UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Programa de Pós-graduação em Química

Análise de processo oxidativo avançado eletroquímico, usando ânodo de diamante dopado com boro, aplicado ao tratamento de água subterrânea contaminada artificialmente

Beatriz Segnini Soares

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos – SP

2022

Beatriz Segnini Soares

Análise de processo oxidativo avançado eletroquímico, usando ânodo de diamante dopado com boro, aplicado ao tratamento de água subterrânea contaminada artificialmente

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos – SP

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Beatriz Segnini Soares
Data: 30/11/2022

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Soares, Beatriz Segnini
Análise de processo oxidativo avançado eletroquímico, usando ânodo de diamante dopado com boro, aplicado ao tratamento de água subterrânea contaminada artificialmente / Beatriz Segnini Soares. — São Carlos, 2022.
126 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.
Edição revisada

Orientadora: Profa. Dra. Artur de Jesus Motheo

1. Processos oxidativos avançados eletroquímicos. 2. Diamante dopado com boro. 3. Eletrólito suporte. 4. Contaminantes Emergentes . 5. Águas subterrâneas. I. Título.

Wilneide do C. M. Maiorano - CRB: 8/3978

Nome: **Beatriz Segnini Soares**

Título: **Análise de processo oxidativo avançado eletroquímico, usando ânodo de diamante dopado com boro, aplicado ao tratamento de água subterrânea contaminada artificialmente.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Aprovado em: 09 / 09 / 2022

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação, o setor de convênios e todos os funcionários que foram essenciais em algum momento.

E à CAPES, pela bolsa concedida para realização desta pesquisa.

RESUMO

SOARES, Beatriz Segnini. **Análise de processo oxidativo avançado eletroquímico, usando ânodo de diamante dopado com boro, aplicado ao tratamento de água subterrânea contaminada artificialmente em 2022,** 110 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

A água é fundamental para quaisquer atividades humanas, todavia, a quantidade de água doce disponível é pequena, comparada ao total no planeta, e é encontrada principalmente em aquíferos. Essas águas subterrâneas vêm sendo cada vez mais exploradas para múltiplos usos, pois costumam ser de ótima qualidade e sua captação é de baixo custo, entretanto, são inúmeras as fontes de contaminação possíveis, particularmente nas áreas de recarga direta, locais por onde a água penetra nos aquíferos. Dentre as categorias de contaminantes encontram-se aqueles considerados emergentes, cuja concentração é baixa, sem legislação específica e de difícil monitoramento, mas, suspeitos de causar malefícios aos organismos vivos. A característica mais alarmante desse tipo de contaminação é a ineficiência dos tratamentos convencionais em removê-la, o que fomentou a busca por tratamentos alternativos. Dentre esses, os processos oxidativos avançados eletroquímicos têm apresentado resultados promissores, em particular com o uso de ânodos de diamante dopado com boro (DDB). O presente trabalho objetivou a análise da eficiência e aplicabilidade do tratamento eletroquímico, com um anodo de DDB, de uma matriz real, constituída de água proveniente de um poço artesiano, contaminada artificialmente com tetraciclina, bisfenol A, atrazina e *Escherichia coli*. Apesar da água utilizada apresentar condutividade suficiente para a operação eficiente do sistema eletroquímico, foram simuladas situações de excesso de eletrólito suporte com diferentes tipos de ânions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e PO_4^{3-}). Foram realizadas análises de cromatografia de íons, voltametria cíclica, COT, HPLC, DQO, DBO, contagem de UFC pelo método de gota e imagens em microscópio eletrônico de varredura, a fim de avaliar a capacidade do sistema eletroquímico utilizado (ânodo e eletrólito suporte) na degradação e mineralização de compostos orgânicos e seu potencial como sistema bactericida. Os resultados mostram o potencial do tratamento estudado na descontaminação de matrizes reais, com possibilidade de degradação completa e altos níveis de mineralização após 2h de tratamento, aliado à rápida ação bactericida causando a lise das bactérias utilizadas. A análise mostrou que o tratamento é muito influenciado pelos íons presentes na solução, uma vez que os resultados mostram diferenças significativas, bem como, diferentes interações com cada contaminante utilizado.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados eletroquímicos; diamante dopado com boro; eletrólito suporte; contaminantes emergentes, águas subterrâneas.

ABSTRACT

SOARES, Beatriz Segnini. **Advanced electrochemical oxidative process analysis, using boron doped diamond anode, applied to the treatment of artificially contaminated groundwater**. 2022, 110 p. Dissertation (Master in Analytical and Inorganic Chemistry) – São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos, 2022.

Water is essential for any human activities; however, the available freshwater is small, compared to the total present on the planet, and is found mainly in aquifers. These groundwaters have been increasingly exploited for multiple uses, as they are of excellent quality and their collection is low cost, however, there are numerous possible sources of contamination, particularly in areas of direct recharge. Among the categories of contaminants are those considered emerging, whose concentration is low, without specific legislation and difficult to monitor, but suspected of causing harm to living organisms. The most alarming characteristic of this type of contamination is the inefficiency of conventional treatments in removing it, which has encouraged the search for alternative treatments. Among these, advanced electrochemical oxidative processes have shown promising results, particularly using boron-doped diamond (BDD) anodes. The present work aimed to analyze the efficiency and applicability of the electrochemical treatment, with a BDD anode, of a real matrix, consisting of water from an artesian well, artificially contaminated with tetracycline, bisphenol A, atrazine, and Escherichia coli. Although the water used presented sufficient conductivity for the efficient operation of the electrochemical system, situations of excess supporting electrolyte with different types of anions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} and PO_4^{3-}) were simulated. Ion chromatography, cyclic voltammetry, TOC, HPLC, COD, BOD analyzes were performed, as well as CFU counting by droplet method and imaging using a scanning electron microscope, in order to evaluate the capacity of the electrochemical system used (anode and supporting electrolyte) in the degradation and mineralization of organic compounds and its potential as a bactericidal system. The results show the potential of the treatment studied in the decontamination of real matrices, with the possibility of complete degradation and high levels of mineralization after 2h of treatment, combined with the rapid bactericidal action causing the lysis of the bacteria used. The analysis showed that the treatment is greatly influenced by the ions present in the solution since the results show significant differences, as well as, different interactions with each contaminant used.

