



Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais



Karla Santos de Araújo

Estudo do processo Sonoeletroquímico Fotoassistido para degradação dos pesticidas
Ametrina, Diuron e Hexazinona

Uberaba - MG

2020

Karla Santos de Araújo

Estudo do processo Sonoeletroquímico Fotoassistido para degradação dos pesticidas
Ametrina, Diuron e Hexazinona

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito final para obtenção do título de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Uberaba - MG

2020

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

A689e Araújo, Karla Santos de
Estudo do processo Sonoeletroquímico Fotoassistido para degradação dos
pesticidas Ametrina, Diuron e Hexazinona / Karla Santos de Araújo. -- 2020.
126 f. : il., graf., tab.

Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2020
Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

1. Oxidação – Processos químicos. 2. Resíduos industriais. 3. Degradação
de resíduos químicos. 4. Planejamento experimental. 5. Cloro livre - Espécies.
I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo
Mineiro. III. Título.

CDU 628.16.094.3:543.393-048.79

KARLA SANTOS DE ARAÚJO

Estudo do processo Sonoeletroquímico Fotoassistido para degradação dos pesticidas
Ametrina, Diuron e Hexazinona

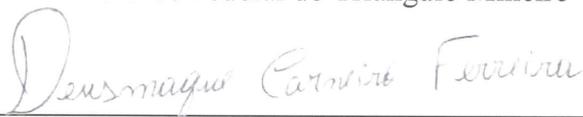
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em Química de
Minas Gerais, da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro, como requisito final para
obtenção do título de Doutora.

Uberaba, 30 de novembro de 2020.

Banca Examinadora:



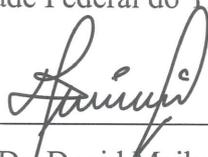
Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



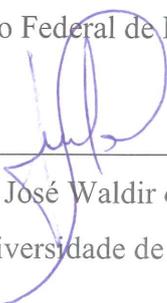
Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Profa. Dra. Monica Hitomi Okura
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. David Maikel Fernandes
Instituto Federal de Minas Gerais



Prof. Dr. José Waldir de Sousa Filho
Universidade de Uberaba

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 Me. Marquele Tonhela e aluna de iniciação científica Beatriz Sugahara pela disponibilidade, colaboração e, principalmente, pela ajuda concedida para realização 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 acadêmica.

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

A Mayla, secretária da Pós-Graduação, pela paciência e suporte fornecido.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, e contribuíram substancialmente para a realização deste trabalho.

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 dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona. Para isso, o sistema foi montado utilizando-se uma célula eletroquímica de bancada em fluxo, eletrodo de trabalho Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, contra-eletrodo de Ti e eletrólito suporte NaCl. Definidas as variáveis, corrente elétrica e concentração de NaCl, aplicou-se o planejamento experimental em termos de concentração de espécies de cloro livre. Escolheu-se o sistema eletroquímico para execução desse planejamento, pois foi necessário quantificar as espécies de cloro livre nesse estudo. Assim, 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 avaliou-se a eficiência energética do processo. Pelo planejamento experimental, obteve-se as condições ótimas do processo, sendo 0,88 mol L⁻¹ para concentração de NaCl, e 0,78 A para corrente elétrica. O processo sonoeletroquímico fotoassistido promoveu uma satisfatória geração de espécies altamente oxidantes, permitindo uma eficaz degradação dos pesticidas estudados, alcançando uma remoção de COT de 91%, 94% e 77%, para ametrina, diuron e hexazinona, respectivamente. Pela análise de CLAE infere-se que esse mesmo processo resultou em uma remoção de aproximadamente 100% para ametrina e diuron, e 80,7% para hexazinona. Além disso, a combinação das três técnicas apresentou uma maior eficiência de corrente, menor consumo energético e boa eficiência energética do sistema. Os resultados indicaram que o processo sonoeletroquímico fotoassistido pode ser aplicado na degradação dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, como um tratamento eficaz, apropriado e promissor.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Efluentes. Degradação de pesticidas. Planejamento experimental. Espécies de cloro livre.

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 pesticides ametrine, diuron and hexazinone. 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, electric current and NaCl concentration, and was applied the experimental design in terms of concentration of free chlorine species. The electrochemical system was chosen for implementation of this design, because it was necessary to quantify the free chlorine species in this study. Thus, were determined the optimum process conditions 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 optimum process conditions obtained were 0.88 mol L⁻¹, for NaCl concentration, and 0.78 A, for electric current. The photoassisted sonoelectrochemical degradation process promoted satisfactory generation of highly oxidizing species, allowing for efficient degradation of the studied pesticides, achieving a COT removal of 91%, 94% and 77%, for ametrine, diuron and hexazinone, respectively. By the HPLC analysis it can be inferred that this same process resulted in a removal of approximately 100% for ametrine and diuron, and 80.7% for hexazinone. Besides that, the combination of the three techniques showed a higher current efficiency, lower energy consumption and good energy efficiency of the system. The results indicated that the photoassisted sonoelectrochemical process can be applied to the degradation of pesticides ametrine, diuron and hexazinone, as a effective, appropriate and promising treatment.

Keywords: Advanced oxidation processes. Effluents. Degradation pesticides. Experimental design. Free chlorine species.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Meio ambiente e transporte de pesticidas em condições ambientais naturais | 21 |
| Figura 2 – Estrutura dos pesticidas estudados: (a) ametrina; (b) diuron; (c) hexazinona | 25 |
| Figura 3 – Distribuição das espécies de cloro em água em função do pH, a 25 °C..... | 36 |
| Figura 4 – Métodos fotoquímicos para tratamento de pesticidas | 40 |
| Figura 5 – Ciclos de compressão e rarefação na propagação de irradiação ultrassom, com formação e colapso de uma bolha de cavitação..... | 46 |
| Figura 6 – Esquema da metodologia empregada no estudo | 57 |
| Figura 7 – 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: 2 cm ²); (5) espaçadores de viton; (6) rede de Ti (contra-eletrodo) | 58 |
| Figura 8 – Esquema geral do sistema: 1 - Caixa Escura; 2 - Bomba; 3 - Fonte Luminosa de Radiação UV; 4 - Célula Eletroquímica; 5 - Reservatório da Solução Efluente; 6 - Banho Ultrassom; 7 - Fonte Estabilizada..... | 58 |
| Figura 9 – Esquema do procedimento de coleta de dados para quantificação e detecção de ECL (HClO/OCl ⁻)..... | 64 |
| Figura 10 – Esquema do procedimento de coleta de dados para execução das análises..... | 65 |
| Figura 11 – Gráfico de Pareto para a variável resposta do planejamento fatorial 2 ² | 72 |
| Figura 12 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do planejamento fatorial 2 ² | 73 |
| Figura 13 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para espécies de cloro livre (ECL) | 74 |
| Figura 14 – Contorno de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para espécies de cloro livre (ECL)..... | 75 |
| Figura 15 – Gráfico de Pareto do PCC | 78 |
| Figura 16 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do PCC | 78 |
| Figura 17 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para o PCC | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura 18 – Contorno de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para o PCC | 80 |
| Figura 19 – Gráficos dos valores de pH em função do tempo de reação para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido. | 82 |
| Figura 20 – Gráficos da concentração de cloro em função do tempo de reação para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido | 84 |
| Figura 21 – Gráficos da absorvância em função do comprimento de onda para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: (1) solução inicial; processos (2) eletroquímico; (3) fotoquímico; (4) sonoquímico; (5) eletroquímico fotoassistido; (6) sonoeletroquímico; (7) sonoquímico fotoassistido; (8) sonoeletroquímico fotoassistido | 85 |
| Figura 22 – Gráficos da concentração dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona em função do tempo, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido | 88 |
| Figura 23 – Gráficos da remoção de carbono orgânico total para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) sonoquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico fotoassistido; (4) eletroquímico; (5) eletroquímico fotoassistido; (6) sonoeletroquímico; (7) sonoeletroquímico fotoassistido | 91 |
| Figura 24 – Gráficos de $\ln [COT]/[COT_0]$ em função do tempo para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido. | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Algumas características e propriedades de pesticidas relevantes | 20 |
| Tabela 2 – Valores dos níveis, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos pesticidas selecionados no presente estudo, em água para consumo humano | 26 |
| Tabela 3 – Fatores com os valores codificados e reais do planejamento fatorial 2^2 | 60 |
| Tabela 4 – Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^2 | 60 |
| Tabela 5 – Resultado da variável resposta do planejamento fatorial 2^2 | 70 |
| Tabela 6 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento fatorial 2^2 | 71 |
| Tabela 7 – Variáveis com os valores reais e codificados para o PCC..... | 75 |
| Tabela 8 – Matriz experimental para o PCC | 76 |
| Tabela 9 – Resultados da produção de cloro pelo PCC..... | 76 |
| Tabela 10 – Relação dos efeitos para a variável resposta do PCC | 77 |
| Tabela 11 – Valores de mínimo e máximo observados e ponto crítico..... | 81 |
| Tabela 12 – Porcentagem de remoção dos pesticidas estudados para cada processo..... | 89 |
| Tabela 13 – COT teórico das soluções iniciais dos pesticidas estudados | 91 |
| Tabela 14 – Dados da análise cinética dos pesticidas estudados para os processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico e sonoeletroquímico fotoassistido | 94 |
| Tabela 15 – Consumo de energia elétrica por ordem, E_{EO} (kWh m^{-3} ordem ⁻¹), dos pesticidas estudados para os processos que empregaram eletrólise | 96 |
| Tabela 16 – Dados de EC, CE e EE, para os processos que empregaram a eletrólise, em função de espécies de cloro livre | 98 |
| Tabela 17 – Desvio padrão dos dados de EC, CE e EE, para os processos que empregaram eletrólise, em função de ECL..... | 98 |
| Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) dos dados de EC dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos)..... | 100 |
| Tabela 19 – Teste de Tukey dos dados de EC dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos), sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido..... | 100 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) dos dados de CE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos)..... | 101 |
| Tabela 21 – Teste de Tukey dos dados de CE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos), sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido..... | 101 |
| Tabela 22 – Análise de variância (ANOVA) dos dados de EE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos)..... | 102 |
| Tabela 23 – Teste de Tukey dos dados de EE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos), sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido..... | 102 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-----------------------|---|
| ADE | Âodos dimensionalmente estáveis |
| CE | Consumo energético |
| Cl ⁻ | Íon cloreto |
| Cl ₂ | Cloro |
| CLAE | Cromatografia líquida de alta eficiência |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COT | Carbono orgânico total |
| DL ₅₀ | Valor da dose média letal |
| e ⁻ | Elétron |
| EC | Eficiência de Corrente |
| ECL | Espécies de cloro livre |
| EO | Espécie orgânica |
| EO [•] | Radical orgânico |
| H ⁺ | Íon hidrogênio |
| HClO | Ácido hipocloroso |
| <i>hν</i> | Irradiação ultravioleta |
| M([•] OH) | Radical hidroxila heterogêneo |
| Na ⁺ | Íon sódio |
| NaCl | Cloreto de sódio |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| OCl ⁻ | Íon hipoclorito |
| OH ⁻ | Íon hidróxido |
| PCC | Planejamento composto central |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| <i>pK_a</i> | Negativo do logaritmo na base 10 da constante de acidez |
| POA's | Processos oxidativos avançados |
| POC | Pesticida organoclorado |
| POAE's | Processos oxidativos avançados eletroquímicos |
| ppm | partes por milhão |
| u.A | Unidade de atômica |
| US | Ultrassom |

| | |
|-----------|---|
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| UV | Ultravioleta |
| UV-vis | Ultravioleta-visível |
| WHO | World Health Organization |
| λ | Comprimento de onda |
| (EO)OO• | Radical orgânico peróxido |
| •Cl | Radical cloro |
| •H | Radical hidrogênio |
| •OH | Radical hidroxila |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 17 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3 | ESTADO DA ARTE | 18 |
| 3.1 | EFLUENTES E PESTICIDAS | 18 |
| 3.1.1 | Pesticidas selecionados para o estudo | 24 |
| 3.2 | TRATAMENTO DE EFLUENTES POR POA's | 27 |
| 3.2.1 | Processos Eletroquímicos | 29 |
| 3.2.1.1 | <i>Processos Eletroquímicos Fotoassistidos</i> | 38 |
| 3.2.2 | Processos Fotoquímicos | 39 |
| 3.2.2.1 | <i>Fotólise</i> | 41 |
| 3.2.2.2 | <i>Parâmetros operacionais referentes aos processos fotoquímicos</i> | 43 |
| 3.2.3 | Processos Sonoquímicos | 44 |
| 3.2.3.1 | <i>Sonólise</i> | 46 |
| 3.2.3.2 | <i>Sonofotólise</i> | 50 |
| 3.2.3.3 | <i>Sonoeletroquímica</i> | 51 |
| 3.2.3.4 | <i>Parâmetros Operacionais referentes aos processos sonoquímicos</i> | 51 |
| 3.3 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 54 |
| 3.3.1 | Planejamento Fatorial | 54 |
| 3.3.2 | Planejamento Composto Central (PCC) | 55 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 56 |
| 4.1 | PROCEDIMENTO GERAL | 56 |
| 4.2 | O SISTEMA SONOELETROQUÍMICO FOTOASSISTIDO | 57 |
| 4.3 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 59 |
| 4.3.1 | Planejamento Fatorial | 59 |
| 4.3.2 | Planejamento Composto Central (PCC) | 61 |
| 4.4 | ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO | 62 |
| 4.5 | ANÁLISES | 64 |
| 4.5.1 | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) | 65 |
| 4.5.2 | Carbono Orgânico Total (COT) | 66 |
| 4.5.3 | Análise Energética | 68 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 70 |
| 5.1 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 70 |
| 5.1.1 | Planejamento Fatorial | 70 |
| 5.1.2 | Planejamento Composto Central (PCC) | 75 |
| 5.2 | ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO..... | 81 |
| 5.3 | ANÁLISES | 88 |
| 5.3.1 | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) | 88 |
| 5.3.2 | Carbono Orgânico Total (COT) | 90 |
| 5.3.3 | Análise Energética | 97 |
| 6 | CONCLUSÃO | 104 |
| 7 | PERSPECTIVAS FUTURAS | 105 |
| 8 | REFERÊNCIAS | 106 |

1 INTRODUÇÃO

A expansão das atividades industriais e práticas agrícolas intensivas para suprir a demanda mundial por alimentos produz grandes quantidades de resíduos, contendo substâncias consideradas poluentes persistentes e contaminantes emergentes, conforme a situação em que se encontram. Esses resíduos possuem composição química diversificada, podendo variar desde compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos, exibindo poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento. (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2006).

Os contaminantes emergentes consistem em substâncias utilizadas no cotidiano da população, incluindo principalmente produtos farmacêuticos, pesticidas e produtos químicos perfluorados e desreguladores endócrinos, cuja decomposição e remoção é difícil de ser alcançada pelos métodos de tratamento comuns (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; CALDAS et al., 2013; PAL et al., 2014).

A degradação desses contaminantes pode até ser ativada por alguns desses métodos, porém seus subprodutos geralmente se manifestam mais perigosos quando comparados ao composto original. Isso pode estar relacionado a diversos motivos, tais como estruturas químicas complexas dos recalcitrantes, existência em quantidades residuais, e alta capacidade de causar letalidade a micro-organismos (CALDAS et al., 2013; KAPELEWSKA et al., 2018; REDDY et al., 2010).

Águas residuais e efluentes contendo pesticidas exibem complexidade, devido ao princípio ativo e pelo fato da existência de componentes que auxiliam na solubilidade do princípio ativo, de sua dispersão e permanência no meio ambiente (AKDOGAN et al., 2013).

Pesquisas revelam o registro de aproximadamente 500 compostos identificados como pesticidas ou seus metabólitos, presentes nos principais meios ambientais, água, ar e solo, ocasionado impactos adversos no ecossistema. Estima-se que nove dos doze produtos químicos orgânicos mais perigosos e persistentes do mundo são definidos como pesticidas, representando cerca de 70% da lista de produtos químicos mais “sujos” (PAL et al., 2014; REDDY et al., 2010; SOUSA et al., 2018).

Inúmeros estudos apontam que compostos como o biocida tebuconazol, e pesticidas carbofurano, atrazina e epoxiconzol, podem surgir na água potável e na água de superfície, indicando a ocorrência de descarte desses poluentes diretamente no meio ambiente através de efluentes provenientes de atividades agrícolas e industriais (CALDAS et al., 2013; SOUSA et

al., 2018). Avalia-se que a ocorrência de pesticidas em efluentes de estações de tratamento de águas residuais abrange uma faixa de concentração entre 1 ng/L e 1 µg/L (KAPELEWSKA et al., 2018; SOUSA et al., 2018).

Neste sentido, a conservação dos recursos hídricos compreende a gama de questões globais contemporâneas mais críticas, significando um desafio para a comunidade científica, posto que o problema da poluição das águas intensifica as exigências ambientais, impondo a necessidade de otimização dos processos industriais e agrícolas, e do sistema de descarte dos resíduos gerados. Sendo assim, torna-se imperativo a aplicação de tecnologias de tratamento de águas residuais e efluentes industriais e agrícolas que asseguram não apenas a degradação, mas também a mineralização completa de pesticidas nos principais meios ambientais (PAL et al., 2014; REDDY et al., 2010; SOUSA et al., 2018).

Aliado a isso, a otimização do processo através de um planejamento experimental adequado e análises estatísticas consistentes permite a obtenção de resultados confiáveis. Dessa maneira tem-se um menor gasto de tempo, de reagentes e menor geração de resíduos, segundo os princípios da Química Verde (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Nas últimas décadas, o foco das pesquisas tem se voltado para o melhoramento de métodos ecologicamente corretos para o tratamento de águas residuais e efluentes industriais e agrícolas, conferindo destaque aos processos oxidativos avançados (POA's), por consistir em tecnologias eficientes que minimizam os impactos ambientais. O objetivo de tais tecnologias abrange qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes através de processos limpos, com mínima geração de resíduos (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MALPASS et al., 2011).

O campo das Ciências Exatas e Engenharias dirige evidente interesse para esses tipos de tecnologia, tendo em vista dois alvos específicos, a eficiência na remoção e degradação dos compostos prejudiciais (cumprindo os limites legais estabelecidos), e que os custos de instalação e operação sejam suficientemente baixos para atrair os setores industriais (interessados em mínima manutenção e retorno do investimento inicial) (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MALPASS et al., 2011).

Dessa maneira, os POA's podem ser aplicados individualmente, ou combinados entre si e com outros métodos de tratamento de águas residuais efluentes industriais e agrícolas, prévia ou posteriormente, conforme o propósito de se atingir com o tratamento. A eficácia dos POA's tem sido relatada em diversos estudos, mostrando sua dependência direta com a geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que

apresenta potencialmente uma quantidade mais significativa e eficiente na degradação de poluentes quando ocorre a associação de POA's (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MALPASS et al., 2011).

Neste contexto, pode-se constatar que na literatura os métodos eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico destacam-se como processos de degradação, em virtude dos significativos resultados apresentados na remoção de contaminantes de efluentes aquosos. Alguns estudos revelam a eficiência na remoção de pesticidas pela combinação da energia ultrassônica com o processo eletroquímico fotoassistido (ANTONELLI et al., 2017; PINTO et al., 2019). No entanto, verifica-se que poucos estudos empregam a associação das três técnicas na degradação de pesticidas: eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica. Sendo assim, esse processo combinado pode apresentar uma maior eficiência e, possivelmente, resultar em um novo método de tratamento de efluentes contendo pesticidas.

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

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo sonoeletroquímico fotoassistido, um processo oxidativo avançado eletroquímico (POAE), para degradação dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, visando investigar uma melhoria/ inovação nos sistemas de tratamento eletroquímico de efluentes contendo pesticidas, tendo em vista os interesses ambientais, como redução da geração de resíduos e de gasto com tempo e reagentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste estudo consistiram em:

- Realizar o planejamento experimental, analisando as variáveis concentração do eletrólito suporte e corrente elétrica aplicada do processo eletroquímico, para produção de espécies de cloro livre (ECL);

- Realizar a avaliação de produção e consumo de ECL, para os processos isolados (eletroquímico, fotoquímico e sonoquímico) e combinados (eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido);
- Avaliar a influência do pH, a fim de detectar a presença de ECL (HClO/OCl⁻);
- Analisar a eficiência da degradação/remoção dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, bem como o monitoramento da concentração desses pesticidas, pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido;
- Investigar a sinergia na remoção dos pesticidas estudados pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, e a viabilidade desse processo através do parâmetro energia elétrica por ordem;
- Efetuar a análise energética para os POAE's (eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido).

3 ESTADO DA ARTE

3.1 EFLUENTES E PESTICIDAS

Diversos estudos têm enfatizado a contaminação dos meios aquosos por poluentes orgânicos persistentes, os pesticidas, constituindo uma ameaça quanto à disponibilidade dos recursos hídricos, devido à perda do equilíbrio entre a quantidade e a qualidade da água acessível e sua demanda, tornando-a inadequada para uso. A poluição de meios aquosos por estes compostos, resultantes principalmente do aumento exponencial de atividades agrícolas e fábricas de pesticidas, tendo como consequência o seu uso excessivo, trata-se de um grave problema ambiental. Isso porque gera impacto fatal à saúde humana e ecossistemas, em virtude do seu potencial de toxicidade, carcinogenicidade, natureza recalcitrante, resistência às técnicas convencionais de tratamento, tais como degradação biológica e química (AIMERA et al., 2019; LIMA et al., 2019; PILLAI, GUPTA, 2015; RANI et al., 2015; SOUSA et al., 2018).

É importante ressaltar que a presença desses contaminantes no meio aquático pode causar severa poluição da água mesmo em concentrações baixas, da ordem de 1 ng/L a 1 µg/L. Assim, fatores como teor de pesticida, agitação, temperatura, pH, tipo de reator, e outros parâmetros operacionais são determinantes na eficiência do processo (DEBNATHA,

GUPTAB, GHOSAL, 2019; LUNA-SANGUINO et al., 2019; TOMER, SANGHA, RAMYA, 2015).

Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias alternativas e mais eficazes, como os POA's, permite a descontaminação de águas residuais e o tratamento de efluentes industriais. Os processos eletroquímicos de oxidação avançada são tecnologias que merecem destaque, pois são ecologicamente corretas, e apresentam como vantagens em relação às outras técnicas a alta eficiência, a fácil implementação e nenhuma adição de produtos químicos (GARCIA-SEGURA, OCON, CHONG, 2018; MOREIRA et al., 2017; OTURAN et al., 2015).

Os pesticidas podem ser definidos como micropoluentes provenientes da descarga não tratada de efluentes industriais, águas residuais domésticas, áreas úmidas e campos agrícolas. O termo refere-se a herbicidas, inseticidas, bactericidas, fungicidas, acaricidas, rodenticidas, antimicrobianos, e várias outras substâncias utilizadas extensivamente no controle e destruição de pragas no campo da agricultura comercial. A caracterização dos pesticidas relaciona-se com o tipo de praga a ser controlado. Critérios como atuação sobre fungos, plantas e insetos, e agrupamento químico, podem ser empregados para classificar os pesticidas, respectivamente como, fungicida, herbicida e inseticida, e organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides (AIMERA et al., 2019; AKTAR et al., 2009; EL-SHAHAWI et al., 2010; PAL et al., 2014; QIU et al.; 2019; MOSLEH, RAHIMI, 2017; YADAV et al., 2015).

Assim, os pesticidas podem ser divididos em grupos de acordo com sua natureza química (organoclorados, organofosforados, piretróides, carbamatos) ou ação (herbicidas, inseticidas, fungicidas etc.), como pode ser observado pela Tabela 1. Algumas propriedades como seletividade, solubilidade em água, estabilidade química, força de adsorção em colóides, são utilizadas para determinar a escolha por uma categoria específica de pesticida. A Tabela 1 mostra a classificação e as propriedades físico-químicas dos pesticidas mais relevantes (CHIARELLO et al., 2017; DEBNATHA, GUPTAB, GHOSAL, 2019; MONTAGNER et al., 2014).

Os efluentes das práticas agrícolas, de tratamentos fitossanitários, e provenientes de lavagem do material, dentre outros, movimentam-se pela matriz do solo, atingindo córregos e águas subterrâneas. Relatos indicam que quando absorvidos pelo solo, devido a água da chuva ou irrigação, ocorre o escoamento para o ambiente aquático, sendo que parte destes pesticidas empregados nas atividades agrícolas ficam dispersos no meio ambiente. Devido ao alto tempo de meia-vida, uso incorreto, disposição inadequada e elevadas quantidades de resíduos desses

pesticidas, tem-se a contaminação de produtos agrícolas e do meio ambiente, bem como de águas superficiais e subterrâneas. A utilização dessas substâncias em larga escala, com o objetivo de proteção de cultivos, resulta em intensa preocupação quanto à segurança alimentar e ambiental (AIMERA et al., 2019; AKTAR et al., 2009; EL-SHAHAWI et al., 2010; PAL et al., 2014; QIU et al.; 2019; MOSLEH, RAHIMI, 2017; YADAV et al., 2015).

Tabela 1 – Algumas características e propriedades de pesticidas relevantes

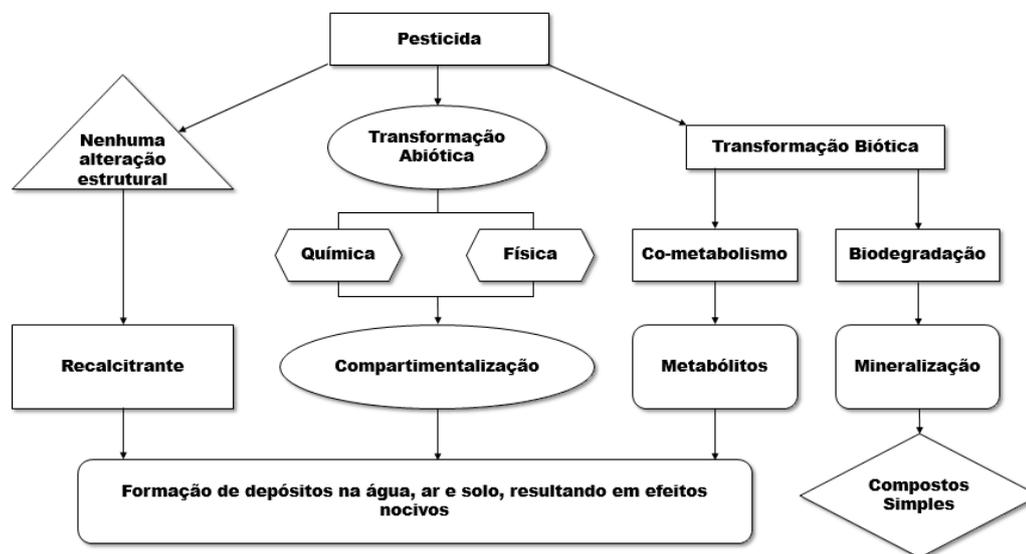
| Pesticida | Ação | Grupo Químico | Fórmula Molecular | Massa Molecular (g mol⁻¹) | Solubilidade em água (mg L⁻¹) | pK_a |
|------------------|-------------|----------------------|---|---|---|-----------------------|
| Ametrina | Herbicida | Triazina | C ₉ H ₁₇ N ₅ S | 227,33 | 209 | 4,10 |
| Atrazina | Herbicida | Triazina | C ₈ H ₁₄ ClN ₅ | 215,68 | 33 | 1,70 |
| Azoxistrobina | Fungicida | Estrobilurina | C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅ | 403,4 | 6 | 0,93 |
| Carbendazim | Fungicida | Benzimidazol | C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ | 191,19 | 8 | 4,20 |
| Carbofurano | Inseticida | Carbamato | C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ | 221,25 | 351 | - |
| Clomazona | Herbicida | Isoxazolidinona | C ₈ H ₁₄ ClNO ₂ | 239,70 | 1100 | - |
| Clorpirifós | Inseticida | Organofosforado | C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS | 350,60 | 1 | - |
| Diuron | Herbicida | Uréia | C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O | 233,09 | 42 | - |
| Hexazinona | Herbicida | Triazinona | C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂ | 252,31 | 33000 | 2,20 |
| Imidacloprido | Inseticida | Neonicotinóide | C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂ | 255,66 | 610 | - |
| Imazetapir | Herbicida | Imidazolinona | C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₃ | 289,33 | 1400 | 3,90 |
| Malationa | Inseticida | Organofosforado | C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂ | 330,40 | 145 | - |
| Propanil | Herbicida | Anilida | C ₉ H ₉ Cl ₂ NO | 218,08 | 130 | - |
| Simazina | Herbicida | Triazina | C ₇ H ₁₂ ClN ₅ | 201,66 | 5 | 1,62 |
| Tebuconazol | Fungicida | Triazol | C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O | 307,82 | 36 | 2,30 |
| Tebutiuron | Herbicida | Uréia | C ₉ H ₁₆ N ₄ OS | 228,32 | 2500 | - |

Fonte: (CHIARELLO et al., 2017; MONTAGNER et al., 2014)

A aplicação dessas substâncias está relacionada à versatilidade, sendo utilizados por diversas vias, tais como ar, água e solo. A aplicação de pesticidas através do meio aéreo é mais comum, contaminando áreas distantes do ponto de aplicação, o que dificulta o monitoramento e controle dessas substâncias. O transporte de pesticidas, em condições ambientais naturais, no meio ambiente pode ser verificado pela Figura 1. Pesquisas indicaram que a poluição por pesticidas trata-se de um acontecimento global, com relatos de que o nível

de concentração dos resíduos de pesticidas normalmente ultrapassa o tolerável, impactando os habitats naturais (AKTAR et al., 2009; REDDY; KIM, 2015; YADAV et al., 2015).

Figura 1 – Meio ambiente e transporte de pesticidas em condições ambientais naturais



Fonte: Adaptado (Reddy; Kim, 2015)

Os pesticidas solúveis em água são considerados substâncias prioritárias devido à persistência no ambiente, à bioacumulação e à sua toxicidade, mesmo em concentrações muito baixas. A forte natureza recalcitrante dessas substâncias, devido às estruturas químicas complexas e alto potencial de causar letalidade a micro-organismos, frequentemente inviabiliza o tratamento por métodos convencionais. Além disso, o tratamento biológico de efluentes contendo esses pesticidas não é apropriado, pois ocasiona danos aos micro-organismos, e formação de resíduos secundários, geralmente subprodutos mais tóxicos em relação ao pesticida original. Diversos elementos podem afetar a degradação de pesticidas sob condições ambientais, tais como meios, intensidade de luz, teor hídrico e outros componentes biológicos (AIMERA et al., 2019; LUNA-SANGUINO et al., 2019).

Um dos principais parâmetros que afeta o processo de remoção dos pesticidas consiste na concentração inicial do contaminante, visto que os efluentes industriais e águas residuais possuem natureza heterogênea, caracterizada pela presença de inúmeros agentes interferentes. É importante salientar que pesquisas avaliaram a influência do teor inicial de pesticidas na eficiência dos POAE's. Detectou-se que os resultados alcançaram porcentagens menores de mineralização e/ou remoção de poluentes para maiores quantidades iniciais de pesticidas. Esse efeito inibitório pode ser atribuído aos locais saturados de adsorção do material que

diminuem a geração de radicais ativos (JONIDI-JAFARI et al., 2015; MOREIRA et al., 2017).

Além disso, o aumento de substâncias orgânicas causa canalização dos radicais reativos na presença do pesticida, diminuindo o coeficiente de distribuição devido à indisponibilidade de locais ativos. Ainda, a porosidade superficial do material adsorvente pode ser bloqueada e, concomitantemente, a inibição competitiva dos radicais reativos adsorvidos e da molécula contaminante ocasionando diminuição da remoção. Em relação ao tipo de reator, células não divididas têm recebido destaque dentre os reatores eletroquímicos para tratamento de águas residuais contendo pesticidas (JONIDI-JAFARI et al., 2015; MOREIRA et al., 2017).

Pesquisas têm evidenciado sobre a otimização da quantidade de material em efluentes e águas residuais contendo pesticidas, no que diz respeito à transferência de massa uniforme e interação da superfície. Fatores como as espécies protonadas do pesticida, e a disponibilidade de locais de superfície ativa, apresentam grande influência na interação entre a superfície do material e o pesticida. Concomitantemente, um excesso de material também supera os gargalos da passivação superficial, da corrosão e da redução do desempenho com o tempo (LU et al., 2011; MIRZAEI et al., 2016, SAHITHYA et al., 2016).

No entanto, o excesso de partículas incorre em um aumento da turbidez, impedindo a penetração da luz no meio aquoso, o que ocasiona diminuição no rendimento do processo, para o caso de fotocatalise. Neste contexto, pode-se inferir que a otimização da quantidade de material pode aumentar a degradação efetiva e a remoção do pesticida, reduzindo o custo e potencializando as condições operacionais do sistema de tratamento (LU et al., 2011; MIRZAEI et al., 2016, SAHITHYA et al., 2016).

A temperatura desempenha um papel significativo no processo de remoção dos pesticidas, principalmente no quesito adsorção. Além disso, a reatividade também está associada a este parâmetro, visto que o aumento de temperatura diminui a meia-vida do pesticida. Quanto ao efeito da temperatura, estudos investigaram a degradação de pesticidas no intervalo de 25 a 45 °C (BOYE et al., 2002).

Foi constatado um aumento na capacidade de mineralização para temperaturas na faixa de 25 a 35 °C, particularmente para o processo fotoeletrofonton-UVA, apresentando pouco progresso no que se refere aos processos oxidação anódica / H₂O₂ e eletrofonton. De 35 a 45 °C não foi verificado avanço na degradação, devido a um aumento significativo da evaporação da água e da liberação de oxigênio com o tempo de eletrólise. Com base nessas investigações, a maioria das pesquisas utilizam a temperatura de 35 °C como o melhor

parâmetro, apesar de que diversos trabalhos empregarem a temperatura ambiente (BOYE et al., 2002).

Um ponto crítico que interfere na degradação dos pesticidas consiste na velocidade de agitação, devido à transferência de massa nos materiais funcionais. As condições ótimas desse parâmetro estão relacionadas com a viscosidade da solução, interação entre superfície e pesticida, porosidade do material, pH, dentre outros. A agitação favorece reações de oxidação, formando cavidades para transferência de oxigênio, fornecendo mais oxigênio para aceitar um elétron do fotocatalisador (AN et al., 2018; GARCÍA et al., 2013; EDATHIL et al., 2018).

Além disso, mantém os materiais aglomerantes em forma suspensa, promovendo uma mistura uniforme e homogênea em todo o volume da solução. Com isso, tem-se a oxidação dos compostos orgânicos pela geração de superóxido e espécies moleculares de oxigênio, contribuindo para o processo de desinfecção. Altos valores de velocidade geram colisões das moléculas, reduzindo a área e o tempo de contato, provocando o deslocamento de moléculas interativas e superfície das partículas, ocasionando diminuição da adsorção (AN et al., 2018; GARCÍA et al., 2013; EDATHIL et al., 2018).

Efluentes industriais e águas residuais são compostos por várias substâncias com diferentes propriedades. Em se tratando de pesticidas essas características se diversificam quanto a especiação, carga superficial, polaridade da molécula. Dentre os parâmetros que afetam tal comportamento de forma significativa, o potencial hidrogeniônico, pH, contribui substancialmente na escolha da direção do processo de tratamento. Isso porque a interação eletrostática entre material e pesticida é favorecida pelo estado de especiação, podendo ser baseada em valores de pKa, formação de íons hidrônio ou hidróxido, carga superficial dos materiais (YANG et al., 2017).

