ouro Fino Química LTDA., o qual tem sido utilizado largamente nas indústrias de fertilizantes da região. As soluções foram preparadas com 15 mg L⁻¹ desse pesticida e com a concentração ótima de NaCl obtida pelo planejamento experimental, com o intuito de simular os níveis de concentração encontrados em efluentes de indústrias de fertilizantes. Os sistemas das técnicas isoladas e combinadas foram submetidos às condições ótimas determinadas pelo planejamento experimental, fixando-se o tempo de reação em 240 minutos e o volume reacional de 500 mL, sendo este o mínimo para realização de todas as análises (COT, CLAE, Fitotoxicidade). Durante cada experimento, alíquotas de amostra foram retiradas em tempos pré-estabelecidos.

O processo de degradação foi investigado, inicialmente, empregando-se as seguintes técnicas isoladas:

- Eletroquímica: Aplicação de corrente elétrica à solução – para investigar o efeito de variar a corrente e a concentração de eletrólito suporte.
- Fotoquímica: Aplicação de irradiação UV, isoladamente, à solução.
- Sonoquímica: Efeito de aplicação de irradiação ultrassônica isoladamente na remoção de espécies poluentes.

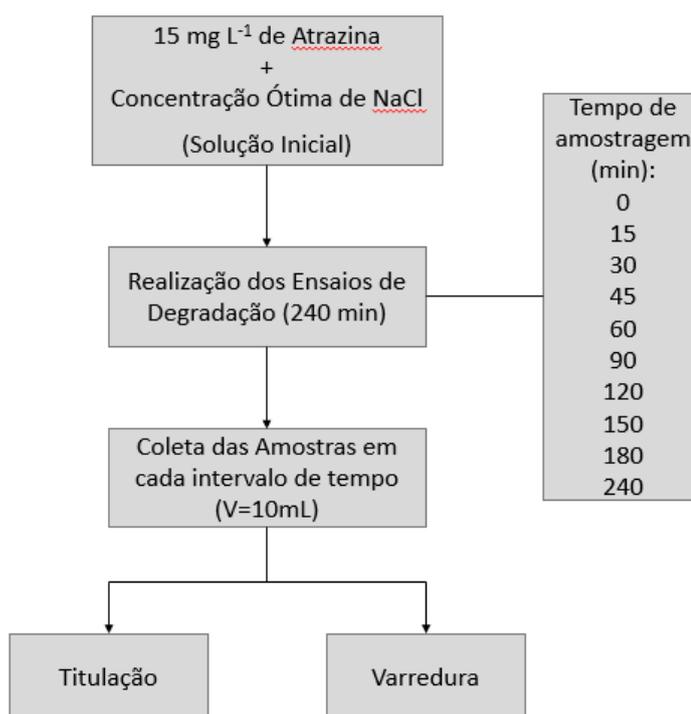
Em seguida foram testadas as seguintes combinações das técnicas:

- Eletroquímica foto-assistida: Aplicação simultânea de luz UV e potencial elétrico.

- Sonoeletroquímica: Aplicação de energia ultrassônica e potencial elétrico, simultaneamente.
- Sonoquímica fotoassistida: Aplicação simultânea de luz UV e energia ultrassônica.
- Sonoeletroquímica fotoassistida: Uma nova combinação das técnicas eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica.

Para determinar a concentração de espécies de cloro livre (ECL) realizou-se a titulação iodométrica, de acordo com a metodologia padrão (APHA/AWWA/WEF, 2005), e a varredura das amostras, em espectrofotômetro UV-visível (PerkinElmer, UV-Vis Espectrometer), no intervalo de comprimento de onda compreendido entre 200 e 800 nm com o intuito de identificar/analisar as regiões de maior absorção. O procedimento para coleta e análise das amostras encontra-se esquematizado na Figura 13.

Figura 13 – Esquema do procedimento de coleta de dados para quantificação de espécies de cloro



4.5 ANÁLISES

As análises do consumo de reagentes e da formação de produtos de reação foram realizadas por técnicas de uso comum na área de Química Ambiental:

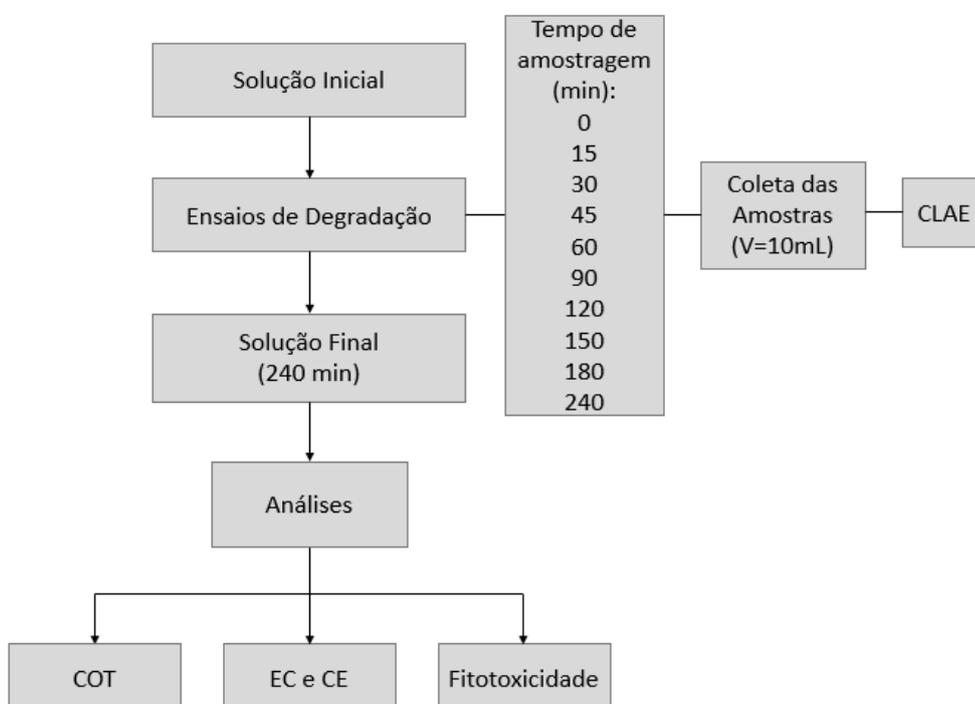
- Carbono orgânico total.
- Cromatografia líquida de alta eficiência, (em inglês, *High performance liquid chromatography* - HPLC), acoplada a um detector de UV-vis, para analisar os produtos de degradação.

Para completar a coleta dos dados necessários para as análises foram realizadas medidas de potencial da célula durante as eletrólises. Com os resultados desses ensaios, foram calculados a eficiência de corrente e o consumo energético nas diferentes condições de operação.

Por fim, análises de Fitotoxicidade, foram realizadas para determinar a toxicidade dos efluentes antes e depois do tratamento e a possível formação de organoclorados.

O esquema desse procedimento pode ser visto pela Figura 14.

Figura 14 – Esquema do procedimento de coleta de dados para execução das análises



4.5.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O teste de carbono orgânico total avalia o conteúdo orgânico total presente em uma amostra, sendo a quantidade de carbono ligado a um composto orgânico expresso pela diferença entre o carbono total existente na amostra e o carbono inorgânico, referente aos carbonatos e bicarbonatos. Esse carbono consome oxigênio dissolvido na água ao se oxidar, tornando a quantificação do COT um bom indicador, intimamente relacionado com a matéria orgânica existente nos meios hídricos e bastante empregado para avaliar a eficiência da degradação de compostos orgânicos e de tratamento de efluentes industriais (PEREIRA, 2011).

Esse teste é usado para definir os átomos de carbono ligados organicamente em substâncias dissolvidas e não-dissolvidas. Para determinar o COT, a matéria orgânica sofre decomposição térmica na presença de oxigênio, gerando dióxido de carbono o qual é analisado pela interação com a radiação infravermelha. Dessa maneira, o carbono orgânico contido no meio pode ser quantificado a partir da quantidade de dióxido de carbono, determinando-se a matéria orgânica removida (MOREIRA, 2011).

As análises de COT para monitorar a porcentagem de mineralização foram realizadas antes e depois de cada tratamento com o intuito de avaliar a remoção total dos compostos orgânicos presentes, em um analisador de carbono Sievers InnovOx, General Electric Company (Processo FAPESP nº 2014/02739-6) que pertence ao Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais do Instituto de Química de São Carlos da USP.

4.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia trata-se de uma técnica que promove a separação de componentes presentes em misturas contendo fases móveis e estacionárias por meio das diferentes interações entre essas duas fases imiscíveis. Na CLAE, a coluna cromatográfica possui partículas pequenas, sendo que a eluição da amostra na coluna ocorre por meio de bomba de alta pressão (MOREIRA, 2011).

As concentrações da atrazina foram monitoradas utilizando-se um cromatógrafo líquido acoplado a um DAD (Detetor de Arranjo de Diodos), com injeção automática da marca Agilent Technologies, série 1200. O equipamento pertence ao Grupo de Química Analítica Aplicada a Medicamentos e a Ecossistemas, do Instituto de Química de São Carlos da USP.

Para o acompanhamento da concentração da ATZ foi utilizada uma coluna Shim-pack C18 ODS 5 μ C-18 de fase reversa (150 \times 4,60 mm) (Shimadzu) mantida a 40°C. A fase móvel foi composta de uma mistura acetonitrila:água (70:30 em volume). O cromatógrafo foi operado em modo isocrático, com uma vazão de 0,6 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 μ L, detecção em 226 \pm 4 nm e tempo de corrida de 7 min, com mais 2 min de limpeza.

4.5.3 Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)

A partir dos dados de COT, foi possível determinar a eficiência de corrente dos processos nas diferentes condições de operação.

Por definição, a eficiência de corrente (EC) consiste na fração de corrente relacionada à reação de interesse, a qual é usada de forma efetiva na mineralização do composto orgânico e subprodutos de degradação. A EC, expressa em porcentagem, foi calculada pela Equação 28 (STETER et al., 2014a):

$$EC = \frac{2,67(COT_0 - COT_f)FV}{8it} \times 100 \quad (28)$$

onde o valor 2,67 corresponde ao fator de conversão de DQO para COT, COT_0 e COT_f são os valores de COT (g L⁻¹) inicial e final, respectivamente, F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V é o volume da solução a ser tratada (L), i é a corrente aplicada (A) e t é o tempo de operação (s).

O consumo energético (CE) trata-se de um importante fator que estima a quantidade de energia necessária no processo eletroquímico para a remoção do composto orgânico durante o tratamento de um determinado volume de solução. O cálculo desse parâmetro (CE [kWh m⁻³]) foi efetuado por meio da Equação 29 (STETER et al., 2014a):

$$CE = \frac{iUt}{1000V} \quad (29)$$

onde i é a corrente aplicada (A), U é o potencial da célula (V), t é o tempo de eletrólise (h), 1000 é a constante de proporcionalidade, e V é o volume da solução a ser tratada (m³).

4.5.4 Fitotoxicidade

Em uma análise fitotoxicológica pode-se observar a interação de uma substância tóxica com um organismo vivo de determinada espécie, e avaliar os efeitos provocados por essa substância. Os organismos-teste podem ser aquáticos ou terrestres, dependendo do tipo de estudo. São normalmente testes de curto prazo para a avaliação de efeitos agudos. Conforme o objetivo também pode ser realizado testes de longo prazo. Esses testes são um complemento para a avaliação da qualidade da água, podendo-se determinar o tempo e as concentrações nas quais um agente químico é potencialmente tóxico (COSTA et al., 2008).

As análises de toxicidade são exigidas por dispositivos legais, como a Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005) que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento dos efluentes e a Resolução CONAMA nº 430 de 2011 que complementa e altera a nº 357 (CONAMA, 2011).

Os contaminantes presentes nos efluentes descartados em rios podem aderir aos sólidos em suspensão ou sedimentar, sendo assim importante a análise desses sedimentos (RODRIGUES et al., 2013).

A fim de se verificar a toxicidade da solução inicial e final (tratada), nos diferentes processos e acoplamentos, realizaram-se testes fitotoxicológicos baseando-se no método de Spearman-Kärber ajustado (HAMILTON et al., 1977) utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*).

A fitotoxicidade, expressada pela CE_{50} , indica qual é a concentração da amostra testada, em que a taxa de germinação das sementes é reduzida em 50%, sendo que quanto menor o valor de CE_{50} , maior a toxicidade.

O ensaio com *Lactuca sativa* é agudo (120 horas) e largamente utilizado devido a sua sensibilidade a agentes químicos, rápida germinação e baixo custo. Com este ensaio é possível avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de misturas complexas no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das plântulas durante os primeiros dias de crescimento (VALENTIM; DEZOTTI, 2008; SIMÕES et al. 2013).

O teste de fitotoxicidade foi realizado para todas as degradações desta pesquisa com o intuito de se observar a possível geração de compostos tóxicos durante a degradação. Estas análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Ortega et al. (1996) e, Rossi e Beltrami (1998) no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais do Instituto de Química de São Carlos da USP.

Utilizaram-se sementes de *Lactuca sativa*, do tipo baba de verão (manteiga) da marca Isla Pack[®]. As sementes foram lavadas com uma solução 0,1% de hipoclorito de sódio por 20 min e em seguida enxaguadas com água mineral por 10 min por duas vezes. Dez sementes foram colocadas sobre um papel de filtro embebido em 2 mL de amostra, dentro de uma placa de Petri. Esta etapa foi realizada para 5 diferentes concentrações de amostra (100, 70, 50, 30 e 10%) em quadruplicata. As sementes foram incubadas por 120 h (no escuro e a $24 \pm 1^\circ\text{C}$). Após esse período de incubação, mediu-se o comprimento do hipocótilo (parte da plântula entre a radícula e o cotilédone) das sementes que germinaram e calculou-se o índice de germinação de cada amostra (ROSSI; BELTRAMI, 1998; ORTEGA et al., 1996).

O Índice de Germinação, IG (%), foi calculado pela Equação 30:

$$IG(\%) = \frac{G_A \times L_A}{G_C \times L_C} \times 100 \quad (30)$$

onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996).

O número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à fitotoxicidade de uma amostra.