Vale ressaltar que a adsorção de espécies iônicas na superfície do material resulta em redução da eficiência do processo. Em pH ácido (< 7), a maioria dos materiais se dissolve, formando os respectivos sais, o que ocasiona perda de substrato sólido responsável pela separação de fases. Em pH básico (> 7), tem-se a formação de hidróxidos passivos na superfície, inibindo a geração de radicais ativos (YANG et al., 2017).

A avaliação quantitativa e qualitativa de pesticidas em efluentes e águas residuais exige o emprego de um sistema de tratamento eficaz. Para a detecção, o monitoramento, a análise e remoção desses poluentes torna-se necessário a definição de métodos adequados. É imprescindível a determinação da concentração dessas substâncias e identificação da forma de degradação. Análises como cromatografia líquida de alta eficiência, espectroscopia de massa, carbono orgânico total ou demanda química de oxigênio, são utilizadas em estudos

envolvendo degradação de pesticidas (FARINA; ABDULLAH; BIBI, 2016; MAMTA et al., 2015).

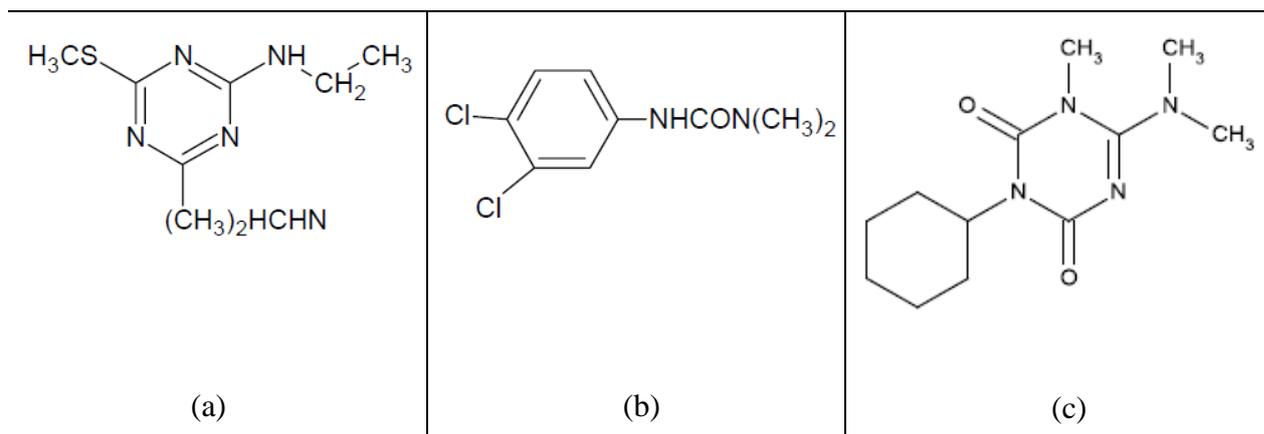
Pesquisas têm relatado sobre o tratamento desses contaminantes de natureza recalcitrante através de agentes oxidantes avançados, como por exemplo, cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio, associados ao emprego de irradiação UV, os quais geram radicais ativos (hidroxila, cloreto, espécies reativas de oxigênio, superóxido) que atuam de modo potencial na oxidação dos pesticidas. Isso porque esses agentes oxidantes aumentam significativamente a taxa de mineralização e a quantidade de radicais gerados. Tais agentes em conjunto com os materiais funcionais constituem em uma associação vantajosa na remoção total desses poluentes, visto que esses agentes oxidantes intensificam o desempenho desses materiais, acrescentando-se às suas propriedades fotoativas (REDDY; KIM, 2015; POURAN et al., 2015; YANG et al., 2017).

3.1.1 Pesticidas selecionados para o estudo

Visando o controle e monitoramento dos pesticidas, devido aos seus aspectos toxicológicos e ambientais, tais como interferência no organismo do ser humano, acúmulo e persistência no meio ambiente, ressalta-se a importância do estudo de suas características. No presente estudo, algumas características dos pesticidas selecionados, ametrina, diuron e hexazinona, foram abordadas.

A ametrina (Figura 2a) é um herbicida sistêmico e seletivo, do grupo químico das triazinas, bastante utilizado na agricultura, especialmente em culturas de cana-de-açúcar, milho e soja, para o controle de plantas daninhas, atuando na inibição da fotossíntese. Possui anel aromático tri-substituído por átomos de nitrogênio, enxofre e carbono. Apresenta fórmula molecular $C_9H_{17}N_5S$, e solubilidade de 209 mg L⁻¹ em água a 25°C. Exibe uma alta persistência no meio ambiente, podendo permanecer no solo por até seis meses (BAIRD; CANN, 2011; OURO FINO, 2016; ROCHA et al., 2018; SPIRO; STIGLIANI, 2009).

O pesticida ametrina pertence à classe toxicológica III, caracterizado como medianamente tóxico. Apesar de apresentar baixa toxicidade em humanos, pode causar irritações nos tratos respiratório e gastrointestinal. Em ratos, é extensivamente biotransformada em diversos metabólitos, principalmente através de reações de N-desalquilação. O valor da dose média letal (DL₅₀) por exposição via oral em ratos pode alcançar até 2000 mg kg⁻¹ e, via dérmica esse valor pode ser superior a 4000 mg kg⁻¹ (OURO FINO, 2016; ROCHA et al., 2018).

Figura 2 – Estrutura dos pesticidas estudados: (a) ametrina; (b) diuron; (c) hexazinona

Fonte: (MARTINS et al., 2014; ROCHA et al., 2018)

O diuron (Figura 2b) é um herbicida seletivo de ação sistêmica pertencente ao grupo químico da uréia. Esse herbicida é empregado em pré e pós-emergência (antes e após emergir sobre o solo), geralmente aplicado em misturas com outros herbicidas, tais como a ametrina, para o controle de plantas infestantes nas culturas de algodão, café e cana-de-açúcar, interrompendo a fotossíntese. Pertencente à família das fenilamidas e sub-grupo das feniluréias, exibe alta atividade, visto que constitui um derivado tri-substituído. Possui anel aromático tri-substituído por um átomo de nitrogênio, e dois átomos de cloro. Classificado como medianamente tóxico, seu princípio ativo possui alta persistência no meio ambiente, entre 30 dias e um ano, possibilitando a contaminação da água. Possui fórmula molecular $C_9H_{10}Cl_2N_2O$, e solubilidade em água de 42 mg L^{-1} a 25°C , e características não iônica (BELLIDO et al. 2015; MANSANO et al., 2016; MARTINS et al., 2014; OURO FINO, 2016).

Embora este pesticida apresente uma classificação toxicológica média (Classe III), em algumas horas pode ser metabolizado por hidroxilação e N-dealquilação, e absorvido via respiratória e gastrointestinal em seres humanos, ocasionando danos ao sistema nervoso central. Em ratos expostos por via oral, o valor da DL_{50} pode atingir 3400 mg kg^{-1} , e por via dérmica, a DL_{50} exibe um valor maior que 2000 mg kg^{-1} (MARTINS et al., 2014, OURO FINO, 2016).

A hexazinona (Figura 2c) é caracterizada como um herbicida sistêmico e seletivo, usado em pré-emergência para o controle de plantas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, atuando na interrupção da fotossíntese. Pertence ao grupo químico das triazinonas, e família das triazinas. Apresenta fórmula molecular $C_{12}H_{20}N_4O_2$, e solubilidade em água de 33000 mg L^{-1} a 25°C . Quanto à toxicidade é classificada como medianamente tóxica (Classe III),

possuindo persistência relativa no meio ambiente de 30 a 180 dias. Em humanos, causa irritação nos olhos, nariz e garganta. Em ratos, o valor da dose média letal pode alcançar 1500 mg kg⁻¹ (CARNEIRO, 2015; MARTINS et al., 2014; OURO FINO, 2016).

Guias de qualidade da água para consumo humano estabelecem valores orientadores e padrões de potabilidade referentes a estes herbicidas. Os critérios de qualidade da água para consumo humano são estabelecidos conforme as prioridades e necessidades específicas de cada país. A Tabela 2 apresenta um resumo dos valores dos níveis, em µg L⁻¹, dos pesticidas selecionados no presente estudo, em água para consumo humano, conforme os padrões de potabilidade do Brasil e Estados Unidos, e segundo os valores orientadores da Organização Mundial da Saúde (OMS) e do Canadá (BRASIL, 2020; USEPA, 2009, 2010, 2016; WHO, 2008, 2016).

Tabela 2 – Valores dos níveis, em µg L⁻¹, dos pesticidas selecionados no presente estudo, em água para consumo humano.

| Pesticidas | País | | | |
|------------|------|--------|----------------|--------|
| | OMS | Brasil | Estados Unidos | Canadá |
| Ametrina | - | - | 63 | - |
| Diuron | - | 90 | 21 | 150 |
| Hexazinona | - | - | 350 | - |

Fonte: (BRASIL, 2020; HC, 2008; USEPA, 2009, 2010, 2016; WHO, 2008, 2016)

A Agência Norte Americana para a Proteção do Meio Ambiente (em inglês, *United States Environmental Protection Agency* - USEPA) estabelece um limite de 63 µg L⁻¹ (0,063 mg L⁻¹) de ametrina na água para consumo humano, baseando-se em uma ingestão diária aceitável de 0,009 mg (kg dia)⁻¹. Para o diuron, este limite é de 21 µg L⁻¹ (0,021 mg L⁻¹), embasando-se em uma ingestão diária aceitável de 0,003 mg (kg dia)⁻¹. Já para a hexazinona, o limite estabelecido na água para consumo humano é de 350 µg L⁻¹ (0,35 mg L⁻¹), tendo como dose de referência o valor de 0,05 mg (kg dia)⁻¹ (BRASIL, 2020; USEPA, 2009, 2010, 2016; WHO, 2008, 2016).

O Anexo XX da Portaria de Consolidação Federal nº 5, de 28 de setembro de 2017, versa sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo os valores máximos permitidos de substâncias químicas, que representam riscos à saúde, em águas destinadas ao consumo humano. Os níveis máximos admissíveis em água dos pesticidas ametrina e hexazinona não são contemplados pela

legislação brasileira, entretanto a Portaria de Consolidação Federal nº 5 estabelece o nível máximo permitido para diuron em água para consumo humano de $91 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2020; USEPA, 2009, 2010, 2016; WHO, 2008, 2016).

Vale ressaltar que, quando dissolvidos em água, o potencial de transporte de ingredientes ativos destes pesticidas, em água superficial e subterrânea, é alto. Assim, quando presentes em altas concentrações são altamente tóxicos 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. Isso justifica a preocupação quanto a sua toxicidade crônica e bioacumulação. Obviamente, os efeitos mostrados são mais marcantes em regiões onde estes pesticidas são utilizados na agricultura ou descartados em efluentes industriais. Dessa maneira, fica evidente que a descarga de pesticidas nos cursos d'água, sem tratamento prévio, é um tópico de considerável preocupação ambiental (CONAMA, 2008, 2011; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; USEPA, 2009, 2010, 2016; WHO, 2008, 2016).

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. 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's.

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR POA's

Na literatura podem ser encontradas diversas formas de tratamento para a remoção de substâncias contaminantes presentes em águas residuais e efluentes industriais e agrícolas, consistindo em métodos físicos, químicos e biológicos. As tecnologias de tratamento existentes relacionam-se diretamente ao tipo de efluente gerado, aos parâmetros operacionais, à natureza e às propriedades físico-químicas da água e do efluente a ser tratado (DEZOTTI, 2008; OTURAN et al., 2015; WANG, XU, 2012).

Dentre essas tecnologias destacam-se os POA's que atingem a degradação de poluentes persistentes pela ação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). O princípio dos POA's consiste na conversão, parcial ou totalmente, dos contaminantes em espécies mais simples como água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil

degradação por tecnologias convencionais (DEZOTTI, 2008; OTURAN et al., 2015; PIGNATELLO et al., 2006; ROBINSON et al., 2001; WANG, XU, 2012).

A participação do $\bullet\text{OH}$ no mecanismo de reação é uma característica comum presente nestes processos, visto que o radical hidroxila é altamente reativo, não seletivo, possuindo a capacidade de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes. Este radical atua como iniciador dos processos de purificação, uma vez que inicia reações em cadeia, podendo ser empregado com sucesso em tratamentos de águas contaminadas (DEZOTTI, 2008; OTURAN et al., 2015; PIGNATELLO et al., 2006; ROBINSON et al., 2001; WANG, XU, 2012).

O grau de mineralização expressa a eficiência do processo de degradação do poluente. As Equações de 1 a 4 representam a degradação de uma espécie orgânica genérica (EO) por meio do $\bullet\text{OH}$. Adicionalmente, a geração do $\bullet\text{OH}$ pode ocorrer por aplicação da irradiação UV, utilização de agentes oxidantes fortes, tais como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por oxidação eletroquímica, emprego da irradiação ultrassom, e por diferentes possibilidades de combinações dessas técnicas (AZBAR et al., 2004).



Os POA's apresentam diversas vantagens, dentre elas um forte poder oxidante, condições operacionais de temperatura e pressão ambiente, mineralização e oxidação total de poluentes e espécies inorgânicas, versatilidade e eficiência (diversas classes de poluentes podem ser completamente mineralizadas, incluindo compostos refratários), decomposição dos reagentes usados como oxidantes em produtos de menor impacto ambiental, combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento, reduzindo o custo do tratamento (AZBAR et al., 2004; DEZOTTI, 2008; OTURAN et al., 2015; PIGNATELLO et al., 2006; ROBINSON et al., 2001; WANG, XU, 2012).

Como desvantagem estes processos podem apresentar limitação econômica associada ao alto custo da fonte da irradiação UV, implicando em consumo de energia elétrica e custo de manutenção. 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 (AZBAR et al., 2004; DEZOTTI, 2008; OTURAN et al., 2015; PIGNATELLO et al., 2006; ROBINSON et al., 2001; WANG, XU, 2012). O estudo de Filho et al. (2020) demonstrou economia financeira e vantagens operacionais da tecnologia eletroquímica para águas urbanas em grande escala de desinfecção, resultando em eficiência na produção de cloro em sistema eletroquímico de fluxo contínuo com redução de custos de ~41% em comparação ao método convencional de tratamento de água.

Neste contexto, esta revisão apresenta os embasamentos teóricos sobre os principais POA's, eletroquímico, fotoquímico e sonoquímico, mostrando a eficiência desses processos, bem como da combinação dessas técnicas, na degradação de poluentes persistentes.

3.2.1 Processos Eletroquímicos

Considerando os métodos disponíveis para realização do tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, a eletroquímica, particularmente a oxidação anódica, pode consistir em uma técnica alternativa, em virtude de suas altas taxas de remoção orgânica e fácil implementação. Outro requisito importante deste método trata-se da alta condutividade iônica, o que não constitui um problema em efluentes tais como os gerados no processo de fabricação de pesticidas (FRANGOS et al., 2016; OTURAN et al., 2015).

Em se tratando de processo eletroquímico, em geral tem-se a ocorrência de reação de oxidação no ânodo, e reação de redução no cátodo. O princípio dos processos eletroquímicos consiste em utilizar reações redox que ocorrem tanto no ânodo como no cátodo para remover poluentes. Para aplicação desses processos na remoção de poluentes orgânicos necessita-se alcançar degradação parcial, resultando na geração de grande quantidade de espécies refratária; ou mineralização completa pela reação de oxidação anódica, com conversão em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, resultando na formação de poucos intermediários refratários como produtos finais. Isso significa que a eficiência de remoção orgânica por oxidação eletroquímica condiciona-se às propriedades eletrocatalíticas dos materiais anódicos utilizados (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOREIRA et al., 2017; NANCHARAIH et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018; OTURAN et al., 2015).

Na oxidação eletroquímica, os poluentes orgânicos em uma célula eletrolítica podem ser removidos por duas vias diferentes, oxidação eletroquímica direta, onde os orgânicos são oxidados por transferência de elétrons para ânodo diretamente; ou, por oxidação

eletroquímica indireta, em que algumas espécies eletroativas são geradas, atuando como mediadores para realizar o processo de degradação (MANDAL, DUBEY, GUPTA; 2017).

Na oxidação eletroquímica indireta pode ocorrer a geração de certos agentes oxidantes fortes a partir de reações anódicas e/ou catódicas, dependendo da natureza do material do eletrodo que destrói os poluentes no volume da solução eletrolítica. As reações que ocorrem durante a eletrólise indireta podem ser de natureza reversível ou irreversível, dependendo das propriedades do material do eletrodo adotado, da natureza do eletrólito e de outras condições experimentais. Esses fatores também controlam a seleção do mecanismo de degradação orgânica, oxidação eletroquímica direta e/ou indireta durante a oxidação eletroquímica (OTURAN et al., 2015; PANIZZA, CERISOLA, 2009; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

A oxidação eletroquímica direta ocorre diretamente no ânodo e envolve reações de transferência direta de elétrons entre a superfície do ânodo e os poluentes orgânicos envolvidos. A degradação orgânica por este mecanismo compreende a difusão de poluentes orgânicos do eletrólito para a superfície do ânodo onde eles são adsorvidos, e a oxidação de orgânicos na superfície do ânodo através da passagem de elétrons. Geralmente, esse tipo de oxidação eletroquímica ocorre em sistemas eletroquímicos operados com potencial abaixo da reação de evolução de oxigênio (FERNANDES et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018; PANIZZA, CERISOLA, 2009).

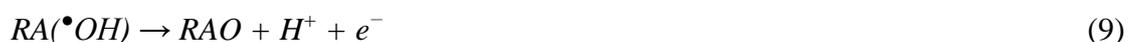
A eficácia desse processo está relacionada com a taxa de transferência de massa do poluente. Outro aspecto relevante trata-se da atividade eletrocatalítica dos materiais anódicos aplicados, podendo ser mais elevada e apresentar maior transferência de elétrons ao utilizar ânodos metálicos e/ou de óxidos metálicos. Um fator que compromete a eficiência desse mecanismo consiste no envenenamento da superfície dos eletrodos, dependendo das propriedades de adsorção do material do ânodo, concentração e propriedades dos orgânicos alvo. A presença de substâncias aromáticas e elevada concentração de poluentes agravam potencialmente esse quesito. Em contrapartida, a geração de radicais hidroxila adsorvidos na superfície do ânodo, proporcionada por este processo, aumenta a oxidação dos poluentes orgânicos pelo método indireto (FERNANDES et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018; PANIZZA, CERISOLA, 2009).

Na oxidação eletroquímica indireta, tem-se a eletrogeração *in situ* de espécies altamente oxidantes na superfície do eletrodo. Este mecanismo geralmente ocorre na região de potencial da reação de evolução do oxigênio, em virtude da oxidação da água. Em razão disso, espécies intermediárias se formam durante a descarga de água, agindo como ponto de

oxidação na superfície do ânodo. Dessa maneira, os parâmetros operacionais e o material do eletrodo determinam a eficiência do processo (CAVALCANTI et al., 2013; KAPALKA et al., 2008; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

Dentre as espécies oxidantes eletrogeradas, espécies reativas de oxigênio heterogêneas produzidas como intermediários de oxidação da água a oxigênio, destacam-se os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são adsorvidos na superfície do ânodo (Equação 5), podendo promover oxidação dos poluentes orgânicos (Equação 6). Reações competitivas (Equações 7 e 8) afetam a eficiência do processo, visto que parte da corrente elétrica aplicada é utilizada na reação de evolução do oxigênio, consumindo os radicais hidroxila (CAVALCANTI et al., 2013; KAPALKA et al., 2008; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

A natureza do material do eletrodo influencia na geração de uma maior quantidade de radicais hidroxila adsorvidos, controlando o mecanismo de degradação, visto que ânodos de alto potencial devem evitar as reações competitivas, promovendo a reação indicada pela Equação 5. Além disso, os ânodos podem apresentar desempenho diferente, dependendo da entalpia de adsorção dos radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do ânodo, sendo que espécies adsorvidas são mais oxidantes do que as fortemente adsorvidas, conforme as reações indicadas pela Equação 5 a 9 (CAVALCANTI et al., 2013; KAPALKA et al., 2008; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).



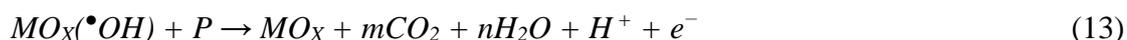
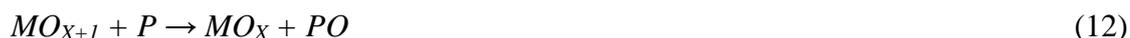
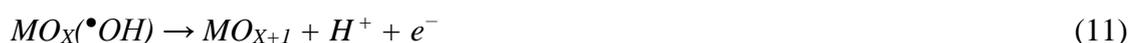
onde RA representa o local de adsorção do radical hidroxila gerado, por exemplo o ânodo, $RA(\bullet\text{OH})$, o radical hidroxila adsorvido, P , os poluentes orgânicos, PO , o poluente orgânico oxidado, e RAO representa a espécie oxidante do chamado óxido maior gerado na superfície do ânodo pela quimissorção de radicais hidroxila.

Para uma rápida degradação das espécies poluentes, ambas as técnicas citadas objetivam a produção de espécies ativas em velocidade e quantidade adequadas. Neste

sentido, no método indireto a eficiência de remoção geralmente é maior pelo fato de que evitam problemas, tais como limitações de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo. Além disso, do ponto de vista termodinâmico, a produção de agentes oxidantes *in-situ* é mais favorável do que a degradação direta (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018; OTURAN et al., 2015).

Estudos revelam que a interação do radical hidroxila adsorvido com a superfície do ânodo pode ser responsável pela existência de dois tipos de materiais anódicos. Alguns ânodos tendem à oxidação seletiva, induzindo a conversão eletroquímica de orgânicos em moléculas mais biodegradáveis, como ácidos carboxílicos de cadeia curta. São os chamados ânodos ativos, como é o caso de metais com um estado de oxidação mais elevado. Estes ânodos conduzem a reação para a formação de óxidos metálicos superiores desfavoráveis, terminando a reação com a oxidação parcial, de acordo com as Equações 10, 11 e 12 (CAVALCANTI et al., 2013; FERNANDES et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

Porém, não alcançam a mineralização completa, ou combustão orgânica em dióxido de carbono. Os estados de oxidação mais elevados, disponíveis para estes tipos de ânodos, levam, preferencialmente, à formação de espécies ativas de oxigênio quimissorvido, *RAO*, segundo as Equações de 5 a 9. Em seguida, a oxidação é mediada pela reação de poluentes com o *RAO* quimissorvido. Para a conversão eletroquímica, os eletrodos utilizados geralmente possuem uma maior atividade para oxidação de compostos não biodegradáveis, como, por exemplo, compostos aromáticos, do que compostos facilmente biodegradáveis, como ácidos carboxílicos alifáticos (CAVALCANTI et al., 2013; FERNANDES et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).



onde MO_X representa o ânodo do óxido do metal.

Outros tipos de ânodos conduzem o processo à mineralização completa, sendo a combustão eletroquímica favorecida. Neste caso, são chamados ânodos não ativos, os quais

não contêm local de adsorção para poluentes ou produtos degradados, atuando como uma substância inerte. Os radicais hidroxila eletrogerados pela reação da Equação 5 permanecem na superfície do ânodo. Esses radicais fissorvidos possuem alta reatividade e poder oxidante para a incineração eletroquímica completa de poluentes orgânicos em dióxido de carbono. Na combustão eletroquímica por ânodos não ativos, os metais que não possuem nenhum estado de oxidação superior exibem formação de radical hidroxila fissorvido que mineralizará os poluentes, apresentada pela Equação 13 (CAVALCANTI et al., 2013; FERNANDES et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

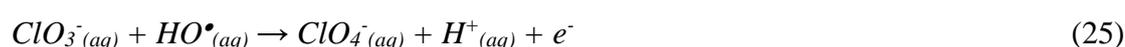
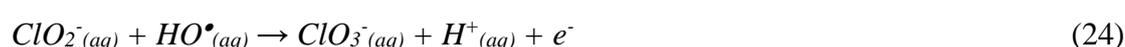
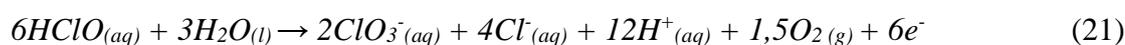
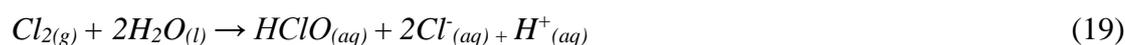
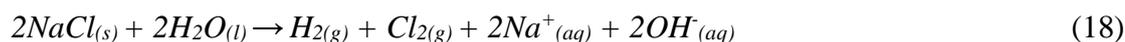
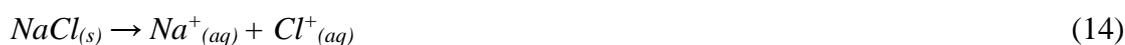
No entanto, em se tratando de anodos ativos e não ativos, pode ocorrer a reação colateral de evolução do oxigênio com as principais reações de oxidação, ocasionado redução da eficiência do processo, e da eficácia de destruição dos poluentes. Cabe ressaltar que, em alguns casos, os materiais anódicos podem apresentar um comportamento misto, com predomínio de uma característica sobre a outra, não sendo exclusivamente ativos ou inativos (CAVALCANTI et al., 2013; FERNANDES et al., 2015; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

A interação do radical hidroxila adsorvido com a superfície do ânodo é mais fraca, quanto maior o potencial para a evolução do O_2 do ânodo, e, conseqüentemente, maior é a reatividade química para a oxidação orgânica, conforme indicado em estudos da literatura. O dióxido de rutênio (RuO_2), dióxido de irídio (IrO_2), platina (Pt), grafite, são exemplos típicos de anodos ativos, apresentando potenciais para a evolução do O_2 abaixo de 1,8 V/SHE. Normalmente, os materiais à base de carbono não possuem potencial suficiente contra a incineração (BEJAN et al., 2012; PANIZZA, CERISOLA, 2009; SOPAJ et al., 2015).

Em contrapartida, dióxido de chumbo (PbO_2), dióxido de estanho (SnO_2), diamante dopado com boro (BDD) e eletrodos sub-estequiométricos de TiO_2 podem ser considerados como eletrodos não ativos, exibindo potenciais de evolução de O_2 de 1,7 a 2,6 V/SHE. O ânodo não ativo mais potente conhecido consiste no ânodo de BDD, sendo considerado o ânodo mais adequado para o processo de oxidação anódica. O TiO_2 sub-estequiométrico (sub-óxidos de TiO_2 , Ti_nO_{2n-1} , $4 \leq n \leq 10$) tem recebido destaque, sendo um dos materiais anódicos mais utilizados atualmente. O uso de eletrodos constituídos desses materiais se estende em aplicações de tratamento de água em escala de laboratório (BEJAN et al., 2012; PANIZZA, CERISOLA, 2009; SOPAJ et al., 2015).

Durante o processo eletroquímico, ocorre a eletrólise pelo carregamento de corrente elétrica através dos eletrodos. Nos eletrodos ocorre a produção de hidrogênio, oxigênio e cloro gasosos, devido a passagem da corrente pela solução aquosa com determinada

concentração de eletrólitos. Sob alta voltagem, reações químicas não espontâneas, reações de oxi-redução, podem ocorrer nos eletrodos. Na eletrólise do cloreto de sódio, por exemplo, tem-se dissociação iônica do NaCl e reação de auto ionização da água, além de produção de cloro pela oxidação direta do íon cloreto, segundo as Equações 14 a 17. 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 (Equações 16 e 17). A Equação 18 mostra a reação global da eletrólise do NaCl em solução aquosa (NEODO et al., 2012; SHU et al., 2014; YANG, 2020).



Na oxidação eletroquímica indireta, determinados agentes oxidantes atuam na remoção de poluentes no volume da solução. As espécies ativas de cloro representam os principais agentes de oxidação indireta empregados no tratamento de efluentes. O oxidante eletroquimicamente gerado mais comum trata-se do cloro formado a partir da oxidação do cloreto, espécie geralmente encontrada em águas residuais. Dentre outros oxidantes significativos, têm-se hipoclorito (OCl^-), ácido hipocloroso ($HClO$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido peroxodissulfúrico ($H_2S_2O_8$) (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; KISHIMOTO et al., 2018; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; PANIZZA, CERISOLA, 2009; REMUCAL; MANLEY, 2016; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011).

A oxidação por espécies ativas de cloro geradas eletroquimicamente *in situ*, consiste na oxidação do ânion cloreto no ânodo, produzindo cloro (Cl_2), pela Equação 17. Ao difundir-

se do ânodo, o cloro eletrogerado é rapidamente hidrolisado, liberando HClO e Cl^- , por desproporção, conforme a Equação 19. No volume da solução, o ácido hipocloroso (HClO) encontra-se em equilíbrio ácido-base com espécies aniônicas de hipoclorito (ClO^-), pela reação mostrada na Equação 20, com $\text{pK}_a = 7,55$. A oxidação eletroquímica indireta pela formação de Cl_2/ClO^- possui maior eficiência na degradação de poluentes quando comparado a outros mecanismos de tratamento de águas residuais contendo cloreto (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; KISHIMOTO et al., 2018; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; PANIZZA, CERISOLA, 2009; REMUCAL; MANLEY, 2016; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011; YANG, 2020).

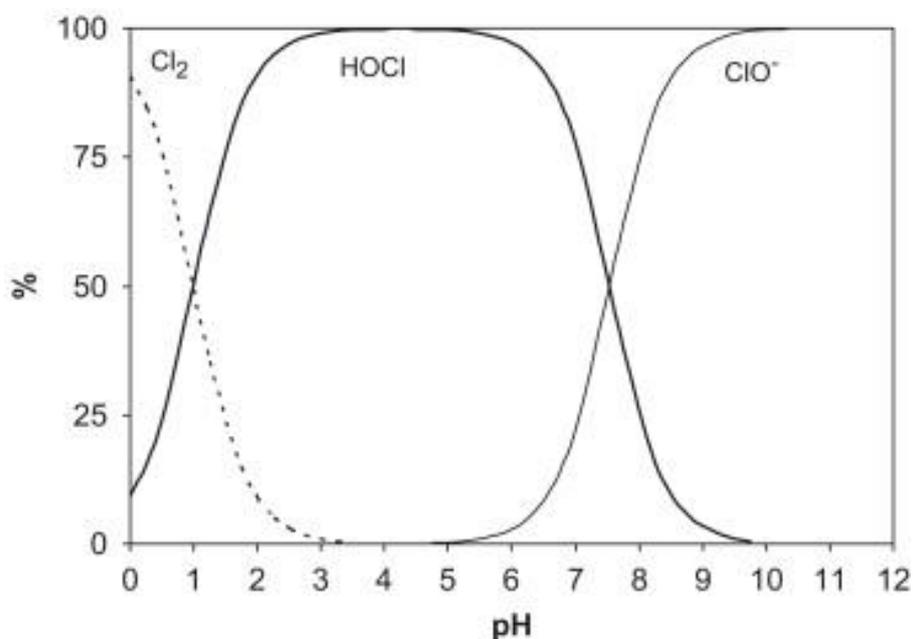
Devido à conversão eletroquímica do ácido hipocloroso em íon clorato (ClO_3^-), o teor de HClO pode ser diminuído, segundo a Equação 21, resultando em atenuação da degradação orgânica, visto que o íon clorato não consiste em um bom oxidante para orgânicos à temperatura ambiente. Durante a oxidação anódica, tem-se também a formação do íon perclorato (ClO_4^-) pela ação do radical hidroxila adsorvido via Equações 17, 19 e 20, para alguns eletrodos, como por exemplo, BDD. Entretanto, o íon perclorato constitui no oxidante menos reativo dos oxianions de cloro, sendo conhecido por ser prejudicial à saúde humana. A atividade eletrocatalítica do ânodo, a concentração de cloreto e de sal, agitação, temperatura e corrente aplicada, representam os fatores que determinam as taxas das reações mostradas nas Equações de 17 a 25 (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; KISHIMOTO et al., 2018; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; PANIZZA, CERISOLA, 2009; REMUCAL; MANLEY, 2016; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011; YANG, 2020).

Sabe-se que o potencial oxidativo desse processo é influenciado pelo pH, visto que o potencial de redução padrão de $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ($E = 1,36 \text{ V/SHE}$) e do HClO ($E^\circ = 1,49 \text{ V/SHE}$) possuem um valor mais elevado quando comparados ao do ClO^- ($E^\circ = 0,89 \text{ V/SHE}$). Assim, o pH interfere nas concentrações de HClO e ClO^- na solução (Figura 3). Até pH igual a 3, a espécie de cloro ativo predominante é Cl_2 , de pH entre 3 e 8, a espécie dominante é HClO e, em pH acima de 8, prevalece o ClO^- . 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 ClO^- (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; KISHIMOTO et al., 2018; MALPASS et al., 2013; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MOURA et al., 2014; NEODO et al., 2012; REMUCAL; MANLEY, 2016; ROSESTOLATO et al., 2014; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011; SHU et al., 2014).

Dessa maneira, nos processos de desinfecção utiliza-se pH baixo, uma vez que o HClO possui efeito germicida maior que o ClO⁻. Isso significa que, em condições de pH ácido, a oxidação dos orgânicos ocorre mais rapidamente quando mediada por espécies ativas de cloro, em relação ao meio alcalino. Através das reações de transferência de oxigênio, realizadas por espécies oxiclорadas adsorvidas geradas, segundo mostrado na Equação 26 como intermediários da evolução do cloro, Equação 27, tem-se a possibilidade de geração de espécies ativas de cloro por espécies reativas de oxigênio, simultaneamente (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; KISHIMOTO et al., 2018; MALPASS et al., 2013; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MOURA et al., 2014; NEODO et al., 2012; REMUCAL; MANLEY, 2016; ROSESTOLATO et al., 2014; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011; SHU et al., 2014).



Figura 3 – Distribuição das espécies de cloro em água em função do pH, a 25 °C



Fonte: Adaptado (REMUCAL; MANLEY, 2016; SOUSA, 2016)

Em relação aos materiais do ânodo utilizados na oxidação anódica eletroquímica mediada por espécies ativas de cloro, tem-se que os materiais anódicos ativos possuem desempenho superior quando comparados aos materiais anódicos não ativos. Para a evolução

do cloro, as propriedades eletrocatalíticas dos anodos ativos, como por exemplo, Pt, RuO₂, TiO₂ e IrO₂, onde o cloreto é oxidado em espécies ativas de cloro, apresentam melhores características. Os materiais anódicos não ativos resultam na oxidação adicional de Cl₂ e HClO/CIO⁻ para espécies de cloro não oxidantes indesejáveis (GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; KISHIMOTO et al., 2018; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MOURA et al., 2014; NEODO et al., 2012; REMUCAL; MANLEY, 2016; ROSESTOLATO et al., 2014; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011; SHU et al., 2014).

A presença de cloro em águas residuais e efluentes industriais torna o processo de degradação de poluentes orgânicos mediados por espécies ativas eletrogeradas de cloro vantajoso para o setor industrial. Isso deve-se ao fato de que a oxidação de poluentes orgânicos por espécies ativas de cloro homogêneas seja consideravelmente mais rápida do que através dos radicais hidroxila adsorvidos. Portanto, vale ressaltar que durante a oxidação anódica pode ocorrer a formação de subprodutos indesejáveis, as espécies organocloradas, tais como, ácidos haloacéticos, cloraminas, trihalometanos, haloacetoneitrilos, halocetonas, dentre outros, e espécies iônicas nocivas, como por exemplo, clorato e perclorato. Isso deve-se à reação de espécies ativas de cloro com diferentes grupos funcionais de matéria orgânica. Tal fato consiste em uma desvantagem da oxidação anódica na presença de cloro ativo, visto que os produtos organoclorados são muito tóxicos e, normalmente, mais recalcitrantes do que as moléculas originais (BAGASTYO et al., 2012; GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; RADJENOVIC; SEDLAK, 2015; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011).

A concentração de cloreto na água tratada consiste em um parâmetro de qualidade da água que influencia fortemente a oxidação de poluentes orgânicos pelo processo eletroquímico indireto. Em efluentes aquosos, sabe-se que o cloro está presente em uma ampla faixa de concentração. Sendo assim, esses efluentes que possuem grande quantidade de cloro favorecem a geração de altas concentrações de espécies ativas de cloro. Por outro lado, podem ocasionar também o acúmulo de subprodutos organoclorados em grande escala. Dessa maneira, um dos grandes desafios para implementação em larga escala das tecnologias eletroquímicas incide na definição e parametrização da concentração ideal de cloro capaz de atuar de forma eficaz na remoção dos poluentes (BAGASTYO et al., 2012; GARCIA-SEGURA et al., 2015; GOMES et al., 2011; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; RADJENOVIC; SEDLAK, 2015; SANCHEZ-CARRETERO et al., 2011).

As tecnologias baseadas em oxidação eletroquímica têm sido amplamente comprovadas por sua capacidade de remover poluentes orgânicos persistentes. Porém, a

eficiência dessas técnicas pode ser comprometida, devido à existência de complexas matrizes de água. Isso porque estes poluentes orgânicos persistentes requerem maiores tempo de operação e capacidade de volume de tratamento para compensação, o que reduz potencialmente a eficácia do tratamento de oxidação eletroquímica. Alguns fatores podem afetar a operação do tratamento de oxidação eletroquímica, dentre eles destaca-se a presença de espécies de cloro e seus derivados, como cloratos, percloratos e outros compostos organoclorados, a alta concentração de nutrientes, poluentes orgânicos e contaminação microbiológica. É importante ressaltar que a presença de poluentes em excesso pode proporcionar limitação de transferência de massa e outros desafios para garantir uma operação eficiente (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015).

Embora os processos eletroquímicos apresentem-se interessantes na degradação de poluentes, a aplicação de um único método de tratamento nem sempre é suficiente para degradar substâncias complexas ou efluentes concentrados. Dessa maneira, a associação dessa tecnologia com outros processos de tratamento de água possui a finalidade de superar desvantagens, melhorando o desempenho do sistema de tratamento. Como possibilidade tem-se a combinação de métodos eletroquímicos e fotoquímicos que, dependendo da área de concentração, são conhecidos como tratamentos eletroquímicos fotoassistidos (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015).

3.2.1.1 Processos Eletroquímicos Fotoassistidos

O processo eletroquímico fotoassistido pode ser definido como o tratamento de soluções sob condições eletroquímicas através da utilização simultânea de irradiação UV ou luz visível, durante ou após a eletrólise, objetivando acelerar/aumentar a taxa de mineralização dos poluentes. Para promover a degradação dos poluentes a uma taxa significativa, pode-se empregar a eletrólise de cloreto de sódio (NaCl), em que adiciona-se NaCl à mistura reacional, produzindo cloro (Cl_2) no ânodo e aumentando a condutividade da solução, podendo ocasionar a formação de espécies de cloro livre que atuarão na remoção desses poluentes. Adicionalmente, 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; YANG, 2020).

Estudos revelam que este tipo de processo pode ocasionar a formação de organoclorados e cloro-oxigenados, porém esses intermediários tóxicos podem ser removidos

durante a eletro-oxidação e emprego de irradiação UV, reduzindo a toxicidade dos produtos finais. 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 20, e 28 a 30, expõem as reações fotoquímicas para o cloro em solução aquosa (AQUINO et al., 2017; DEL MORO et al., 2016; KISHIMOTO et al., 2018; MALPASS et al., 2011; MALPASS et al., 2012; REMUCAL; MANLEY, 2016; SHU et al., 2014).

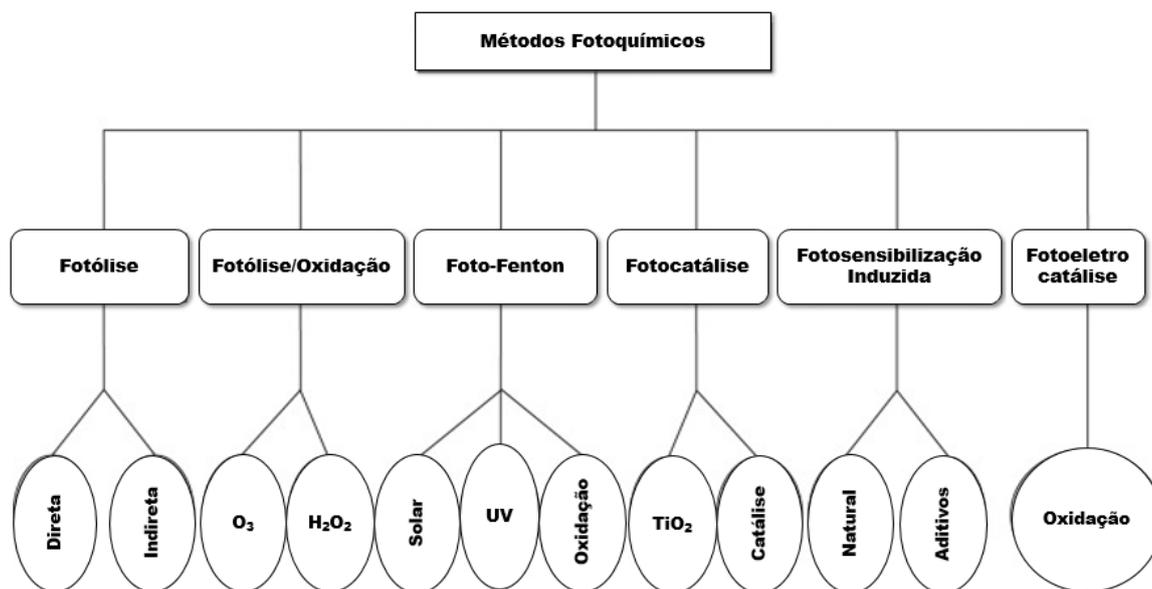


Em outros estudos evidencia-se que o método eletroquímico foto-assistido é eficaz na degradação de pesticidas (MALPASS et al., 2006; MALPASS et al., 2012), além de outros poluentes, tais como espécies complexadas (ANTONELLI et al., 2020; ANTONIN, 2012) e corantes têxteis (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2007; MALPASS et al., 2010).

3.2.2 Processos Fotoquímicos

Ao longo do tempo, os métodos fotoquímicos foram sendo adaptados e melhorados, apresentando-se como tipos de tratamentos alternativos para pesticidas em comparação às técnicas tradicionais, culminando com a mineralização completa dessas substâncias. Para exemplificar, a Figura 4 exhibe alguns métodos baseados no emprego de radiação luminosa como fonte de energia, para tratamento de pesticidas. Como fonte de fótons tem-se a luz solar natural ou irradiação ultravioleta (UV), bem como a luz visível, como por exemplo, lâmpadas de xenônio ou de mercúrio (REDDY, KIM, 2015).

A irradiação UV consiste em um reagente seletivo que possibilita uma reação química, e proporciona a quebra de ligações químicas, formando novos compostos simples, podendo ser empregada na desinfecção de água. O emprego de luz com comprimento de onda adequado permite a transmissão de fótons de luz, gerando radicais fotoinduzidos, os quais atuarão na degradação de poluentes recalcitrantes. O espectro de UV possui faixa de comprimento de onda de 100 a 400 nm, caracterizando-se como UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm), e UV-C (200-280 nm) (GMUREK et al., 2017).

Figura 4 – Métodos fotoquímicos para tratamento de pesticidas

Fonte: Adaptado (REDDY, KIM, 2015)

A absorção de energia radiante, de fótons pelas moléculas reagentes, pode ocasionar alterações fotofísicas ou fotoquímicas. Nos processos fotoquímicos, a transformação das moléculas reagentes pode acontecer por dois caminhos. As moléculas reagentes podem absorver a luz radiante e se transformar, ocorrendo, neste caso, a chamada fotólise. As moléculas reagentes, ou seja, os sensibilizadores, podem absorver a energia da luz e se transformar em outras formas químicas por ativação. Isso envolve a clivagem homolítica de moléculas ativadas para formar os produtos de degradação (CHIN; BERUBE, 2005; GMUREK et al., 2017; OU et al., 2016; PANG et al., 2011; REDDY et al., 2010; REDDY et al., 2016; YEASMIN et al., 2009; ZOSCHKE et al. 2014).

Algumas moléculas são resistentes à fotólise, apesar de que a absorção de energia luminosa ocasione a fotodegradação. Nas técnicas fotoquímicas, na presença de oxidantes ou catalisadores adicionais, tem-se a geração de intermediários de oxigênio reativos e de vida curta, como os radicais hidroxila (OH). A degradação fotoquímica se estende até a mineralização completa do poluente, formando dióxido de carbono, água e ácidos minerais. Alguns inconvenientes podem ser observados ao aplicar um método fotoquímico, como requerimento de grande volume do sistema, afetando a penetração de luz, e alta demanda de energia. As vantagens ao optar-se pelo uso de luz UV estende-se ao tratamento de uma ampla faixa de contaminantes, menos suscetível a alterações de pH, e dispensando a adição de reagentes químicos (CHIN; BERUBE, 2005; GMUREK et al., 2017; OU et al., 2016; PANG

et al., 2011; REDDY et al., 2010; REDDY et al., 2016; YEASMIN et al., 2009; ZOSCHKE et al. 2014).

A aplicação dos métodos fotoquímicos está relacionada à eficiência, ao custo da energia necessária para produzir radiação em determinado comprimento de onda, à faixa de radiação. No âmbito científico, pesquisas sobre modificações de catalisadores e novos fotossensibilizadores para emprego de luz visível ou luz solar a baixo custo viabilizam economicamente a utilização dessas fontes de radiação nestes processos de tratamento destinados à efluentes e águas residuais contendo poluentes persistentes (GMUREK et al., 2017).

3.2.2.1 Fotólise

A fotólise envolve a interação entre luz UV e o composto alvo, induzindo uma série de reações químicas, podendo ser direta ou indireta, dependendo da via absorção de radiação ao induzir a mudança química. Em se tratando de fotólise direta, tem-se a absorção de fótons pelo poluente antes de qualquer reação fotoquímica. O poluente alvo no estado fundamental, excitado pelos fótons de luz, se converte em estado excitado com energia potencial mais alta através de irradiação direta (Equação 31). O composto do estado excitado pode retornar ao estado fundamental, liberando a energia (Equação 32), ou ser convertido em intermediários, espécies radicais, através de reações fotoquímicas (Equação 33) Na estrutura do pesticida, cromóforos absorvem a energia radiante para formar moléculas ativadas de pesticida (GMUREK et al., 2017; HE et al., 2016; LAM et al., 2003; MATILAINEN, SILLANPÄÄ, 2010; REDDY et al., 2010; RUBIO-CLEMENTE et al., 2014; SANCHES et al., 2010; SANTOS et al., 2016; YEASMIN et al., 2009).



onde P representa o poluente alvo no estado fundamental, e P^* , o poluente no estado excitado.

Essas moléculas excitadas podem então ser submetidas a processos de homólise, heterólise ou fotoionização. Tais moléculas podem ser também simplesmente decompostas após a absorção da energia da luz dos fótons. Neste tipo de fotólise, lâmpadas UV, lâmpadas de xenônio ou simuladores solares, que emitem luz visível, ou luz solar, podem ser utilizadas, dispensando-se o emprego de substâncias adicionais. Em geral, a fotodegradação de pesticidas, parabenos, ftalatos, dentre outros, é operada com lâmpadas de baixa pressão e comprimento de onda de 254 nm (GMUREK et al., 2017; HE et al., 2016; LAM et al., 2003; MATILAINEN, SILLANPÄÄ, 2010; REDDY et al., 2010; RUBIO-CLEMENTE et al., 2014; SANCHES et al., 2010; SANTOS et al., 2016; YEASMIN et al., 2009).

Na fotólise indireta, espécies, de diferente composição química em relação ao pesticida, absorvem a luz, desencadeando uma série de reações, facilitando a transformação do pesticida. Tais espécies atuam como fotossensibilizadores, que absorvem a luz, produzindo oxidantes, os quais promovem a destruição do pesticida. No processo em questão, a degradação depende da absorção de luz pelas espécies sensíveis à irradiação UV. A degradação foto-oxidativa pode ocorrer na presença de oxigênio, reagindo com os intermediários. A oxidação adicional pode ocasionar a degradação de poluente alvo, formando produtos mais simples, tais como dióxido de carbono e água, conforme Equação 34 (GMUREK et al., 2017; LAM et al., 2003; LESTER et al., 2013; NORVILL et al., 2016; REDDY et al., 2010; REMUCAL, 2014; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; RUBIO-CLEMENTE et al., 2014; SANCHES et al., 2010; SANTOS et al., 2016; YEASMIN et al., 2009; YOUSIF; HADDAD, 2013).

Sendo assim, substâncias altamente recalcitrantes, como os pesticidas, difíceis de sofrer alteração química com outros métodos convencionais, podem ser submetidos com sucesso à fotodegradação simples. Uma maior taxa dessa degradação pode ser conseguida ao combinar o processo de fotólise com outras técnicas de tratamento e/ou oxidantes químicos, uma vez que aumenta a geração de radicais hidroxila. Dessa maneira, a escolha dentre os sistemas de tratamento está associada à relação com variáveis, tais como o fluxo de efluentes, os tipos e concentrações de contaminantes presentes nesses efluentes, a extensão da remoção, dentre outras. Adicionalmente, a fotólise depende de diversos critérios, tais como pH da solução, dissociação dos compostos, teor de matéria orgânica, absorção competitiva de radiação, concentração de oxigênio, formação de espécies de oxigênio e de espécies reativas de oxigênio (GMUREK et al., 2017; LAM et al., 2003; LESTER et al., 2013; NORVILL et al., 2016; REDDY et al., 2010; REMUCAL, 2014; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; RUBIO-

CLEMENTE et al., 2014; SANCHES et al., 2010; SANTOS et al., 2016; YEASMIN et al., 2009; YOUSIF; HADDAD, 2013).

A degradação de dois pesticidas, bromoxynil e trifluralina, foi investigada por Chelme-Ayala et al. (2010) em soluções de água ultrapura e natural sob luz ultravioleta (UV) e uma combinação de UV e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O efeito do pH na fotooxidação dos pesticidas também foi estudado. Os resultados indicaram que o processo UV/ H_2O_2 aumentou a taxa de oxidação em comparação com a fotólise direta. Uma degradação de 90% com dose de UV de 333 e 188 $mJ\ cm^{-2}$ foi obtida para bromoxynil e trifluralina, respectivamente, em água natural, e com H_2O_2 na concentração de $8,8 \times 10^{-4}$ M. Avaliou-se a toxicidade aquática e constatou-se uma diminuição na toxicidade aguda das amostras após o tratamento para ambos os pesticidas.

3.2.2.2 Parâmetros operacionais referentes aos processos fotoquímicos

Dentre os fatores que afetam os processos fotoquímicos, pode-se destacar a intensidade e o comprimento de onda da irradiação UV, além do pH da solução, adição de agentes oxidantes, dosagem e modificação do catalisador.

Um dos parâmetros que exerce influência na degradação de contaminantes pelo processo fotoquímico consiste na intensidade da irradiação UV. Quanto maior a intensidade dessa irradiação, a separação dos pares elétrons-buracos torna-se mais eficiente, em consequência, mais espécies de radicais reativos são formadas (GAR ALALM et al., 2016; MACAWILE et al., 2011).

O comprimento de onda consiste em outro critério que interfere nos processos fotoquímicos, principalmente na fotólise direta e ativação do catalisador. Dependendo da fonte de luz, libera-se diferentes comprimentos de onda e energia, como por exemplo, 185 nm (vácuo), 254 nm (ultravioleta), 400 nm (visível). Ao aplicar-se a fotólise direta sem fotocatalisador, a absorção de luz pelo poluente ocorre na região do UV com comprimento de onda de até 460 nm. Em se tratando de leds UV, tem-se maior liberação de energia para fontes de luz com menor comprimento de onda (CIZMIC et al., 2017; ESKANDARIAN et al., 2016).

Outro fator relevante trata-se do pH da solução, dado que uma alteração do pH está associada à carga do catalisador e à força do ácido. Nesse sentido, torna-se necessário indicar a dosagem e carga de catalisador, e a quantidade de radicais reativos (ADITYOSULINDRO et al., 2017; RAO et al., 2016; YUAN et al., 2016; ZHANG et al., 2015).

Em relação à dosagem de catalisador, um aumento resulta em incremento na área superficial, gerando uma maior quantidade de radicais reativos. No entanto, deve-se atentar para a otimização desse parâmetro, uma vez que em excesso ocasiona aglomeração do catalisador, com espalhamento das ondas luminosas, gerando maior turbidez da solução, impedindo a penetração de luz (HASSANI et al., 2015).

A adição de aditivos químicos como agentes oxidantes deve ser introduzido em uma concentração ótima, mediante análise criteriosa, posto que um excesso desses reagentes gera reações de competitividade, reduzindo a quantidade de radicais reativos e, conseqüentemente, comprometendo o processo de degradação do contaminante (BOLOBAJEV, GOI, 2017; DAVIDIDOU et al., 2017; WEI et al., 2015).

A modificação do catalisador de óxido de metal, como por exemplo de ZnO e TiO₂, pela incorporação de íons metálicos ou não-metálicos, possibilita a separação entre elétrons e buracos, permitindo uma maior absorção da luz, aumentando a atividade catalítica, e reduzindo a energia do *band gap*. Isso porque esses óxidos, apesar de possuírem alta estabilidade química e durabilidade, apresentam altos valores para a taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos e energia do *band gap*. Vale ressaltar a importância da otimização desse critério, pois o excesso de doping na superfície do óxido pode inibir a atividade catalítica, afetando o desempenho do processo fotoquímico (BILGIN, 2017; DURÁN-ÁLVAREZ et al., 2016; HASSANI et al., 2017; LIN et al., 2017; MOSLEH, RAHIMI, 2017; RAMANDI et al., 2017; TABASIDEH et al., 2017).

3.2.3 Processos Sonoquímicos

Atualmente os processos sonoquímicos têm despertado interesse da comunidade científica, visto que aplica energia ultrassônica em reações químicas. A irradiação ultrassom (US) trata-se de vibrações acústicas, de ondas ultrassônicas com frequência acima dos limites da audição humana (> 16 kHz), cuja frequência situa-se na faixa de 16 kHz a 500 MHz, e comprimentos de onda sucessivos de 10 a 0,01 cm. Em relação à aplicação, o ultrassom de alta frequência (2 a 10 MHz) é utilizado em imagens médicas, o de baixa frequência (20 a 1000 kHz), em sonoquímica e aplicações industriais. A aplicação da energia ultrassônica em reações químicas proporciona um ambiente oxidativo, em que radicais muito reativos são formados na presença de diferentes gases para degradação de poluentes persistentes presentes em efluentes industriais e águas residuais (KLIMA, 2011; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010;

MAHVI, 2009; MASON; BERNAL, 2012; PANDA, MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; WANG; XU, 2012).

Além disso, essa técnica de ativação não necessita de aditivos ou produtos químicos adicionais, requerendo somente a presença de um líquido, como água ou água saturada de gás, para transmitir sua energia, assessorando no tratamento desses efluentes industriais e águas residuais. Adicionalmente, esse processo pode ser caracterizado como limpo e seguro, ocasionando comprimento de onda com alta distância de penetração (alcance de 20 a 30 cm de sua fonte), o que potencializa a eficiência da degradação de poluentes persistentes. Porém, a aplicação de irradiação US apresenta como limitação a necessidade de uma alta demanda de energia para efetuar o tratamento, resultando em um custo de operação elevado (KLIMA, 2011; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010; MAHVI, 2009; MASON; BERNAL, 2012; PANDA, MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; WANG; XU, 2012).

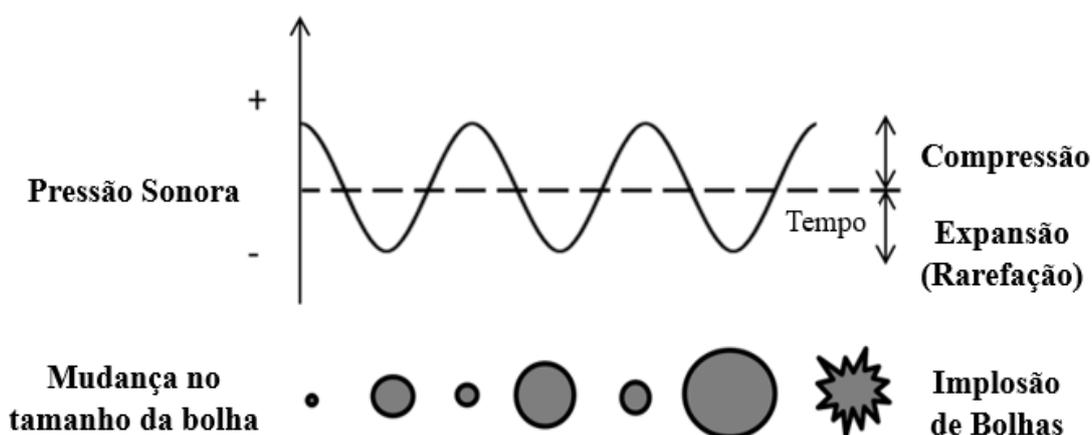
A transmissão da energia ultrassônica pode ser direta ou indireta. Na transmissão direta a vibração ocorre na superfície do material por meio de um transdutor, sendo utilizada em aplicações nas áreas de engenharia e medicina. Na indireta, a transmissão de energia acontece via cavitação, sendo conduzida no líquido, empregada em processos químicos. Em geral, a transmissão indireta de energia denomina-se cavitação acústica (ADEWUYI, 2005; KLIMA, 2011; MAHVI, 2009; MASON; BERNAL, 2012; PANG et al., 2011; WANG; XU, 2012).

A cavitação acústica consiste em um fenômeno no qual ocorre a formação, o crescimento, e o colapso violento com implosão de bolhas nas cavidades de vapor e gases, sob alta pressão acústica, ocasionando transformações químicas e mecânicas que aceleram a destruição de poluentes persistentes no líquido. A propagação da irradiação US abrange ciclos de compressão e rarefação, conforme apresentado na Figura 5, sendo que a cavitação acústica ocorre durante o ciclo de rarefação (ADEWUYI, 2005; KLIMA, 2011; MAHVI, 2009; MASON; BERNAL, 2012; PANDA, MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; SHIMIZU et al., 2010; WANG; XU, 2012).

Em meio aquoso, a transmissão do ultrassom ocorre por meio de ondas de compressão e rarefação, impulsionadas nas moléculas da solução, gerando um campo acústico. As moléculas são unidas por ciclos de compressão, enquanto ciclos de rarefação as separam, devido à magnitude da pressão negativa. Quando o ciclo de rarefação predomina sob as forças de atração das moléculas no líquido, em alta potência, os sítios de nucleação são criados com os gases aprisionados, formando-se as bolhas de cavitação. Estas bolhas crescem gradualmente, aumentando em ciclos sucessivos, sob pressão acústica positiva, durante o

ciclo de compressão. O campo acústico é influenciado pela interferência de outras bolhas produzidas ao redor. Assim, algumas delas sofrem brusca expansão, atingindo um tamanho instável, e entram em colapso, acontecendo as implosões. Neste ponto, a bolha de cavitação atua como uma região localizada denominada de “*hotspot*”, gerando altas temperaturas e pressões (Figura 5) (ADEWUYI, 2005; KLIMA, 2011; MAHVI, 2009; MASON; BERNAL, 2012; PANDA, MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; SHIMIZU et al., 2010; WANG; XU, 2012).

Figura 5 – Ciclos de compressão e rarefação na propagação de irradiação ultrassom, com formação e colapso de uma bolha de cavitação



Fonte: Adaptado (YAP et al.; 2019)

3.2.3.1 Sonólise

O emprego da irradiação US em reações químicas permite a execução de processos químicos através das bolhas de cavitação acústica, uma vez que tem-se a criação de um ambiente oxidativo com a geração de radicais bastante reativos, os quais atuarão na degradação dos contaminantes presentes em efluentes industriais e águas residuais. Nesse processo sonoquímico, a degradação dos poluentes persistentes pode acontecer em três regiões da reação química, sendo interior da bolha, na interface da bolha (entre bolha de cavitação e solução), e na solução circundante (EREN, 2012; KARACA et al., 2016; KLIMA,

2011; MAHVI, 2009; MASON, 2007; MASON; BERNAL, 2012; PANDA; MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; SHIMIZU et al., 2010).

No interior da bolha, no momento do seu colapso, tem-se condição extrema de temperatura e pressão, em que a temperatura pode atingir até 5000 K, e a pressão 1000 atm, agindo como um mini-reator. Sob efeito da acústica cavitacional, a irradiação US produz ondas acústicas que se propagam no meio da solução, liberando gases, com altas pressões e temperaturas, provocando a quebra das ligações químicas do composto alvo, bem como a formação de radicais hidroxila. Além disso, tem-se dissociação térmica, a clivagem homolítica de moléculas de gases ou do solvente (oxigênio e água) com conversão em espécies altamente oxidantes. Adicionalmente, tem-se a geração de radicais hidroxila a partir da sonólise da água, conforme apresentado nas Equações 35 a 39 (EREN, 2012; KARACA et al., 2016; KLIMA, 2011; MAHVI, 2009; MASON, 2007; MASON; BERNAL, 2012; PANDA; MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; SHIMIZU et al., 2010).



Na interface da bolha (entre o gás da bolha e o líquido da solução) a temperatura pode variar de 1000 a 2000 K. A propagação de radicais oxidantes do interior da bolha para sua interface ocorre em virtude da diferença de temperatura entre essas duas regiões. A pirólise prevalece em altas concentrações de soluto, sendo menos frequente na região da interface, enquanto que as reações de radicais livres predominam nesta região, de baixas concentrações de soluto. Dessa maneira, normalmente o processo de degradação ocorre nessa região de interface da bolha. O H_2O_2 pode ser produzido devido à auto-recombinação de $\bullet OH$ e $\bullet OOH$, bem como pode ainda reagir com os radicais que se propagam do interior da bolha, contribuindo para uma maior geração de radicais livres reativos ($\bullet OH$ e $\bullet OOH$), intensificando a eficiência da degradação do contaminante (Equações 40 a 43) (EREN, 2012; KLIMA, 2011; MASON, 2007; MASON; BERNAL, 2012; PANDA; MANICKAM, 2017; SHIMIZU et al., 2010).



No líquido da solução circundante, sob temperatura ambiente, não ocorre atividade sonoquímica primária. Uma pequena quantidade de radicais livres, gerados na interface da bolha, migram para o seio do líquido, reagindo com o substrato e formando novos produtos. As moléculas presentes no meio, de acordo com suas concentrações e propriedades físicas, reagem com os radicais ou, pouco provavelmente, sofrem pirólise. Os radicais gerados reagem uns com os outros para formar novas moléculas e radicais, ou migram para o seio do líquido agindo como oxidantes (Equações 44 a 47). A degradação de compostos não voláteis e hidrofílicos torna-se capaz pela ação de radicais hidroxila, ocorrendo principalmente no seio da solução, visto que no interior da bolha esse processo dificilmente acontece (EREN, 2012; KLIMA, 2011; MASON, 2007; MASON; BERNAL, 2012; PANDA; MANICKAM, 2017; PANG et al., 2011; SHIMIZU et al., 2010).



Neste contexto, o processo sonoquímico pode ser empregado com êxito no tratamento de água, na descontaminação orgânica, além de se estender à purificação de ar, desidratação de lodos, lixiviação de metal, em virtude de consistir em um método compacto e transportável. Em comparação às tecnologias convencionais de tratamento para remoção de poluentes persistentes, possui inúmeras vantagens, como por exemplo, formação *in situ* das espécies oxidantes, ausência de produtos químicos ou tóxicos no processo, baixa demanda de energia, além do processo poder ser realizado à temperatura ambiente e sem controle de pH (MASON, 2005).

Em sonoquímica, a irradiação US pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos. Em reações homogêneas, os efeitos mecânicos e químicos do colapso da bolha podem acontecer em duas diferentes regiões; dentro da bolha, funcionando como um micro reator de altas temperatura e pressão, e na região imediata ao colapso da bolha, local onde a força de cisalhamento é produzida (GARBELLINI et al., 2008). Em reações heterogêneas, que compreende a interface sólido-líquido, a bolha de cavitação pode estourar próxima ou sobre uma superfície sólida. Neste caso, tem-se a microinjeção do líquido na superfície do material a velocidades de até 200 m s^{-1} , cujo efeito equivale a um potente jato de alta pressão, podendo ser usado em limpeza, com o inconveniente de provocar corrosão da superfície do material (MASON; BERNAL, 2012).

A degradação do pesticida metomil, um inseticida carbamato, foi realizada por Raut-Jadhav et al. (2016) utilizando-se irradiação ultrassom, e sua combinação com o processo H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton. O estudo do efeito do pH e da densidade de potência do ultrassom indicou que a extensão máxima de degradação de 28,57% poderia ser obtida no pH ótimo de 2,5 e a densidade de potência de $0,155 \text{ W/mL}$. A aplicação da irradiação US em combinação com o processo H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton acelerou ainda mais a taxa de degradação de metomil, apresentando degradação completa em 27, 18 e 9 minutos, respectivamente. O estudo de mineralização provou que uma combinação de processo US e foto-Fenton é o processo mais eficaz com extensão máxima de mineralização de 78,8%. Na análise de eficiência energética e custo, a combinação do processo US/foto-Fenton demonstrou ser mais eficiente em termos de energia e custo efetivo.

Agarwal et al. (2016) aplicaram a técnica de ultrassom na remoção de azinfos metil e clorpirifós, pesticidas organofosforados. Investigou-se o efeito dos seguintes parâmetros: pH, concentração inicial de pesticida, frequência, potência elétrica e tempo de tratamento. Os resultados mostraram que o azinfos metil e o clorpirifós foram degradados de forma eficaz e rápida pela técnica ultrassom. Foram determinadas as condições ótimas de operação: pH inicial 9, concentração inicial de pesticida 1 mg/L , frequência 130 kHz , energia elétrica 500 W , e tempo de tratamento 20 minutos, alcançando uma degradação de 78,50% para azinfos-metila e 98,96% para clorpirifós, em 20 minutos de tempo de contato.

O emprego da irradiação US, através do processo de cavitação proporciona ativação de catalisadores sólidos e potencialização da transferência de massa para a superfície do material. Isso porque a transferência da energia ultrassônica para a solução intensifica o movimento de espécies eletroativas até a superfície do eletrodo, reduzindo a camada de difusão (MAHVI, 2009; MASON, 2007; MASON; BERNAL, 2012). Este motivo configura em um incentivo

para a combinação da técnica de ultrassom/cavitação aos processos catalítico, fotoquímico e eletroquímico.

3.2.3.2 Sonofotólise

A sonofotólise pode ser definida como a aplicação simultânea de irradiação UV e US. Apesar dessas irradiações gerarem energia de fontes distintas, tem-se uma produção contínua de radicais hidroxila, disponíveis para as reações químicas, resultando em alta concentração desses radicais, maximizando a taxa de degradação dos poluentes persistentes. Esses radicais hidroxila, formados pelo colapso das bolhas de cavitação, possuem vida curta e, assim, recombina-se gerando peróxido de hidrogênio. Por sua vez, este, acumulado na sonólise, é rapidamente consumido quando exposto à fotólise. Sob sonofotólise, tem-se baixa concentração de peróxido de hidrogênio devido à produção e consumo de peróxido de hidrogênio concomitante por sonólise e fotólise, respectivamente. Diante do exposto, a geração de radicais reativos ao oxigênio por aplicação do processo de sonofotólise pode ser favoravelmente apropriada na degradação de contaminantes (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2008; KHOKHAWALA; GOGATE, 2010; NA et al., 2012; PARK et al., 2014; XU et al., 2013).

A degradação do pesticida carbaryl, produto químico da família carbamato usado principalmente como um inseticida, foi analisada por Khoobdel et al. (2010). Os processos de sonólise e fotólise foram aplicados em amostras sintéticas de laboratório de água de torneira. Utilizou-se carbaryl (80%) para preparar as amostras. A primeira concentração de todas as amostras foi de 4 mg/L. Os testes de ultrassom foram realizados no reator ultrassônico de 35, 100 e 130 Hz. Para os testes de fotólise usou-se lâmpada de 400 w. No processo de fotólise atingiu-se a degradação de 35% e 63% do pesticida após 1 hora em 35 Hz, e 130 Hz, respectivamente. Um aumento da frequência e tempo de exposição resultaram em uma melhor taxa de degradação do pesticida carbaryl. A combinação de irradiação US de alta frequência e irradiação UV foram consideravelmente mais efetivas que essas técnicas aplicadas individualmente.

3.2.3.3 Sonoeletroquímica

A sonoeletroquímica trata-se da aplicação de irradiação US em combinação com o processo eletroquímico, tornando possível a degradação/remoção de várias classes de poluentes. Um fator que afeta este processo refere-se à disponibilidade de certos tipos de equipamentos a serem empregados na aplicação desta técnica, tais como banhos de ultrassom e sondas ultrassônicas. Em relação aos sistemas comerciais de sonda ultrassônica, grande parte funciona com frequência de 20 kHz, e em se tratando de banho ultrassom, a maioria opera com 40 kHz. Em escala de laboratório, alguns modelos de reatores têm sido utilizados para a degradação/remoção de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais (BRETT, 2008; BRINGAS et al., 2011; MASON, 2005; YAQUB; AJAB, 2013).

No que diz respeito à célula eletroquímica, dois arranjos de reatores em batelada podem ser utilizados, sendo a célula eletroquímica mergulhada no banho ultrassom, e a imersão da sonda ultrassônica na célula eletroquímica. A transmissão de potência no interior da célula eletroquímica através do banho ultrassom é baixa no primeiro arranjo. Dessa maneira, os resultados dos estudos baseados nesse tipo de arranjo revelam a dependência quanto à sua posição, já que a distribuição do campo de ultrassom não acontece de forma homogênea. Comumente, utiliza-se banho de ultrassom para dissolução de substâncias e limpeza de superfícies, em virtude de possuir frequência fixa, na faixa de 20 a 100 kHz (BRETT, 2008; BRINGAS et al., 2011; MASON, 2005; YAQUB; AJAB, 2013).

No trabalho de Santos et al. (2017) o processo sonoeletroquímico foi aplicado na degradação do herbicida oxifluorfem presente em efluentes líquidos provenientes da lavagem do solo assistida por surfactante. Os resultados mostram que essa tecnologia combinada é muito eficiente e atinge a mineralização completa dos resíduos. A degradação completa é alcançada mesmo quando a eletrólise simples é aplicada, e apenas dois intermediários são detectados por HPLC em concentrações muito baixas. O efeito da irradiação US observado no pesticida deve-se ao fato de que os radicais reativos oxidam os compostos aromáticos de forma bastante eficaz.