Dessa maneira, para baixos valores de CE_{50} , maior a toxicidade da amostra, uma vez que CE_{50} consiste na concentração da amostra testada, cuja taxa de germinação das sementes é reduzida em 50%.

5 RESULTADOS

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.1.1 Planejamento Fatorial 2^3

Após seguir o procedimento apresentado na seção 4.3.1 para o planejamento fatorial 2^3 , obteve-se os valores da variável resposta (eficiência energética) para cada experimento, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado da variável resposta do planejamento fatorial 2³

Experimentos	Volume gasto na titulação (mL)	Concentração de cloro (mg L ⁻¹)	Carga de cloro (C)	Eficiência energética (%)
1	3,4	1205,30	1640,50	5,81
2	1,4	496,30	675,50	6,70
3	1,4	496,30	675,50	6,70
4	3,4	1205,30	1640,50	5,81
5	1,2	425,40	579,00	5,74
6	3,7	1311,65	1785,25	6,33
7	4,1	1453,45	1978,25	7,01
8	1,0	354,50	482,50	4,79
9	3,6	1276,20	1737,00	6,15
10	1,4	496,30	675,50	6,70
11	3,7	1311,65	1785,25	6,33
12	1,4	496,30	675,50	6,70
13	1,1	389,95	530,75	5,27
14	3,4	1205,30	1640,50	5,81
15	1,2	425,40	579,00	5,74
16	3,4	1205,30	1640,50	5,81

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Para verificar a questão energética do processo, os dados foram analisados no STATISTICA[®] 10, e examinou-se a variável resposta, baseando-se nos dados da Tabela 4, no intervalo de confiança de 95% (Tabela 5).

Utilizou-se como parâmetro os valores de p para analisar o efeito de cada fator e o padrão das interações entre eles, sendo que quanto menor o valor de p ($p < 0,05$) maior a significância estatística do coeficiente correspondente. Dessa maneira, realizou-se a eliminação gradual dos termos não significativos estatisticamente, ou seja, as interações entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos, e corrente elétrica e espaçamento entre eletrodos (Tabela 6).

Tabela 5 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento fatorial 2³

Fator	Efeito	p	Coeficiente	Erro quadrado acumulado
Média	6,09	0,00	6,09	0,07
Concentração de NaCl (X1)	0,98	0,00	0,49	0,14
Corrente elétrica (X2)	0,09	0,53	0,05	0,14
Espaçamento entre eletrodos (X3)	-0,29	0,07	-0,14	0,14
X1X2	-0,34	0,04	-0,17	0,14
X1X3	0,07	0,61	0,04	0,14
X2X3	0,07	0,61	0,04	0,14

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Tabela 6 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento fatorial 2³, com eliminação dos termos não significativos

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro quadrado acumulado
Média	6,09	0,00	6,09	0,06
Concentração de NaCl (X1)	0,98	0,00	0,49	0,13
Corrente elétrica (X2)	0,09	0,50	0,05	0,13
Espaçamento entre eletrodos (X3)	-0,29	0,04	-0,14	0,13
X1X2	-0,34	0,03	-0,17	0,13

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

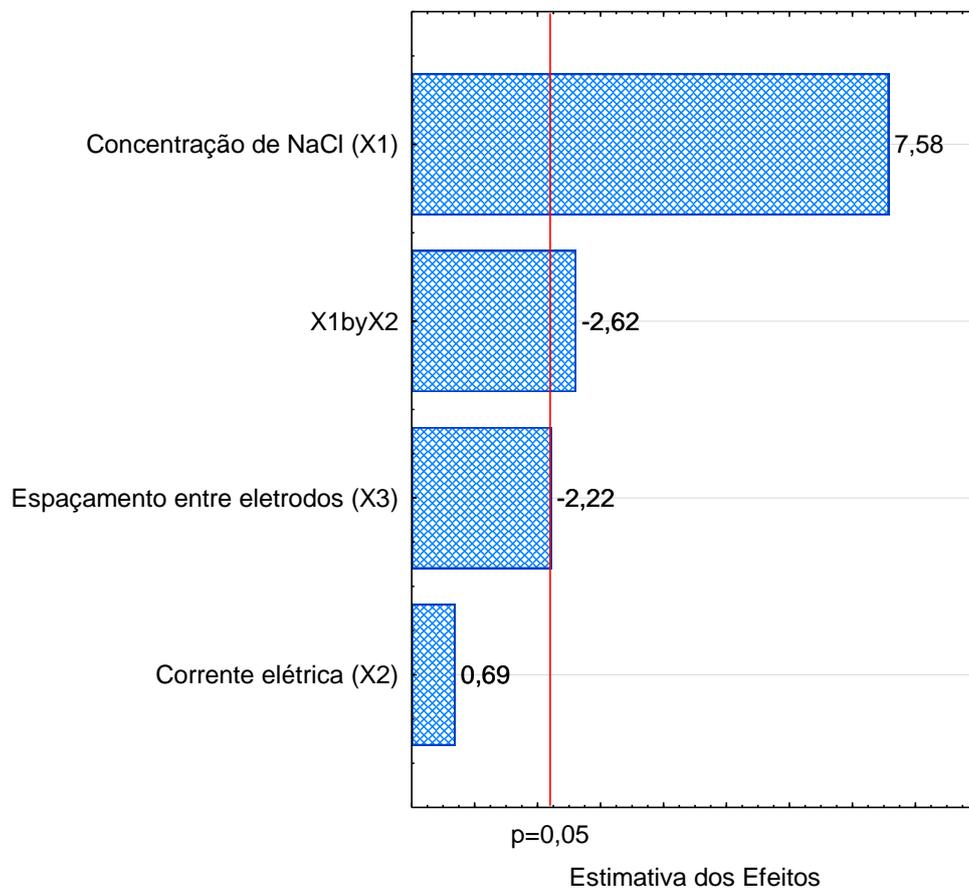
Optou-se por manter o fator corrente elétrica para o modelo apresentar um valor de R² razoável (0,8637), visto que a eliminação desse fator acarretaria uma redução desse valor de forma insatisfatória. Além disso, a corrente elétrica é um fator imprescindível para haver fluxo de corrente através dos eletrodos. O fator espaçamento entre eletrodos também foi mantido visto que seu valor de p foi menor que 0,05. Esse modelo simplificado é expresso pela Equação 32.

$$[Cl] = 6,09 + 0,49X1 + 0,05X2 - 0,14X3 - 0,17X1X2 \quad (32)$$

Diante disso, construiu-se o gráfico de Pareto com os efeitos mais significativos do processo para análise desses fatores (Figura 15).

Pelo gráfico de Pareto para eficiência energética, pode-se constatar que a concentração de NaCl tem grande significância positiva. Isso pode ser explicado pelo fato de que a concentração de NaCl aumenta a condutividade da solução, contribuindo na geração de espécies de cloro livre. A interação entre concentração de NaCl e corrente elétrica, e o fator espaçamento entre eletrodos apresentaram influência negativa no processo. Isso porque a célula eletroquímica foi empregada em sistema de fluxo contínuo, facilitando a transferência de massa, o que justifica a insignificância em relação ao espaçamento entre eletrodos. Já a corrente elétrica não mostrou significância para o intervalo de confiança de 95%, em termos de eficiência energética. Observa-se uma melhor resposta para baixos valores de corrente elétrica, justificando o estudo da questão energética do processo.

Figura 15 – Gráfico de Pareto para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

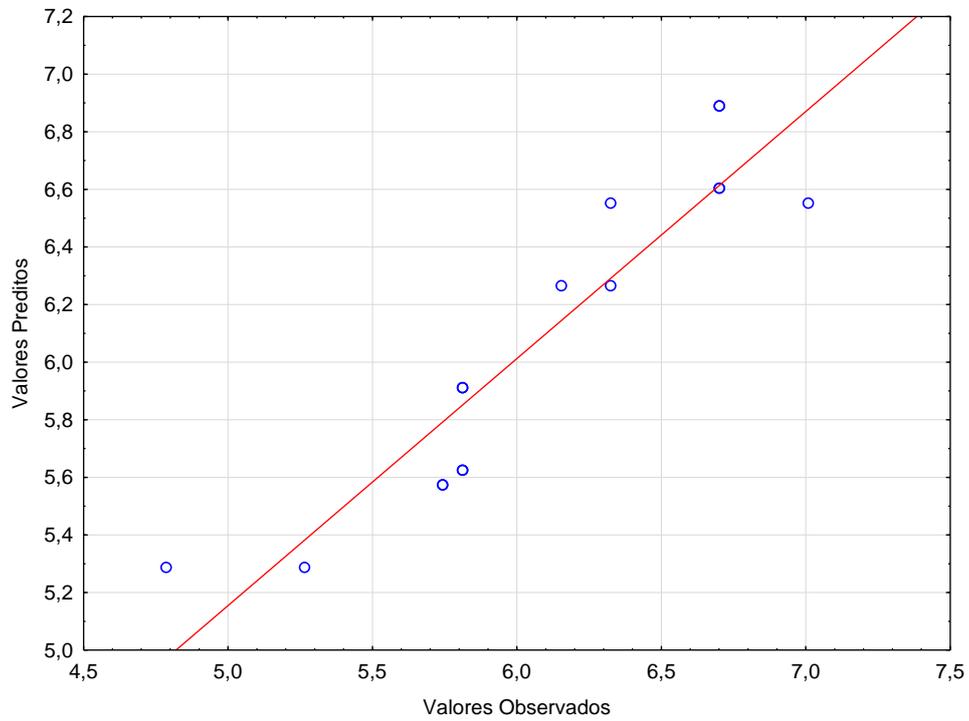
O gráfico dos valores preditos versus os valores observados (Figura 16) foi construído com a finalidade de conferir o ajuste do modelo.

Segundo a Figura 16, pode-se notar que os pontos experimentais acompanham o modelo determinado pelo planejamento.

Sendo assim, construiu-se o gráfico dos resíduos (Figura 17) para averiguar se o modelo obtido na análise dos dados é adequado, objetivando prosseguir o planejamento baseando-se em análises estatísticas consistentes e alcançar resultados confiáveis.

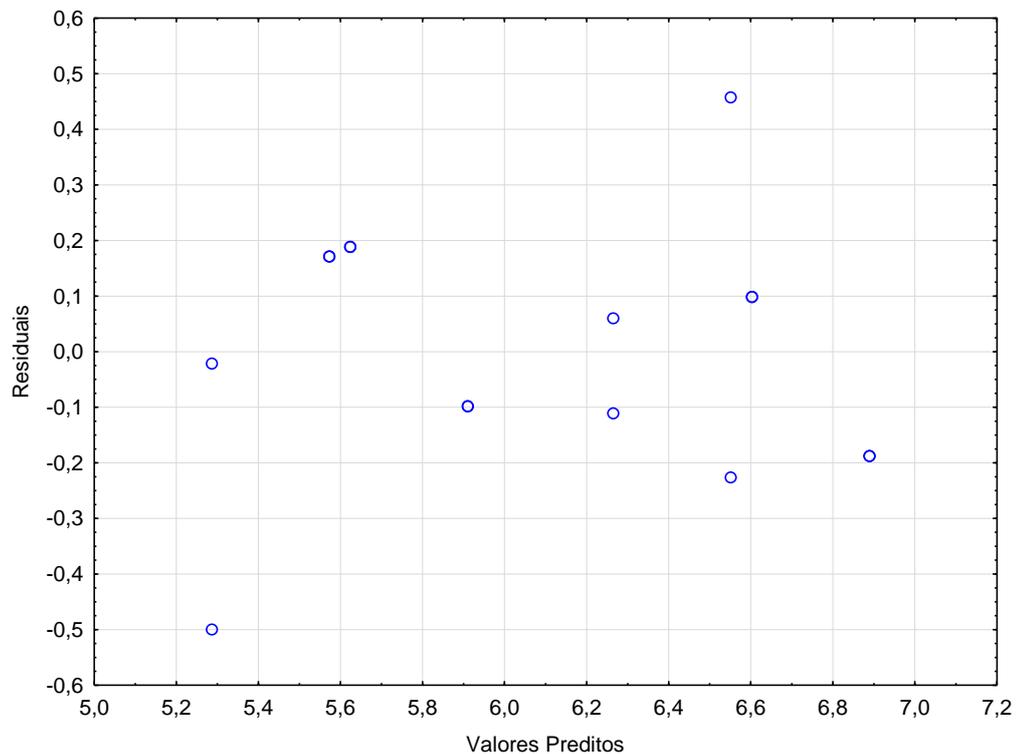
Dessa forma, constatou-se a adequação do modelo, pois os valores variaram aleatoriamente em torno de zero e nenhuma tendência foi observada, de acordo com a Figura 17.