3.2.3.4 Parâmetros Operacionais referentes aos processos sonoquímicos

Para uma eficaz condução do processo sonoquímico, torna-se indispensável identificar os principais parâmetros operacionais que afetam o fenômeno de cavitação, responsável por induzir as reações sonoquímicas, bem como as taxas e rendimentos dessas reações, com o

objetivo de estabelecer as condições experimentais ótimas deste processo. Alguns fatores devem ser analisados, tais como frequência e potência do ultrassom, dentre outros.

Um parâmetro relevante trata-se da frequência, visto que para ocorrer cavitação no líquido necessita-se de um tempo determinado capaz de permitir que as moléculas sejam afastadas. Esse parâmetro atua na atividade cavitacional, incluindo temperatura no interior da bolha, população de bolhas, tempo de vida da bolha e limiar de cavitação (ADEWU-YI, 2005; CAPOCELLI et al., 2012; EREN; INCE, 2010; MASON, 2005; PAPADOPOULOS et al., 2016; TEH et al., 2017).

Sob altas frequências, o ciclo de rarefação ocorre em um tempo muito curto, resultando em bolhas pequenas com temperatura de colapso baixa, requerendo maior energia do sistema, gerando dificuldade na produção de cavitação em líquidos. Como consequência, tem-se uma redução na formação de radicais reativos, diminuindo a taxa de degradação do contaminante. De fato, isso deve-se à duração de tempo e intensidade insuficientes, tanto para iniciar a cavitação quanto para ocorrer o colapso das bolhas, durante o ciclo de rarefação da onda sonora (ADEWU-YI, 2005; CAPOCELLI et al., 2012; EREN; INCE, 2010; MASON, 2005; PAPADOPOULOS et al., 2016; TEH et al., 2017).

Para frequências baixas, tem-se bolhas maiores, decorrendo em temperatura de colapso alta e tempo de vida da bolha maior. Como o colapso da bolha possui longa duração, a incidência de colapso é baixa, limitando a produção de radicais reativos. Portanto, recomenda-se a utilização de baixas frequências na aplicação do método sonoquímico, com determinação da frequência ótima em diferentes potências ultrassônicas, para maximizar o processo de degradação de poluentes persistentes (ADEWU-YI, 2005; CAPOCELLI et al., 2012; EREN; INCE, 2010; MASON, 2005; PAPADOPOULOS et al., 2016; TEH et al., 2017).

A potência do ultrassom consiste em um outro critério que interfere no efeito cavitacional, sendo imprescindível um valor mínimo de potência para atingir o limiar cavitacional, o qual depende da frequência do ultrassom. Sob altas potências tem-se maior dissipação de energia, ocasionando um colapso mais violento das bolhas de cavitação, com altas temperatura e pressão, inferindo-se em fluxo turbulento no sistema. Isso poderia provocar um aumento da transferência de massa do poluente na superfície do catalisador (ADITYOSULINDRO et al., 2017; HASSANI et al., 2017; MASON, 2005; RAMANDI et al., 2017; TEH et al., 2017; VILLAROEL et al., 2014).

Entretanto, ao ultrapassar o valor ótimo para potência, o efeito cavitacional é afetado negativamente. Isso porque a produção e o tamanho das bolhas aumentam, essas bolhas

flutuam para a superfície do líquido, resultando na transferência das ondas ultrassom, e colapso incompleto das bolhas no ciclo de compressão, tendo, conseqüentemente, uma atenuação da energia ultrassônica, interferindo no processo de degradação do contaminante (ADITYOSULINDRO et al., 2017; HASSANI et al., 2017; MASON, 2005; RAMANDI et al., 2017; TEH et al., 2017; VILLAROEL et al., 2014).

Adicionalmente, uma grande quantidade de energia que entra no sistema, ou seja, a intensidade da irradiação ultrassônica, equivale a uma barreira para a transmissão da energia ultrassônica. Uma alteração dessa intensidade está sujeita à variação da frequência e do potencial aplicado. Dessa maneira, em sonoquímica, geralmente trabalha-se com intensidade de irradiação ultrassônica baixa e temperatura ambiente (ADITYOSULINDRO et al., 2017; HASSANI et al., 2017; MASON, 2005; RAMANDI et al., 2017; TEH et al., 2017; VILLAROEL et al., 2014).

Outro fator significativo que interfere no processo sonoquímico de degradação do contaminante, bem como na disponibilidade de radicais reativos (como por exemplo, o radical hidroxila), na determinação do estado de carga e tamanho do catalisador, refere-se ao pH da solução. Durante a reação, a mudança do pH da solução depende da força do ácido do composto alvo e da carga do catalisador (YAP et al., 2019).

As forças de cisalhamento constituem um parâmetro importante no fenômeno de cavitação. A resistência ao cisalhamento possui como medida a viscosidade, por isso esse fenômeno dificilmente ocorre em soluções viscosas. Por outro lado, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade, tornando mais fácil tal fenômeno. Para temperaturas altas tem-se a produção de muitas bolhas de cavitação, impedindo o espalhamento das ondas sonoras e reduzindo a dissipação de energia (MASON, 2005).

Dessa maneira, a combinação de processos oxidativos avançados com outras tecnologias de tratamento de águas residuais e efluentes, com finalidade de tratamento, pré-tratamento e/ou pós-tratamento, visam superar as questões operacionais associadas às complexas matrizes de água, para atender os parâmetros relacionados ao tratamento de água. 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.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Por definição, o planejamento experimental consiste em uma técnica na qual se aplicam parâmetros estatísticos e científicos para tratamento de um conjunto de experimentos, a fim de determinar a influência de fatores/variáveis do sistema estudado nos resultados de um processo. Dessa maneira, obtém-se a otimização do processo, gerando resultados confiáveis economicamente, em termos de custo e tempo, visto que tem-se a análise das variáveis simultaneamente e redução do número de ensaios (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; BUTTON, 2016; SOUSA, 2016; MITRA et al., 2016; TAHARA; ROSENFELD, 2014; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

No planejamento estatístico do experimento diversos fatores/variáveis de entrada de um sistema são identificados, estudados e alterados para analisar a influência significativa dos mesmos sobre a variável resposta de interesse. Após esta etapa de estudo do sistema experimental, seleciona-se o tipo de planejamento a ser empregado para estimativa do efeito desses fatores no resultado. Para realização de um planejamento experimental, existem inúmeros tipos de modelos que permitem a combinação de variáveis e níveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; BUTTON, 2016; SOUSA, 2016; MITRA et al., 2016; TAHARA; ROSENFELD, 2014; TEÓFILO; FERREIRA, 2006). No presente estudo, para efetuar o planejamento experimental empregou-se o planejamento fatorial e o planejamento composto central.

3.3.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial trata-se de um experimento fatorial que investiga a influência das variáveis de interesse, bem como o efeito de interação na resposta. Este tipo de planejamento é empregado ao se trabalhar com duas ou mais variáveis independentes, denominadas fatores. Representado matematicamente por b^k , contendo k fatores, sendo que cada um deles possui b níveis, permite a realização dos experimentos com as combinações dos fatores em todos os níveis, e caracterização dos efeitos principais e das interações dos fatores (BEZERRA et al., 2008; CALADO; MONTGOMERY, 2003; COLOMBARI, 2004; GALDÁMEZ, 2002; SOUSA, 2016; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Esses efeitos principais e interações dos fatores podem ser representados pela intensidade do efeito, e direção do efeito (\pm). Atribui-se o sinal negativo (-1) para um nível baixo, quando a variação do nível (-1) gera uma diminuição na resposta. O sinal positivo (+1)

é atribuído par um nível alto, em que a variação do nível (+1) resulta em um aumento na resposta. Assim, torna-se possível a determinação da direção e tendência dos ensaios, bem como a quantificação do erro experimental (BEZERRA et al., 2008; CALADO; MONTGOMERY, 2003; COLOMBARI, 2004; GALDÁMEZ, 2002; SOUSA, 2016; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

No planejamento fatorial, devem-se efetuar os ensaios aleatoriamente e em duplicata, buscando reduzir e estimar o erro experimental. A modelagem dos dados e análise dos resultados são realizados por meio de regressão linear e gráficos, tais como o gráfico de Pareto e os gráficos de superfície de resposta e contorno de resposta. Com isso obtém-se o comportamento da variável resposta, alcançando-se a máxima inclinação do modelo. Após essa triagem realizada pelo planejamento fatorial, objetiva-se atingir os pontos ótimos do processo, geralmente através do planejamento composto central (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; BEZERRA et al., 2008; BRASIL et al., 2007; CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.3.2 Planejamento Composto Central (PCC)

O planejamento composto central (PCC) pode ser definido como parte do planejamento fatorial, sendo uma técnica que estuda uma região mais ampla do planejamento, fornecendo um delineamento estatístico mais adequado, permitindo descrever melhor a resposta. Nesta técnica, os experimentos são apresentados nos níveis negativos e positivos, em pontos axiais e centrais, o nível zero. Além disso, também são apresentadas curvas de nível de definição da região de máximo, fornecendo a estimativa de termos quadráticos e do erro puro (BREITKREITZ; SOUZA, POPPI, 2014; LIMA, 2013; MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Neste tipo de planejamento experimental são realizados experimentos contendo k fatores, sendo que cada um deles possui cinco níveis, possibilitando a obtenção do ponto crítico, o ponto de resposta mínima ou máxima. Adicionalmente, réplicas determinam o erro experimental e curvatura de resposta. A otimização do processo através do PCC visa quantificar os fatores de relevância, objetivando atingir os melhores parâmetros do sistema através da metodologia de análise de superfície de resposta, e possibilitando determinar a região da superfície considerada ótima para o processo de degradação. (BREITKREITZ; SOUZA, POPPI, 2014; LIMA, 2013; MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos e análises 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).

4.1 PROCEDIMENTO GERAL

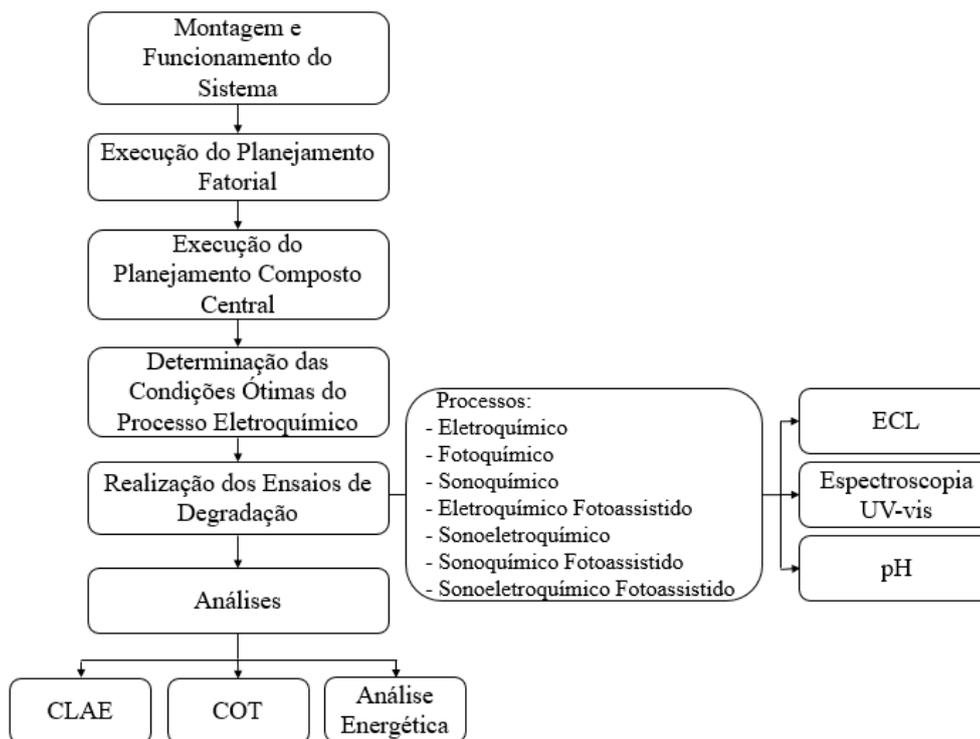
O sistema eletroquímico foi montado para realização dos testes iniciais, bem como verificação de sua operação.

Definidas as variáveis desse sistema, conforme estudos do grupo de trabalho e parâmetros da literatura (MALPASS et al., 2012; MALPASS et al., 2006), fez-se o delineamento experimental e seguiu-se para a execução do planejamento experimental por meio do planejamento fatorial 2^2 e do planejamento composto central (PCC).

A partir dos dados do planejamento experimental, obteve-se as condições ótimas do processo eletroquímico, as quais foram aplicadas nos ensaios de degradação para os diferentes processos, as técnicas isoladas, os processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico, e as técnicas combinadas, os processos eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido.

Os dados dos ensaios de degradação foram coletados em cada operação e submetidos às análises de Espécies de Cloro Livre (ECL), Espectroscopia UV-vis, pH, COT, CLAE, e Análise Energética (Eficiência de corrente (EC), Consumo energético (CE) e Eficiência Energética (EE)).

A Figura 6 mostra o esquema do procedimento geral com as informações referentes ao plano metodológico.

Figura 6 – Esquema da metodologia empregada no estudo

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

4.2 O SISTEMA SONOELETRÓQUÍMICO FOTOASSISTIDO

Os testes do planejamento experimental e os ensaios de degradação foram realizados em uma célula eletroquímica de bancada (Figura 7) com fluxo contínuo fornecido por meio de uma bomba (Cole-Parmer, 07554-90) com vazão de 10 % (5 mL s^{-1}).

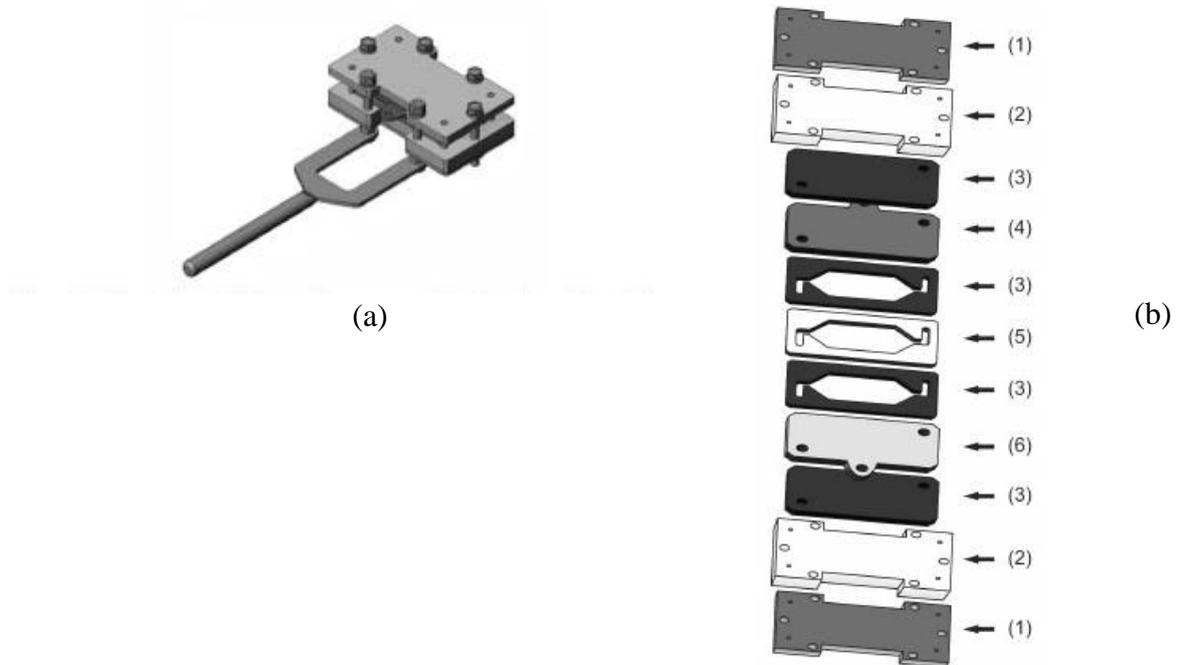
Utilizou-se como eletrodo de trabalho um ADE de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, obtido comercialmente (De Nora, Brasil) com área exposta à solução de 2 cm^2 , contra-eletrodo de malha de titânio (Ti), e eletrólito suporte, o cloreto de sódio (NaCl).

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).

Nos ensaios de degradação fotoquímica (fotoassistida) a irradiação UV foi fornecida por uma fonte luminosa de radiação UV (Osram, 375 W), e nos ensaios de degradação sonoquímica foi utilizado um banho ultrassônico (Cristófoli, Frequência Ultrassônica - 42 kHz, Potência - 60 W) para emitir a irradiação ultrassônica.

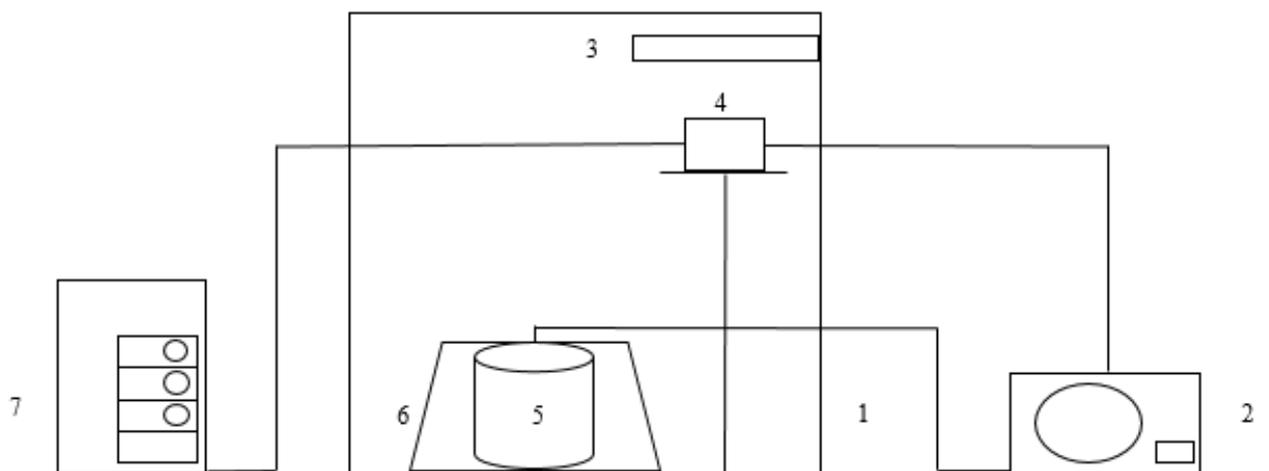
A Figura 8 apresenta o esquema geral do sistema sonoeletroquímico fotoassistido.

Figura 7 – 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: 2 cm²); (5) espaçadores de viton; (6) rede de Ti (contra-eletrodo)



Fonte: (GOMES et al., 2011)

Figura 8 – Esquema geral do sistema: 1 - Caixa Escura; 2 - Bomba; 3 - Fonte Luminosa de Radiação UV; 4 - Célula Eletroquímica; 5 - Reservatório da Solução Efluente; 6 - Banho Ultrassom; 7 - Fonte Estabilizada



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

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

Primeiramente, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 para se investigar a magnitude do efeito das variáveis (fatores), concentração de NaCl e corrente elétrica, do sistema eletroquímico nos resultados desse processo. Optou-se por um planejamento fatorial de dois níveis e duas variáveis, pois os estudos realizados pelo grupo de trabalho e as pesquisas encontradas na literatura (MALPASS et al., 2012; MALPASS et al., 2006) indicaram que essas variáveis, concentração de NaCl e corrente elétrica, são determinantes no processo eletroquímico para obtenção dos resultados da variável resposta, produção de ECL (HClO/OCl⁻).

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 (ANTONELLI et al., 2017; PINTO et al., 2019).

A adição de NaCl em uma concentração satisfatória promove um aumento na concentração de ECL pela eletrólise, melhorando o desempenho do processo, proporcionando a remoção dos contaminantes através da geração dessas espécies, principalmente o ácido hipocloroso, HClO, e o íon hipoclorito, OCl⁻ (MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017). Além disso, o NaCl apresenta um desempenho melhor que outros eletrólitos, sendo de fácil disponibilidade e baixo custo (LI et al., 2016).

Para o fator corrente elétrica decidiu-se por adotar um valor de máximo mediano, em relação aos valores utilizados pelo grupo de trabalho e encontrados na literatura, visto que a área do eletrodo de trabalho da célula apresenta um valor pequeno (2 cm²). Vale ressaltar que, segundo Aquino et al. (2017), torna-se necessário a aplicação de corrente elétrica mais alta para uma eficiente geração de ECL. Assim, deve conciliar os valores do conjunto das variáveis do processo e dos parâmetros operacionais para obtenção de resultados consistentes.

Um total de 8 experimentos com réplicas em todos os pontos foram realizados, segundo o planejamento fatorial 2^2 , em que os níveis de cada fator são mostrados na Tabela 3, e os experimentos de acordo com a matriz experimental randomizada desse planejamento (Tabela 4), gerada por meio do STATISTICA® 10.

Tabela 3 – Fatores com os valores codificados e reais do planejamento fatorial 2^2

| Fatores | Símbolos | Valores reais dos níveis codificados | |
|--|----------|--------------------------------------|------|
| | | -1 | +1 |
| Concentração de NaCl (mol L^{-1}) | X1 | 0,05 | 0,60 |
| Corrente elétrica (A) | X2 | 0,10 | 0,40 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 4 – Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^2

| Experimentos | Réplicas | Concentração de NaCl (mol L^{-1}) | Corrente elétrica (A) |
|--------------|----------|--|-----------------------|
| 1 | 2 | 0,60 (+1) | 0,40 (+1) |
| 2 | 1 | 0,60 (+1) | 0,40 (+1) |
| 3 | 2 | 0,60 (+1) | 0,10 (-1) |
| 4 | 1 | 0,60 (+1) | 0,10 (-1) |
| 5 | 1 | 0,05 (-1) | 0,40 (+1) |
| 6 | 2 | 0,05 (-1) | 0,40 (+1) |
| 7 | 2 | 0,05 (-1) | 0,10 (-1) |
| 8 | 1 | 0,05 (-1) | 0,10 (-1) |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Conforme os valores dos parâmetros operacionais encontrados na literatura, foram escolhidas as condições de operação do sistema eletroquímico para realização dos experimentos desse planejamento. Seguindo as especificações do planejamento, preparou-se as soluções aquosas de NaCl (volume = 250 mL), ajustou-se a corrente elétrica, e acionou-se o sistema eletroquímico.

De acordo com os estudos realizados pelo grupo de trabalho, decidiu-se fixar as variáveis tempo, vazão e espaçamento entre eletrodos (PINTO et al., 2019). O tempo de reação e vazão da bomba foram mantidos constantes, respectivamente 30 minutos e 10% (5 mL s^{-1}), valores os quais podem promover a remoção do poluente a uma taxa satisfatória, conciliando redução do tempo de tratamento e eficácia da degradação, segundo os estudos

realizados pelo grupo de trabalho (MALPASS et al., 2007). Optou-se por usar uma vazão baixa, visto que o aumento da taxa de fluxo não apresentou uma melhora significativa na eficiência da remoção dos poluentes estudados, conforme Panizza, Delucchi, Sirés (2010), e Zhou et al. (2016).

A escolha do processo eletroquímico para execução do planejamento fatorial deve-se ao fato de que na eletrólise de NaCl tem-se a produção de cloro (Cl_2), promovendo a geração de espécies de cloro livre (ECL) os quais atuarão na remoção dos poluentes. A condutividade da solução eletrolítica está relacionada com o espaçamento entre os eletrodos. Além disso, um baixo valor para espaçamento entre eletrodos resulta em baixo consumo de energia, devido à diminuição da resistência elétrica entre o cátodo e o ânodo (ANTONELLI et al., 2017; MALPASS; MOTHEO, 2001; QUAN et al., 2013). No trabalho de Zhang et al. (2011) foi verificada uma maior remoção do contaminante estudado ao empregar um espaçamento entre eletrodos de 0,7 cm, proporcionando um aumento da oxidação eletroquímica e melhor difusividade radical hidroxila na superfície do eletrodo. Assim, decidiu-se utilizar três espaçadores (3 cm), isso porque a utilização de somente um espaçador pode interferir na reação, mais especificamente no transporte de massa, devido à proximidade dos eletrodos.

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), de acordo com a metodologia padrão (APHA/AWWA/WEF, 2005). Os dados gerados foram analisados para obter os fatores mais significativos estatisticamente.

4.3.2 Planejamento Composto Central (PCC)

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 (PCC) 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 30 minutos e 10% (5 mL s^{-1}), e adotou-se o mesmo volume para as amostras, 250 mL.

Com base nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^2 , 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 48, 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).

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (48)$$

Com estes dados, a matriz experimental foi gerada no STATISTICA® 10 (Seção 5.1.2). 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 (ECL – variável resposta), segundo a metodologia padrão, da mesma maneira feita para o planejamento fatorial 2^2 , e pode-se obter as condições ótimas do processo (APHA/AWWA/WEF, 2005).

4.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Nos ensaios de degradação foram utilizados como poluentes os pesticidas ametrina ($C_9H_{17}N_5S$, 98,80%), diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$, 98,50%) e hexazinona ($C_{12}H_{20}N_4O_2$, 98,76%), doados pela empresa Ouro Fino Química LTDA., os quais têm sido empregados nas indústrias de fertilizantes da região. As soluções iniciais foram preparadas em água ultrapura (Milli-Q) com a concentração ótima de NaCl obtida pelo planejamento experimental, e com 20 mg L⁻¹ desses pesticidas, de acordo com os estudos realizados pelo grupo de trabalho (MALPASS et al., 2012), com o intuito de simular os níveis de concentração encontrados em efluentes de indústrias de fertilizantes.

Em se tratando de processos eletroquímicos, altas concentrações de soluções iniciais do efluente requerem maior tempo de tratamento para alcançar um resultado satisfatório da degradação do poluente. Assim, na literatura os estudos empregam valores médios de concentração inicial do efluente simulado, priorizando conciliar a eficiência de remoção e o tempo de tratamento, a fim de obter uma rápida oxidação dos compostos orgânicos pelos radicais hidroxila (LABIADH et al., 2015; MADSEN; SØGAARD; MUFF, 2015; MOREIRA et al., 2015).

Os sistemas das técnicas isoladas e combinadas foram submetidos às condições ótimas determinadas pelo planejamento experimental, fixando-se o tempo de reação em 60 minutos, a fim de confirmar quando a concentração de ECL permanece constante e constatar o tempo

efetivo da degradação dos pesticidas estudados (MALPASS et al., 2006; PINTO et al., 2019). O volume reacional de 250 mL, sendo este o mínimo para efetuar a coleta das amostras e realizar todas as análises. Durante cada experimento, alíquotas de amostra foram retiradas em tempos pré-estabelecidos.

Inicialmente, o processo de degradação foi investigado, empregando-se as técnicas isoladas:

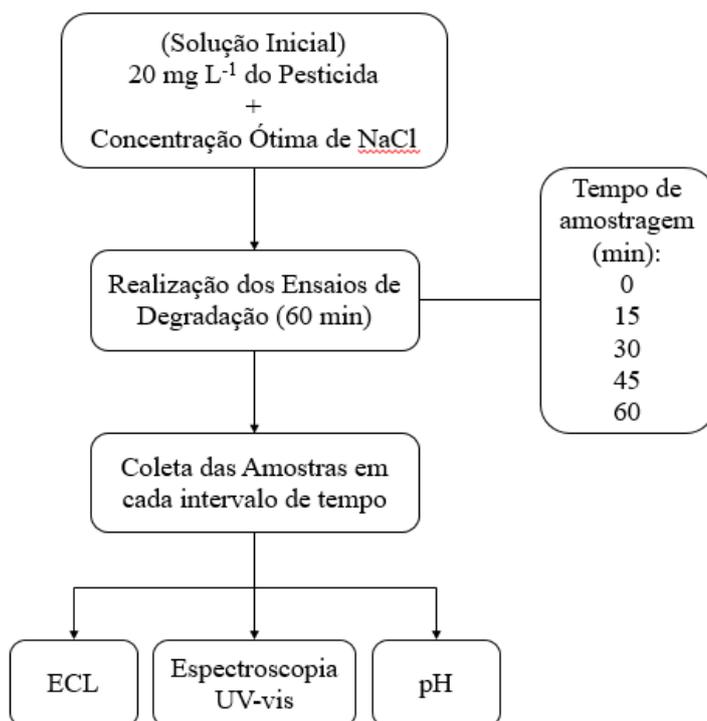
- Eletroquímica: aplicação de corrente elétrica à solução, a fim de investigar o efeito da variação da corrente elétrica e da concentração de eletrólito suporte.
- Fotoquímica: aplicação de irradiação UV à solução, isoladamente.
- Sonoquímica: aplicação de energia ultrassônica à solução, isoladamente.

Em seguida, as seguintes técnicas combinadas foram testadas:

- Eletroquímica fotoassistida: aplicação de corrente elétrica e irradiação UV, simultaneamente.
- Sonoeletroquímica: aplicação simultânea de irradiação US e corrente elétrica.
- Sonoquímica fotoassistida: aplicação simultânea de irradiação US e UV, simultaneamente.
- Sonoeletroquímica fotoassistida: 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). Com o intuito de identificar/analisar as regiões de maior absorção, bem como detectar a presença de ECL (HClO/OCl^-), as amostras foram avaliadas em Espectrofotômetro UV-visível (PerkinElmer, UV-Vis Spectrometer), no intervalo de comprimento de onda compreendido entre 200 e 400 nm. Para verificar o pH das soluções tratadas e confirmar a presença de ECL, realizou-se análises de pH em pHmetro (HANNA instruments HI3221 pH|ORP|ISE meter), calibrado por soluções-tampão de $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 7$ (APHA/AWWA/WEF, 2005). O procedimento para coleta de dados e análise das amostras dos ensaios de degradação para quantificação e detecção de espécies de cloro livre encontra-se esquematizado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema do procedimento de coleta de dados para quantificação e detecção de ECL (HClO/OCl⁻)



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

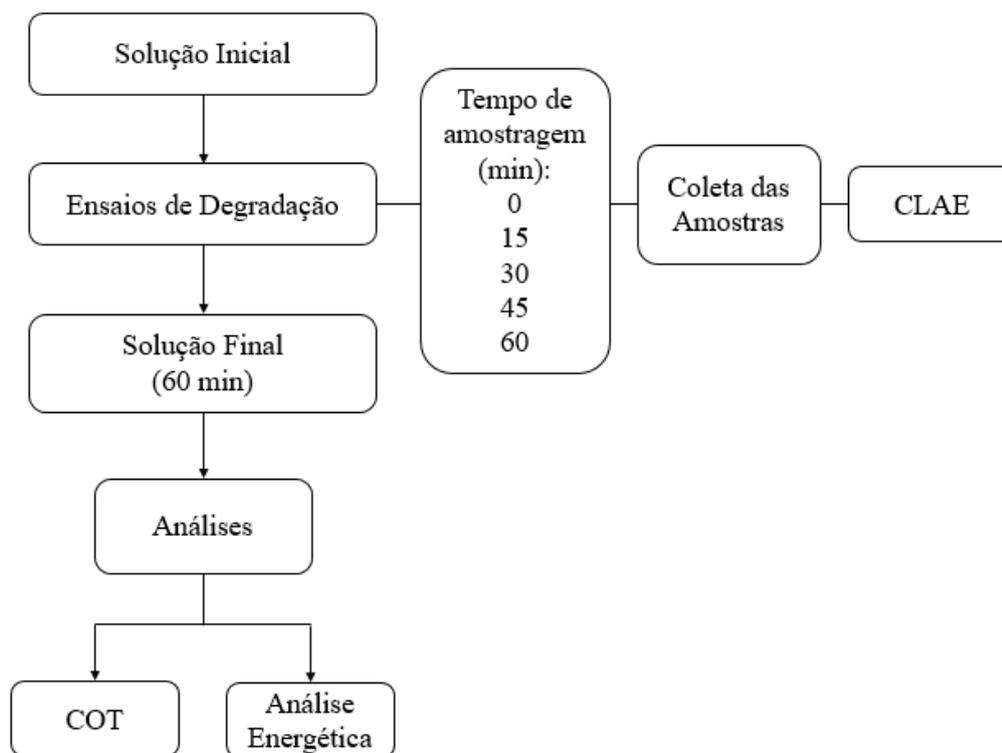
4.5 ANÁLISES

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:

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

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, consumo energético e a eficiência energética nas diferentes condições de operação. O esquema do procedimento de coleta de dados para execução dessas análises pode ser visto pela Figura 10.

Figura 10 – Esquema do procedimento de coleta de dados para execução das análises



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

4.5.1 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 cromatografia líquida o fluido é um solvente e a fase estacionária possui partículas sólidas empacotadas em uma coluna, sendo atravessada pela fase móvel. A retenção dos solutos sobre a coluna cromatográfica ocorre por meio da atuação de forças físicas e químicas sobre os solutos e as duas fases. Na CLAE, a coluna cromatográfica é constituída de partículas pequenas, sendo que a eluição da amostra na coluna ocorre por meio de bomba de alta pressão (FERNÁNDEZ-RAMOS; SATÍNSKÝ; SOLICH, 2014; SALVATIERRA-STAMP et al., 2015).

No monitoramento das concentrações dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, empregou-se um cromatógrafo da marca SHIMADZU, LCSolution Multi-PDA. Para o acompanhamento da concentração da ametrina utilizou-se uma coluna Shim-pack 5 μ C-18 de fase reversa (150 x 4,60 mm) (SHIMADZU, LCSolution Multi-PDA) na temperatura de 31°C, sendo a fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila:água (70:30% v/v)

operado em modo isocrático, com vazão de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20\mu\text{L}$, detecção em 238 nm e tempo de retenção de $5,20 \text{ min}$, foi uma adaptação do trabalho de Brondi e Lanças (2004).

A fim de monitorar a concentração do diuron foi utilizada também uma coluna Shim-pack $5\mu \text{ C-18}$ de fase reversa ($150 \times 4,60 \text{ mm}$) (SHIMADZU, LCSolution Multi-PDA), mantida na temperatura ambiente (25°C), sendo a fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila:água ($45:55\% \text{ v/v}$) operado em modo isocrático, com vazão de $0,86 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20\mu\text{L}$, detecção em 249 nm e tempo de retenção de $8,76 \text{ min}$, foi uma adaptação dos trabalhos de Brondi e Lanças (2004), e Felicio et al. (2016).

Com a finalidade de acompanhar a concentração da hexazinona utilizou-se uma coluna LiChrosPher $5\mu \text{ RP-18}$ de fase reversa ($150 \times 4,00 \text{ mm}$) (PHENOMENEX) na temperatura ambiente (25°C), sendo a fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila:água ($28:72\% \text{ v/v}$) operado em modo isocrático, com vazão de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20\mu\text{L}$, detecção em 244 nm e tempo de retenção de $7,58 \text{ min}$, foi uma adaptação do trabalho de Brondi e Lanças (2004).

4.5.2 Carbono Orgânico Total (COT)

A análise de carbono orgânico total quantifica a matéria orgânica presente em uma amostra, avaliando o conteúdo orgânico total presente nesta 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 carbono orgânico total 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 (PAGLIAR, 2016).