Figura 16 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

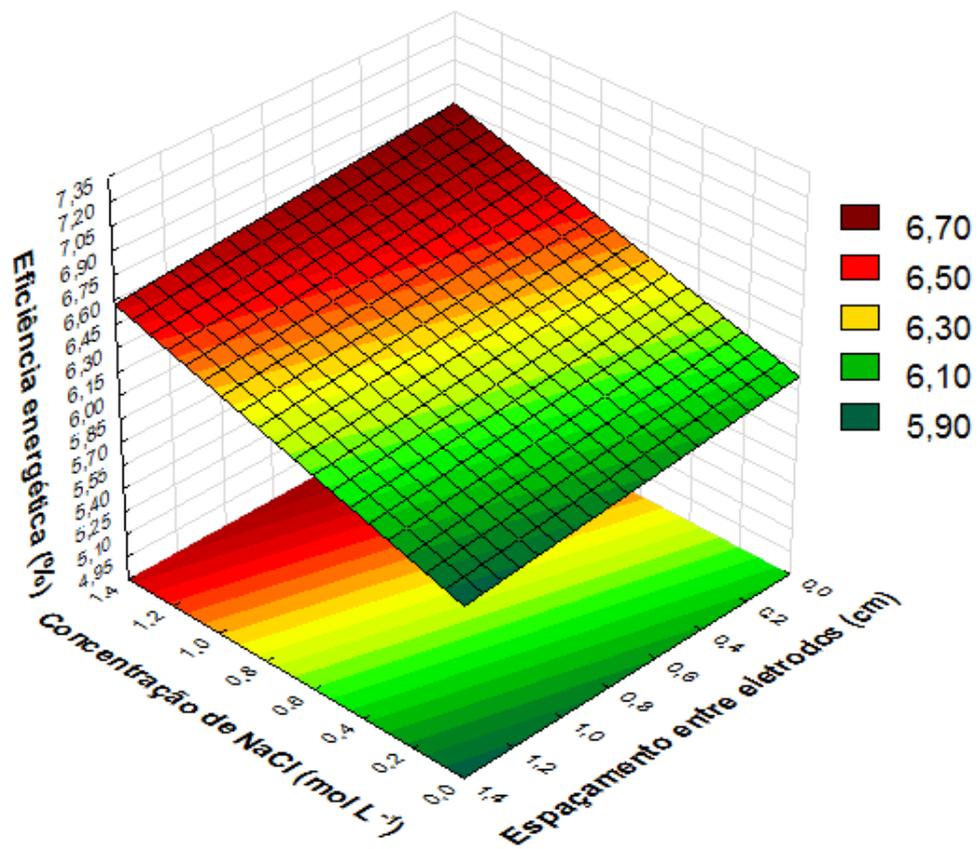
Figura 17 – Gráfico dos resíduos para a variável resposta do planejamento fatorial 2^3



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

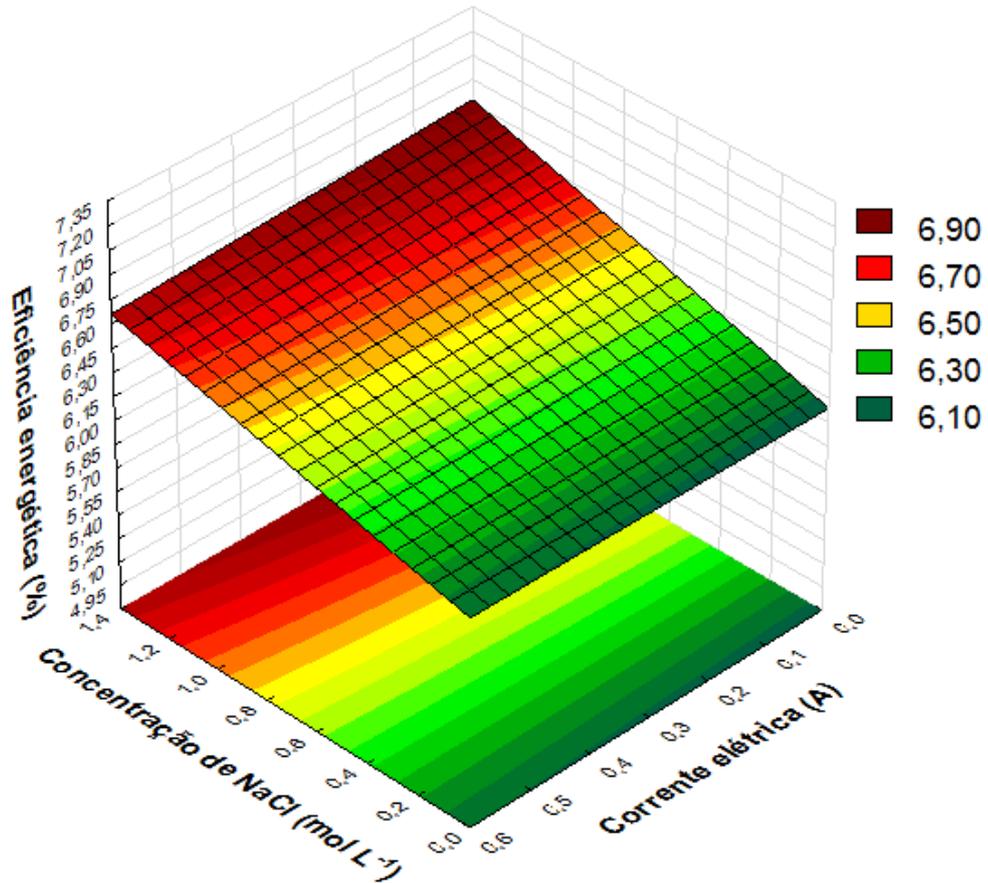
Para avaliar a influência dos fatores em relação à variável resposta, construiu-se as superfícies de resposta, apresentadas pelas Figuras 18, 19 e 20.

Figura 18 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para eficiência energética



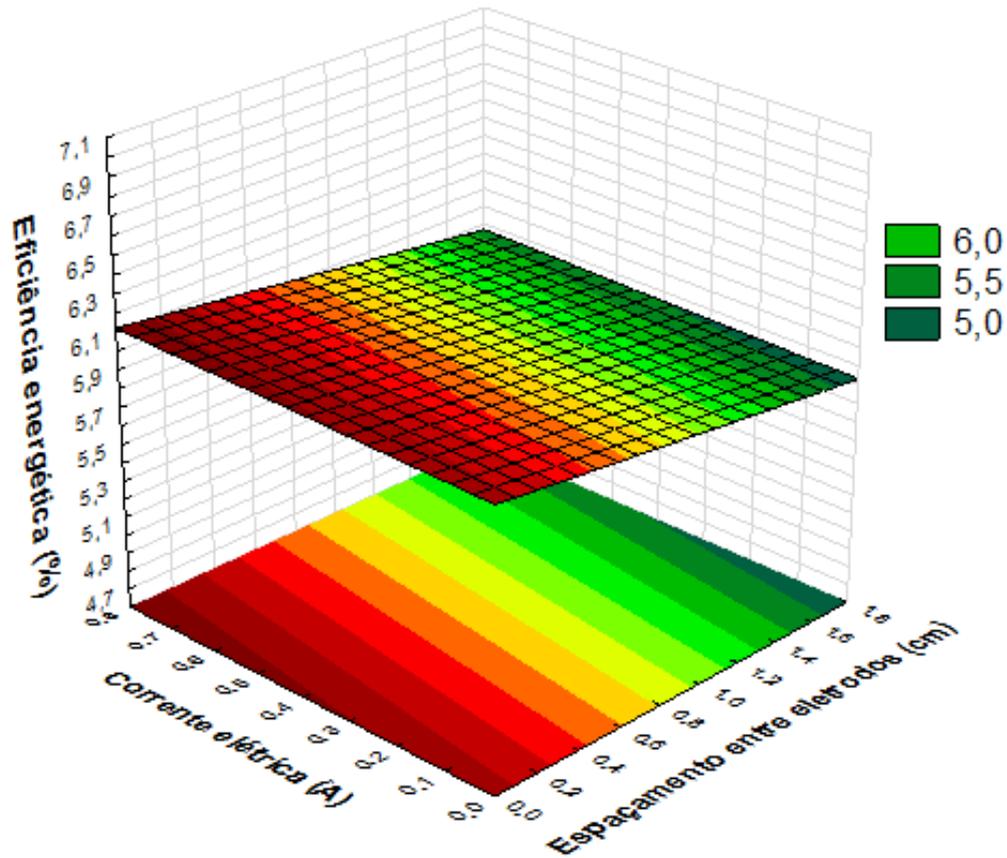
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 19 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para eficiência energética



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 20 – Superfície de resposta entre corrente elétrica e espaçamento entre eletrodos para eficiência energética



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Pela Figura 18, nota-se que quanto maiores os valores do fator concentração de NaCl e menores os valores do espaçamento entre eletrodos, maior o valor da variável resposta. Observando a Figura 19, quando aumenta-se a concentração de NaCl e diminui-se a corrente elétrica, uma maior eficiência energética é detectada no processo. Analisando a Figura 20, para altos valores de corrente elétrica e de espaçamento entre eletrodos, menor é o valor da eficiência energética.

Assim, os fatores mais significativos foram a concentração de NaCl e o espaçamento entre eletrodos, sendo que a concentração de NaCl apresentou grande influência positiva no processo, e o espaçamento entre eletrodos teve influência negativa.

5.1.2 Planejamento Composto Central (PCC)

A partir dos resultados obtidos pelo Planejamento Fatorial 2³, os fatores concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos foram os mais significativos. O fator corrente elétrica foi mantido constante, escolhendo-se o menor valor de 0,20 A, visto que baixos valores de corrente elétrica ocasionam melhores efeitos no processo em termos de eficiência energética, sendo um valor economicamente favorável. Tal fato pode ser comprovado com base nos estudos de Reis et al. (2011), em que o consumo de energia para o processo eletroquímico é proporcional à corrente aplicada.

Então, codificou-se esses fatores utilizando a Equação 27 descrita na metodologia do PCC (Seção 4.3.2). Os níveis de cada fator estudado no planejamento composto central são apresentados na Tabela 7.

A matriz experimental desse planejamento foi gerada a partir desses dados, obtendo-se 10 experimentos com duas réplicas no ponto central (Tabela 8).

Tabela 7 – Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento composto central

Fatores	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados				
		- α	-1	0	+1	+ α
Concentração de NaCl (mol L ⁻¹)	X1	0,39	0,50	1,0	1,50	1,61
Espaçamento entre eletrodos (cm)	X2	0,45	0,50	0,75	1,00	1,05

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Tabela 8 – Matriz experimental para o planejamento composto central

Experimentos	Concentração de NaCl (mol L ⁻¹)	Espaçamento entre eletrodos (cm)
1	1,50 (+1)	0,50 (-1)
2	0,50 (-1)	1,00 (+1)
3	1,00 (0)	0,75 (0)
4	1,00 (0)	0,75 (0)
5	1,00 (0)	0,45 (- α)
6	1,00 (0)	1,05 (+ α)
7	0,50 (-1)	0,50 (-1)
8	1,00 (0)	0,75 (0)
9	1,00 (0)	0,75 (0)
10	0,39 (- α)	0,75 (0)
11	1,61 (+ α)	0,75 (0)
12	1,50 (+1)	1,00 (+1)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Seguindo o procedimento proposto para o PCC, obteve-se o volume gasto na titulação e definiu-se a quantidade de cloro residual. Com estes dados, a eficiência energética foi determinada, conforme especificado na metodologia do PCC. Assim, a Tabela 9 foi construída.

De posse desses dados, realizou-se a análise no STATISTICA[®] 10, com os resultados da variável resposta (eficiência energética) no intervalo de confiança de 95% (Tabela 10).

Tabela 9 – Eficiência energética da produção de cloro

Experimentos	Volume gasto na titulação (mL)	Concentração de cloro (mg L ⁻¹)	Carga de cloro (C)	Eficiência energética (%)
1	1,3	460,85	627,25	6,22
2	0,2	70,90	96,50	0,96
3	1,0	354,50	482,50	4,79
4	1,1	389,95	530,75	5,27
5	1,0	354,50	482,50	4,79
6	0,6	212,70	289,50	2,87
7	1,0	354,50	482,50	4,77
8	0,9	319,05	434,25	4,31
9	1,0	354,50	482,50	4,79
10	0,2	70,90	96,50	0,96
11	1,4	496,30	675,50	6,70
12	0,8	283,60	627,25	3,83

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Tabela 10 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento composto central

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro quadrado acumulado
Média	4,73	0,00	4,73	0,42
Concentração de NaCl (X1)	3,26	0,00	1,62	0,65
Concentração de NaCl (X1 ²)	-0,93	0,30	-0,47	0,82
Espaçamento entre eletrodos (X2)	-2,47	0,09	-1,24	0,66
Espaçamento entre eletrodos (X2 ²)	-0,95	0,29	-0,48	0,84
X1X2	0,71	0,44	0,36	0,86

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

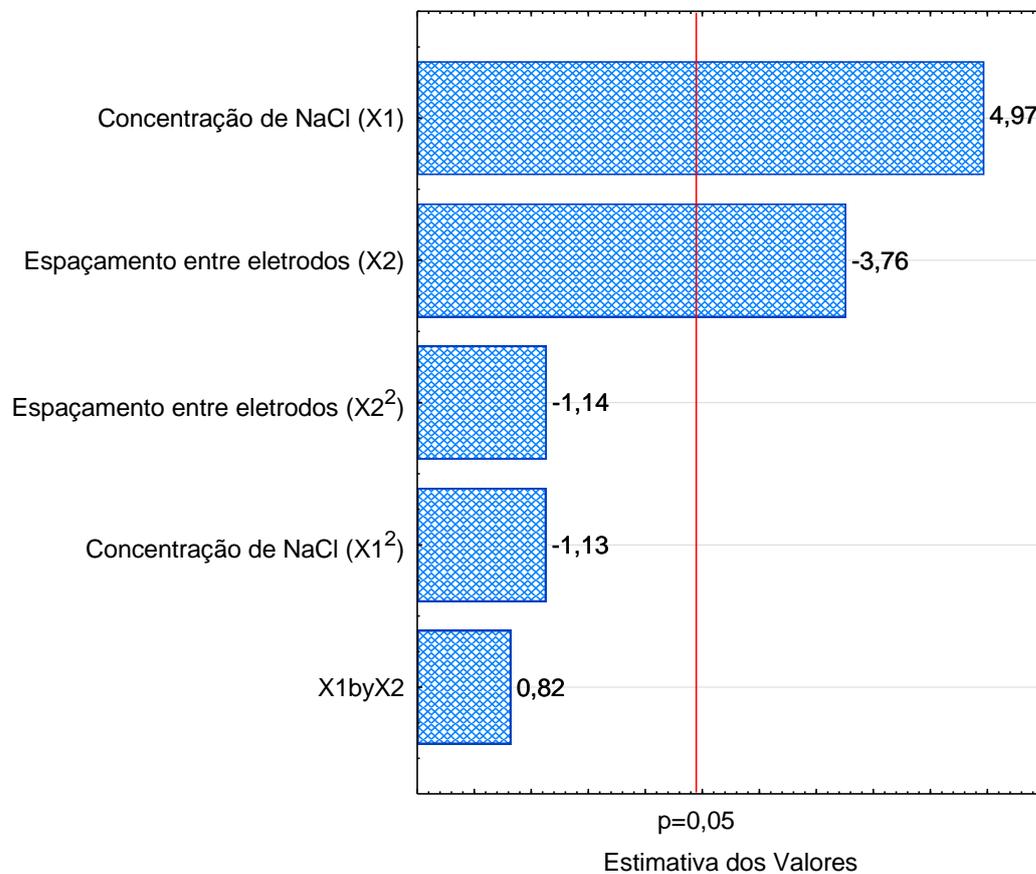
A partir dessa matriz experimental e observando-se a relação dos efeitos para a variável resposta, o seguinte modelo simplificado, com R^2 de 0,8754, expresso pela Equação 33, foi obtido.

$$[CI] = 4,73 + 1,62X_1 - 0,47X_1^2 - 1,24X_2 - 0,48X_2^2 + 0,36X_1X_2 \quad (33)$$

O gráfico de Pareto foi construído (Figura 21), a fim de analisar os efeitos mais significativos do processo.