O COT é um teste usado para definir os átomos de carbono ligados organicamente em substâncias dissolvidas e não-dissolvidas. Para determiná-lo, 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 (PAGLIAR, 2016).

A redução dos valores de COT indica completa mineralização dos compostos orgânicos, podendo ser utilizada como parâmetro de eficiência do processo de tratamento do

efluente. Segundo Antonelli, (2017), para acompanhamento da remoção da matéria orgânica torna-se necessário realizar o cálculo do COT teórico, a partir do composto orgânico (CO) presente no efluente, sabendo-se a concentração desse efluente (C_{efluente}), conforme a Equação 49 (ANTONELLI, 2018).

$$COT_{\text{Teórico}} = (MM_{\text{Carbono}} / MM_{\text{CO}}) \cdot C_{\text{efluente}} \quad (49)$$

onde MM denota a massa molecular, e C , a concentração em mg L^{-1} .

As análises de COT, para monitorar a porcentagem de mineralização dos pesticidas estudados, foram realizadas antes e depois de cada tratamento com o intuito de avaliar a remoção total dos compostos orgânicos presentes, empregando-se um analisador de carbono SHIMADZU, TOC- LCSH, ASI-L.

A avaliação da sinergia constitui um critério interessante para analisar o desempenho do processo combinado, visto que compara o efeito de uma associação de técnicas com as técnicas isoladas, resultando na redução dos custos do tratamento (GHANBARLOU et al., 2020). O aspecto sinérgico é importante na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, como os pesticidas por exemplo, por tratamentos eletroquímicos ou fotoquímicos, visto que a maioria dos efluentes aquosos contendo esse tipo de poluente, que exigem degradação do COT, se beneficiam bastante com a aplicação de um processo combinado (PELEGRINI et al., 2001).

A partir dos dados das concentrações de COT para cada pesticida estudado, ametrina, diuron e hexazinona, realizou-se a análise cinética dos processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico e sonoeletroquímico fotoassistido, com o intuito de avaliar o efeito sinérgico do processo sonoeletroquímico fotoassistido em relação às técnicas individuais (processos eletroquímico, fotoquímico e sonoquímico).

As constantes cinéticas destes processos foram determinadas usando as concentrações de COT, para cada pesticida estudado, através do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, de acordo com a Equação 50 (CHOI et al., 2018).

$$dC / dt = - kC \quad (50)$$

onde C representa a concentração de COT, t o tempo, e k a constante cinética.

Para definir a sinergia do processo sonoeletroquímico fotoassistido, o coeficiente sinérgico (Equação 51), baseado na porcentagem de remoção de COT, foi calculado assumindo que todas as reações de degradação pelos processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico e sonoeletroquímico fotoassistido seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (CHOI et al., 2018; RAUT-JADHAV et al., 2013).

$$Sc = k_4/k_1 + k_2 + k_3 \quad (51)$$

onde S representa o coeficiente sinérgico e k a constante cinética, sendo que o subscrito denota cada processo (1 - eletroquímico, 2 - fotoquímico, 3 - sonoquímico e 4 - sonoeletroquímico fotoassistido).

A fim de estimar a viabilidade do processo sonoeletroquímico fotoassistido, utilizou-se o parâmetro energia elétrica por ordem (E_{EO}). Esse parâmetro expressa a eficiência de um processo eletroquímico em termos da energia elétrica necessária para promover a degradação de um contaminante. Assim, quanto menor a E_{EO} , maior a eficiência de remoção do poluente em termos de consumo de energia elétrica. Este parâmetro é aplicável quando o processo de degradação obedece a cinética de primeira ordem. A energia elétrica por ordem (E_{EO} / kWh m^{-3} ordem $^{-1}$) pode ser quantificada segundo a Equação 52 (ALVES et al., 2018; BOLTON et al., 2001; MIWA et al., 2006).

$$E_{EO} = P_{el} t / V \log (COT_i / COT_f) \quad (52)$$

onde P_{el} é a potência nominal (kW), V o volume da célula (L), t o tempo (h) e, COT_i e COT_f são as concentrações inicial e final do poluente (mg L $^{-1}$).

4.5.3 Análise Energética

A análise energética do processo de tratamento é de fundamental importância para determinar a eficiência da oxidação eletroquímica e da remoção/degradação do poluente. Corrente elétrica aplicada, potencial da célula, concentração de cloro, condutividade do meio são alguns fatores que influenciam na avaliação energética do processo (MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017).

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 partir dos dados de COT, foi possível determinar a eficiência de corrente dos processos nas diferentes condições de operação. A EC, expressa em porcentagem, foi calculada pela Equação 53 (ZHOU et al., 2016; STETER et al., 2014).

$$EC = \frac{2,67(COT_0 - COT_f)FV}{8it} \times 100 \quad (53)$$

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) visa conciliar o baixo custo energético e a melhor eficiência do processo, bem como a redução do impacto ambiental. O 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 54 (BEATI, 2010; DEL MORO et al., 2016; STETER et al., 2014).

$$CE = \frac{iUt}{1000V} \quad (54)$$

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 (m^3).

Para avaliar a eficiência energética do processo (EE), utilizou-se os resultados de concentração de cloro para determinar a carga de cloro e obter a eficiência energética do processo. Para isso, calculou-se a quantidade de energia desprendida na produção de cloro (carga de cloro – Q_{Cl}) (Equação 55), sabendo-se que a massa de cloro (m_{Cl}) refere-se a um volume de amostra de 250 mL, a carga de elétrons (Q_e) para a reação em questão (Equação 17 – Seção 3.2.1) vale $1,93 \times 10^5 \text{ C}$ (Coulomb) e a massa molar do cloro (MM_{Cl}) é $70,9 \text{ g mol}^{-1}$.

$$Q_{Cl} = \frac{Q_e \times m_{Cl}}{MM_{Cl}} \quad (55)$$

Assim, com os valores da carga de cloro, a carga total (Q_T) foi calculada para o valor de corrente elétrica 0,78 A (Ampère), de acordo com a Equação 56, 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).

$$Q_T = i \times t \quad (56)$$

Dessa maneira, utilizando a Equação 57, obteve-se a eficiência energética (EE).

$$EE = 100 Q_{Cl} / Q_T \quad (57)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.1.1 Planejamento Fatorial

Após seguir o procedimento apresentado na seção 4.3.1 para o planejamento fatorial 2^2 , obteve-se os valores da variável resposta (ECL – Espécies de Cloro Livre) para cada experimento, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado da variável resposta do planejamento fatorial 2^2

| Experimentos | Réplicas | Concentração de NaCl (mol L ⁻¹) | Corrente elétrica (A) | ECL (mg L ⁻¹) |
|--------------|----------|---|-----------------------|---------------------------|
| 1 | 2 | 0,60 (+1) | 0,40 (+1) | 992,60 |
| 2 | 1 | 0,60 (+1) | 0,40 (+1) | 1005,30 |
| 3 | 2 | 0,60 (+1) | 0,10 (-1) | 365,14 |
| 4 | 1 | 0,60 (+1) | 0,10 (-1) | 380,76 |
| 5 | 1 | 0,05 (-1) | 0,40 (+1) | 219,05 |
| 6 | 2 | 0,05 (-1) | 0,40 (+1) | 202,07 |
| 7 | 2 | 0,05 (-1) | 0,10 (-1) | 293,60 |
| 8 | 1 | 0,05 (-1) | 0,10 (-1) | 309,69 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Para verificar a produção de espécies de cloro livre do processo, os dados foram analisados no STATISTICA® 10, e examinou-se a variável resposta, baseando-se nos dados da Tabela 4 (Seção 4.3.1), no intervalo de confiança de 95% (Tabela 6).

Tabela 6 – Relação dos efeitos para a variável resposta do planejamento fatorial 2²

| Fator | Efeito | p | Coefficiente | Erro quadrado acumulado |
|---------------------------|---------------|--------------|---------------------|--------------------------------|
| Média | 507,09 | 0,000 | 507,82 | 30,88 |
| Concentração de NaCl (X1) | 448,44 | 0,002 | 224,22 | 30,88 |
| Corrente elétrica (X2) | 343,87 | 0,005 | 171,93 | 30,88 |
| X1X2 | 389,95 | 0,003 | 194,98 | 30,88 |

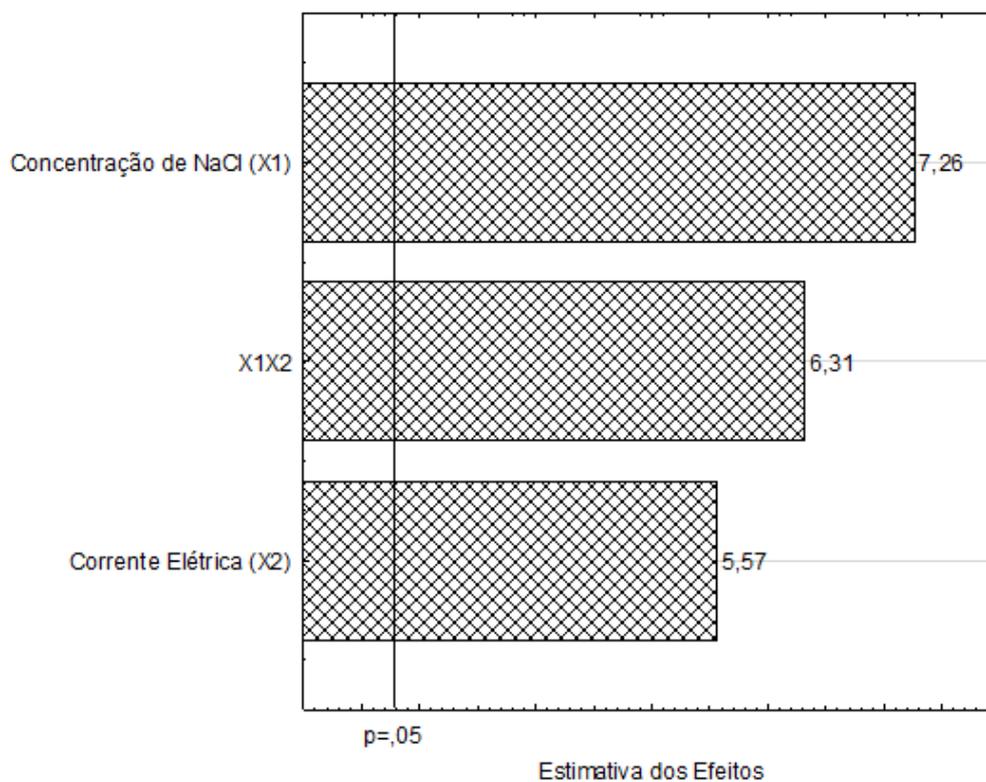
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

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. Os fatores concentração de NaCl e corrente elétrica, bem como a interação entre eles, apresentaram valores de p menores que 0,05. Além disso, atingiu-se um valor de R^2 satisfatório, de 0,9686. Vale ressaltar que a corrente elétrica é um fator imprescindível para haver fluxo de corrente através dos eletrodos. Esse modelo simplificado é expresso pela Equação 58.

$$[Cl] = 507,92 + 448,44X1 + 343,87X2 + 389,95X1X2 \quad (58)$$

Diante disso, construiu-se o gráfico de Pareto (Figura 11), mostrando em ordem decrescente de magnitude os efeitos mais significativos do processo na análise desses fatores para a produção de ECL. O limite do nível de significância de 95% é indicado pela linha tracejada vertical. Os efeitos positivos das variáveis isoladas mostram que os níveis mais altos podem ser empregados para alcançar o melhor resultado. Por outro lado, os efeitos negativos indicam que os níveis mais baixos podem ser utilizados para atingir a melhor eficiência de resposta.

Figura 11 – Gráfico de Pareto para a variável resposta do planejamento fatorial 2²

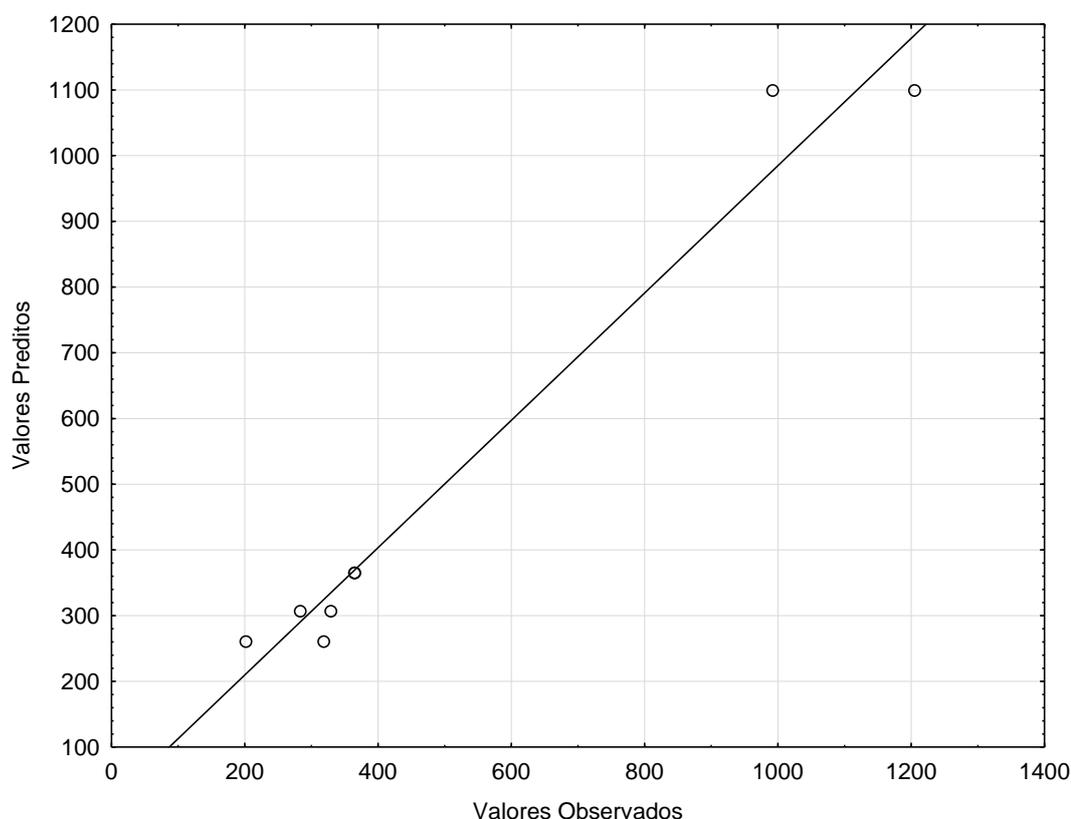


Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Pelo gráfico de Pareto (Figura 11) para a variável resposta ECL, 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 (HClO/OCl⁻). A interação entre concentração de NaCl e corrente elétrica, e o fator corrente elétrica também apresentaram influência positiva no processo. Isso porque a célula eletroquímica foi empregada em sistema de fluxo contínuo, facilitando a transferência de massa (SINGLA, 2018). Observa-se ainda que a corrente elétrica apresentou uma influência positiva menor que a concentração de NaCl. Isso pode ser explicado pelo fato de adotar um valor de máximo mediano na codificação dos valores do planejamento, visando conciliar os valores do conjunto das variáveis do processo e dos parâmetros operacionais para obtenção de resultados consistentes, ocasionando melhores efeitos no processo em termos energéticos. Conforme demonstrado no estudo de Reis et al. (2011), em que o consumo de energia para o processo eletroquímico é proporcional à corrente aplicada.

O gráfico dos valores preditos versus os valores observados (Figura 12) foi construído com a finalidade de conferir o ajuste do modelo. Segundo a Figura 12, pode-se notar que os pontos experimentais acompanham o modelo determinado pelo planejamento, constatando a adequação do modelo, e objetivando prosseguir o planejamento com base em análises estatísticas consistentes e alcançar resultados confiáveis.

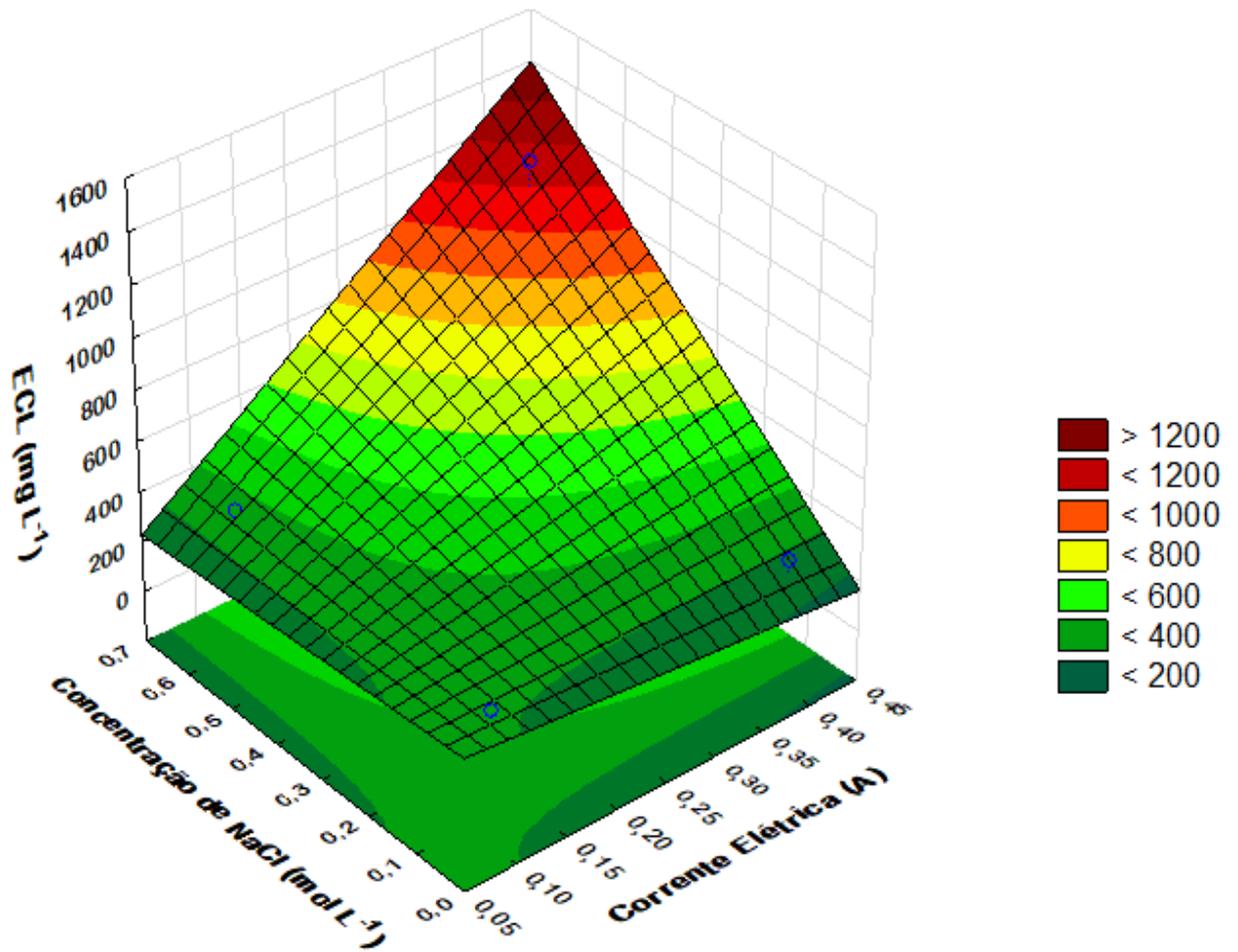
Figura 12 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do planejamento fatorial 2^2



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

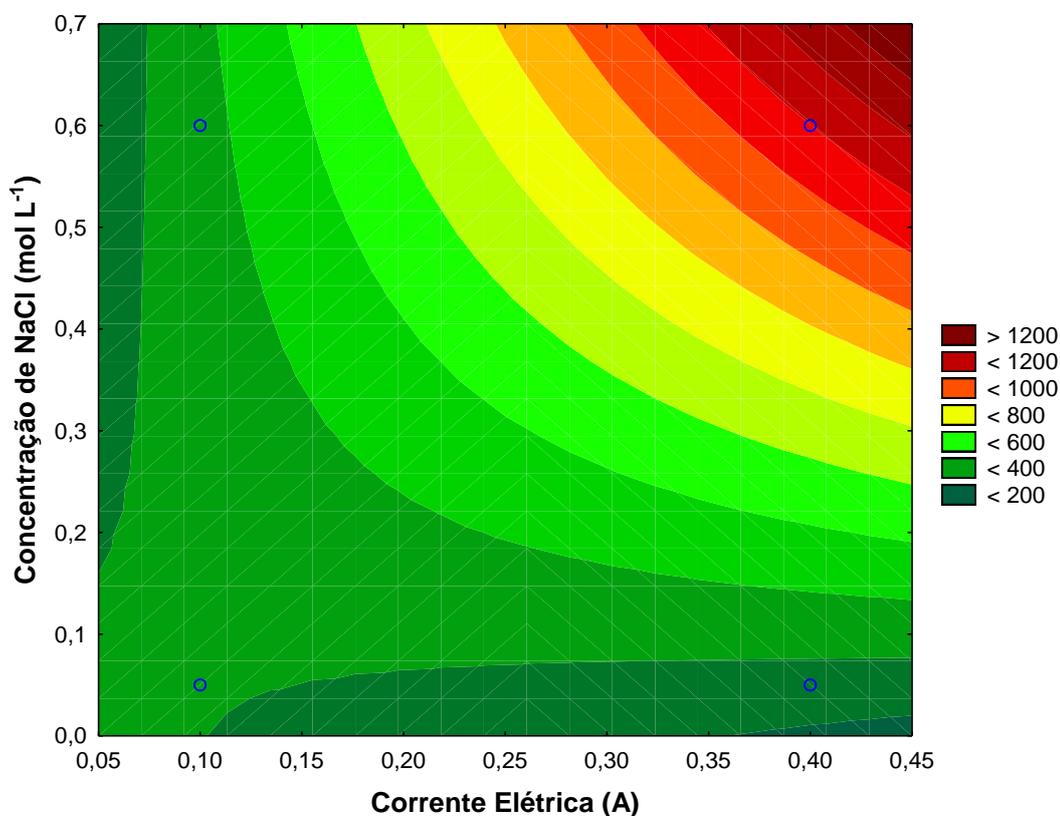
Para avaliar a influência dos fatores em relação à variável resposta, construiu-se a superfície de resposta e o contorno de resposta, apresentados pelas Figuras 13 e 14. Observando a superfície de resposta e o contorno de resposta, nota-se que quanto maiores os valores dos fatores concentração de NaCl e corrente elétrica, maior o valor da variável resposta, ou seja, quando aumenta-se a concentração de NaCl e a corrente elétrica, uma maior produção de espécies de cloro livre (HClO/OCl^-) é detectada no processo. Assim, ambos os fatores foram significativos, sendo que a concentração de NaCl apresentou grande influência positiva no processo.

Figura 13 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para espécies de cloro livre (ECL)



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Figura 14 – Contorno de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para espécies de cloro livre (ECL)



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

5.1.2 Planejamento Composto Central (PCC)

A partir dos resultados obtidos pelo Planejamento Fatorial 2^2 , codificou-se esses fatores utilizando a Equação 48 descrita na metodologia do PCC (Seção 4.3.2). Os níveis de cada fator estudado no planejamento composto central são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Variáveis com os valores reais e codificados para o PCC

| Fatores | Símbolos | Valores reais dos níveis codificados | | | | |
|--|-----------|--------------------------------------|------|------|------|-----------|
| | | $-\alpha$ | -1 | 0 | +1 | $+\alpha$ |
| Concentração de NaCl (mol L ⁻¹) | X1 | 0,26 | 0,28 | 0,88 | 1,15 | 1,49 |
| Corrente Elétrica (A) | X2 | 0,16 | 0,15 | 0,55 | 0,70 | 0,94 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

A matriz experimental desse planejamento foi gerada a partir desses dados, obtendo-se 11 experimentos, com uma réplica no ponto central (Tabela 8).

Tabela 8 – Matriz experimental para o PCC

| Experimentos | Concentração de NaCl (mol L ⁻¹) | Corrente Elétrica (A) |
|--------------|--|-----------------------|
| 1 | 0,28 (-1) | 0,15 (-1) |
| 2 | 1,15 (+1) | 0,15 (-1) |
| 3 | 0,28 (-1) | 0,70 (+1) |
| 4 | 1,15 (+1) | 0,70 (+1) |
| 5 | 0,88 (0) | 0,16 (- α) |
| 6 | 0,88 (0) | 0,94 (+ α) |
| 7 | 0,26 (- α) | 0,55 (0) |
| 8 | 1,49 (+ α) | 0,55 (0) |
| 9 | 0,88 (0) | 0,55 (0) |
| 10 | 0,88 (0) | 0,55 (0) |
| 11 | 0,88 (0) | 0,55 (0) |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Seguindo o procedimento proposto para o PCC, definiu-se a concentração das ECL (variável resposta). Assim, a Tabela 9 foi construída. De posse desses dados, realizou-se a análise no STATISTICA[®] 10, com os resultados da variável resposta (ECL- Espécies de Cloro Livre) no intervalo de confiança de 95% (Tabela 10).

Tabela 9 – Resultados da produção de cloro pelo PCC

| Experimentos | Concentração de NaCl (mol L ⁻¹) | Corrente Elétrica (A) | ECL (mg L ⁻¹) |
|--------------|---|-----------------------|---------------------------|
| 1 | 0,28 (-1) | 0,15 (-1) | 389,95 |
| 2 | 1,15 (+1) | 0,15 (-1) | 779,90 |
| 3 | 0,28 (-1) | 0,70 (+1) | 1098,95 |
| 4 | 1,15 (+1) | 0,70 (+1) | 1145,04 |
| 5 | 0,88 (0) | 0,16 (- α) | 1251,39 |
| 6 | 0,88 (0) | 0,94 (+ α) | 2658,75 |
| 7 | 0,26 (- α) | 0,55 (0) | 932,34 |
| 8 | 1,49 (+ α) | 0,55 (0) | 1230,12 |
| 9 | 0,88 (0) | 0,55 (0) | 2279,44 |
| 10 | 0,88 (0) | 0,55 (0) | 2113,25 |
| 11 | 0,88 (0) | 0,55 (0) | 2243,99 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 10 – Relação dos efeitos para a variável resposta do PCC

| Fator | Efeito | p | Coefficiente | Erro quadrado acumulado |
|---|-----------------|--------------|---------------------|--------------------------------|
| Média | 2013,72 | 0,000 | 2013,72 | 307,84 |
| Concentração de NaCl (X1) | 805,67 | 0,095 | 1,62 | 198,88 |
| Concentração de NaCl (X1 ²) | -1300,04 | 0,022 | -0,47 | 196,77 |
| Corrente Elétrica (X2) | 1048,98 | 0,038 | -1,24 | 203,51 |
| Corrente Elétrica (X2 ²) | -397,88 | 0,351 | -0,48 | 212,58 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

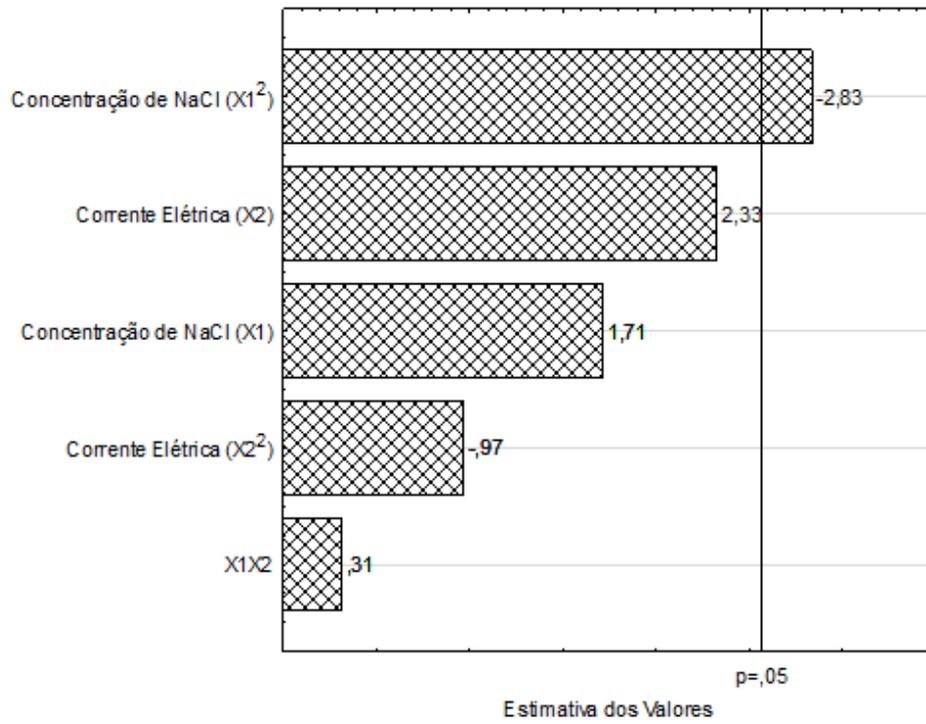
A partir dessa matriz experimental e observando-se a relação dos efeitos para a variável resposta, o seguinte modelo simplificado, com R² de 0,8754, expresso pela Equação 59, foi obtido.

$$[Cl] = 2013,72 - 1300,04X1^2 + 1048,98X2 \quad (59)$$

O gráfico de Pareto foi construído (Figura 15), a fim de analisar os efeitos mais significativos do processo. Como pode ser visto na Figura 15, o termo quadrático do fator concentração de NaCl mostrou-se o efeito mais significativo no intervalo de confiança de 95%. Já o termo linear do fator corrente elétrica apresentou influência negativa no processo. O termo quadrático dessa variável e as interações entre as variáveis não foram significativos no mesmo intervalo de confiança.

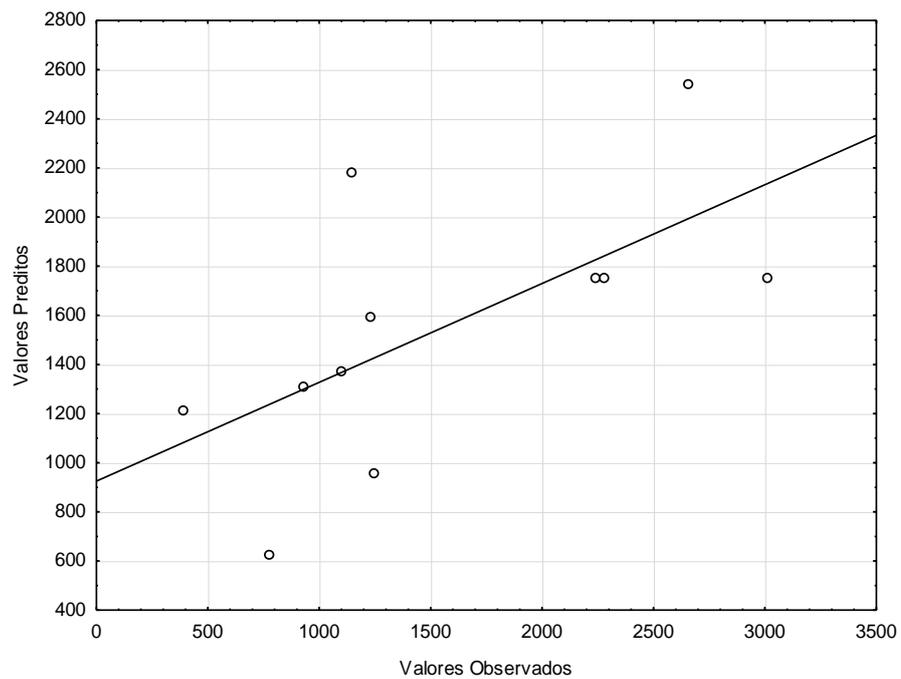
A fim de examinar o ajuste do modelo, construiu-se o gráfico dos valores preditos versus os valores observados (Figura 16). Pode-se notar que os pontos experimentais seguem o modelo obtido, sendo este apropriado, podendo-se atingir resultados mais seguros fundamentados em um planejamento estatístico coerente.

Figura 15 – Gráfico de Pareto do PCC



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

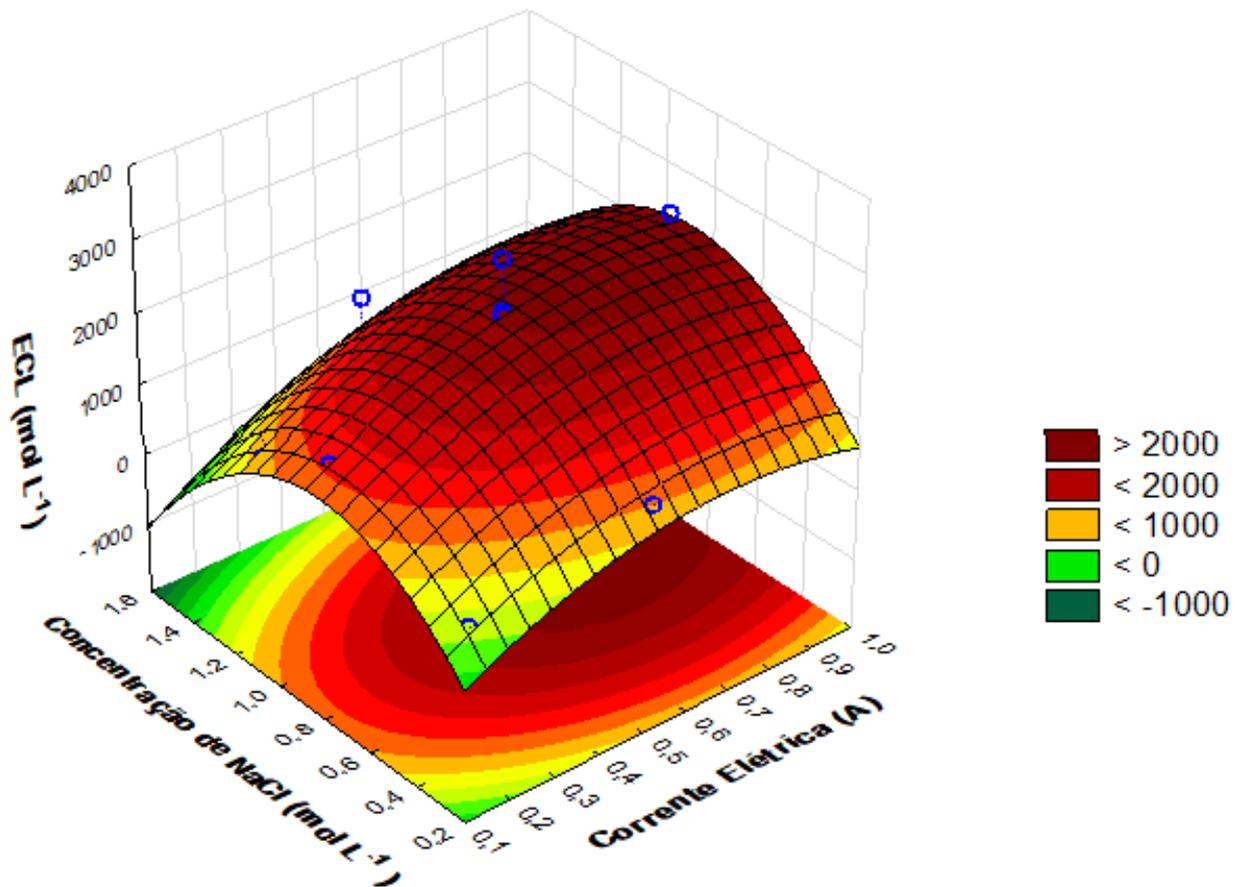
Figura 16 – Valores preditos versus valores observados para a variável resposta do PCC



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

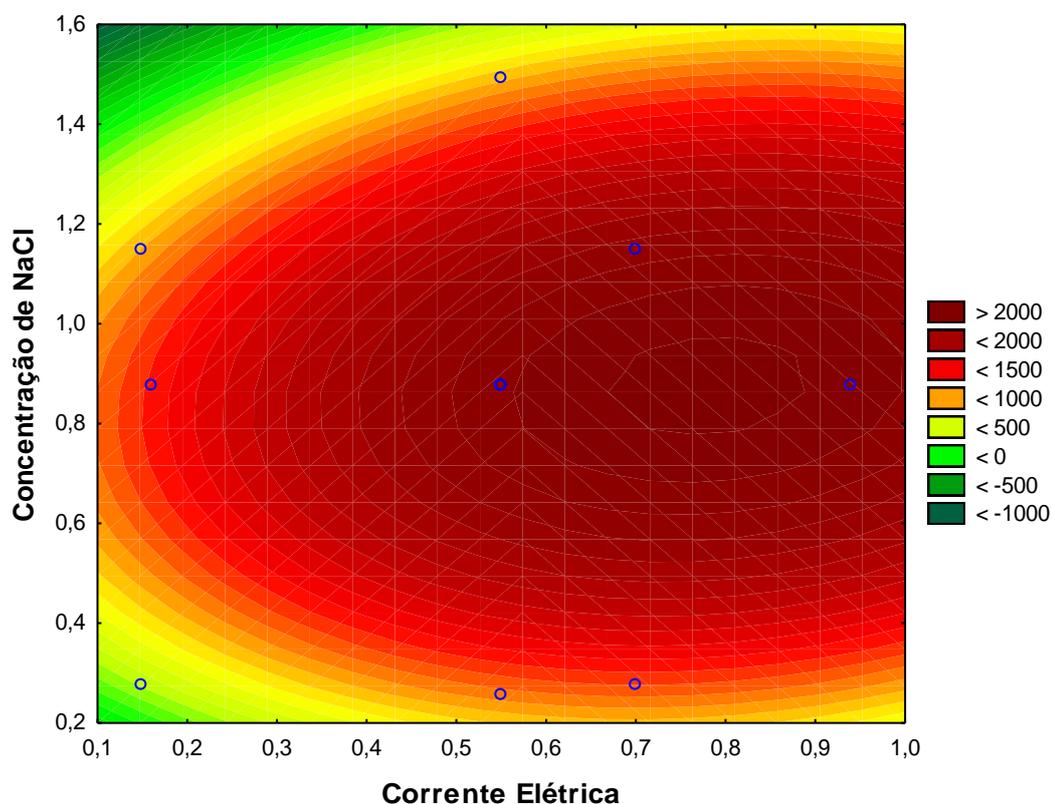
A superfície de resposta e o contorno de resposta foram construídos, com a finalidade de avaliar a influência dos fatores concentração de NaCl e corrente elétrica (Figuras 17 e 18). Observando as Figuras 17 e 18, pode-se constatar que tem-se um maior valor de espécies de cloro livre quando aumenta-se a concentração de NaCl e a corrente elétrica.