Como pode ser visto na Figura 21, o termo linear do fator concentração de NaCl mostrou-se o efeito mais significativo no intervalo de confiança de 95%. Já o termo linear do fator espaçamento entre eletrodos apresentou influência negativa no processo. Os termos quadráticos dessas variáveis, bem como a interação entre elas, não foram significativos no mesmo intervalo de confiança.

Figura 21 – Gráfico de Pareto do planejamento composto central



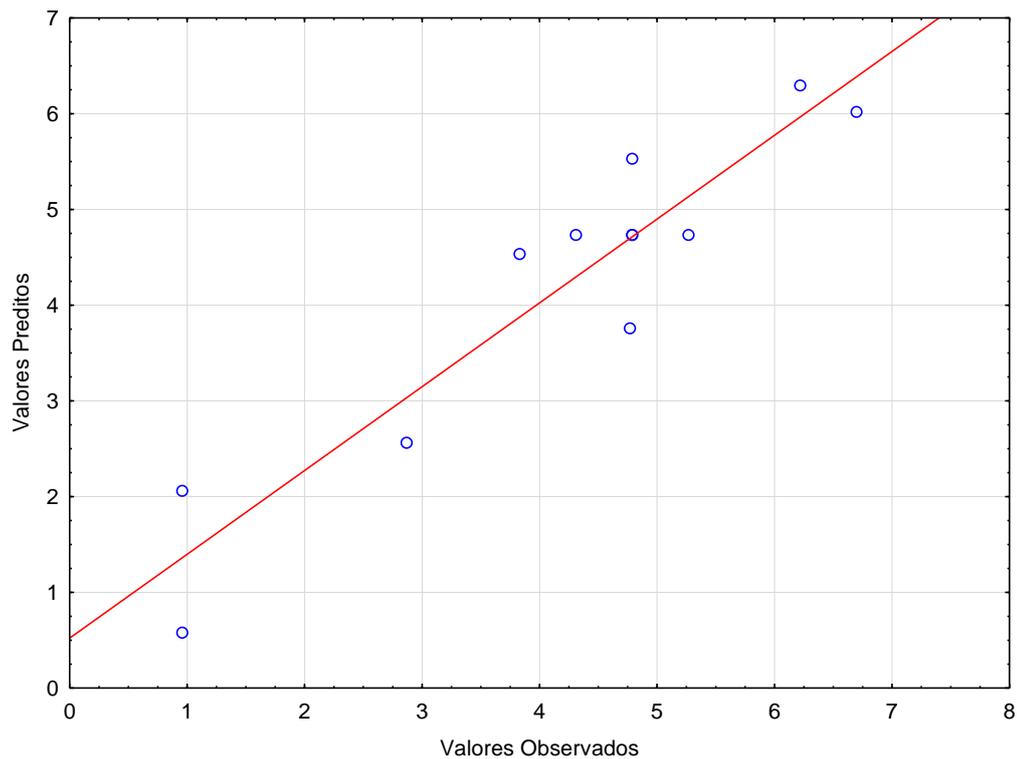
A fim de examinar o ajuste do modelo, construiu-se o gráfico dos valores preditos versus os valores observados (Figura 22).

Os pontos experimentais seguem o modelo obtido, como pode ser constatado pela Figura 22.

Com o intuito de investigar a adequação do modelo obtido na análise dos dados, o gráfico dos resíduos foi construído (Figura 23), podendo-se atingir resultados mais seguros fundamentados em um planejamento estatístico coerente.

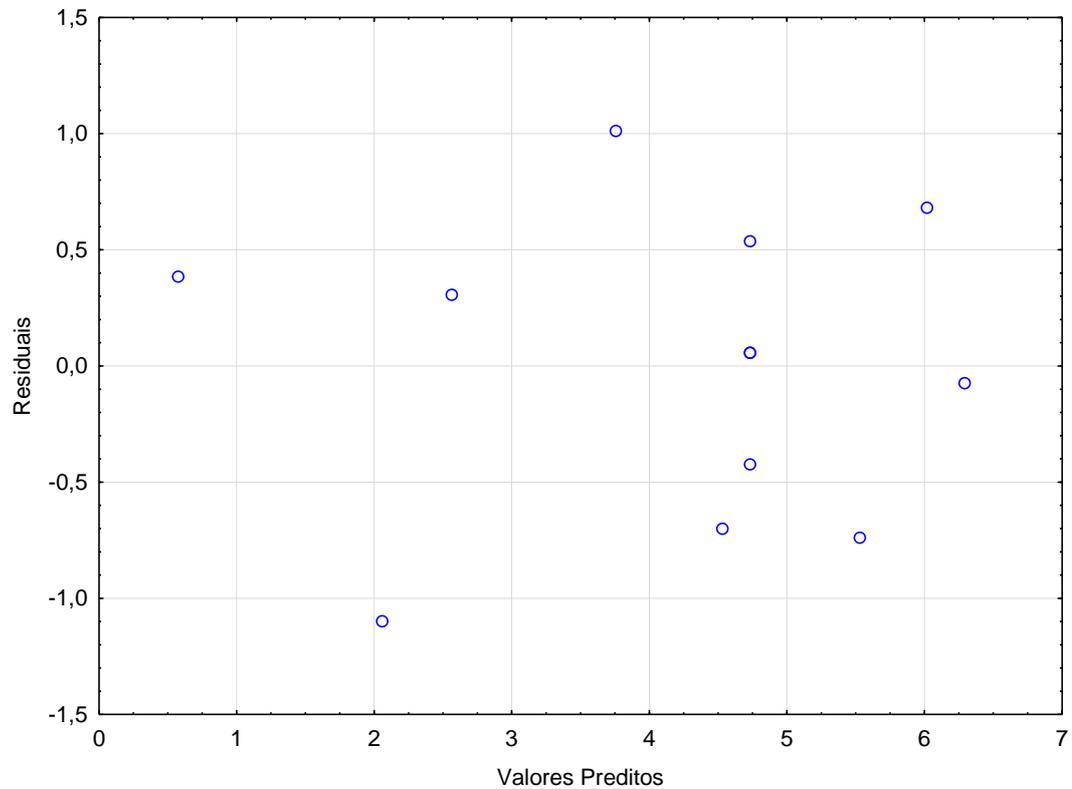
De acordo com a Figura 23, nota-se que o modelo é apropriado, visto que os valores variam aleatoriamente em torno de zero, não observando nenhuma tendência.

Figura 22 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do planejamento composto central



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 23 – Gráfico dos resíduos para a variável resposta do planejamento composto central



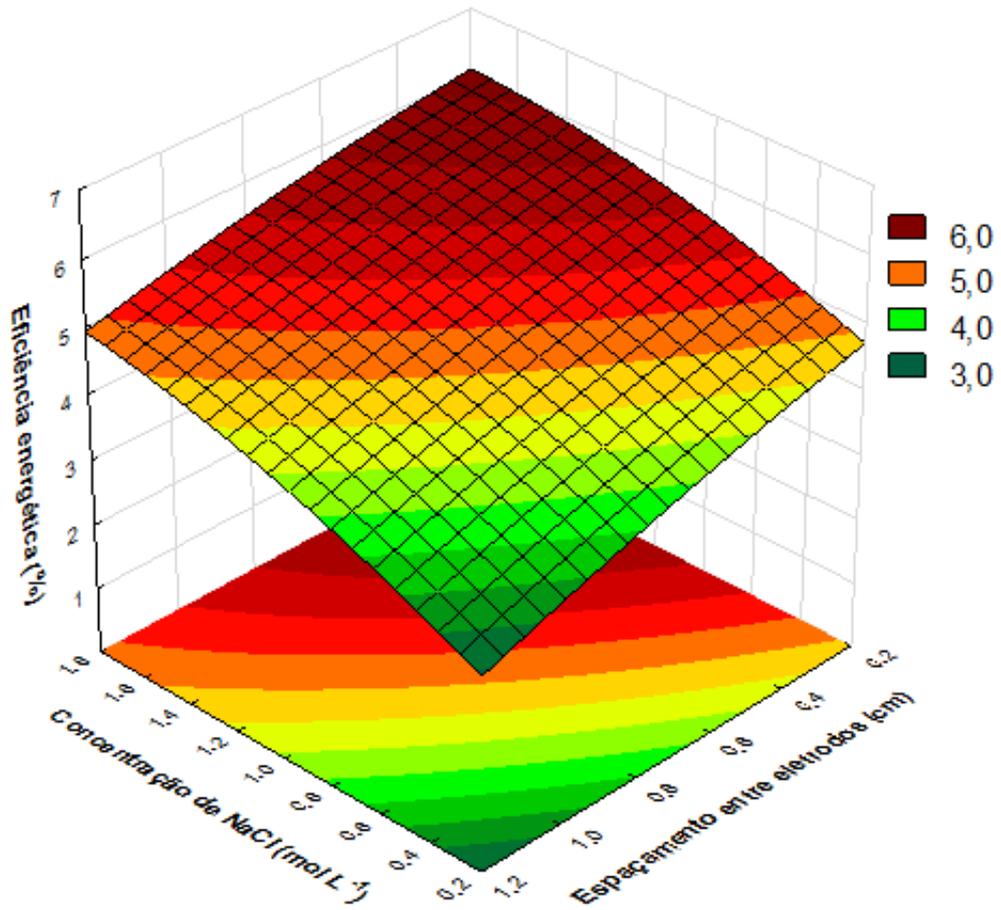
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

A superfície de resposta e o contorno de resposta foram construídos, com a finalidade de avaliar a influência dos fatores concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos (Figuras 24 e 25).

Observando as Figuras 24 e 25, pode-se constatar que tem-se um maior valor de eficiência energética quando aumenta-se a concentração de NaCl e diminuiu-se o espaçamento entre eletrodos.

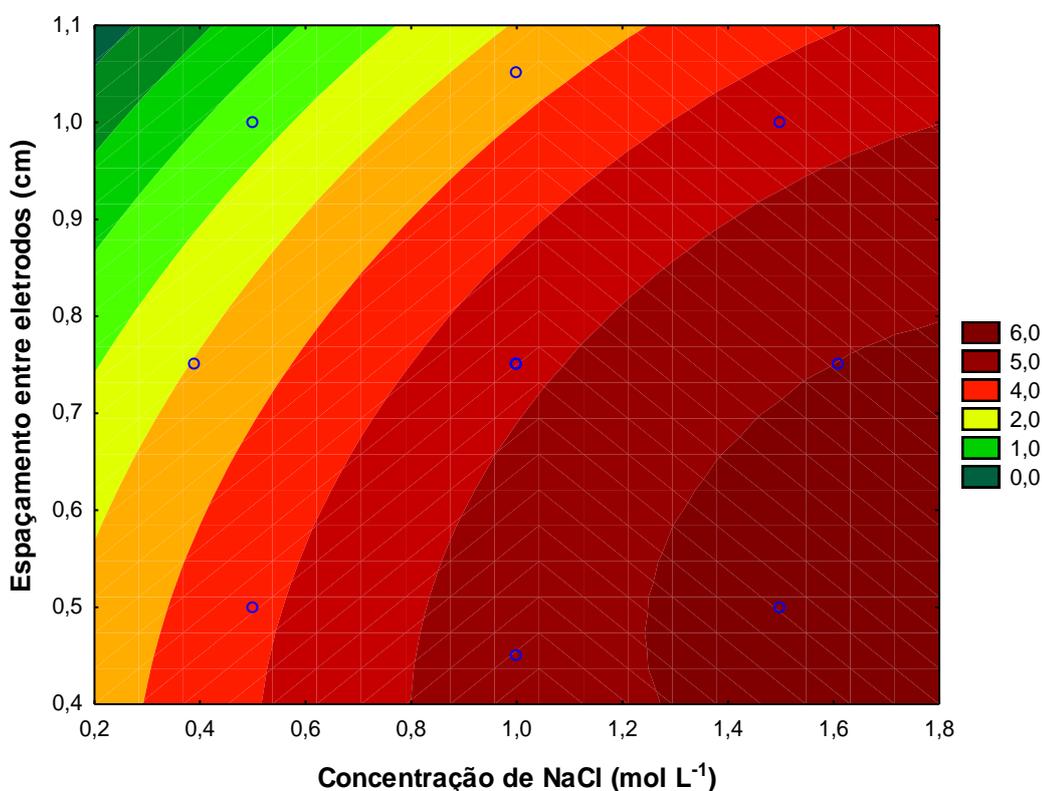
Isso significa uma melhor resposta em termos de eficiência energética para a produção de cloro.

Figura 24 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para o planejamento composto central



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 25 – Contorno de resposta entre concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para o planejamento composto central



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

O ponto crítico e os valores de mínimo observado e máximo observado, calculados pelo programa STATISTICA[®] 10, encontram-se na Tabela 11.

Dessa maneira, por meio da Tabela 11 gerada obteve-se o ponto ótimo da produção de cloro em termos de eficiência energética, sendo 1,73 mol L⁻¹ para concentração de NaCl e 0,56 cm para espaçamento entre eletrodos, ou seja, as condições ótimas do processo a serem aplicadas nos ensaios de degradação.

Tabela 11 – Valores de mínimo e máximo observados e ponto crítico

Fator	Mínimo Observado	Ponto Crítico	Máximo Observado
Concentração de NaCl (mol L ⁻¹)	0,39	1,73	1,61
Espaçamento entre eletrodos (cm)	0,45	0,56	1,05

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

5.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Definidas as condições ótimas pelo planejamento experimental (concentração de NaCl = $1,73 \text{ mol L}^{-1}$, espaçamento entre eletrodos = $0,56 \text{ cm}$ e corrente elétrica = $0,20 \text{ A}$), a degradação do pesticida atrazina foi investigada em um tempo de reação de 240 min , para as técnicas isoladas e combinadas (processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido). As amostras foram coletadas nos intervalos de tempo pré-determinados (Seção 4.4 – Figura 12), e submetidas à titulação e varredura.