Figura 17 – Superfície de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para o PCC



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Figura 18 – Contorno de resposta entre concentração de NaCl e corrente elétrica para o PCC



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

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 ECL, sendo 0,88 mol L⁻¹ para concentração de NaCl e 0,78 A para corrente elétrica, ou seja, as condições ótimas do processo a serem aplicadas nos ensaios de degradação para atingir um maior percentual de produção de ECL (HClO/OCl⁻). De acordo com Aquino et al. (2017), o aumento da eficiência de remoção dos pesticidas estudados está associado a valores mais altos tanto para corrente elétrica quanto para concentração de NaCl, propiciando uma maior formação de oxidantes à base de cloro. No trabalho de Mahmoudi et al. (2020) os resultados mostraram que a maior eficiência de degradação do pesticida estudado foi obtida em condições de corrente elétrica mais altas. Adicionalmente, torna-se necessário definir uma concentração limiar de NaCl que possibilite uma eficaz degradação do poluente com menor geração de subprodutos tóxicos indesejáveis, conforme Radjenovic e Sedlak (2015).

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

| Fator | Mínimo Observado | Ponto Crítico | Máximo Observado |
|--|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Concentração de NaCl (mol L⁻¹) | 0,26 | 0,88 | 1,49 |
| Corrente Elétrica (A) | 0,15 | 0,78 | 0,94 |

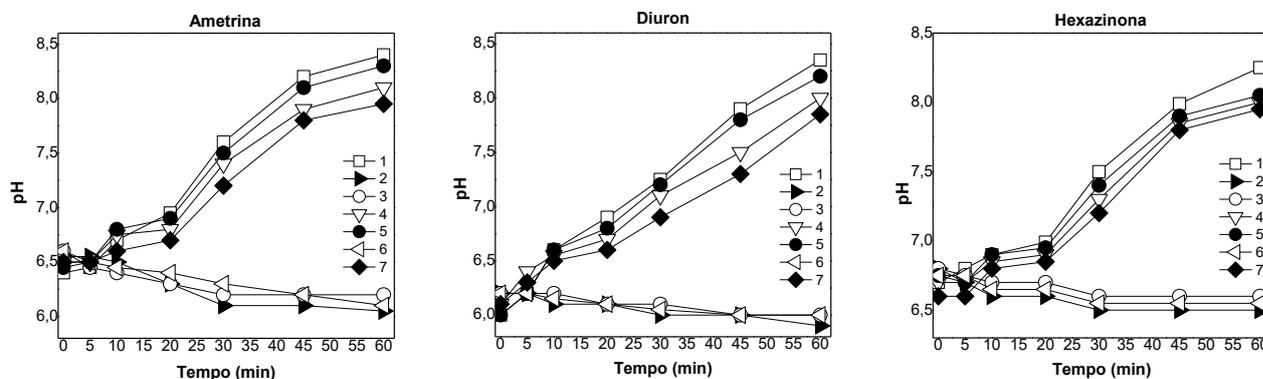
Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

5.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Definidas as condições ótimas pelo planejamento experimental (concentração de NaCl = 0,88 mol L⁻¹, e corrente elétrica = 0,78 A), a degradação dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, foi investigada em um tempo de reação de 60 min, para as técnicas isoladas (processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico) e combinadas (processos eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido). As amostras foram coletadas nos intervalos de tempo pré-determinados (Figura 9 – Seção 4.4), e submetidas à titulação, medições de pH, e varredura em espectrofotômetro (no intervalo de comprimento de onda de 200 a 400 nm). Assim, obteve-se os dados de pH (Figura 19), produção de espécies de cloro livre (HClO/OCl⁻) (Figura 20), e absorvância (Figura 21).

A partir dos dados coletados por meio dos ensaios de degradação dos pesticidas estudados para cada processo, construiu-se os gráficos dos valores de pH em função do tempo de reação (Figura 19). Quanto à análise de pH, verificou-se que os valores de pH das soluções tratadas, após os ensaios de degradação, variaram de ~ 6,0 a 8,5. Conforme Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições de padrões de lançamento de efluentes, estes valores permaneceram dentro dos limites estabelecidos, visto que para lançamento de efluentes diretamente em corpo receptor o pH deve estar na faixa de 5 a 9 (CONAMA, 2011). Tais valores também encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Portaria de Consolidação Federal nº 5, de 28 de setembro de 2017, para o sistema de distribuição de água, sendo pH de 6,0 a 9,5.

Figura 19 – Gráficos dos valores de pH em função do tempo de reação para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Observando a Figura 19, verifica-se que as soluções dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona apresentaram pH entre 6,0 e 6,9 até 20 min de tratamento, para os processos que empregaram a eletrólise (eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido), caracterizando-se como soluções de pH ácido, notando-se uma tendência à estabilidade de 45 a 60 min de tratamento. Para pH entre 3 e 8, prevalece a espécie HClO, sendo que essa espécie dominante possui efeito germicida maior que o ClO^- , ressaltando que em pH abaixo de 6,5 o HClO não se dissocia. E para pH acima de 8, a espécie que prevalece é o hipoclorito, ClO^- . Adicionalmente, em condições de pH ácido (entre 4,5 e 6,5) a oxidação dos orgânicos ocorre mais rapidamente e facilmente, quando mediada por espécies ativas de cloro, em relação ao meio alcalino (KISHIMOTO et al., 2018; LI et al., 2016; MUSSA et al., 2015; NEODO et al., 2012; REMUCAL; MANLEY, 2016; SHU et al., 2014). Assim pode-se inferir que até 20 min de tratamento detectou-se a presença da espécie HClO para os processos que empregaram eletrólise, o que pode ter contribuído para acelerar o processo de degradação dos pesticidas estudados. Nos processos em que não se utilizou a eletrólise (fotoquímico, sonoquímico e sonoquímico fotoassistido), o pH das soluções variou entre 5,9 e 6,8, porém não houve produção de ECL, especialmente o ClO^- , de acordo com os dados de titulação e absorvância, visto que é pela eletrólise que tem-se a geração dessas espécies, notando-se uma tendência à estabilidade após 30 min de tratamento.

Beati (2010) estudou a degradação da ametrina por processo eletroquímico, detectando o favorecimento do processo em pH ácido. Foi verificado que em pH básico (> 7) tem-se a possibilidade de geração de subprodutos intermediários no processo de degradação.

A dependência do pH com a taxa de remoção/degradação do poluente mediante aplicação de processo eletroquímico foi analisada por Moura et al. (2014) e Zhou et al. (2016). O pH ácido (< 7) reduziu a concentração de sequestradores de radicais hidroxila, melhorando a taxa da reação. Isso porque a remoção do poluente ocorre efetivamente e mais rapidamente por espécies de cloro ativo geradas durante a oxidação eletroquímica, e a degradação acontece pela ação do radical hidroxila eletrogerado na superfície do ânodo.

Remucal e Manley (2016) avaliaram a eficácia da fotólise do cloro nos processos oxidativos avançados para tratamento de água. Foi detectado que baixos valores de pH resultam em concentrações mais elevadas de os radicais $\bullet\text{OH}$ e os radicais $\bullet\text{Cl}$, acelerando e aumentando a taxa de remoção dos contaminantes, e a aplicação da irradiação UV promove a inativação de possíveis subprodutos tóxicos formados.

O estudo de Mandal, Dubey e Gupta (2017) mostrou a relação entre pH e corrente elétrica no processo de oxidação eletroquímica, revelando que o pH ácido é mais vantajoso para a remoção de matéria orgânica, visto que o pH alcalino requer corrente elétrica maior, reduzindo a eficácia do sistema. Além disso, segundo Aquino et al. (2017), baixos valores de pH durante a eletrólise remetem à geração de ácidos orgânicos, estando associados a baixos valores de potenciais da célula.

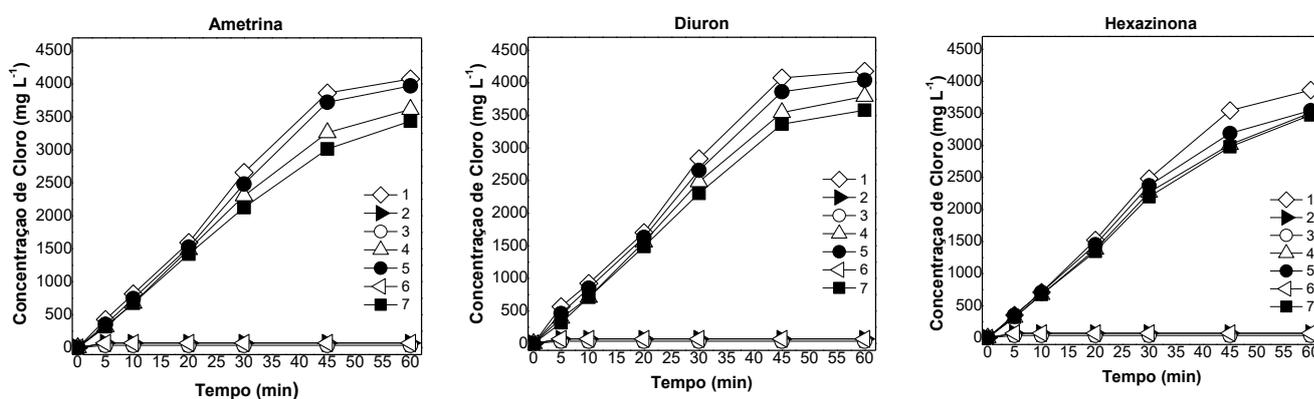
A revisão de literatura, realizada por Moreira et al. (2017), sobre a aplicação de processos oxidativos avançados eletroquímicos em águas residuais mostrou a influência do pH nesses processos, detectando uma mineralização mais rápida do contaminante em pH ácido, na maioria dos trabalhos pesquisados. Isso porque quando cloreto está disponível tem-se a formação de espécies de cloro ativo com maior capacidade de oxidação.

Kishimoto et al. (2018) pesquisaram a viabilidade técnica do POA's eletroquímico fotoassistido, mediado por espécies de cloro, e influência do pH. Os resultados evidenciaram maior geração e consumo de espécies de cloro livre em pH menor que 7, e maior produção de hipoclorito em pH maior que 7.

No trabalho de Mahmoudi et al. (2020) a degradação eletroquímica do pesticida diazinon foi analisada em diferentes condições iniciais de pH (3-11). Constatou-se uma maior eficiência da degradação eletroquímica do diazinon em pH ácido (4,5). Para valores de pH baixos tem-se um melhor ambiente para geração de radicais hidroxila, visto que esses radicais apresentam maior potencial de degradação dos poluentes em meio ácido.

Para investigar a produção de espécies de cloro livre (HClO/OCl^-) na solução foram construídos os gráficos da concentração de cloro em função do tempo de reação dos pesticidas estudados para cada processo (Figura 20).

Figura 20 – Gráficos da concentração de cloro em função do tempo de reação para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Analisando a Figura 20, nota-se produção de ECL pelos processos eletroquímico, sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido, e sonoeletroquímico fotoassistido, os quais empregaram eletrólise, devido a eletrólise ser a responsável pela geração de ECL. Por esse motivo, os processos fotoquímico, sonoquímico e sonoquímico fotoassistido não apresentaram produção de ECL. Observa-se que a concentração de cloro produzida aumenta com o tempo de reação, apresentando uma tendência à estabilidade de 45 a 60 min de eletrólise. Em uma análise mais detalhada, até 20 min de tratamento as concentrações de ECL geradas, para estes processos, são praticamente equivalentes, e após 20 min detecta-se uma maior concentração dessas espécies pelo processo eletroquímico, seguido dos processos sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido, e sonoeletroquímico fotoassistido, para os três pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona. Isso porque tem-se a geração de ECL pela eletrólise de NaCl durante o tratamento por estes processos.

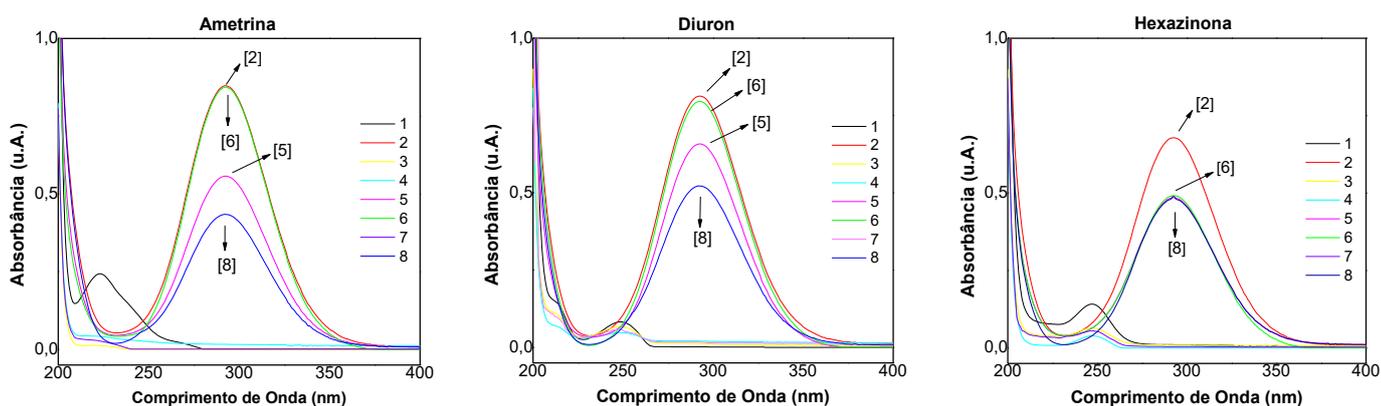
Na eletrólise de NaCl , segundo Garcia-Segura et al. (2015), através das reações de transferência de oxigênio realizadas por espécies oxiclорadas adsorvidas geradas (Equções 26

e 27 – Seção 3.2.1), tem-se a possibilidade de geração de espécies ativas de cloro por espécies reativas de oxigênio, simultaneamente. A irradiação UV proporciona a quebra de ligações químicas, conforme Gmurek et al. (2017), podendo possibilitar a geração de ECL. Em complemento, a irradiação US provoca a quebra das ligações químicas do composto alvo, ocasionando a dissociação térmica e a clivagem homolítica de moléculas da solução, de acordo com Panda e Manickam (2017).

A pesquisa de Filho et al. (2020) apresentou um estudo de caso, aplicando a tecnologia eletroquímica para águas urbanas em grande escala de desinfecção, na cidade de Uberaba/MG. Este estudo demonstrou a eficiência na produção de cloro da solução desinfetante eletroquímica empregada em sistema eletroquímico de fluxo contínuo, com redução de custos de ~41%, resultando em economia financeira e vantagens operacionais, em relação ao sistema convencional de produção de cloro.

A fim de examinar a produção e o consumo de espécies de cloro livre (HClO/OCl^-) na solução, bem como a degradação dos pesticidas estudados, construiu-se os gráficos da absorbância em função do comprimento de onda, no intervalo de 200 a 400 nm, para cada processo, no tempo de 60 min (Figura 21).

Figura 21 – Gráficos da absorbância em função do comprimento de onda para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: (1) solução inicial; processos (2) eletroquímico; (3) fotoquímico; (4) sonoquímico; (5) eletroquímico fotoassistido; (6) sonoeletroquímico; (7) sonoquímico fotoassistido; (8) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Pela Figura 21, pode-se perceber a presença de picos na região de absorvância de 292 nm. A região de absorvância que detecta a presença de espécies de cloro livre, 292 nm, mais precisamente o hipoclorito, ClO^- , foi identificada por Shu et al. (2014). Isso indica uma maior quantidade de ECL, em 60 min de tratamento, pelo processo eletroquímico seguido dos processos sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, para os três pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona.

Nota-se uma diminuição acentuada dos picos na região de absorvância de 292 nm (Figura 21), significando o consumo de ECL, para os processos eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, para os pesticidas ametrina e diuron. Para o pesticida hexazinona, observa-se o decréscimo desses picos nessa região de absorvância para os processos sonoeletroquímico fotoassistido, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico, respectivamente. Numa análise mais detalhada, percebe-se uma redução bem mais acentuada do pico na região de absorvância de 292 nm para o processo sonoeletroquímico fotoassistido, para os três pesticidas. Nos processos que empregaram irradiação UV tem-se o consumo de certa quantidade de cloro livre na solução, devido ao fato da fotólise do cloro gerar espécies altamente oxidantes, tais como os radicais $\bullet\text{OH}$ e os radicais $\bullet\text{Cl}$, (Equações de 28 a 30) segundo Shu et al. (2014). Assim, pode-se inferir que houve uma maior produção de espécies altamente oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido para os três pesticidas, devido à aplicação simultânea de irradiação ultravioleta e ultrassom.

Analisando a molécula do diuron ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$), pode-se inferir que pode ter ocorrido a geração de maior quantidade de ECL pela perda dos dois átomos de cloro da sua estrutura, devido ao efeito do pH e aplicação da irradiação UV, e pela fotólise dessas espécies de cloro ocasionado maior produção de radicais $\bullet\text{OH}$. Conforme Garcia-Segura et al. (2015), através das reações de transferência de oxigênio realizadas por espécies oxiclорadas adsorvidas geradas tem-se a possibilidade de geração de espécies ativas de cloro por espécies reativas de oxigênio, simultaneamente, o que pode ter ocorrido com os três pesticidas estudados.

Além disso, a aplicação da irradiação US promove a criação de um ambiente oxidativo, culminando com a formação de radicais hidroxila (WANG; XU, 2012; PANDA; MANICKAM, 2017). Os radicais hidroxila apresentam grande labilidade e reatividade, além de alto poder oxidante para promover a degradação eletroquímica completa dos poluentes orgânicos a compostos mais simples, como por exemplo o CO_2 (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018).

Assim, neste contexto, constata-se uma maior geração de espécies altamente oxidantes pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, as quais atuaram na degradação dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, em virtude do maior consumo de ECL por este processo. Tal fato corrobora com a análise da Figura 20, visto que até 20 min de tratamento as ECL produzidas foram, concomitantemente, consumidas em uma quantidade maior ao gerar os radicais hidroxila, devido à aplicação simultânea de irradiação UV e US, sendo que por isso apresentou menor concentração de ECL após 20 min de tratamento, em relação aos outros processos que empregaram eletrólise.

Ainda observando a Figura 21, os espectros de absorbância dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona indicam que suas moléculas apresentam um máximo de absorção na região de 220 nm (ametrina) e 250 nm (diuron e hexazinona), respectivamente (BRONDI; LANÇAS, 2004; PITARCH-ANDRÉS et al., 2017; ROCHA et al., 2018; SOUZA et al., 2019; WANDEMBRUCK et al., 2018). Verifica-se o aparecimento de um pico nessas regiões para as soluções iniciais de cada pesticida, e detecta-se uma diminuição da banda de absorbância para todos os processos em relação à solução inicial, destacando-se uma maior redução do pico para o processo sonoeletroquímico fotoassistido. Isso pode estar associado ao consumo de ECL e geração de espécies altamente oxidantes, os radicais hidroxila, as quais atuaram na degradação destes pesticidas.

Deste modo, pode-se inferir que a aplicação da irradiação US pode ter atuado na ruptura do anel heterocíclico presente nas moléculas destes pesticidas, provocando a quebra das ligações químicas do composto alvo, ocasionando a dissociação térmica e a clivagem homolítica de moléculas da solução, culminando com a formação de radicais hidroxila, promovendo uma efetiva degradação destes poluentes (MASON; BERNAL, 2012; PANDA; MANICKAM, 2017). Em complemento, a irradiação UV também causa a quebra de ligações químicas, resultando na produção de radicais hidroxila e radicais cloro pela fotólise (GMUREK et al., 2017).

Adicionalmente, a eletrólise utilizando o NaCl promove a remoção/mineralização do composto alvo a uma taxa maior e mais rápida devido à presença de espécies de cloro livre. A ocorrência de uma remoção/mineralização rápida descarta a possibilidade de existência de cloroderivados, subprodutos tóxicos indesejáveis (THIAM et al., 2014; 2015). Radjenovic e Sedlak (2015) afirmaram que a oxidação de poluentes orgânicos ocorre mais rapidamente com ECL do que com radicais hidroxila adsorvidos.

De acordo com Moura et al. (2014) e Zhou et al. (2016), a remoção do poluente é mais efetiva e mais rápida quando mediadas por espécies de cloro ativo geradas durante a oxidação

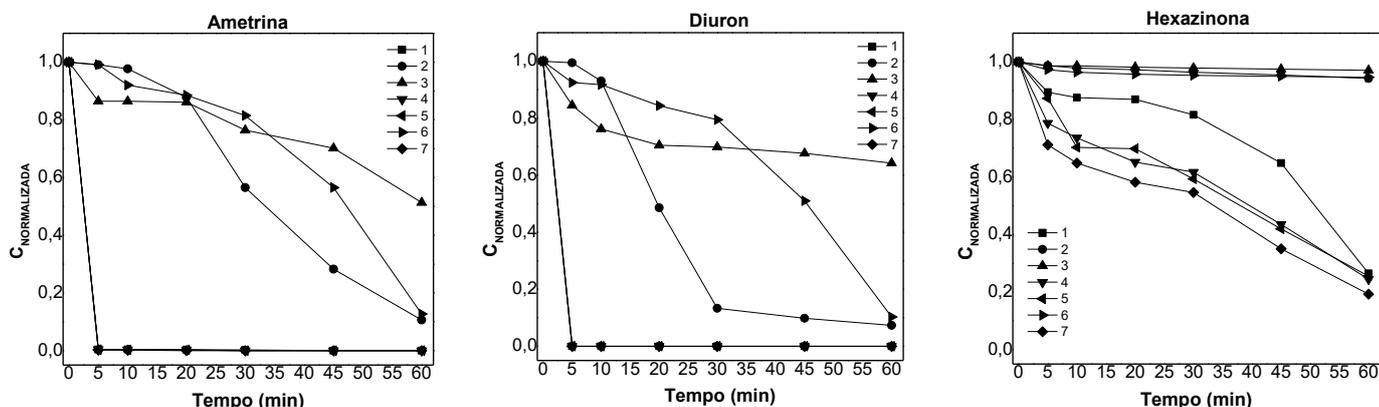
eletroquímica, e a degradação acontece pela ação do radical hidroxila eletrogerado. Portanto, a aplicação das três técnicas combinadas, o processo sonoeletroquímico fotoassistido, resultou em uma eficaz degradação dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona.

5.3 ANÁLISES

5.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os dados de concentração dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, em função do tempo, para os processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, são mostrados na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico da concentração dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona em função do tempo, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) eletroquímico fotoassistido; (5) sonoeletroquímico; (6) sonoquímico fotoassistido; (7) sonoeletroquímico fotoassistido



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Observando a Figura 22 nota-se a redução da concentração dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, para todos os processos, com exceção da hexazinona, verificando-se uma diminuição menos expressiva, em relação à ametrina e ao diuron, especialmente para os

processos fotoquímico, sonoquímico e sonoquímico fotoassistido. Uma maior redução da concentração destes pesticidas estudados foi atingida pelos processos que empregaram eletrólise.

A porcentagem de remoção dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona para os processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Porcentagem de remoção dos pesticidas estudados para cada processo

| Processos | Remoção (%) | | |
|---------------------------------|-------------|--------|------------|
| | Ametrina | Diuron | Hexazinona |
| Eletroquímico | ~ 100 | ~ 100 | 70,5 |
| Fotoquímico | 89,8 | 88,7 | 6,1 |
| Sonoquímico | 48,7 | 35,7 | 2,8 |
| Eletroquímico fotoassistido | ~ 100 | ~ 100 | 75,1 |
| Sonoeletroquímico | ~ 100 | ~ 100 | 74,4 |
| Sonoquímico fotoassistido | 87,1 | 85,2 | 5,4 |
| Sonoeletroquímico fotoassistido | ~ 100 | ~ 100 | 80,7 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Nas degradações pelos processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido, a partir de 5 min as concentrações das soluções tratadas de ametrina e diuron apresentaram-se abaixo do limite de detecção, o que significa uma remoção desses pesticidas de aproximadamente 100%. Para a hexazinona, alcançou-se em 60 min de tratamento uma de remoção de 70,5%, 75,1%, 74,4% e 80,7%, por esses mesmos processos, respectivamente (Tabela 12). Ressaltando que a hexazinona interage de forma distinta em relação ao diuron e a ametrina, provavelmente devido às suas características específicas e propriedades físico-químicas, tais como estrutura molecular, solubilidade, coeficiente de partição, dentre outras.

Estes resultados corroboram com os valores máximos permitidos dos pesticidas ametrina e diuron, em águas destinadas ao consumo humano, conforme os padrões de potabilidade do Brasil e Estados Unidos, e segundo os valores orientadores da Organização Mundial da Saúde (OMS) e do Canadá (Tabela 2 – Seção 3.3.1), com exceção do pesticida

hexazinona cuja concentração da solução tratada foi superior ao limite estabelecido ($> 350 \mu\text{g L}^{-1}$).

No trabalho de Martins et al. (2020) foi utilizado um acoplamento de tecnologias eletroquímicas na remoção de poluentes recalcitrantes em água. Os resultados evidenciaram um efeito positivo da presença de NaCl na remoção da mistura do pesticida diuron e ibuprofeno, apresentando diminuição da concentração de diuron para níveis abaixo do limite de detecção, 18 ppb.

No estudo de Pinto et al. (2019), confirmou-se uma remoção do pesticida atrazina pela associação dos processos eletroquímico, fotoquímico e sonoquímico, denominado degradação sonoeletroquímica fotoassistida, para níveis abaixo do limite de detecção ($> 99\%$) em menos de 30 minutos de tratamento com eletrólito suporte contendo NaCl somente.

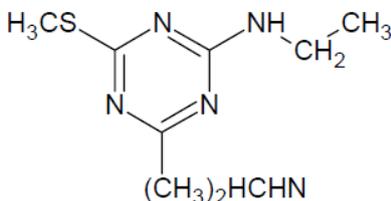
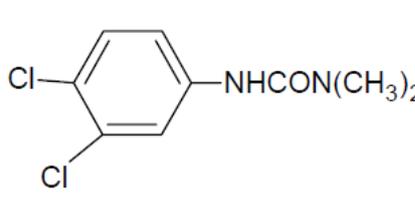
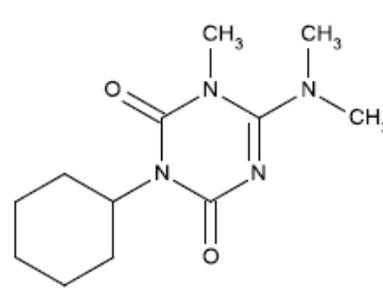
Adicionalmente, ao comparar a oxidação dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, percebe-se que a ametrina e o diuron são oxidados mais facilmente em comparação à hexazinona. De acordo com Cotillas et al. (2018), isso pode estar associado ao efeito de diferentes oxidantes gerados sobre a reatividade química dos compostos orgânicos. Espécies podem ser geradas a partir dos íons presentes nas soluções efluentes, possibilitando o ataque a cada composto orgânico com eficácia distinta, de acordo com a estrutura química do composto. Além disso, vale ressaltar que alguns processos químicos e físicos podem acontecer mais rapidamente, segundo aponta a pesquisa de Guzmán et al. (2016).

Diante destes resultados da análise por CLAE, constata-se altos valores de remoção dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, podendo-se inferir eficiente aplicação deste processo na degradação destes pesticidas.

5.3.2 Carbono Orgânico Total (COT)

O teste de carbono orgânico total consiste em uma análise que visa acompanhar a porcentagem de mineralização do poluente, realizada antes, no efluente bruto, e após cada tratamento. Para monitorar a remoção da matéria orgânica calculou-se o COT teórico, a partir do composto orgânico presente no efluente, conforme descrito na Seção 4.5.1, cujos valores são mostrados na Tabela 13.

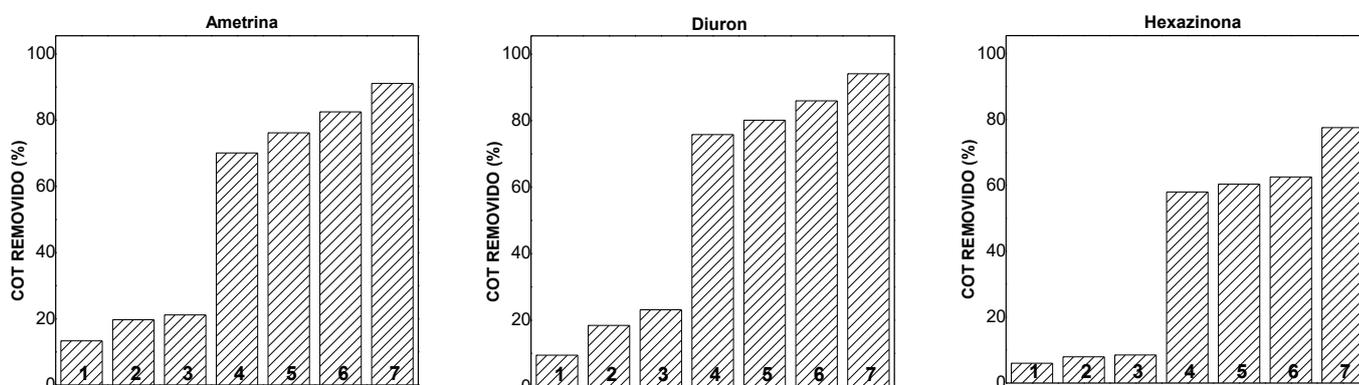
Tabela 13 – COT teórico das soluções iniciais dos pesticidas estudados

| Ametrina | Diuron | Hexazinona |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Fórmula Molecular: C ₉ H ₁₇ N ₅ S Massa Molecular: 227,33 g mol ⁻¹ | Fórmula Molecular: C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O Massa Molecular: 233,09 g mol ⁻¹ | Fórmula Molecular: C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂ Massa Molecular: 252,31 g mol ⁻¹ |
| COT_{teórico} = 9,50 mg L⁻¹ | COT_{teórico} = 9,27 mg L⁻¹ | COT_{teórico} = 11,41 mg L⁻¹ |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

A Figura 23 mostra os valores de COT removido no final dos tratamentos de degradação dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, para os processos sonoquímico, fotoquímico, sonoquímico fotoassistido, eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido.

Figura 23 – Gráficos da remoção de carbono orgânico total para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) sonoquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico fotoassistido; (4) eletroquímico; (5) eletroquímico fotoassistido; (6) sonoeletroquímico; (7) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Realizando uma comparação das soluções tratadas por cada processo, pode-se observar pela Figura 23 que o processo sonoeletroquímico fotoassistido apresentou um valor de remoção de COT maior em relação aos demais processos, sendo 91%, 94% e 77%, para ametrina, diuron e hexazinona, respectivamente. A hexazinona apresentou um valor de remoção de COT menor comparado à ametrina e ao diuron, porém significativa. Tal fato pode estar relacionado à menor produção de ECL para a hexazinona e, conseqüentemente, menor geração de espécies altamente oxidantes, os radicais hidroxila, responsáveis por atuarem na remoção/degradação desse pesticida. Ressaltando que a hexazinona interage de forma distinta em relação ao diuron e a ametrina, provavelmente devido às suas características específicas e propriedades físico-químicas, tais como estrutura molecular, solubilidade, coeficiente de partição, dentre outras.

Hoang e Holze (2020) estudaram uma combinação de métodos eletroquímicos na degradação do pesticida Padan 95SP (95% Cartap) em água. A combinação desses métodos promoveu aproximadamente 75% de remoção de COT. No trabalho de Mahmoudi et al. (2020) os resultados da degradação eletroquímica do pesticida diazinon mostraram uma remoção de COT de 77,35%, em 80 min de eletrólise, a uma concentração inicial de 80 mg L⁻¹ desse pesticida, em pH ácido (4,5). A degradação fotoeletroquímica dos pesticidas clorfenvinfos (CFV) e bromacil (BRO), e uma mistura de suas soluções, foi avaliada por Rosello-Marquez et al. (2019). Atingiu-se uma remoção de COT de 60,53% para CFV, 42,86% para BRO, e ~50% para a mistura de ambos.

Segundo Antonelli (2018) a literatura descreve resultados mais expressivos na remoção de matéria orgânica em sistemas onde a degradação é realizada em meio aquoso contendo NaCl como eletrólito suporte. Isso porque em meio aquoso contendo NaCl como eletrólito suporte ocorre um aumento dos sítios eletroativos do eletrodo, em processos que utilizam a eletrólise, permitindo que a degradação alcance altos valores de remoção de COT.

Pinto et al. (2019) empregaram a combinação das técnicas eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica na degradação do pesticida atrazina. Neste estudo foi comprovado que a degradação sonoeletroquímica fotoassistida promoveu uma remoção mais eficiente do pesticida atrazina, alcançando uma remoção de COT de aproximadamente 98%, utilizando o eletrólito suporte NaCl.

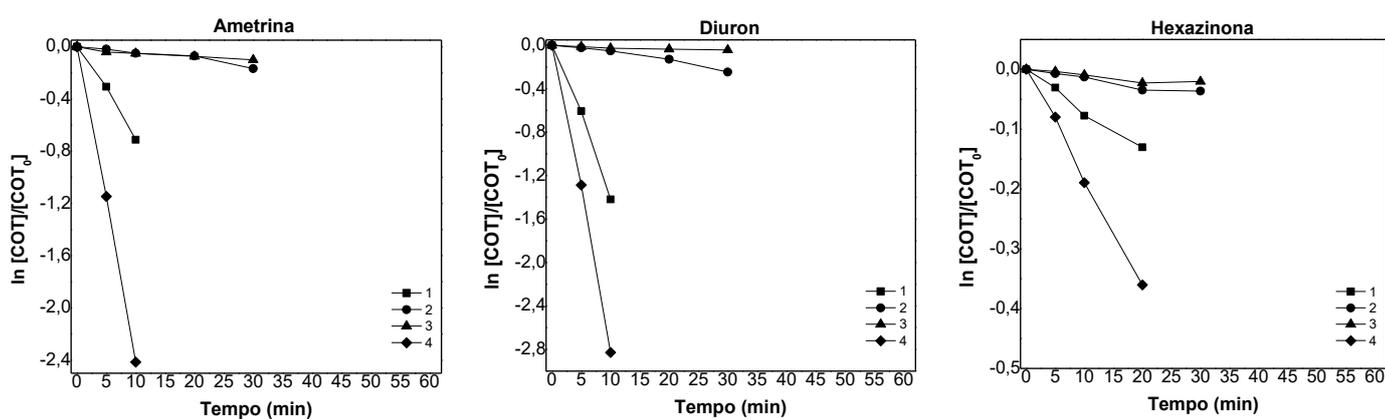
A associação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica) permitiu o favorecimento das reações de mineralização, provavelmente devido à uma maior produção de agentes oxidantes os quais atuaram na remoção da matéria orgânica. De acordo com Steter et

al. (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 que empregaram eletrólise, eletroquímico, sonoeletroquímico, eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico fotoassistido, apresentaram valores satisfatórios de COT removido. Sousa (2017) e Vidales et al. (2016) demonstraram que a remoção de poluentes orgânicos em efluentes por meio de tratamentos eletroquímicos resultam na diminuição da matéria orgânica, e a combinação de técnicas proporciona uma degradação maior, mais rápida e eficaz. A pesquisa de Malpass et al. (2006) evidencia que a remoção de COT está diretamente relacionada aos agentes oxidantes gerados eletroquimicamente em solução.

A partir dos dados das concentrações de COT para cada pesticida estudado, ametrina, diuron e hexazinona, para determinar o efeito sinérgico do processo sonoeletroquímico fotoassistido realizou-se a análise cinética dos processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico e sonoeletroquímico fotoassistido, e obtendo-se as constantes cinéticas (k) destes processos (Equação 50 - Seção 4.5.1), bem como os coeficientes de regressão linear (R^2), apresentados na Figura 24 e Tabela 14.

Figura 24 – Gráficos de $\ln [\text{COT}]/[\text{COT}_0]$ em função do tempo para os pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, sendo: processos (1) eletroquímico; (2) fotoquímico; (3) sonoquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 14 – Dados da análise cinética dos pesticidas estudados para os processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico e sonoeletroquímico fotoassistido

| Processos | Dados Cinéticos | Ametrina | Diuron | Hexazinona |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Eletroquímico | k (min^{-1}) | $7,13 \cdot 10^{-2}$ | $1,40 \cdot 10^{-1}$ | $6,99 \cdot 10^{-3}$ |
| | R^2 | 0,9936 | 0,9978 | 0,9869 |
| Fotoquímico | k (min^{-1}) | $4,90 \cdot 10^{-3}$ | $6,40 \cdot 10^{-3}$ | $2,70 \cdot 10^{-3}$ |
| | R^2 | 0,9888 | 0,9898 | 0,9848 |
| Sonoquímico | k (min^{-1}) | $5,10 \cdot 10^{-3}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $2,20 \cdot 10^{-3}$ |
| | R^2 | 0,9899 | 0,9985 | 0,9876 |
| Sonoeletroquímico Fotoassistido | k (min^{-1}) | $2,41 \cdot 10^{-1}$ | $2,85 \cdot 10^{-1}$ | $1,80 \cdot 10^{-2}$ |
| | R^2 | 0,9991 | 0,9993 | 0,9975 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Optou-se por empregar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, visto que em estudos cinéticos de ordem superior, em que tem-se uma complexidade dos mecanismos envolvidos na remoção dos orgânicos, frequentemente utiliza-se condições em que as reações exibem comportamento cinético de primeira ordem. No presente estudo, foram realizados os testes para os modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem, a fim de comparar e determinar o melhor ajuste. A cinética de pseudo-primeira ordem forneceu uma boa representação da taxa de remoção de COT, visto que apresentou satisfatórios valores dos coeficientes de regressão linear (R^2), melhores do que o modelo cinético de segunda ordem (Figura 24 e Tabela 14). Além disso, o fato de adicionar NaCl à mistura reacional a uma quantidade maior, associado ao modo de operação do sistema em fluxo contínuo, favorecendo o transporte de massa, pode ter conferido características cinéticas de um modelo de pseudo-primeira ordem (GHANBARLOU et al., 2020; PEDERSEN et al., 2019; RAUT-JADHAV et al., 2013).

Para definir a sinergia do processo sonoeletroquímico fotoassistido, o coeficiente sinérgico (Sc) foi calculado a partir dos dados de COT, conforme a Equação 51 (Seção 4.5.1), dado que todas as reações de degradação pelos processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico e sonoeletroquímico fotoassistido se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Assim, o coeficiente sinérgico foi obtido, sendo $\sim 3,0$ para ametrina, $\sim 2,0$ para diuron e $\sim 1,5$ para hexazinona.

Avaliando os resultados da análise cinética e sinérgica do presente estudo, verifica-se que a remoção pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido ocorreu mais rapidamente, comparado às técnicas individuais, para o pesticida diuron, seguido da ametrina e hexazinona. Tal fato pode ser explicado pela maior afinidade de reação em relação aos radicais hidroxila, segundo Pedersen et al. (2019), aos pesticidas diuron e ametrina em comparação à hexazinona. Além disso, a taxa de remoção mais lenta para a hexazinona pode indicar limitação de transferência de massa (GHANBARLOU et al., 2020). O processo combinado, sonoeletroquímico fotoassistido, apresentou comportamento sinérgico para os três pesticidas. O maior efeito sinérgico foi observado para os pesticidas ametrina e diuron, os quais obtiveram taxas de remoção semelhantes, sendo que a hexazinona mostrou sinergia menor. Essa diferença de sinergia pode ser atribuída às características específicas do composto alvo, tais como estrutura molecular do composto, grupos funcionais, propriedades físico-químicas (PEDERSEN et al., 2019). Assim, o motivo pelo qual a hexazinona interage de forma distinta, em comparação à ametrina e diuron, pode estar associado à diferente estrutura molecular, maior solubilidade (33000 mg L^{-1}), em relação a ametrina (209 mg L^{-1}) e diuron (42 mg L^{-1}), e menor coeficiente de partição ($\log k_{ow} = 2,20$), em comparação a ametrina ($\log k_{ow} = 2,98$) e diuron ($\log k_{ow} = 2,68$) (PUBCHEM, 2020).

Diante do exposto, o significativo efeito sinérgico observado pela combinação das técnicas individuais, o processo sonoeletroquímico fotoassistido, sendo mais expressivo para os pesticidas ametrina e diuron, evidenciou o aumento da taxa de dissociação de NaCl para gerar maior quantidade de radicais altamente oxidantes, os radicais hidroxila. Além disso, essa combinação de técnicas contribuiu também para aumentar a condutividade e a difusividade no meio reacional, promovendo efetiva utilização dos radicais hidroxila pelas moléculas poluentes, conforme Raut-Jadhav et al. (2013). O efeito sinérgico e o maior rendimento resultantes do acoplamento de técnicas podem ser atribuídos ao aumento da conversão de subprodutos orgânicos em produtos finais mais simples, como CO_2 e H_2O , segundo Raut-Jadhav et al. (2013).

Choi et al. (2018) investigaram a aplicação do acoplamento de processos (cavitação hidrodinâmica / persulfato) na degradação do desregulador endócrino, bisfenol A, e os efeitos dos parâmetros dos processos. Nesta pesquisa, os resultados do acoplamento dos processos exibiram um coeficiente sinérgico de 2,23, demonstrando relevância da técnica combinada em relação às técnicas individuais. Assim, os autores afirmaram que o estudo cinético e a avaliação econômica da técnica combinada podem ser aplicados nos processos de tratamento de águas residuais.

No trabalho de Raut-Jadhav et al. (2013) o efeito sinérgico da degradação do pesticida imidacloprida por cavitação hidrodinâmica / H_2O_2 foi examinado, alcançando um coeficiente sinérgico de 7,85, embasando-se no estudo de mineralização deste pesticida. Com base nos resultados alcançados, diante do considerável efeito sinérgico, os autores confirmaram a eficácia e eficiência do processo combinado em relação aos processos individuais. O alto valor do efeito sinérgico foi justificado por Alves et al. (2018), pelo aumento da taxa de dissociação do reagente e consequente aumento na produção de radicais hidroxila.

A fim de estimar a viabilidade do processo sonoeletroquímico fotoassistido, o parâmetro energia elétrica por ordem (E_{EO}) foi calculado, de acordo com a Equação 52 (Seção 4.5.1), cujos valores da energia elétrica por ordem (E_{EO}) e do ajuste do modelo, representado pelo coeficiente de regressão linear (R^2) e constante cinética (k), são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Consumo de energia elétrica por ordem, E_{EO} ($kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$), dos pesticidas estudados para os processos que empregaram eletrólise

| Processos | Ametrina | | | Diuron | | | Hexazinona | | |
|------------------------------------|----------|----------------|----------|--------|----------------|----------|------------|----------------|----------|
| | R^2 | k | E_{EO} | R^2 | k | E_{EO} | R^2 | k | E_{EO} |
| Eletroquímico | 0,9936 | $7,13.10^{-2}$ | 18,38 | 0,9978 | $1,40.10^{-1}$ | 7,76 | 0,9869 | $6,99.10^{-3}$ | 86,04 |
| Eletroquímico fotoassistido | 0,9943 | $8,52.10^{-2}$ | 12,09 | 0,9921 | $1,90.10^{-1}$ | 5,12 | 0,9930 | $1,67.10^{-2}$ | 71,64 |
| Sonoeletroquímico | 0,9931 | $7,08.10^{-2}$ | 15,18 | 0,9956 | $1,61.10^{-1}$ | 6,63 | 0,9909 | $1,59.10^{-2}$ | 78,39 |
| Sonoeletroquímico Fotoassistido | 0,9991 | $2,41.10^{-1}$ | 4,02 | 0,9993 | $2,85.10^{-1}$ | 3,35 | 0,9975 | $1,80.10^{-2}$ | 43,77 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Observando os dados da Tabela 15, verificou-se um bom ajuste do modelo cinético de primeira ordem, para todas as reações de degradação pelos processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido, devido aos satisfatórios valores dos coeficientes de regressão linear (R^2). Ressaltando que foram realizados os testes para os modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem, a fim de comparar e determinar o melhor ajuste.

Os menores valores da energia elétrica por ordem (E_{EO}) foram obtidos pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido para os três pesticidas estudados, ametrina ($4,02\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$), diuron ($3,35\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$) e hexazinona ($43,77\ kWh\ m^{-3}\ ordem^{-1}$), o qual apresentou os maiores valores da constante cinética (k) (Tabela 15). Ressalta-se que a

hexazinona interage de forma distinta da ametrina e do diuron, provavelmente devido às características específicas do seu composto como, por exemplo, estrutura molecular, grupos funcionais, propriedades físico-químicas.

Conforme Alves et al. (2018), quanto menor a E_{EO} , maior a eficiência de remoção do poluente em termos de consumo de energia elétrica. Diante destes resultados, o processo sonoeletroquímico fotoassistido demonstrou ser eficiente, em termos da energia elétrica, na degradação dos pesticidas estudados.

Miwa et al. (2006) estudaram a degradação do pesticida carbaril pelo sistema de tratamento eletroquímico, empregando três diferentes ânodos dimensionalmente estáveis ($Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$, $Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$) e utilizando os eletrólitos suporte NaCl e H_2SO_4 . Na presença de NaCl todos os eletrodos utilizados apresentam rápida diminuição do carbaril e do teor de carbono orgânico total, sugerindo maior atividade. Na presença de $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$, Ti atingiu-se os menores valores de E_{EO} , sendo $0,20 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ na presença de NaCl, e $4,80 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ na presença de H_2SO_4 .

Portanto, os resultados de COT para os pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, indicaram uma redução do teor de COT mais evidente pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, demonstrando a eficácia deste processo para estes pesticidas. Adicionalmente, o efeito sinérgico significativo apresentado pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido constata uma influência bastante pronunciada desta técnica combinada na remoção destes pesticidas estudados. Em complemento, a análise do parâmetro energia elétrica por ordem (E_{EO}) demonstrou a viabilidade do processo sonoeletroquímico fotoassistido na degradação dos pesticidas estudados.

5.3.3 Análise Energética

A análise energética visa determinar a eficiência da oxidação eletroquímica e da remoção/degradação do poluente, visto que fatores como corrente elétrica aplicada, potencial da célula, condutividade do meio influenciam na avaliação energética do processo.

Portanto, as análises de eficiência de corrente (EC), consumo energético (CE) e eficiência energética (EE) foram realizadas para os processos que empregaram a eletrólise, em função de ECL, como descrito na Seção 4.5.3, sendo os valores médios mostrados na Tabela 16, com os valores de desvio padrão apresentados na Tabela 17.

Por meio dos dados de COT calculou-se a eficiência de corrente (EC), pelas medidas de potencial da célula (U) determinou-se o consumo energético (CE), e através dos valores da concentração de espécies de cloro livre (ECL) obteve-se a eficiência energética (EE).

Tabela 16 – Dados de EC, CE e EE, para os processos que empregaram a eletrólise, em função de espécies de cloro livre

| Processos | Ametrina | | | Diuron | | | Hexazinona | | |
|---------------------------------|----------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|------------|---------------------------|--------|
| | EC (%) | CE (kWh m ⁻³) | EE (%) | EC (%) | CE (kWh m ⁻³) | EE (%) | EC (%) | CE (kWh m ⁻³) | EE (%) |
| Eletroquímico | 3,79 | 29,64 | 98,80 | 3,91 | 28,86 | 99,67 | 3,31 | 32,44 | 91,61 |
| Eletroquímico fotoassistido | 4,51 | 27,46 | 87,63 | 4,79 | 26,21 | 91,53 | 4,03 | 30,58 | 85,94 |
| Sonoeletroquímico | 4,10 | 28,39 | 96,23 | 4,32 | 27,92 | 97,48 | 3,89 | 30,94 | 86,87 |
| Sonoeletroquímico fotoassistido | 5,13 | 25,37 | 85,47 | 5,28 | 24,65 | 87,77 | 4,65 | 28,40 | 83,14 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 17 – Desvio padrão dos dados de EC, CE e EE, para os processos que empregaram a eletrólise, em função de espécies de cloro livre

| Processos | Ametrina | | | Diuron | | | Hexazinona | | |
|---------------------------------|----------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|------------|---------------------------|--------|
| | EC (%) | CE (kWh m ⁻³) | EE (%) | EC (%) | CE (kWh m ⁻³) | EE (%) | EC (%) | CE (kWh m ⁻³) | EE (%) |
| Eletroquímico | 0,0816 | 0,272 | 0,718 | 0,0794 | 0,251 | 0,695 | 0,0719 | 0,259 | 0,705 |
| Eletroquímico fotoassistido | 0,0828 | 0,257 | 0,701 | 0,0789 | 0,239 | 0,371 | 0,0705 | 0,267 | 0,339 |
| Sonoeletroquímico | 0,0817 | 0,265 | 0,726 | 0,0780 | 0,246 | 0,382 | 0,0703 | 0,331 | 0,584 |
| Sonoeletroquímico fotoassistido | 0,0612 | 0,159 | 0,619 | 0,0579 | 0,198 | 0,353 | 0,0410 | 0,251 | 0,331 |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Efetuada uma análise dos valores contidos na Tabela 16 nota-se um valor de eficiência de corrente (EC) mais elevado pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido para os três pesticidas estudados, ametrina (5,13%), diuron (5,28%), hexazinona (4,65%), quando comparado aos demais processos, visto que este processo apresentou uma maior remoção de COT para estes pesticidas, confirmando o efeito da associação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica).

Ainda observando a Tabela 16, verifica-se o menor valor de consumo energético (CE) ao empregar o processo sonoeletroquímico fotoassistido para os três pesticidas, ametrina (25,37 kWh m⁻³), diuron (24,65 kWh m⁻³) e hexazinona (28,40 kWh m⁻³), os quais apresentaram os valores mais baixos de potencial de célula. A diminuição do potencial da célula está associada à uma boa condutividade do meio, resultando na redução do consumo energético e aumento da eficiência do sistema, de acordo com Fernandes et al. (2016) e Pérez et al. (2012), e consequentemente, ocasionando uma eficiência energética (EE), em termos de produção de ECL, satisfatória na degradação da ametrina (85,47%), do diuron (87,77%) e da hexazinona (83,14%), por esse processo.

Pinto et al. (2019) estudaram os processos combinados (eletroquímico, fotoquímico e sonoquímico) aplicados na degradação do pesticida atrazina. Os resultados apontaram uma maior eficiência de corrente e menor consumo energético, em comparação com os processos isolados ou com a combinação de dois processos. Tal fato evidenciou que a aplicação do processo sonoeletroquímico fotoassistido na degradação do pesticida atrazina é eficaz e também apropriado do ponto de vista econômico.

Souza et al. (2014) afirmaram que o acoplamento de irradiação ultrassom ou ultravioleta à degradação eletroquímica apresenta efeito positivo nos resultados, levando a menores cargas elétricas para a mineralização completa dos resíduos.

O estudo de Beati (2010) constatou o promissor emprego da tecnologia eletroquímica com outros processos oxidativos conjugados na degradação da ametrina, obtendo-se uma maior geração de oxidantes e menor consumo energético (para baixos valores de potencial da célula), possibilitando economicamente a utilização desse processo.

Segundo Malpass et al. (2010) e Aquino et al. (2017), o potencial da célula diminuiu possivelmente devido à efetiva remoção/degradação dos pesticidas, resultando em economia de energia e tempo.

Para comparar os resultados de EC, CE e EE entre os processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido de cada pesticida estudado, realizou-se a análise de variância, ANOVA (Tabelas 18, 20 e 22), seguida

do teste de Tukey (Tabelas 19, 21 e 23), permitindo avaliar as diferenças consideráveis entre esses processos.

Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) dos dados de EC dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos)

| ANOVA | | | | | | |
|-------------------|-------------|---------------|-----------|---------------|---------------|-----------------|
| | | Soma dos | Graus de | Média dos | F | p |
| | | Quadrados | Liberdade | Quadrados | | |
| Ametrina | Tratamentos | 2,9971 | 3 | 0,9990 | 111,10 | 0,000001 |
| | Erro Puro | 0,0719 | 8 | 0,0089 | | |
| | Total Soma | 3,0690 | 11 | | | |
| Diuron | Tratamentos | 3,1354 | 3 | 1,0451 | 120,71 | 0,000001 |
| | Erro Puro | 0,0693 | 8 | 0,0087 | | |
| | Total Soma | 3,2047 | 11 | | | |
| Hexazinona | Tratamentos | 2,7376 | 3 | 0,9125 | 112,19 | 0,000002 |
| | Erro Puro | 0,0651 | 8 | 0,0081 | | |
| | Total Soma | 2,8027 | 11 | | | |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 19 – Teste de Tukey dos dados de EC dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos), sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido

| TESTE DE TUKEY | | | | | | |
|-------------------|-------------|-------|------------------------------|---|---|---|
| | Tratamentos | Média | Diferenças entre tratamentos | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ametrina | 1 | 3,79 | d | | | |
| | 3 | 4,10 | | c | | |
| | 2 | 4,51 | | | b | |
| | 4 | 5,13 | | | | a |
| Diuron | 1 | 3,91 | d | | | |
| | 3 | 4,32 | | c | | |
| | 2 | 4,79 | | | b | |
| | 4 | 5,27 | | | | a |
| Hexazinona | 1 | 3,31 | | d | | |
| | 3 | 3,89 | | | c | |
| | 2 | 4,03 | | | | b |
| | 4 | 4,65 | | | | a |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) dos dados de CE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos)

| ANOVA | | | | | | |
|-------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|
| | | Soma dos | Graus de | Média dos | F | p |
| | | Quadrados | Liberdade | Quadrados | | |
| Ametrina | Tratamentos | 29,1058 | 3 | 9,7019 | 119,60 | 0,000001 |
| | Erro Puro | 0,6489 | 8 | 0,0811 | | |
| | Total Soma Quadrados | 29,7548 | 11 | | | |
| Diuron | Tratamentos | 31,3204 | 3 | 10,4401 | 107,25 | 0,000001 |
| | Erro Puro | 0,7787 | 8 | 0,0973 | | |
| | Total Soma Quadrados | 32,0991 | 11 | | | |
| Hexazinona | Tratamentos | 25,2183 | 3 | 8,4060 | 74,34 | 0,000003 |
| | Erro Puro | 0,9084 | 8 | 0,1135 | | |
| | Total Soma Quadrados | 26,1266 | 11 | | | |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 21 – Teste de Tukey dos dados de CE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos), sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido

| TESTE DE TUKEY | | | | | | |
|-----------------------|-------------|-------|-------------------------------------|---|---|---|
| | Tratamentos | Média | Diferenças entre tratamentos | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ametrina | 4 | 25,37 | a | | | |
| | 2 | 27,46 | | b | | |
| | 3 | 28,39 | | | c | |
| | 1 | 29,64 | | | | d |
| Diuron | 4 | 24,65 | a | | | |
| | 2 | 26,21 | | b | | |
| | 3 | 27,92 | | | c | |
| | 1 | 28,86 | | | | d |
| Hexazinona | 4 | 28,40 | | a | | |
| | 2 | 30,58 | b | | | |
| | 3 | 30,94 | c | | | |
| | 1 | 32,44 | | | | d |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 22 – Análise de variância (ANOVA) dos dados de EE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos)

| | | ANOVA | | | | |
|-------------------|----------------------|---------------|-----------|---------------|---------------|-----------------|
| | | Soma dos | Graus de | Média dos | F | p |
| | | Quadrados | Liberdade | Quadrados | | |
| Ametrina | Tratamentos | 377,03 | 3 | 125,67 | 206,78 | 0,000000 |
| | Erro Puro | 4,8621 | 8 | 0,6078 | | |
| | Total Soma Quadrados | 381,89 | 11 | | | |
| Diuron | Tratamentos | 302,56 | 3 | 100,85 | 293,36 | 0,000000 |
| | Erro Puro | 2,7503 | 8 | 0,3438 | | |
| | Total Soma Quadrados | 305,31 | 11 | | | |
| Hexazinona | Tratamentos | 111,84 | 3 | 37,28 | 48,89 | 0,000002 |
| | Erro Puro | 6,1004 | 8 | 0,7625 | | |
| | Total Soma Quadrados | 117,94 | 11 | | | |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Tabela 23 – Teste de Tukey dos dados de EE dos pesticidas estudados, para os processos que empregaram a eletrólise (Tratamentos), sendo: (1) eletroquímico; (2) eletroquímico fotoassistido; (3) sonoeletroquímico; (4) sonoeletroquímico fotoassistido

| | | TESTE DE TUKEY | | | | | |
|-------------------|---|----------------|-------|------------------------------|---|---|---|
| | | Tratamentos | Média | Diferenças entre tratamentos | | | |
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ametrina | 4 | 85,47 | a | | | | |
| | 2 | 87,63 | | b | | | |
| | 3 | 96,23 | | | c | | |
| | 1 | 98,80 | | | | d | |
| Diuron | 4 | 87,77 | a | | | | |
| | 2 | 91,53 | | b | | | |
| | 3 | 97,48 | | | c | | |
| | 1 | 99,67 | | | | d | |
| Hexazinona | 4 | 83,14 | | a | | | |
| | 2 | 85,94 | b | | | | |
| | 3 | 86,87 | c | | | | |
| | 1 | 91,61 | | | | d | |

Fonte: Elaborado pela Autora, 2020

Analisando os resultados da ANOVA, contidos nas Tabelas 18, 20 e 22, o parâmetro “*p*” apresentou valores de $p < 0,05$ para eficiência de corrente (EC), consumo energético (CE) e eficiência energética (EE), dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, comprovando a existência de significância estatística, ou seja, existe evidências de diferença estatística significativa entre os tratamentos (processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido), sendo que pelo menos um dos tratamentos apresenta efeito diferente ao ser comparado com os demais.

As Tabelas 19, 21 e 23 apresentaram os resultados do Teste de Tukey, para eficiência de corrente (EC), consumo energético (CE) e eficiência energética (EE), dos pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, sendo possível complementar a análise de variância, comparando os tratamentos (processos eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido) entre si, verificando quais são estatisticamente iguais ou diferentes. Para os pesticidas estudados, em relação à EC e ao CE identificou-se diferenças entre os tratamentos, ou seja, as médias foram estatisticamente diferentes, indicando que a média de EC para o processo sonoeletroquímico fotoassistido foi mais elevada, e a média de CE foi menos elevada para o mesmo processo, em relação aos demais processos. Quanto a EE destes pesticidas, observe-se uma média menor pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido comparado aos demais, porém satisfatória, visto que a EE é determinada através dos valores da concentração de espécies de cloro livre, e essas espécies produzidas foram, concomitantemente, consumidas em uma quantidade maior ao gerar os radicais hidroxila, devido à aplicação simultânea de irradiação UV e US, os quais atuaram na degradação dos pesticidas estudados.

Vale ressaltar que a hexazinona apresentou semelhança para os processos eletroquímico fotoassistido e sonoeletroquímico de EC, CE e EE no Teste de Tukey, porém este fato não interfere nos resultados, visto que o processo de interesse do presente estudo é o sonoeletroquímico fotoassistido. Tal discrepância dos dados da hexazinona para estes processos pode estar relacionada à configuração da estrutura, bem como às outras características específicas deste pesticida.

Neste contexto, pela análise estatística dos dados energéticos, confirmou-se os melhores resultados pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, para os pesticidas estudados, ametrina, diuron e hexazinona, sendo a maior eficiência de corrente, o menor consumo energético e satisfatórios valores de eficiência energética, demonstrando viabilidade econômica.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo pôde 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.

Por meio do planejamento experimental, obteve-se as condições ótimas do processo aplicadas nos ensaios de degradação, concentração de NaCl = 0,88 mol L⁻¹, e corrente elétrica = 0,78 A, em termos de concentração de espécies de cloro livre. Essas condições ótimas do processo foram empregadas na realização dos ensaios de degradação.

Pela análise de pH, verificou-se que as soluções tratadas dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Observou-se que essas soluções apresentaram pH entre 6,0 e 6,9 até 20 min de tratamento, para os processos que empregaram a eletrólise (eletroquímico, eletroquímico fotoassistido, sonoeletroquímico e sonoeletroquímico fotoassistido), caracterizando-se como soluções de pH ácido, detectando-se a presença da espécie HClO, o que provavelmente contribuiu para acelerar o processo de degradação destes pesticidas.

Através da análise de espectroscopia, notou-se produção de ECL (HClO/OCl⁻) pelos processos que empregaram eletrólise para os três pesticidas estudados. Foi verificado que até 20 min de tratamento as concentrações de ECL para estes processos foram praticamente equivalentes. Foi observado um maior consumo de ECL pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, e maior redução do pico na região de absorvância de cada pesticida estudado por esse processo. Sendo assim, pode-se inferir que houve uma maior geração de espécies altamente oxidantes, pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, responsáveis por atuar na degradação destes pesticidas.

A partir dos resultados da análise por CLAE, constata-se altos valores de remoção dos pesticidas estudados, ametrina (~100%), diuron (~100%) e hexazinona (80,7%) pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, podendo-se inferir eficiente aplicação deste processo na degradação destes pesticidas.

Os resultados de COT para os pesticidas estudados indicaram uma redução do teor de COT mais evidente pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, sendo 91% para ametrina, 94% para diuron e 77% hexazinona, demonstrando a eficácia deste processo para estes pesticidas. Adicionalmente, o efeito sinérgico significativo apresentado pelo processo

sonoeletroquímico fotoassistido constata uma influência bastante pronunciada desta técnica combinada na remoção destes pesticidas. Em complemento, a análise do parâmetro energia elétrica por ordem (E_{EO}) demonstrou a viabilidade do processo sonoeletroquímico fotoassistido na degradação dos pesticidas estudados.

Pela análise estatística dos dados energéticos, confirmou-se os melhores resultados pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido para estes pesticidas estudados, obtendo-se a maior eficiência de corrente, o menor consumo energético e satisfatórios valores de eficiência energética, demonstrando viabilidade econômica.

Neste contexto, ressalta-se que o tratamento dos pesticidas ametrina, diuron e hexazinona, pelo processo sonoeletroquímico fotoassistido, resultou na associação de uma eficiente degradação/remoção destes pesticidas e aplicabilidade do ponto de vista econômico, demonstrando ser eficaz, apropriado e promissor no tratamento de efluentes contendo estes pesticidas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante da necessidade de estudos sobre tecnologias alternativas de tratamento de efluentes industriais e águas residuais para degradação/remoção de contaminantes recalcitrantes e poluentes orgânicos, tais como pesticidas, fármacos, corantes, etc, considerando os resultados alcançados por esta pesquisa, torna-se importante a ampliação deste estudo futuramente, podendo-se:

- Aplicar o sistema em regime de fluxo contínuo e determinar os custos;
- Empregar uma mistura dos pesticidas, e utilizar concentrações iniciais mais baixas;
- Realizar o planejamento experimental incluindo outras variáveis, como tempo de tratamento, por exemplo;
- Coletar as amostras dos ensaios de degradação em intervalos de tempo menores;
- Identificar os subprodutos da degradação.

8 REFERÊNCIAS

ABRAMOVIC, B.F.; BANIC, N.D.; SOJIC, D.V. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ treatments. **Chemosphere**, v. 81, p. 114-119, 2010.

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.

ADEWU-YI, Y.G. Sonochemistry in environmental remediation. 2. Heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 8557-8570, 2005.

ADITYOSULINDRO, S.; BARTHE, L.; GONZÁLEZ-LABRADA, K.; JÁUREGUI HAZA, U.J.; DELMAS, H.; JULCOUR, C. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 889-896, 2017.

AGARWAL, S.; TYAGI, I.; GUPTA, V.K.; DEGHANI, M.H.; BAGHERI, A.; YETILMEZSOY, K.; AMRANE, A.; HEIBATI, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S. Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 1237-1242, 2016.

AIMERA, Y.; BENALI, O.; SERRANO, K.G. Study of the degradation of an organophosphorus pesticide using electrogenerated hydroxyl radicals or heat-activated persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 27-33, 2019.

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.

AKTAR, M.W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 01-12, 2009.

ALMAZAN-SANCHEZ, P.T.; COTILLAS, S.; SAEZ, C.; SOLACHE-RIOS, M.J.; MARTINEZ-MIRANDA, V.; CANIZARES, P.; LINARES-HERNANDEZ, I.; RODRIGO, M.A. Removal of pendimethalin from soil washing effluents using electrolytic and electro-irradiated technologies based on diamond anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 213, p. 190-197, 2017.

ALVES, P.H.L.; SILVA, P.S.L.; FERREIRA, D.C.; GONÇALVES, J.C.S.I. (2018) COD removal from sucrose solution using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide: a comparison between Venturi device and orifice plate. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos Brazilian Journal of Water Resources**. DOI: 10.1590/2318-0331.241920180147

AN, M.; LI, L.; TIAN, Y.; YU, H.; ZHOU, Q. The three-dimensional ordered macroporous structure of the Pt/TiO₂-ZrO₂ composite enhanced its photocatalytic performance for the photodegradation and photolysis of water. **RSC Advances**, v. 8, p. 18870-18879, 2018.

ANTONELLI, R. **Degradação da citarabina, creatinina e uréia pelo processo sonoeletrouquímico foto-assistido em meio à urina artificial**. 2018, 94f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG.

ANTONELLI, R.; ARAÚJO, K. S.; PIRES, R. F.; FORNAZARI, A. T.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. (2017) Electrochemical production and use of free chlorine for pollutant removal: an experimental design approach. **Environmental Technology**, DOI: 10.1080/09593330.2017.1392617

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

AQUINO, J.M.; MIWA, D.W.; RODRIGO, M.A.; MOTHEO, A.J. Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. **Chemosphere**, v. 172, p. 185-192, 2017.

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.

BAGASTYO, A.Y.; BATSTONE, D.J.; RABAEY, K.; RADJENOVIC, J. Electrochemical oxidation of electro dialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb and boron-doped diamond electrodes. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 242-250, 2012.

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

BANERJEE, S.; PILLAI, S.C.; FALARAS, P.; O'SHEA, K.E.; BYRNE, J.A.; DIONYSIOU, D.D. New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. **Journal Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 15, p. 2543–2554, 2014.

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.

BEATI, A. A. G. F. **Identificação dos produtos da degradação química/eletroquímica do herbicida ametrina**. 2010, 136f. Tese de Doutorado. (Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas) - Campinas, SP.

BEJAN, D.; GUINEA, E.; BUNCE, N.J. On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex® anodes. **Electrochimica Acta**, v. 69, p. 275-281, 2012.

BELLIDO, M. R.; MADRID, F.; MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Assisted attenuation of a soil contaminated by diuron using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and organic amendments. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 699-705, 2015.

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.

BILGIN, S.E. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 309-322, 2017.

BOLOBAJEV, J.; GOI, A. Sonolytic degradation of chlorophene enhanced by Fenton-mediated oxidation and H₂O₂-scavenging effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 904-914, 2017.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven system. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.

BOYE, B.; DIENG, M.M.; BRILLAS, E. Degradation of Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid by Advanced Electrochemical Oxidation Methods. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 3030-3035, 2002.

BRASIL. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. <https://www.normasbrasil.com.br/norma/portaria-de-consolidacao-5-2017_356387.html>. Acesso em: set/2020.

BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.; POYER, B.; SANTOS, A.A.; SIMON, N.M.; PAVAN, S.A.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. A didactic chemometrics experiment for design of experiments (DOE): evaluation of experimental conditions in the spectrophotometric determination of Iron II with o - phenanthroline. A tutorial, part III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 564-573, 2014.