Assim, obteve-se os dados de produção de espécies de cloro livre e absorbância, mostrados nas Figuras 26 e 27.

Observa-se que a concentração de cloro aumenta com o tempo de reação, mantendo-se aproximadamente constante a partir de 180 min de eletrólise. Segundo Neodo et al. (2012), tem-se uma produção de ECL favorável para um tempo de eletrólise pré-estabelecido de 180 min .

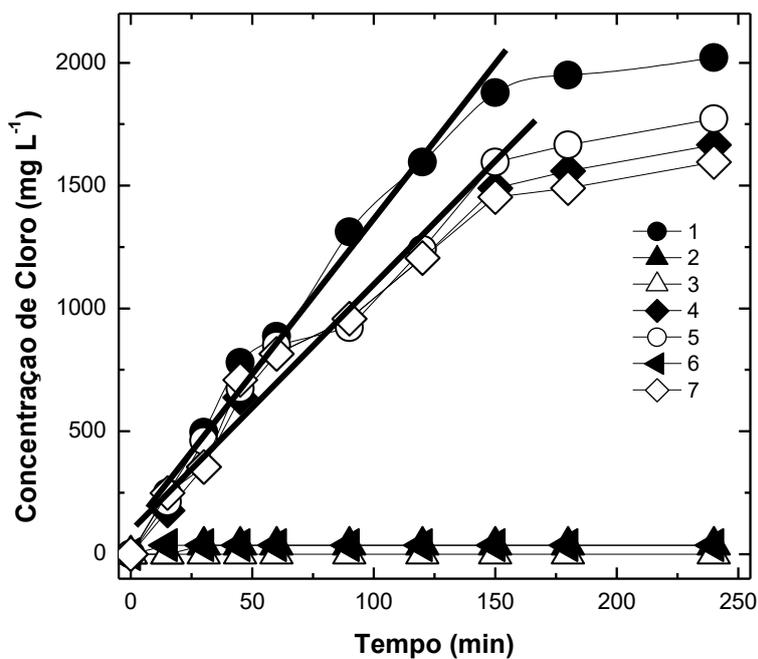
Além disso, verificou-se produção de ECL pelos processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido, já que é pela eletrólise que se tem a geração de ECL.

Os dados da velocidade de formação de espécies de cloro, até atingir um estado estacionário (Figura 26), para esses processos encontram-se na Tabela 12. A máxima concentração de cloro ($2020,65 \text{ mg L}^{-1}$) foi alcançada pelo processo eletroquímico em um tempo de reação de 240 min , verificando-se uma velocidade de $13,309 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Tabela 12).

Shu et al. (2014) identificaram a região de absorbância que detecta a presença de espécies de cloro, sendo de 292 nm para o hipoclorito (OCl^-). Dessa maneira, construiu-se o gráfico da absorbância em função do tempo de reação (Figura 27), para o comprimento de onda de 292 nm .

Como pode ser visto, a Figura 27 exhibe um comportamento semelhante ao da Figura 26. No comprimento de onda de 292 nm o maior valor de absorbância ($0,7383 \text{ u.A.}$) foi atingido em 240 min de reação pelo processo eletroquímico, cuja concentração de cloro é maior, constatando a presença de espécies de cloro, como o hipoclorito.

Figura 26 – Gráfico da concentração de cloro em função do tempo de reação, sendo: (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido



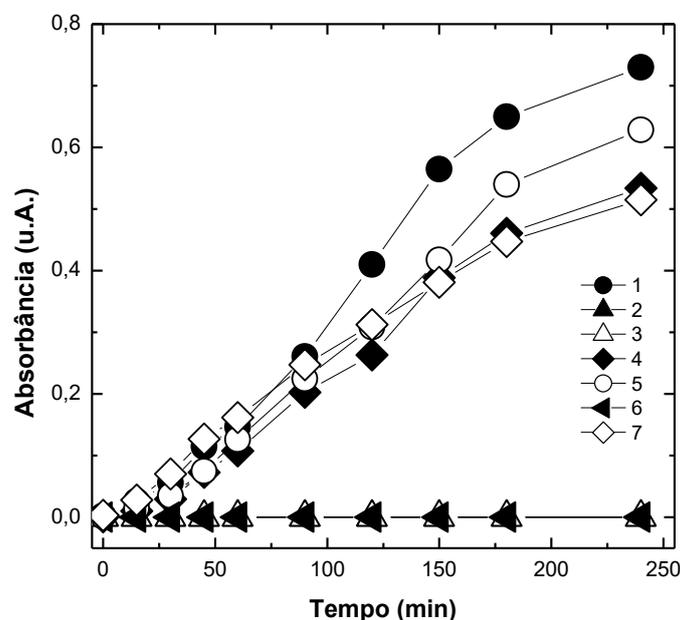
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Tabela 12 – Dados da velocidade de formação de espécies de cloro

Processos	Velocidade (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
Eletroquímico	13,309
Eletroquímico fotoassistido	9,871
Sonoeletroquímico	10,097
Sonoeletroquímico fotoassistido	9,814

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 27 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, sendo: (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido

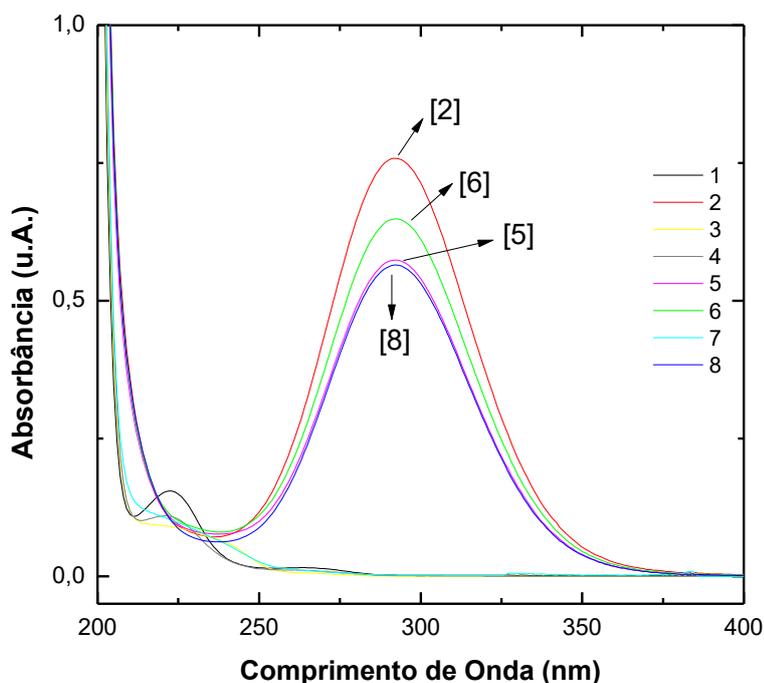


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

A fim de examinar a produção e o consumo de cloro livre na solução, bem como a degradação do poluente atrazina, foi construído o gráfico da absorbância em função do comprimento de onda, no intervalo de 200 a 400 nm, para o tempo de 180 min (Figura 28).

Pela Figura 28, pode-se perceber a presença de picos na região de absorbância de 292 nm, indicando maior produção de cloro pelo processo eletroquímico seguido dos processos sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido. Nota-se uma redução desse pico nessa região de absorbância para os processos eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, os quais empregaram irradiação UV, ou seja, tem-se um consumo de certa quantidade de cloro livre na solução. Isso deve-se ao fato da fotólise do cloro gerar espécies altamente oxidantes, tais como os radicais $\bullet\text{OH}$ e os radicais $\bullet\text{Cl}$, de acordo com Shu et al. (2014). Numa análise mais detalhada, verifica-se um decréscimo, um pouco mais acentuado, da absorbância na região de 292 nm para o processo sonoeletroquímico fotoassistido, visto que a irradiação US promove a criação de um ambiente oxidativo, culminando com a formação de radicais hidroxila (WANG; XU, 2012). Assim, tem-se uma maior geração de espécies altamente oxidantes por esse processo, as quais atuaram na degradação do poluente, no caso do presente estudo, a atrazina.

Figura 28 – Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda, sendo: (1) solução inicial; processos (2) eletroquímico; (3) fotoquímico; (4) sonoquímico; (5) eletroquímico fotoassistido; (6) sonoeletroquímico; (7) sonoquímico fotoassistido; (8) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

O espectro de absorvância da ATZ indica que sua molécula apresenta um máximo de absorção na região de 220 nm (PEREIRA, 2011). Ainda observando a Figura 28, tem-se o aparecimento de um pico nessa região para a solução inicial, e detecta-se uma diminuição da banda de absorvância da ATZ para todos os processos em relação à solução inicial, destacando-se uma maior redução do pico para o processo sonoeletroquímico fotoassistido. Deste modo, pode-se inferir que a aplicação da irradiação US atua na ruptura do anel heterocíclico presente na molécula da ATZ, além da formação de radicais hidroxila, conforme Mason e Bernal (2012), ocasionando uma efetiva degradação desse poluente. Como a degradação da ATZ resulta na formação de Cl^- pela perda de um átomo de cloro da sua estrutura, então a fotólise dessas espécies de cloro geram mais radicais $\bullet\text{OH}$. Portanto, a aplicação das três técnicas combinadas, a sonoeletroquímica fotoassistida, resulta em uma eficaz degradação do pesticida atrazina.

5.3 ANÁLISES

5.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O teste de COT consiste em uma análise para monitorar a remoção de matéria orgânica.

A Figura 29 mostra os valores de COT removido após 240 min de degradação da atrazina para os processos sonoquímico, fotoquímico, sonoquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, eletroquímico, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido.

Pode-se observar, pela Figura 29, que o processo sonoeletroquímico fotoassistido apresentou um valor de remoção de COT maior em relação aos demais processos (aproximadamente 98%).

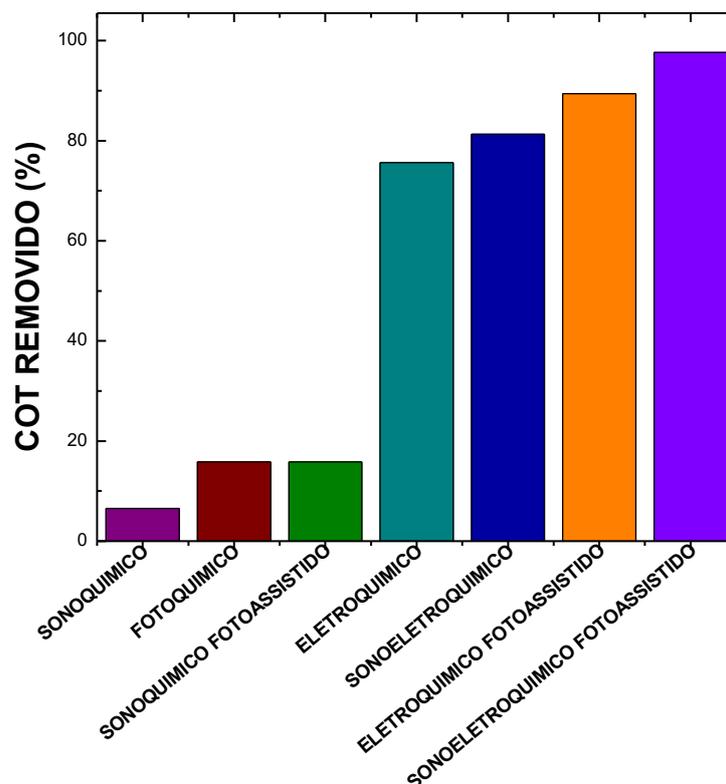
A associação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica) permitiu o favorecimento das reações de mineralização, devido à uma maior geração de agentes oxidantes os quais atuaram na remoção da matéria orgânica.

Segundo Steter, Kossuga e Motheo (2016), uma maior mineralização pode estar relacionada à grande quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ próximos da superfície do eletrodo e no volume da solução.

Além disso, os processos eletroquímico, sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, ou seja, os processos que empregaram eletrólise, apresentaram valores satisfatórios de COT removido.

A pesquisa de Malpass et al. (2006) evidencia que a remoção de COT está diretamente relacionada aos agentes oxidantes gerados eletroquimicamente em solução.

Figura 29 – Gráfico da remoção de carbono orgânico total para cada processo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

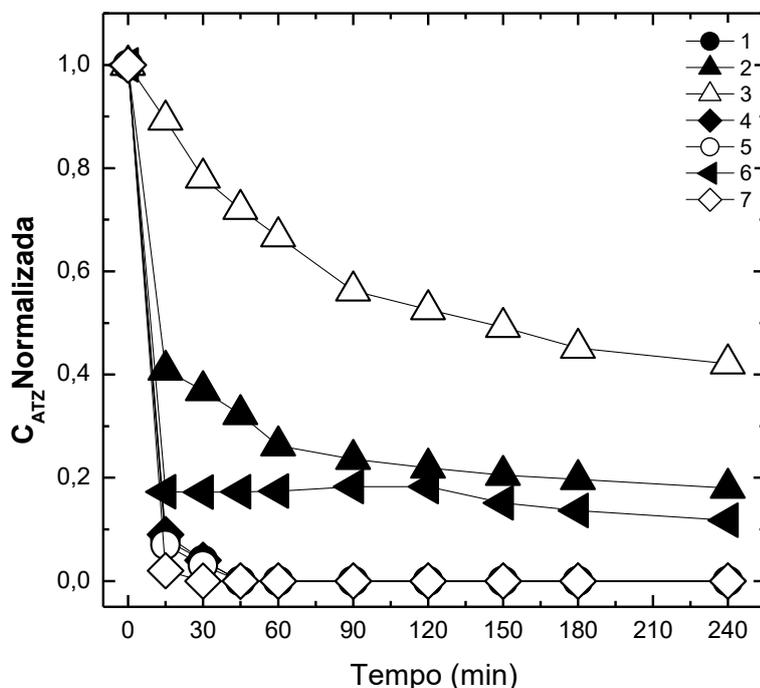
5.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O espectro de absorção, o cromatograma da condição otimizada e a curva analítica da ATZ são mostrados no Anexo A.

Os cromatogramas dos diferentes processos obtidos para cada amostra coletada em 240 min, com intervalos de 15 min, na primeira hora, e 30 min nas duas horas seguintes, e uma amostra no final do tratamento, encontram-se no Anexo B. Os dados de concentração de ATZ em função do tempo e de remoção de ATZ para cada processo são mostrados na Figura 30 e na Tabela 13.

Observando as Figuras B1-B7 verifica-se o decaimento da área do pico cromatográfico referente a ATZ para todos os processos, e a provável formação de produtos de degradação pelos processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido, devido ao surgimento de novos picos cromatográficos.

Figura 30 – Gráfico da concentração de atrazina em função do tempo, sendo: (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Nas degradações pelos processos eletroquímico (Figura B1), eletroquímico fotoassistido (Figura B4), sonoeletroquímico (Figura B5) e sonoeletroquímico fotoassistido (Figura B7), a partir de 15 min não foi possível calcular as concentrações da ATZ porque estas apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método ($500 \mu\text{g L}^{-1}$), o que significa uma remoção de atrazina de aproximadamente 100% (Tabela 13).

Os processos fotoquímico (Figura B2), sonoquímico (Figura B3) e sonoquímico fotoassistido (Figura B6) alcançaram uma remoção de ATZ de 89, 58 e 86%, respectivamente (Tabela 13).

A diminuição da concentração da ATZ pode ser melhor acompanhada na Figura 30, ressaltando também que, após 90 min de degradação, a concentração desse herbicida permanece constante.

Tabela 13 – Porcentagem de remoção de atrazina para cada processo

Processos	Remoção de ATZ (%)
Eletroquímico	~ 100
Fotoquímico	89
Sonoquímico	58
Eletroquímico fotoassistido	~ 100
Sonoeletroquímico	~ 100
Sonoquímico fotoassistido	86
Sonoeletroquímico fotoassistido	~ 100

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Analisando os cromatogramas das degradações eletroquímica (Figura B1), eletroquímica fotoassistida (Figura B4), sonoeletroquímica (Figura B5) e sonoeletroquímica fotoassistida (Figura B7) verificou-se o surgimento de quatro novos picos nos tempos de retenção, de acordo com a Tabela 14.

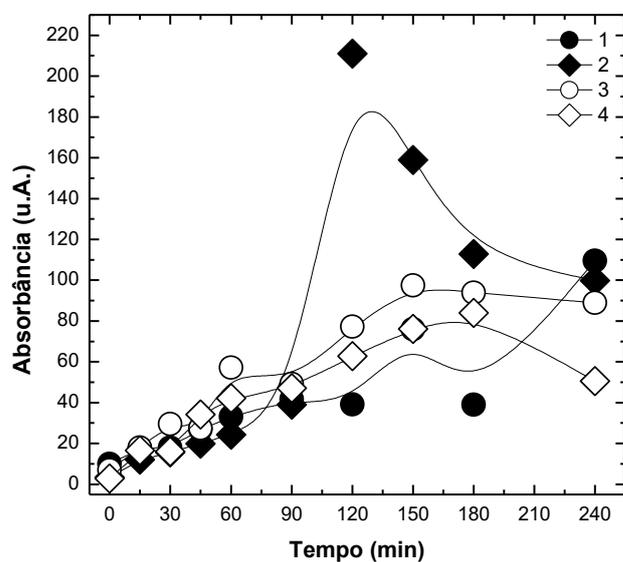
Os gráficos da absorbância em função do tempo de reação, dos produtos de degradação formados durante estes processos nos tempos de retenção exibidos na Tabela 14, são mostrados nas Figuras 31-34. Por meio dessas figuras, observando os valores da absorbância no decorrer do tempo do tratamento, nota-se que a degradação sonoeletroquímica fotoassistida apresentou diminuição desses valores no final do tratamento (240 min) em relação aos demais processos avaliados, exceto para o tempo de retenção de 3,4 min.

Tabela 14 – Picos referentes aos produtos de degradação formados

Picos	Tempo de retenção (min)
1	2,70
2	2,94
3	3,40
4	5,14

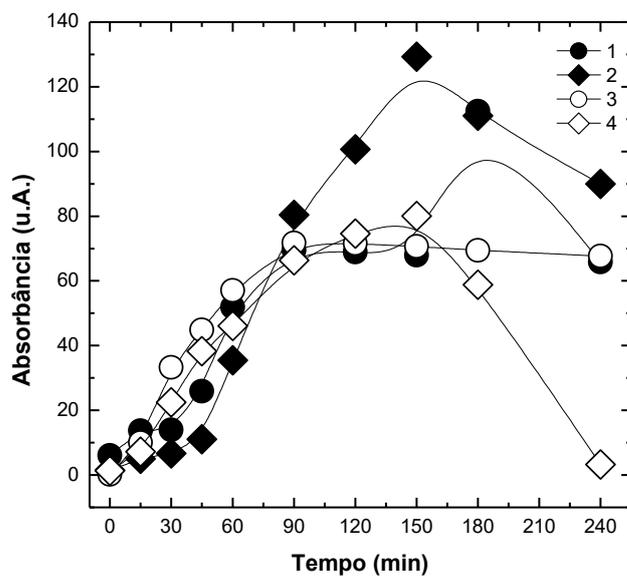
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 31 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 2,70 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido



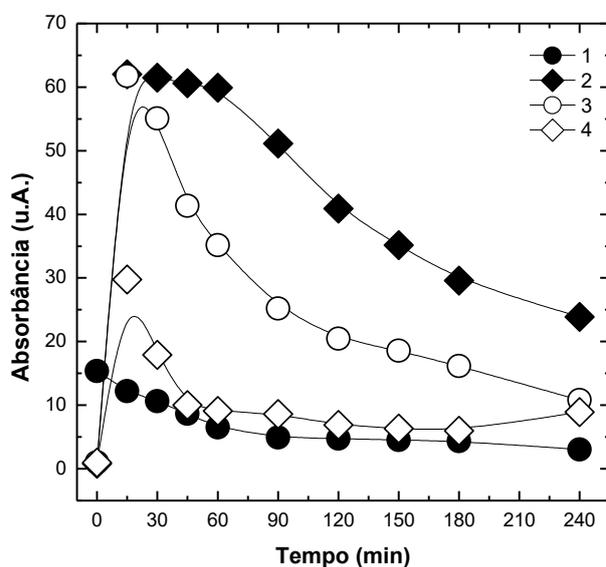
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 32 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 2,94 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.



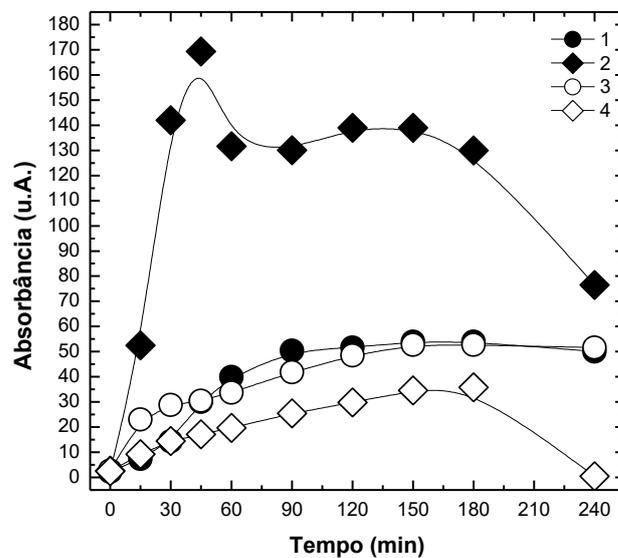
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 33 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 3,40 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 34 – Gráfico da absorbância em função do tempo de reação, para um tempo de retenção de 5,14 min, sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

5.3.3 Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)

Os dados relacionados à eficiência de corrente e consumo energético foram calculados como descrito na Seção 4.5.3, sendo mostrados na Tabela 15. A partir dos dados de COT calculou-se a EC, e por meio das medidas de potencial da célula (U) determinou-se o CE.

Analisando os valores contidos nessa tabela nota-se que o processo sonoeletroquímico fotoassistido apresentou um valor de EC mais elevado (5,90%) quando comparado aos demais processos, confirmando o efeito da associação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica).

Ainda observando a Tabela 15, verifica-se o menor valor de CE (3,36 kWh m⁻³) para esse processo, o qual apresentou menor valor de potencial de célula. A diminuição do potencial da célula está associada à uma boa condutividade do meio, resultando na redução do consumo energético, de acordo com Moreira (2011). Assim, baseando-se nesses resultados de EC e CE pode-se deduzir que o processo sonoeletroquímico fotoassistido foi mais eficiente.

Pela pesquisa bibliográfica realizada não verificou-se a presença de trabalhos relatando a aplicação dessa combinação das três técnicas, não sendo possível a comparação desse estudo com os dados da literatura.

Tabela 15 – Dados de eficiência de corrente e consumo energético para cada processo

Processos	COT ₀ (g L ⁻¹)	COT _f (g L ⁻¹)	EC (%)	U (V)	CE (kWh m ⁻³)
Eletroquímico	0,0107	0,00261	4,52	2,50	4,00
Fotoquímico	0,0107	0,00901	0,94	0,00	0,00
Sonoquímico	0,0107	0,01000	0,39	0,00	0,00
Eletroquímico fotoassistido	0,0107	0,00113	5,35	2,40	3,84
Sonoeletroquímico	0,0107	0,00200	4,86	2,30	3,68
Sonoquímico fotoassistido	0,0107	0,00903	0,93	0,00	0,00
Sonoeletroquímico fotoassistido	0,0108	0,00025	5,90	2,10	3,36

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

5.3.4 Fitotoxicidade

A Figura 35 ilustra as diferentes etapas do teste de Fitotoxicidade: (a) placa de Petri com as 10 sementes de *Lactuca sativa* separadas no papel de filtro embebido com a solução a ser testada; (b) placas de Petri após o período de incubação, com as sementes germinadas; e (c) medição do hipocótilo (parte da plântula entre a radícula e o cotilédone).

O índice de germinação das sementes foi determinado para a solução inicial de ATZ (15 mg L⁻¹) e para as soluções tratadas após todos os tratamentos estudados, obtendo resultados de CE₅₀(%) de 4,77^{+0,41}_{-0,37} para a solução inicial de ATZ; 4,85^{+0,53}_{-0,46}, 4,89^{+0,62}_{-0,52}, 5,05^{+0,39}_{-0,36} para os tratamentos isolados, fotoquímico, sonoquímico e eletroquímico, respectivamente; e 5,05^{+0,50}_{-0,44}, 5,73^{+0,42}_{-0,39}, 5,02^{+0,43}_{-0,38} e 5,94^{+0,38}_{-0,36} para os acoplamentos realizados, sonoquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, respectivamente; como pode ser visto na Figura 36. Isso significa que os tratamentos utilizados não diminuíram a toxicidade da solução inicial de ATZ, porém não aumentaram a fitotoxicidade, mostrando que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos a este organismo (*Lactuca sativa*).

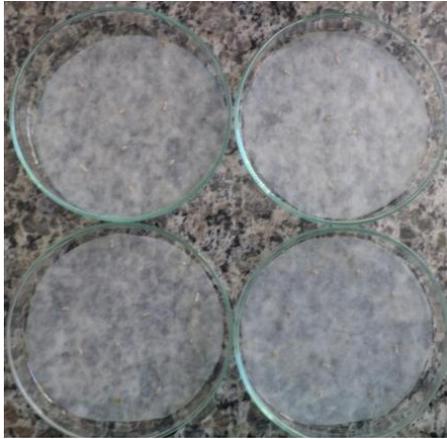
O processo sonoeletroquímico fotoassistido apresentou um maior valor de CE₅₀ e, portanto, menor toxicidade da solução tratada. Conforme Malpass et al. (2011), intermediários tóxicos podem ser removidos durante a eletro-oxidação e emprego de irradiação UV, em associação, reduzindo a toxicidade dos produtos finais.

Alves et al. (2014) observaram o método eletroquímico fotoassistido aumenta a toxicidade das águas residuais nas primeiras 6 h de eletrólise (de 26 a 1,7%). Já no eletroquímico o efluente tratado foi mais tóxico após 10 h de eletrólise (de 26 a 1,5%). Tal diferença provavelmente deve-se à formação de compostos orgânicos contendo cloro que são degradados mais rapidamente pela técnica eletroquímica fotoassistida.

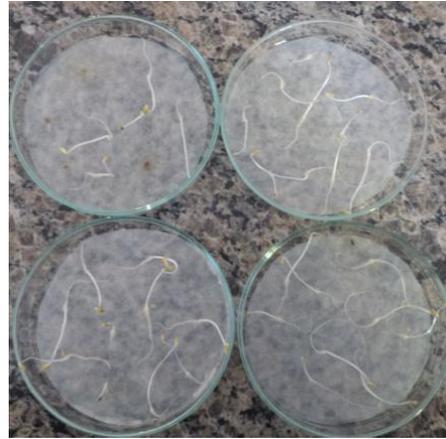
Os resultados do estudo de Malpass et al. (2012) mostraram que o tratamento eletroquímico fotoassistido promoveu total desintoxicação da solução contendo atrazina. Isso porque as espécies de cloro livre na solução (HClO e ClO⁻) foram submetidas à fotólise gerando radicais oxidantes.

Nos estudos de fitotoxicidade de águas residuais antes e depois dos ensaios de degradação, Aves et al. (2010) relataram que a redução da toxicidade do efluente depende do tempo de eletrólise e do processo de tratamento empregado, sendo mais eficiente o emprego da combinação das técnicas.

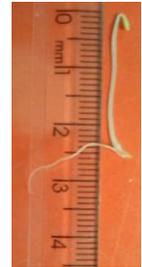
Figura 35 – Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*: (a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.