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

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

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.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. HPLC Determination of Pesticide Residues Widely Employed in Sugar-Cane Cultures in River Water Samples. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 27, n. 1, p. 171-179, 2004.

BUTTON, S.T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**. São Paulo, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: **E-papers Serviços Editoriais**, p. 260, 2003.

CALDAS, S.S.; BOLZAN, C.M.; GUILHERME, J.R.; SILVEIRA, M.A.K.; ESCARRONE, A.L.V.; PRIMEL, E.G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5855-5863, 2013.

CAPOCELLI, M.; JOYCE, E.; LANCIA, A.; MASON, T.J.; MUSMARRA, D.; PRISCIANDARO, M. Sonochemical degradation of estradiols: incidence of ultrasonic frequency. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 9-17, 2012.

CARNEIRO, K. A. A. **Fotodegradação catalítica do herbicida hexazinona utilizando o TiO₂ em argissolo e latossolo**. 2015, 132f. Dissertação de Mestrado. (Pós Graduação em Ciência do Solo) - Areia, PB.

CAVALCANTI, E.B.; GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. **Water Research**, v. 47, p. 1803-1815, 2013.

CHAN, K.H.; CHU, W. Riboflavin-sensitized photooxidation of phenylurea herbicide monuron in aqueous peroxide solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 103-109, 2009.

CHANG, Y.K.; WU, Y.S.; LU, C.S.; LIN, P.F.; WU, T.Y. Photodegradation of alachlor using BiVO₄ photocatalyst under visible light irradiation. **Water Air Soil Pollut**, v. 226, p. 194-206, 2015.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M.G.; SMITH, D.W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Research**, v. 44, p. 2221-2228, 2010.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R.N.; MINETTO, L.; CEMIN, G.; SCHNEIDER, V.E.; MOURA, S. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 158-165, 2017.

CHIN, A.; BERUBE, P.R. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process, **Water Research**, v. 39, p. 2136-2144, 2005.

CHOI, J; CUI, M.; LEE, Y.; KIM, J.; SON, Y; KHIM, J. (2018) Hydrodynamic cavitation and activated persulfate oxidation for degradation of bisphenol A: Kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.018>

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHOWDHURY, P.; GOMAA, H.; RAY, A.K. Dye-sensitized photocatalyst: a breakthrough in green energy and environmental detoxification. *Sustainable Nanotechnology and the Environment: Advances and Achievements*. **American Chemical Society**, v. 1124, p. 231-266, 2013.

CHU, K.H.; AL-HAMADANI, Y.A.J.; PARK, C.M.; LEE, G.; JANG, M.; JANG, A.; HER, N.; SON, A.; YOON, Y. Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 629-647, 2017.

CIZMIC, M.; LJUBAS, D.; CURKOVIC, L.; SKORIC, I.; BABIC, S. Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 500-512, 2017.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 396**, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília. 2008.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília. 2011.

COTILLAS, S.; de VIDALES, M. J.M. L.; JAVIER. S, CRISTINA. C.; PABLO, R.; MANUEL. A. Electrolytic and electro-irradiated processes with diamond anodes for the oxidation of persistent pollutants and disinfection of urban treated wastewater, **Journal of Hazardous Materials**, v.319, p.93-101, 2018.

DAVIDIDOU, K.; MONTEAGUDO, J.M.; CHATZISYMEON, E.; DURÁN, A.; EXPÓSITO, A.J. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227-235, 2017.

DEBNATHA, D; GUPTAB, A.K.; GHOSAL, P.S. Recent advances in the development of tailored functional materials for the treatment of pesticides in aqueous media: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 51-69, 2019.

DEL MORO, G.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; DE SANCTIS, M.; DI IACONI, C.; MALATO, S.; MASCOLO, G. Landfill leachate treatment: comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 87-98, 2016.

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

DURÁN-ÁLVAREZ, J.C.; AVELLA, E.; RAMÍREZ-ZAMORA, R.M.; ZANELLA, R. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono - (Au, Ag and Cu) and bi - (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. **Catalysis Today**, v. 266, p. 175-187, 2016.

EDATHIL, A.A.; PAL, P.; BANAT, F. Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solutions. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 213-223, 2018.

EL-SHAHAWI, M.S.; HAMZA, A.; BASHAMMAKH, A.S.; AL-SAGGAF, W.T. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistente organic pollutants. **Talanta**, v. 80, p. 1587-1597, 2010.

EREN, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 127-141, 2012.

EREN, Z.; INCE, N.H. Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 1019-1024, 2010.

ESKANDARIAN, M.R.; CHOI, H.; FAZLI, M.; RASOULIFARD, M.H. Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 414-422, 2016.

FARINA, Y.; ABDULLAH, P. B.; BIBI, N. Extraction Procedures in Gas Chromatographic Determination of Pesticides. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 71, n. 4, p. 339-350, 2016.

FELICIO, A.L.S.M.; MONTEIRO, A.M.; ALMEIDA, M.B.; MADEIRA, T.B.; NIXDORF, S.L.; YABE, M.J.S. Validation of a liquid chromatography ultraviolet method for determination of herbicide diuron and its metabolites in soil samples. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 88, n. 3, p. 1235-1241, 2016.

FENOLL, J.; HELLIN, P.; MARTINEZ, C.M.; FLORES, P.; NAVARRO, S. Semiconductor oxides-sensitized photodegradation of fenamiphos in leaching water under natural sunlight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 31-37, 2012.

FERNANDES, A.; PACHECO, M.J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 183-200, 2015.

FERNANDES, A.; SANTOS, D.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: influence of anode material, chloride concentration and current density. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 282-291, 2016.

FERNÁNDEZ-RAMOS, C; SATÍNSKÝ, D.; SOLICH, P. New method for the determination of carbamate and pyrethroid insecticides in water samples using on-line SPE fused core column chromatography. **Talanta**, v. 129, p. 579-585, 2014.

FILHO, J.W.S.; LENZA, G.A.; TONHELA, M. A.; ARAÚJO, K.S.; FERNANDES, D.M.; MALPASS, G.R.P. (2020) A report on the use of electrochemical disinfection of municipal drinking water in the city of Uberaba, Brazil. **Water Practice and Technology**.

FRANGOS, P.; SHEN, W.; WANG, H.; LI, X.; YU, G.; DENG, S.; HUANG, J.; WANG, B.; WANG, Y. Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 215-224, 2016.

GALDÁMEZ, E.V.C. (2002) **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos**

plásticos. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

GAR ALALM, M.; OOKAWARA, S.; FUKUSHI, D.; SATO, A.; TAWFIK, A. Improved WO_3 photocatalytic efficiency using ZrO_2 and Ru for the degradation of carbofuran and ampicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 225-231, 2016.

GARBELLINI, G.S.; SALAZAR-BANDA, G.R.; AVACA, L.A. Ultrasound applications in electrochemical systems: theoretical and experimental aspects. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 123-133, 2008.

GARCÍA, O.; ISARAIN-CHÁVEZ, E.; GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Electro-oxidation and Electro-Fenton/BDD Processes Using a Pre-pilot Plant. **Electrocatalysis**, v. 4, p. 224–234, 2013.

GARCIA-SEGURA, S.; KELLER, J.; BRILLAS, E.; RADJENOVIC, J. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 551-557, 2015.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of realwastewater effluents - A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48-67, 2018.

GHANBARLOU, H.; PEDERSEN, N.L.; FINI, M.N.; MUFF, J. Synergy optimization for the removal of dye and pesticides from drinking water using granular activated carbon particles in a 3D electrochemical reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 22206-22213, 2020.

GIELEN, B.; MARCHAL, S.; JORDENS, J.; THOMASSEN, L.C.J.; BRAEKEN, L.; VAN GERVEN, T. Influence of dissolved gases on sonochemistry and sonoluminescence in a flow reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 463-472, 2016.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Influence of dissolved organic matter in natural and simulated water on the photochemical decomposition of butylparaben. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, p. 28-34, 2015.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 437-456, 2017.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: a critical review. **AIChE Journal**, v. 50, p. 1051-1079, 2004.

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**, v. 22, n. 7, p. 1299-1306, 2011.

GUPTA, V.K.; EREN, T.; ATAR, N.; YOLA, M.L.; PARLAK, C.; KARIMI-MALEH, H. CoFe₂O₄@TiO₂decorated reduced graphene oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of chlorpyrifos. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 122-129, 2015.

GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, J.A.; OVELLEIRO, J.L. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes, as citrus wastewater pre-treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p.155- 162, 2016.

HAMDAR, O.; NAFFRECHOUX, E. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4 chlorophenol in aqueous media. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 981-987, 2008.

HAN, T.; QU, L.; LUO, Z.; WU, X.; ZHANG, D. Enhancement of hydroxyl radical generation of a solid state photo-Fenton reagent based on magnetite/carboxylate-rich carbon composites by embedding carbon nanotubes as electron transfer channels. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 942-948, 2014.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: effect of operation parameters and artificial neural network modeling. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409 p. 149-161, 2015.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; KARACA, C.; GHOLAMI, P. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 251-262, 2017.

HC. **Health Canada**. Guidelines for chemical and physical parameters. Canada. 2008.

HE, Y.; SUTTON, N.B.; RIJNAARTS, H.H.H; LANGENHOFF, A.A.M. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p.132-141, 2016.

HOANG, N.T.; HOLZE, R. A Combination of Electrochemical and Adsorption Techniques for Degradation and Removal of Pesticide Padan 95SP (95% Cartap) from Water. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 56, p. 492-505, 2020.

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.

JONIDI-JAFARI, A.; SHIRZAD-SIBONI, M.; YANG, J.K.; NAIMI-JOUBANI, M.; FARROKHI, M.; TAIWAN J. Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO-TiO₂ composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 100-107, 2015.

JOSEPH, C.G.; PUMA, G.L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 583-589, 2009.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 7-16, 2008.

KAPELEWSKA, J.; KOTOWSKA, U.; KARPIŃSKA, J.; KOWALCZUK, D.; ARCISZEWSKA, A.; ŚWIRYDO, A. Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 292-301, 2018.

KARACA, M.; KIRANŞAN, M.; KARACA, S.; KHATAEE, A.; KARIMI, A. Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 250-256, 2016.

KHOKHAWALA, I.M.; GOGATE, P.R. Degradation of phenol using a combination of ultrasonic and UV irradiations at pilot scale operation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 833-838, 2010.

KHOOBDEL, M.; SHAYEGHI, M.; GOLSORKHI, S.; ABTAHI, M.; VATANDOOST, H.; ZERAATI, H.; BAZRAFKAN, S. Effectiveness of Ultrasound and Ultraviolet Irradiation on Degradation of Carbaryl from Aqueous Solutions. **Iranian Journal of Arthropod-Borne Diseases**, v. 4, n. 1, p. 47-53, 2010.

KISHIMOTO, N.; KATAYAMA, Y.; KATO, M.; OTSU, H. Technical feasibility of UV/electro-chlorine advanced oxidation process and pH response. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2363-2372, 2018.

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

KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 4, p. 319-335, 2003.

LABIADH, L.; OTURAN, M. A.; PANIZZA, M.; HAMADI, N. B.; AMMAR, S. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-Fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 34-41, 2015.

LAM, M.W.; TANTUCO, K.; MABURY, S.A. PhotoFate: a new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters. **Environmental Science Technology**, v. 37, n. 5, p. 899-907, 2003.

LI, J.; YANG, Z.; XU, H.; SONG, P.; HUANG, J.; XU, R.; ZHANG, Y.J.; ZHOU, Y. Electrochemical treatment of mature landfill leachate using Ti/RuO₂-IrO₂ and Al electrode: optimization and mechanism. **RSC Advances**, v. 6, n. 53, 47509-47519, 2016.

LIMA, C. N. **Escolha de tratamentos e blocagem otimizados na construção de fatoriais fracionários**. 2013, 166f. Tese de Doutorado. (Pós Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária) - Lavras, MG.

LEONG, S.; RAZMJOU, A.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X.; WANG, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167-184, 2014.

LESTER, Y.; SHARPLESS, C.M.; MAMANE, H.; LINDEN, K.G. Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during UV water treatment. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 11726-11733, 2013.

LIMA, N.S.; SOUZA, E.M.; TORRES, N.H.; BERGAMASCO, R.; MARQUES, M.N.; GARCIA-SEGURA, S.; ALSINA, O.L.S.; CAVALCANTI, E.B. Relevance of adjuvants and additives of pesticide commercial formulation on the removal performance of glyphosate by electrochemically driven processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 837-846, 2019.

LIN, L.; WANG, H.; XU, P. Immobilized TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 389-398, 2017.

LU, L.C.; WANG, C.I.; SYE, W.F. Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1984-1989, 2011.

LUNA-SANGUINO, G.; TOLOSANA-MORANCHEL, A.; DURAN-VALLE, C.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Optimizing P25-rGO composites for pesticides degradation: Elucidation of photo-mechanism. **Catalysis Today**, v. 328, p. 172-177, 2019.

MACAWILE, M.C.; CENTENO, C.; ABELLA, L.; GALLARDO, S.; SUZUKI, M. Effect of light intensity on the photodegradation of PCB 153 in aqueous solution using UV and UV/H₂O₂. **Journal Water Environmental Technology**, v. 9, p. 69-77, 2011.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of formetanate hydrochloride by combined advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 3, p. 409-414, 2010.

MADSEN, H.T.; SØGAARD, E.G.; MUFF, J. Reduction in energy consumption of electrochemical pesticide degradation through combination with membrane filtration. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 358-364, 2015.

MAHALAKSHMI, M.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 240-245, 2007.

MAHMOUDI, M.M.; KHAGHANI, R.; DARGAHI, A.; TEHRANI, G.M. 2020. Electrochemical degradation of diazinon from aqueous media using graphite anode: Effect of parameters, mineralisation, reaction kinetic, degradation pathway and optimisation using central composite design. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**. DOI: 10.1080/03067319.2020.1742893

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, n. 6, p. 990-1003, 2010.

MAHVI, A.H. Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. **Iranian Journal of Public Health**, v. 38, n. 2, p. 1-17, 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.; GOMES, L.; AZEVEDO, E.B.; VILELA, W.F.D.; FUKUNAGA, M.T.; GUIMARÃES, J.R.; BERTAZZOLI, R.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Photoassisted electrochemical degradation of the commercial herbicide atrazine. **Water Science Technology**, v. 62, p. 2729, 2010.

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.177-182, 2012.

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.; MOTHEO, A.J. Galvanostatic oxidation of formaldehydemethanol solutions on Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1351–1357, 2001.

MALPASS, G.R.P.; SALAZAR-BANDA, G.R.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes. **Environmental Technology**, v. 34, p. 1043-1051, 2013.

MAMTA; RAO, R.J.; WANI, K.A. Concentration of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Different Molluscs from Tighra Reservoir, Gwalior, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 95, n. 3, p. 332-339, 2015.

MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scop. **Waste Management**, v. 69, p. 250-273, 2017.

MANSANO, A.S.; MOREIRA, R.A.; PIEROZZI, M.; OLIVEIRA, T.M.A.; VIEIRA, E. M.; ROCHA, O.; REGALI-SELEGHIM, M.H. Effects of diuron and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on *paramecium caudatum*: the use of protozoan in ecotoxicology. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 160-172, 2016.

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.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion Inelectrochemistry**, v. 11, p. 62-71, 2018.

MARTINS, A.S.; FERREIRA, T.C.R.; CARNEIRO, R.L.; LANZA, M.R.V. Simultaneous degradation of hexazinone and diuron herbicides by H₂O₂/UV and toxicity assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2000-2006, 2014.

MARTINS, V.L.; OGDEN, M.D.; JONES, M.R.; TROWSDALE, S.A.; HALL, P.J.; JENSEN, H.S. Opportunities for coupled electrochemical and ion-exchange technologies to remove recalcitrant micropollutants in water. **Separation And Purification Technology**, v. 239, 2020.

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.

MATEUS, N.B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2008.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, p. 351-365, 2010.

MATOUQ, M.A.; AL-ANBER, Z.A.; TAGAWA, T.; ALJBOUR, S.; SHANNAG, M. Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 5, p. 869-874, 2008.

MAULIDIYAH, T. A., NURWAHIDAH, A. T.; WIBOWO, D.; NURDIN, M. Photoelectrocatalyst of Fe co-doped N-TiO₂/Ti nanotubes: Pesticide degradation of thiamethoxam under UV–visible lights. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 8, p. 103-111, 2017.

MBOULA, V.M.; HÉQUET, V.; ANDRÈS, Y.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J.M.; SILVA, A.M.; FALARAS, P. Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. **Water Research**, v. 47, p. 3997-4005, 2013.

MENG, L.R.; SHI, J.J.; ZHAO, M.; HE, J. Synthesis of Magnetic Sonophotocatalyst and its Enhanced Biodegradability of Organophosphate Pesticide. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, n. 12, p. 3521-3526, 2014.

MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J.M.; MALATO, S.; MALDONADO, M.I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 294-301, 2011.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. **Sustainable Cities and Society**, v. 27, p. 407-418, 2016.

MITRA, V.; GOVORUKHINA, N.; ZWANENBURG, G.; HOEFSLOOT, H.; WESTRA, I.; SMILDE, A.; REIJMERS, T.; VANDERZEE, G.J.; SUITS, F.; BISCHOFF, R.; HORVATOVICH, P. Identification of analytical factors affecting complex proteomics profiles acquired in a factorial design study with analysis of variance: simultaneous component analysis. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 8, p. 4229-4238, 2016.

MIWA, D.W.; MALPASS, G.R.P.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, p. 3281-3289, 2006.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas no Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C.; UMBUZEIRO, G. A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking Waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 1, p. 6668-6677, 2014.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOSLEH, S.; RAHIMI, M.R. Intensification of abamectin pesticide degradation using the combination of ultrasonic cavitation and visible-light driven photocatalytic process: synergistic effect and optimization study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 449–457, 2017.

MOURA, D.C.; ARAUJO, C.K.C.; ZANTA, C.L.P.S.; SALAZAR, R.; MARTINEZ-HUITLE, C.A. Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: Electrochemical behavior, concentration determination and their application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 731, p. 145-152, 2014.

MUSSA, Z. H.; OTHMAN, M. R., ABDULLAH, M. P. Electrochemical oxidation of landfill leachate: Investigation of operational parameters and kinetics using graphite-PVC composite electrode as anode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 5, p. 939-948, 2015.

NA, S.; AHN, Y.G.; CUI, M.; KHIM, J. Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 101, p. 104-110, 2012.

NANCHARAI, Y.V.; VENKATA MOHAN, S.; LENS, P.N.L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: a review. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 102-114, 2015.

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.

NORVILL, Z.N.; SHILTON, A.; GUIEYSSE, B. Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: identifying the research gaps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 291-309, 2016.

OTURAN, N.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; ZHANG, H.; MAZEAS, L.; BUDZINSKI, H.; LE MENACH, K.; OTURAN, M.A. Occurrence and removal of organic micropollutants in landfill leachates treated by electrochemical advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology**, v. 49, p. 12187-12196, 2015.

OU, H.; YE, J.; MA, S.; WEI, C.; GAO, N.; HE, J. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H₂O₂ via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: effectiveness, intermediates and antibacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 391-401, 2016.

OURO FINO. **Ouro Fino Agrociência**. Disponível em: <<http://www.ourofinoagro.com.br/produtos>>. Acesso em: nov/2016.

OZAWA, K.; EMORI, M.; YAMAMOTO, S.; YUKAWA, R.; YAMAMOTO, S.; HOBARA, R.; FUJIKAWA, K.; SAKAMA, H.; MATSUDA, I. Electron-hole recombination time at TiO₂ single-crystal surfaces: influence of surface band bending. **Journal Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 11, p. 1953-1957, 2014.

PAGLIAR, B. G. 122 f. 2016. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

PAJARES, A.; BREGLIANI, M.; NATERA, J.; CRIADO, S.; MISKOSKI, S.; ESCALADA, J.P.; GARCIA, N.A. Mechanism of the photosensitizing action of a mixture humic acid/riboflavin in the degradation of water-contaminants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 219, p. 84-89, 2011.

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K.Y.H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46-62, 2014.

PANDA, D.; MANICKAM, S. Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 481-496, 2017.

PANG, Y.L.; ABDULLAH, A.Z.; BHATIA, S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. **Desalination**, v. 277, p. 1-14, 2011.

PANG, Y.L.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A.Z. Process behavior of TiO₂ nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 77, p. 331-338, 2011.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; SIRÉS, I. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 10, p. 1721-1727, 2010.

PAPADOPOULOS, C.; FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; VENIERI, D.; KONSTANTINOU, I.; MANTZAVINOS, D. Sonochemical degradation of ethyl paraben in environmental samples: statistically important parameters determining kinetics, by-products and pathways. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 62-70, 2016.

PARK, B.; CHO, E.; SON, Y.; KHIM, J. Distribution of electrical energy consumption for the efficient degradation control of THMs mixture in sonophotolytic process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1982-1987, 2014.

PEDERSEN, N.L.; FINI, M.N.; MOLNAR, P.K.; MUFF, J. Synergy of combined adsorption and electrochemical degradation of aqueous organics by granular activated carbon particulate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 51-58, 2019.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; BYRNE, J.A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.H.; DIONYSIOU, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PÉREZ, G.; SAIZ, J.; IBAÑEZ, R.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. **Water Research**, v. 46, n. 8, p. 2579-2590, 2012.

PHILIPPIDIS, N.; SOTIROPOULOS, S.; EFSTATHIOU, A.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO₂/Ti electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204 (2), p. 129-136, 2009.

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.

PILLAI, I.M.S.; GUPTA, A.K. Batch and continuous flow anodic oxidation of 2,4-dinitrophenol: Modeling, degradation pathway and toxicity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 756, p. 108-117, 2015.

PINTO, C. F.; ANTONELLI, R. A.; ARAÚJO, K. S.; FORNAZARI, A. L. T.; FERNANDES, D. M.; GRANATO, A. C.; AZEVEDO, E. B.; MALPASS, G. R. P. (2019) Experimental-design-guided approach for the removal of atrazine by sono-electrochemical UVchlorine techniques. **Environmental Technology**, DOI: 10.1080/09593330.2017.1395480

PITARCH-ANDRÉS, S.; ROCA-GENOVÉS, P.; PERIS-VICENTE, J.; ESTEVE-ROMERO, J. Determination of diuron, terbuthylazine, and terbutryn in wastewater and soil by micellar liquid chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 2037-2049, 2017.

POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

PUBCHEM. **National Center for Biotechnology Information**. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> >. Acesso em: out/2020.

QIU, L.; LV, P.; ZHAO, C.; FENG, X.; FANG, G.; LIU, J.; WANG, S. Electrochemical detection of organophosphorus pesticides based on amino acids conjugated nanoenzyme modified electrodes. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 286, p. 386-393, 2019.

QUAN, X.; CHENG, Z.; CHEN, B.; ZHU, X. Electrochemical oxidation of recalcitrant organic compounds in biologically treated municipal solid waste leachate in a flow reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 2023-2030, 2013.

RADJENOVIC, J.; SEDLAK, D.L. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 11292-11302, 2015.

RAMANDI, S.; ENTEZARI, M.H.; GHOWS, N. Sono-synthesis of solar light responsive S-N-C-tri doped TiO₂ photo-catalyst under optimized conditions for degradation and mineralization of Diclofenac. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 234-245, 2017.

RANI, M.; SHANKER, U.; JASSAL, V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review. **Environmental Science and Technology**, v. 190, p. 208-222, 2017.

RAO, Y.; YANG, H.; XUE, D.; GUO, Y.; QI, F.; MA, J. Sonolytic and sonophotolytic degradation of Carbamazepine: kinetic and mechanisms. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 371-379, 2016.

RAUT-JADHAV, S.; PINJARI, D.V.; SAINI, D.R.; SONAWANE, S.H.; PANDIT, A.B. Intensification of degradation of methomyl (carbamate group pesticide) by using the combination of ultrasonic cavitation and process intensifying additives. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 135-142, 2016.

RAUT-JADHAV, S.; SAHARAN, V.K.; PINJARI, D.; SONAWANE, S.; SAINI, D.; PANDIT, A. Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 139-147, 2013.

REDDY, P.A.K.; REDDY, P.V.L.; KWON, E.; KIM, K.H.; KTER, T.; KALAGARA, S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, v. 91, p. 94-103, 2016.

REDDY, P.A.K.; REDDY, P.V.L.; SHARMA, V.M.; SRINIVAS, B.; KUMARI, V.D.; SUBRAHMANYAM, M. Photocatalytic degradation of isoproturon pesticide on C, N and S doped TiO₂. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 2, n. 3, p. 235-244, 2010.

REDDY, P.V.L.; KIM, K.H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 325-335, 2015.

REDDY, P.V.L.; KIM, K.H.; SONG, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 578-585, 2013.

REMUCAL, C.K. The role of indirect photochemical degradation in the environmental fate of pesticides: a review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, p. 628-653, 2014.

REMUCAL, C. K.; MANLEY, D. (2016) Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. **Environmental Science Water Research & Technology**. DOI: 10.1039/C6EW00029K.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M.A. PRADOS-JOYA G, OCAMPO-PÉREZ R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77 (3), p. 247-255, 2001.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; VALIM, R. B.; STETER, J. R.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Avaliação dos subprodutos de degradação do herbicida ametrina obtidos via processos oxidativos avançados. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 12, n. 1, p. 52-66, 2018.

ROSELLO-MARQUEZ, G.; FERNANDEZ-DOMENE, R. M.; SANCHEZ-TOVAR, R.; GARCIA-CARRION, S.; LUCAS-GRANADOS, B.; GARCIA-ANTON, J. Photoelectrocatalyzed degradation of a pesticides mixture solution (chlorfenvinphos and bromacil) by WO₃ nanosheets. **Science of the Total Environment**, v. 674; p. 88-95, 2019.

ROSESTOLATO, D.; FREGONI, J.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Influence of the nature of the electrode material and process variables on the kinetics of the chlorine evolution reaction. The case of IrO₂-based electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 180–189, 2014.

RUBIO-CLEMENTE, A.; TORRES-PALMA, R.A.; PEÑUELA, G.A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 201-225, 2014.

SACCO, O.; VAIANO, V.; HAN, C.; SANNINO, D.; DIONYSIOU, D.D. Photocatalytic removal of atrazine using N-doped TiO₂ supported on phosphors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 462-474, 2015.

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

SAHITHYA, K.; DAS, D.; DAS, N. Adsorptive removal of monocrotophos from aqueous solution using biopolymer modified montmorillonite–CuO composites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 43-54, 2016.

SALVATIERRA-STAMP, V.C.; CEBALLOS-MAGAÑA, S. G.; GONZALEZ, J.; JURADO, J. M.; MUÑIZ-VALENCIA, R. (2015) Emerging contaminant determination in water samples by liquid chromatography using a monolithic column coupled with a photodiode array detector. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, DOI: 10.1007/s00216-015-8666-6.

SANCHES, S.; BARRETO-CRESPO, M.T.; PEREIRA, V.J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 44, p. 1809-1818, 2010.

SANCHEZ-CARRETERO, A.; SAEZ, C.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 710-714, 2011.

SANTOS, E.V.; SAEZ, C.; CANIZARES, P.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; RODRIGO, RODRIGO, M. A. Treating soil-washing fluids polluted with oxyfluorfen by sono-electrolysis with diamond anodes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 115-122, 2017.

SANTOS, M.S.F.; ALVES, A.; MADEIRA, L.M. Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems - a review. **Water Research**, v. 88, p. 39-59, 2016.

SCHIEPPATI, D.; GALLI, F.; PEYOT, M.L.; YARGEAU, V.; BIANCHI, C. L.; BOFFITO, D. C. An ultrasound-assisted photocatalytic treatment to remove an herbicidal pollutant from wastewaters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 54, p. 302-310, 2019.

SCHULTZ, D.M.; YOON, T.P. Solar synthesis: prospects in visible light photocatalysis. **Science**, v. 343, p. 61-74, 2014.

SHIMIZU, N.; NINOMIYA, K.; OGINO, C.; RAHMAN, M.M. Potential uses of titanium dioxide in conjunction with ultrasound for improved disinfection. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, p. 416-423, 2010.

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.

SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 187-192, 2007.

SIMSEK, E.B. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 309-322, 2017.

SINGLA, J.; VERMA, A.; SANGAL, V. K. Parametric optimization for the treatment of human urine metabolite, creatinine using electro-oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 809, p. 136-146, 2018.

SOPAJ, F.; RODRIGO, M.A.; OTURAN, N.; PODVORICA, F.I.; PINSON, J.; OTURAN, M.A. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application

to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 286-294, 2015.

SOUSA, D. D. P. **Degradação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida de efluentes lácteos**. 137f. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) –Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba- MG.

SOUSA, E.S. **Aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) para degradação do complexo EDTA-Ni(II)**. 81 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Inovação Tecnológica) - Universidade Federal do Triangulo Mineiro, Uberaba, MG.

SOUSA, J.C.G.; RIBEIRO, A.R.; BARBOSA, M.O.; PEREIRA, M.F.R.; SILVA, A.M.T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146-162, 2018.

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.

SOUZA, F.L., SÁEZ, C., CANIZARES, P., MOTHEO, A.J., RODRIGO, M.A. Coupling photo and sono technologies to improve efficiencies in conductive diamond electrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.144, p. 121-128, 2014.

SOUZA, L. F. C. B.; MONTAGNER, C. C.; ALMEIDA, M. B.; KURODA, E. K.; VIDAL, C.; FREIRE, R. L. Determination of pesticides in the source and drinking Waters in Londrina, Paraná, Brazil. **Journal Semina Ciências Agrárias**, v. 40, n. 3, p. 1153-1164, 2019.

SPIRO, T.G.; STIGLIANI, W.M. **Química Ambiental**. 2ª ed.; Pearson, Prentice Hall: São Paulo, 2009.

SRAW, A.; KAUR, T.; PANDEY, Y.; SOBTI, A.; WANCHOO, R.K.; TOOR, A.P. Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO₂ immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 06, p. 7035-7043, 2018.

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, 2014.

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.

TABASIDEH, S.; MALEKI, A.; SHAHMORADI, B.; GHAREMANI, E.; MCKAY, G. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 189, p. 186-192, 2017.

TAHARA, S.; ROZENFELD, H. **Planejamento de experimentos (DOE)**. Disponível em: <http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/Conteudo/Planejamento-de-Experimentos-DOE>. Acesso em: dez/2016.

TEH, C.Y.; WU, T.Y.; JUAN, J.C. An application of ultrasound technology in synthesis of titania-based photocatalyst for degrading pollutant. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 586-612, 2017.

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.; Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos de experimentos, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p.338-350, 2006.

THIAM, A.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 290 p. 34-42, 2015.

THIAM, A.; ZHOU, M.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 116-125, 2014.

TOMER, V.; SANGHA, J.K.; RAMYA, H.G. Pesticide: An Appraisal on Human Health Implications. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Science**, v. 85, n. 2, p. 451-463, 2015.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Drinking Water Standards and Health Advisory Tables. Washington, 2009.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. National Primary Drinking Water Regulations; Announcement of the results of EPA's Review of existing drinking water Standards and request for public comment and/or information on related issues; Notice. Washington: Federal Register, v. 75, n.º 59, p. 15503-15572, 2010.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Pesticides. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides>>. Acesso em: dez/2016.

VIDALES, M. J. M.; SÁEZ, C.; PÉREZ, F. J.; COTILLAS, S.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 799-808, 2016.

VILLAROEL, E.; SILVA-AGREDO, J.; PETRIER, C.; TABORDA, G.; TORRES-PALMA, R.A. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1763-1769, 2014.

WANDEMBRUCK, M. T.; BAPTISTA, A. T. A.; VIEIRA, A. M.; MANTOVANI, D.; HONORIO, J. F.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. Studies of kinetics, balance and thermodynamics of diuron adsorption in aqueous solution using granulated Babassu coconout activated carbon. **Engevista**, v. 20, n. 5, p. 732-746, 2018.

WANG, J.; MA, T.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; JIANG, Y.; DONG, D.; ZHANG, P.; LI, Y. Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile titanium dioxide (TiO₂) catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 972-980, 2006.

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, n. 3, p. 251-325, 2012.

WANG, S.; WANG, X.; POON, K.; WANG, Y.; LI, S.; LIU, H.; LIN, S.; CAI, Z. Removal and reductive dechlorination of triclosan by *Chlorella pyrenoidosa*. **Chemosphere**, v. 92, p. 1498-1505, 2013.

WANG, Y.; ZHAO, D.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J. Enhanced sonocatalytic degradation of azo dyes by Au/TiO₂. **Environmental Science Technology**, v. 42, p. 6173-6178, 2008.

WEI, H.; HU, D.; SU, J.; LI, K. Intensification of levofloxacin sonodegradation in a US/H₂O₂ system with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 296-302, 2015.

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: dez/2016.

WHO. **World Health Organization**. Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda v. 1 Recommendations. 3^a ed.; Geneva, 2008.

XU, L.J.; CHU, W.; GRAHAM, N. Sonophotolytic degradation of dimethyl phthalate without catalyst: analysis of the synergistic effect and modeling. **Water Research**, v. 47, p. 1996-2004, 2013.

YADAV, I.C.; DEVI, N.L.; SYED, J.H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K.C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 123-137, 2015.

YANG, H.; ZHOU, S.; LIU, H.; YAN, W.; YANG, L.; YI, B. Photocatalytic degradation of carbofuran in TiO₂ aqueous solution: Kinetics using design of experiments and mechanism by HPLC/MS/MS. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 1680-1686, 2013.

YANG, Y. Recent advances in the electrochemical oxidation water treatment: Spotlight on byproduct control. (2020) **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, DOI: 10.1007/s11783-020-1264-7

YANG, Y.; ZHANG, Y.; DONG, M.; YAN, T.; ZHANG, M.; ZENG, Q. Highly efficient degradation of thidiazuron with Ag/AgCl-activated carbon composites under LED light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 335, p. 92-99, 2017.

YAP, H.C.; PANG, Y.L.; LIM, S.; ABDULLAH, A.Z.; ONG, H.C.; WU, C.H. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 601-628, 2019.

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

YEASMIN, L.; MACDOUGALL, S.A.; WAGNER, B.D. UV-A photochemistry of the pesticide azinphos-methyl: generation of the highly fluorescent intermediate N-methylantranilic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, p. 217-223, 2009.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **SpringerPlus**, v. 2, p. 1-32, 2013.

YUAN, C.; HUNG, C-H.; LI, H-W.; CHANG, W-H. Photodegradation of ibuprofen by TiO₂ co-doping with urea and functionalized CNT irradiated with visible light - effect of doping content and pH. **Chemosphere**, v. 155, p. 471-478, 2016.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A.A.L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; HASNAIN ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.

ZAPATA, A.; OLLER, I.; RIZZO, L.; HILGERT, S.; MALDONADO, M.I.; SANCHEZ-PEREZ, J.A.; MALATO, S. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-fenton treatment of wastewater: interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1, p. 292-298, 2010.

ZHANG, H.; RAN, X.; WU, X.; ZHANG, D. Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1-3, p. 261-268, 2011.

ZHANG, H.; ZHANG, P.; JI, Y.; TIAN, J.; DU, Z. Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1108-1115, 2015.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic air cleaners and materials Technologies: abilities and limitations. **Building Environment**, v. 91, p. 191-203, 2015.

ZHOU, B.; YU, Z.; WEI, Q.; LONG, H. Y.; XIE, Y.; WANG, Y. Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 406-415, 2016.

ZOSCHKE, K.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment - a review. **Water Research**, v. 52, p. 131-145, 2014.