(a)



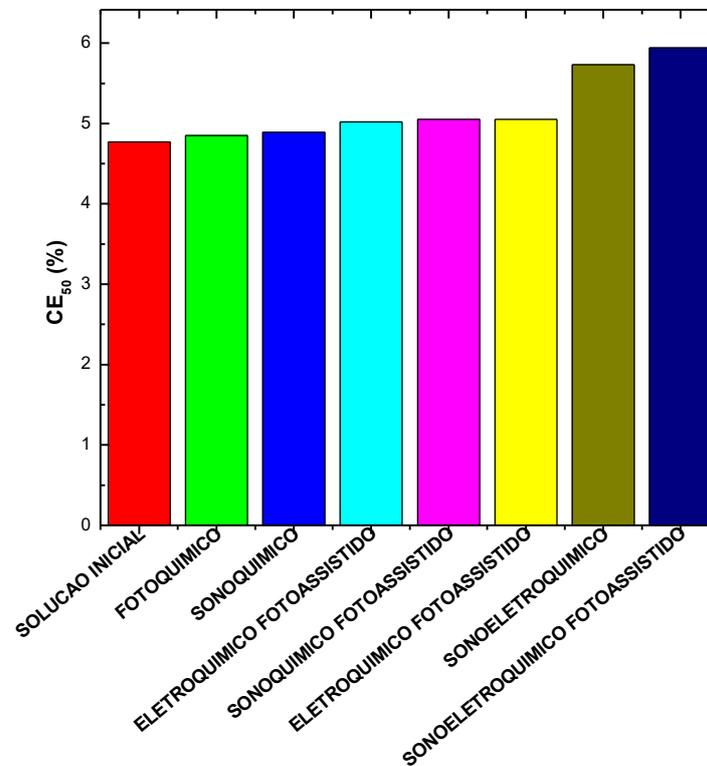
(b)



(c)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 36 – Dados de fitotoxicidade para cada processo



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

6 CONCLUSÃO

O presente estudo pode mostrar a necessidade de tecnologias de tratamento de efluentes industriais e águas residuais para controle da poluição aquosa, e a importância de um planejamento adequado do processo, fundamentado em análises estatísticas consistentes, permitindo menor gasto de tempo, de reagentes e menor geração de resíduos, de acordo com princípios da Química Verde.

Dentre as variáveis estudadas no planejamento experimental, a concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos foram as mais significativas, em termos de eficiência energética. Por meio desse planejamento, obteve-se as condições ótimas do processo aplicadas nos ensaios de degradação (concentração de NaCl = 1,73 mol L⁻¹, espaçamento entre eletrodos = 0,56 cm, e corrente elétrica = 0,20 A).

Essas condições ótimas do processo foram empregadas na realização dos ensaios de degradação. Detectou-se maior produção de espécies de cloro livre, com predominância do hipoclorito, pelo processo eletroquímico. A maior geração de espécies altamente oxidantes, responsáveis por atuar na degradação da atrazina, foi verificada pelo processo Sonoeletroquímico Fotoassistido, alcançando uma remoção de COT de aproximadamente 98%.

Por meio da análise de CLAE, pode-se inferir que pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido uma remoção de atrazina de aproximadamente 100% foi atingida, e observou-se a formação de produtos de degradação pelos cromatogramas obtidos.

A combinação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica) apresentou uma maior eficiência de corrente e menor consumo energético. Além disso, os testes de Fitotoxicidade revelaram que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos ao organismo-teste (*Lactuca sativa*). Essa combinação de técnicas apresentou um maior valor de CE₅₀ e, portanto, menor toxicidade da solução tratada.

A partir desses resultados pode-se concluir que o processo Sonoeletroquímico Fotoassistido proposto pelo presente estudo pode ser aplicado na degradação do pesticida atrazina como um tratamento eficaz e apropriado.

Como trabalhos futuros, poderão ser realizados estudos de degradação utilizando o próprio herbicida comercializado, bem como outros tipos de produtos potencialmente tóxicos, para investigar a eficiência do processo sonoeletroquímico fotoassistido na remoção de poluentes. Ainda, sugere-se a realização de outras análises para identificação dos produtos formados durante os ensaios de degradação.

7 REFERÊNCIAS

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed. American Public Health Association, Washington, D.C., 2005.

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 4681-4715, 2001.

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry in environmental remediation 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 3409-3420, 2005.

AKDOGAN, A.; DIVRIKLI, U.; ELCI, L. Determination of triazine herbicides and metabolites by solid phase extraction with HPLC analysis. **Analytical Letters**, v. 46, p. 2464-2477, 2013.

ALEBOYEH, A.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH H. Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 518, 2008.

ALVES, P. A.; JOHANSEN, H. D.; NETO, S. A.; ANDRADE, A. R.; MOTHEO, A. J.; MALPASS, G. R. P. Photo-assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production. **Water Air Soil Pollut**, v. 225, p. 2144, 2014.

ALVES, P. A.; MALPASS, G. R. P.; JOHANSEN, H. D.; AZEVEDO, E. B.; GOMES, L. M.; VILELA, W. F. D.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of real textile wastewater. **Water Science and Technology**, v. 61, p. 491-498, 2010.

ANTONIN, V. S. **Degradação do complexo EDTA-Cu(II) por processos eletroquímicos avançados**. 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade federal do ABC – Santo André.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

BEZERRA, A.M.; SANTELLI, R.E.; OLIVEIRA, E.P.; VILLAR, L.S.; ESCALEIRA, L.A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965, 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. **Produtos Orgânicos Tóxicos**. 4ª Ed. Bookman. 2011.

BLUME, T.; NEIS, U. Improved wastewater disinfection by ultrasonic pre-treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 333-336, 2004.

BRASIL. **Lei nº 7.802**, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 12 jul. 1989.

BRETT, C. **Sonoelectrochemistry**. Piezoelectric transducers and applications. Heidelberg: Springer, 2008.

BRILLAS, E.; SIRES, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

BRINGAS, E.; SAIZ, J.; ORTIZ, I. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 1016-1022, 2011.

CATANHO M.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p. 193, 2006.

CHAKINALA, A. G.; GOGATE, P. R.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. **Chemical Engineering Journal**, p. 498-502, 2009.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília. 2005. p. 27.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília. 2011. p. 89.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação, **Química Nova**, v. 31, p. 2008, 2008.

DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, v. 42, p. 13-51, 2008.

DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. **E-papers Serviços Editoriais Ltda**, 2008.

ESCLAPEZ, M. D.; SÁEZ, V.; MILÁN-YÁÑEZ, D.; TUDELA, I.; LOUISNARD, O.; GONZÁLEZ-GARCÍA, J. Sonoelectrochemical treatment of water polluted with trichloroacetic acid: from sonovoltammetry to pre-pilot plant scale. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 1010-1020, 2010.

FAO. **Food and Agricultural Organisation of the United Nations**. Pesticide Disposal Series N. 9. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/x8639e/x8639e00.htm>>. Acesso em: nov/2015.

FLORES, R.; BLASS, G.; DOMINGUEZ, V. Soil remediation by an advanced oxidative method assisted with ultrasonic energy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 399-402, 2007.

GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: Considerações teóricas e experimentais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 123-133, 2008.

GARCÍA, M. Á.; SANTAEUFEMIA, M.; MELGAR, M. J. Triazine residues in raw milk and infant formulas from Spanish northwest, by a diphasic dialysis extraction. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 03-04, p. 503-510, 2012.

GOMES, L.; MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of the dye reactive orange 16 using electrochemical flow-cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 22, n. 7, 2011.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärner method for estimating lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 714-719, 1977.

HAYES, W. J. **Handbook of Pesticide Toxicology**, Academic Press, New York, 1991.

HE, Z.; SONG, S.; YING, H.; XU, L.; CHEN, J. p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: Operating conditions influence and mechanism. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, p. 568-574, 2007.

JIANG, Y.; PETRIER, C.; WAITE, T. D. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, p. 163-168, 2002.

JIN, J.; EL-DIN, M.G.; BOLTON, J.R. Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process. **Water Research**, v.45, p.1890-1896. 2011.

JOYCE, E.; MASON, T. J.; PHULL, S. S.; LORIMER, J. P. The development and evaluation of electrolysis in conjunction with power ultrasound for the disinfection of bacterial suspension. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, p. 231-234, 2003.

KIDAK, R.; INCE, N. H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, p. 195-199, 2006.

KLIMA, J. Application of ultrasound in electrochemistry. An overview of mechanisms and design of experimental arrangement. **Ultrasonics**, v. 51, p. 202-209, 2011.

KYLLONEN, H.; PIRKONEN, P.; NYSTROM, M. Membrane filtration enhanced by ultrasound – a review. **Desalination**, v. 181, p. 319-335, 2005.

LIU, J.L.; LUO, H.J.; WEI C.H. Degradation of anthraquinone dyes by ozone. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, p. 880, 2007.

MAHAMUNI, N.N.; ADEWUYI, Y.G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 990, 2010.

MAHMOODI, N.M.; ARAMI, M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 22, p. 20, 2009.

MALPASS, G. R. P.; AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R.; FORNAZARI, A. L. T.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Desenvolvimento de Materiais Catalíticos para Degradação Fotoeletroquímica de Pesticidas. In: International Workshop. **Advances in Cleaner Production**, 3, 2011, São Paulo.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 170, 2010.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 565-572, 2006.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ DSA electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 7120-7125, 2007.

MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; SANTOS, R.L.; VIEIRA, E.M.; MOTHEO, A.J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, p. 177, 2012.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE L.S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, p. 850, 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.87, p.105-145, 2009.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1324, 2006.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.150, p. 79-83, 2003.

MASON, T. J. **Sonochemistry**, Oxford University Press, New York, 2005.

MASON, T. J. Sonochemistry and the environment – Providing a “green” link between chemistry, physics and engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, p. 476-483, 2007.

MASON, T. J.; BERNAL, V. S. An introduction to sonoelectrochemistry. In: POLLET B. G. (Ed.). **Power ultrasound in electrochemistry: From versatile laboratory tool to engineering solution**. West Sussex: John Wiley, v. 1, p. 1-20, 2012.

MININNI, G.; SBRILLI, A.; GUERRIERO, E.; ROTATORI, M.. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine. **Chemosphere**, v. 54, p.1337, 2004.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A.; GHANBARY F. Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 305, 2007.

MOREIRA, E. D. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico irradiado do corante vermelho de alizarina S**. 2011. 144f. Dissertação (Mestrado – Área de Concentração: Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

NEODO, S.; ROSESTOLATO, D.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. **Electrochimica Acta**, v.80, p. 282-291, 2012.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ; J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141, 2011.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVAS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

PEREIRA, S. V. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e Ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. 2011. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10, 2009.

REIS, R. F. B.; BEATI, A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZOLLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in na electrochemical flow-by reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 649-654, 2011.

REN, Y.Z.; WU, Z. L.; FRANKE, M.; BRAEUTIGAMA, P.; ONDRUSCHKA, B.; COMESKEY, D. J.; KING, P. M. Sonoelectrochemical degradation of phenol in aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 715-721, 2013.

RENEKER, J. **Sonoelectrochemical synthesis of submicron metal powders**. MS thesis. 2012. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, MA.

RODRIGUES, L. C. D. A.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B. S.; BEIJO, L. A.; KUMMROW, F. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 1099, 2013.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: in situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

SÁEZ, V.; TUDELA, I.; ESCLAPEZ, M. D.; BONETE, P.; LOUISNARD, O.; GONZÁLEZ-GARCÍA, J. Sonoelectrochemical degradation of perchloroethylene in water: enhancement of the process by the absence of background electrolyte. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 649-655, 2011.

SHU, Z.; LI, C.; BELOSEVIC, M.; BOLTON, J. R.; EL-DIN, M. G. Application of a solar UV/chlorine advanced oxidation process to oil sands process-affected water remediation. **Environmental Science and Technology**, v.48, p. 9692-9701, 2014.

SIMÕES, M. S.; MANDAIL, R. H.; BARBOSA, S.; NOGUEIRA, M. L. Padronização de bioensaios para detecção de compostos alelopáticos e toxicantes ambientais utilizando alface. **Biotemas**, v. 26, n. 3, p. 29-36, 2013.

SIRES, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environmental International**, v. 40, 212-229, 2012.

SOUZA, C. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azocorantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 16-20, 2006.

STETER, J. R.; BARROS, W. R. P.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. **Chemosphere**, v. 117, p. 200-207, 2014a.

STETER, J. R.; DIONISIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, p. 1317-1325, 2014b.

STETER, J. R.; KOSSUGA, M. H.; MOTHEO, A. J. Mechanistic proposal for the electrochemical and sonoelectrochemical oxidation of thiram on a boron-doped diamond anode. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 21-30, 2016.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377, 2000.

TEZCANLI-GUYER, G.; INCE, N. H. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, p. 235-240, 2003.

TOR, A.; AYDIN, M. E.; OZCAN, S. Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil. **Analytica Chimica Acta**, v. 559, p. 173-180, 2006.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Pesticides. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides>>. Acesso em: nov/2015.

VALENTIM, A. C. S.; DEZOTTI, M. Ensaio de toxicidade. In: DEZOTTI, M. (Ed.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. p. 309-360.

WANG, J.L.; XU L.J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 251-325, 2012.

WAYMENT, D. G.; CASADONTE, D. J. Frequency effect on the sonochemical remediation of alachlor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, p. 251-257, 2002.

WHO. **World Health Organization**. Chemistry and Specifications of Pesticides. Technical Report 899. Disponível em: <http://www.who.int/whopes/resources/resources_2001/en/>. Acesso em: nov/2015.

WHO. **World Health Organization**. Guidelines for Drinking-water. Quality. Atrazine and Its Metabolites in Drinking-water, Geneve, 2011.

YAQUB, A.; AJAB, H. Applications of sonoelectrochemistry in wastewater treatment system. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 29, p. 123, 2013.

YAQUB, A.; AJAB, H.; ISA, M. H.; JUSOH, H.; JUNAID, M. FAROOQ, R. Effect of ultrasound and electrode material on electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal New Mater Electrochemical**, v. 15, p. 365-372, 2012.

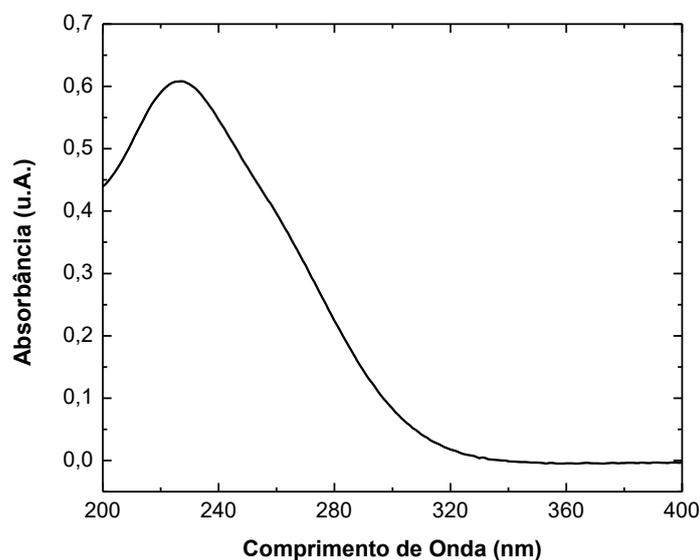
YASMAN, Y.; BULATOV, V.; GRIDIN, V. V.; AGUR, S.; GALIL, N.; ARMON, R.; SCHECHTER, I. A new sono-electrochemical method for enhanced detoxification of hydrophilic chloroorganic pollutants in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 365-372, 2004.

YASMAN, Y.; BULATOV, V.; RABIN, I.; BINETTI, M.; SCHECHTER, I. Enhanced electro-catalytic degradation of chloroorganic compounds in the presence of ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, p. 271-277, 2006.

ZHANG, G.; ZHANG, P.; GAO, J.; CHEN, Y. Using acoustic cavitation to improve the bioactivity of activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1497-1502, 2008.

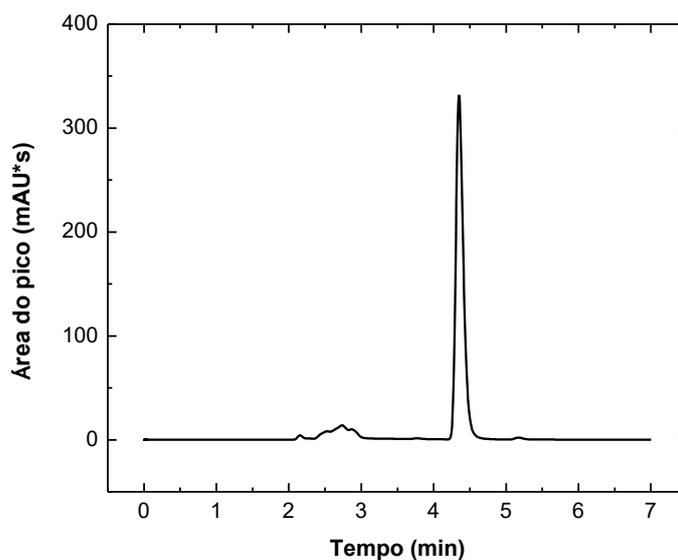
ANEXO A

Figura A1 – Espectro de absorção no UV-Vis de 10 mg L⁻¹ de ATZ em água ($\lambda_{\text{máx.}}$ = 226 nm).



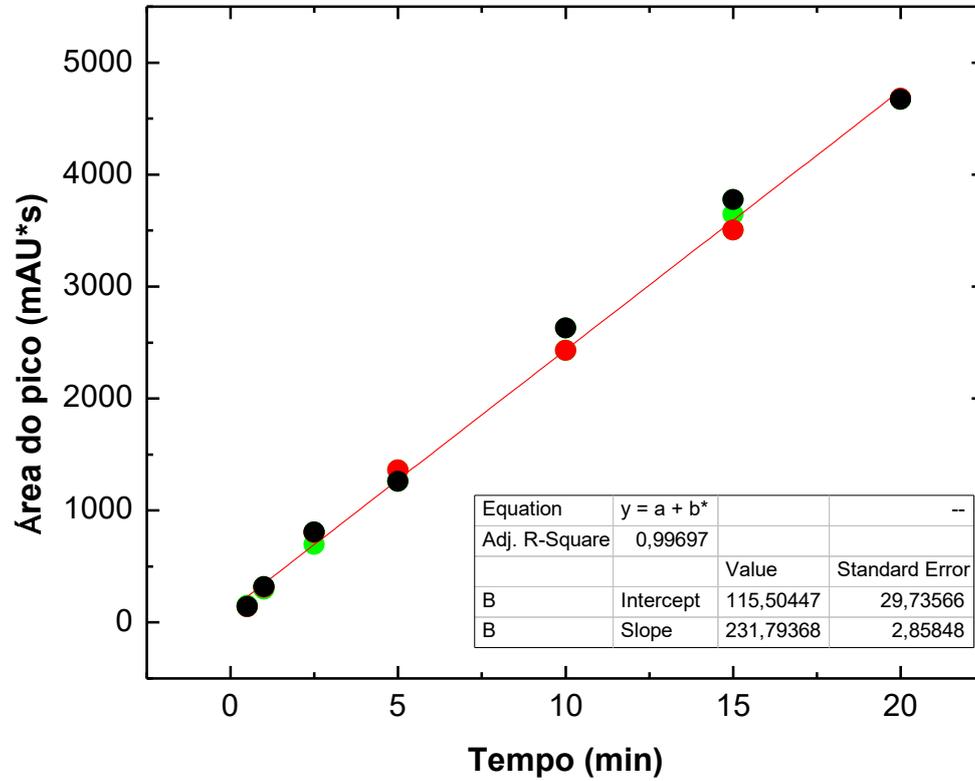
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura A2 – Cromatograma obtido por CLAE-DAD do padrão de ATZ (10 mg L⁻¹) em água, para a condição cromatográfica otimizada cujo tempo de retenção foi de 4,34 min (fase móvel acetonitrila e água (70:30 v/v), vazão de 0,6 mL min⁻¹, a 40°C).



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

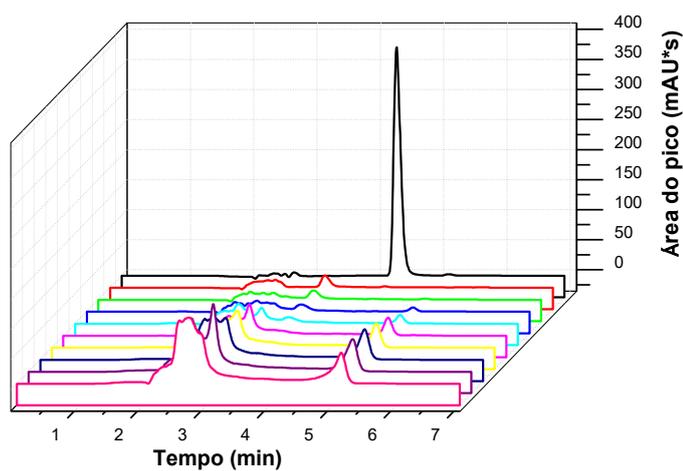
Figura A3 – Curva analítica da ATZ obtida por CLAE-DAD na faixa de concentração de 0,5 a 20 mg L⁻¹ de ATZ.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

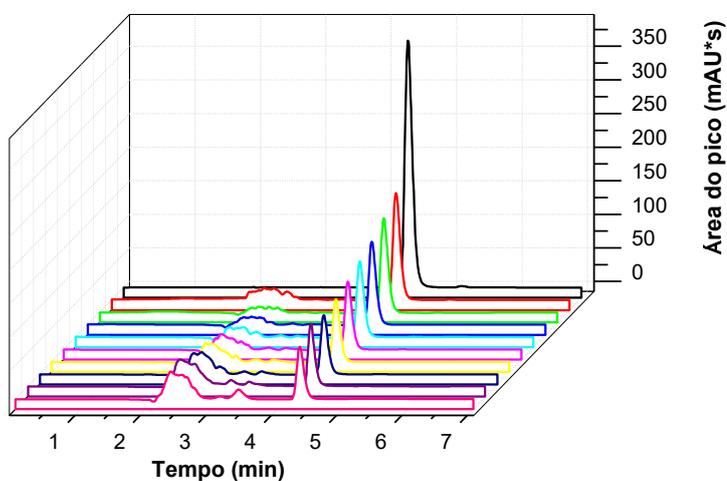
ANEXO B

Figura B1 – Cromatogramas obtidos para a degradação eletroquímica da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



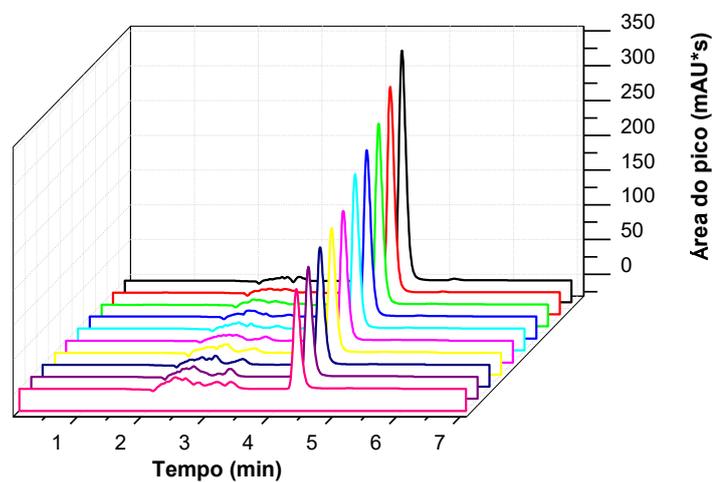
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura B2 – Cromatogramas obtidos para a degradação fotoquímica da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



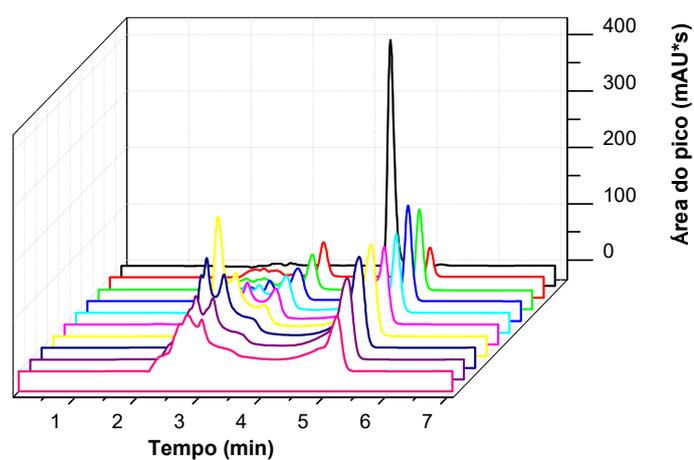
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura B3 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoquímica da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



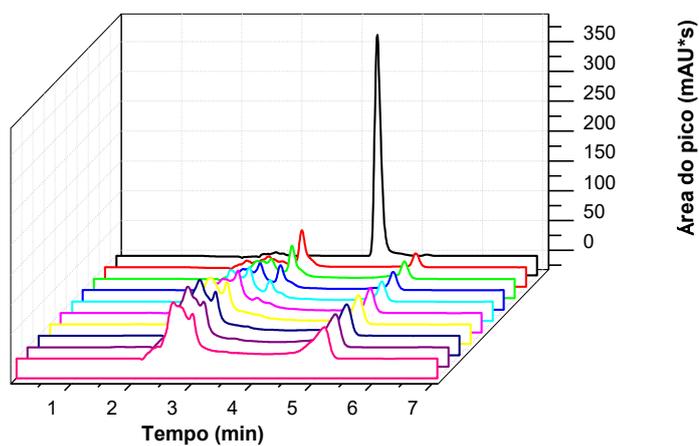
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura B4 – Cromatogramas obtidos para a degradação eletroquímica fotoassistida da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



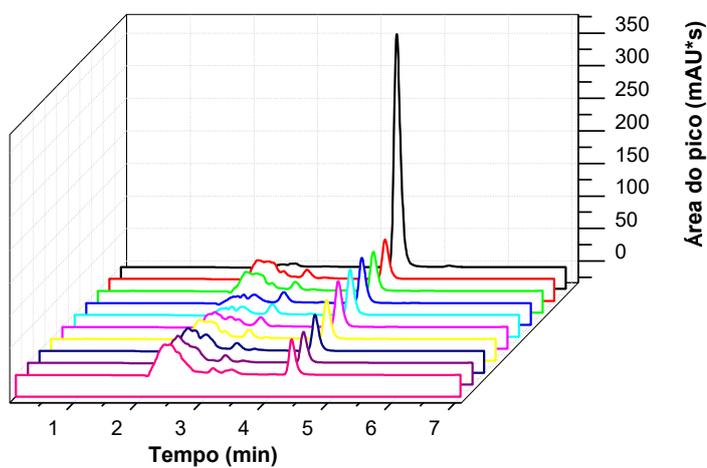
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura B5 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoeletrólítica da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



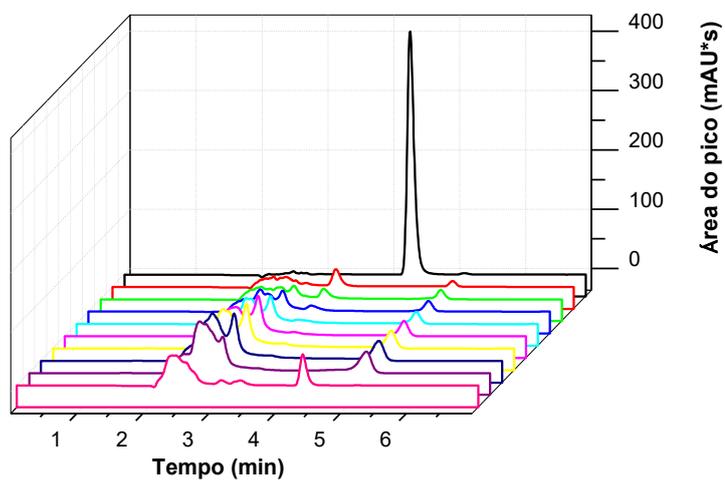
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura B6 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoquímica fotoassistida da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura B7 – Cromatogramas obtidos para a degradação sonoeletroquímica fotoassistida da ATZ, nos tempos: (—) $t = 0$; (—) 15, (—) 30, (—) 45, (—) 60, (—) 90, (—) 120, (—) 150, (—) 180 e (—) 240 min.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016