Keywords: advanced electrochemical oxidative processes; boron-doped diamond; supporting electrolyte; emerging contaminants, groundwater.

Lista de Figuras

Figura 1 *- Distribuição de água no planeta. Fonte: Adaptado de SSRH (2015)* _____ *21*

Figura 2 *- Uso de águas subterrâneas no Brasil. Fonte: Adaptado de Hirata et al. (2019)* *21*

Figura 3 *- Uso de água subterrânea para abastecimento público no estado de São Paulo. Fonte: Adaptado de CETESB (2021a).* _____ *22*

Figura 4 *- Aquíferos do Estado de São Paulo. Fonte: Adaptado de CETESB (2004).* ____ *23*

Figura 5 *- Extensão do Aquífero Guarani. Fonte: Adaptado de BRANCO (2014) e CUNHA (2003)* _____ *23*

Figura 6 *- Vulnerabilidade da área de afloramento do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo. Fonte: Adaptado de ROCHA et al. (2011).* _____ *25*

Figura 7 *- Escala de ORP. Fonte: Adaptado de YOKOGAWA ELECTRIC CORPORATION (2014)* _____ *30*

Figura 8 *- Estrutura do peptideoglicano encontrada na Escherichia coli. Fonte: (MADIGAN et al., 2016).* _____ *33*

Figura 9 *- Parede celular de uma bactéria gram-negativa. Fonte: Adaptado de MADIGAN et al. (2016)* _____ *34*

Figura 10 *- Diagrama de especiação de espécies ativas de cloro. Fonte: Adaptado de (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008)* _____ *39*

Figura 11 *- Diagrama de especiação de espécies ativas de fósforo. Fonte: Adaptado de (YANG et al., 2016)* _____ *40*

Figura 12 *- Diagrama de especiação de espécies ativas de nitrato. Fonte: Adaptado de DAMTIE et al., 2021)* _____ *41*

Figura 13 *- Diagrama de especiação de espécies ativas de enxofre. Fonte: Adaptado de DAMTIE et al., 2021; RINDELAUB et al., 2016)* _____ *42*

Figura 14 *- Classes geológicas do município de São Carlos, SP. Fonte: (TREVISAN et al., 2018)* _____ *43*

Figura 15 *- Célula eletroquímica com 5 ânodos de DDB (CondiasCell) e cátodos de aço. (a) Vista explodida do reator; (b) unidade de eletrodo composto de cátodo/DDB/cátodo; (c) montagem da célula.* _____ *49*

Figura 16 *- Tipo de matrizes utilizadas nos artigos* _____ *60*

Figura 17 *- Concentração de íons na amostra de água do poço artesianos determinadas por cromatografia iônica* _____ *61*

Figura 18 *- a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na degradação da tetraciclina em solução aquosa de sulfato de sódio. Fonte: Autoria própria* _____ *63*

Figura 19 *- a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na mineralização da tetraciclina em solução aquosa com sulfato de sódio. Fonte Autoria própria* _____ *63*

Figura 20 *- a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na degradação da tetraciclina em água do poço. Fonte Autoria própria* _____ *64*

Figura 21 *- a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na mineralização da tetraciclina em água do poço. Fonte Autoria própria* _____ *64*

Figura 22 *- Influência da densidade de corrente e da força iônica na degradação e na mineralização da tetraciclina com ajuste de carga.* _____ *66*

Figura 23 *- Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB em velocidade de varredura de 50 mV* s^{-1}*, comparado com os meios de ácido sulfúrico (—), cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).* _____ *67*

Figura 24 *- Variação da concentração de Tetraciclina (9,3 x* 10^{-5} *mol* L^{-1}*) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol* L^{-1}*),* Na_3PO_4 *(0,001*

mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) _____ 70

Figura 25 *- Porcentagem de degradação de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em porcentagem ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 molL^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) _____ 70*

Figura 26 *- Variação da concentração de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2}, 25 mA cm^{-2} e 35 mA cm^{-2}(Q = 4.536 C/L), em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) _____ 71*

Figura 27 *- Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) _____ 72*

Figura 28 - *Redução do valor de COT em porcentagem após a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L). _____ 72*

Figura 29 *- Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) contendo a) NaCl (0,1 mol L^{-1}), b) Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) _____ 73*

Figura 30 – *a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) _____ 73*

Figura 31 - *Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB com Tetraciclina em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).* _____ *76*

Figura 32 *- Variação da concentração de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo a) NaCl (0,1 mol L^{-1}), b) Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* _____ *78*

Figura 33 *- Porcentagem de degradação de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em porcentagem ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)*_____ *78*

Figura 34 *- Variação da concentração de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2}, 25 mA cm^{-2} e 35 mA cm^{-2}(Q = 4.536 C/L), em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1})* _____ *79*

Figura 35 - *Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* _____ *80*

Figura 36 *- Redução do valor de COT em porcentagem após a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)*_____ *80*

Figura 37 *- Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural aplicando valores de densidade de corrente de a)*

15, b) 25 e c) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) 81

Figura 38 *- a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* 82

Figura 39 - *Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB com Bisfenol A em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).* 84

Figura 40 - *Variação da concentração de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* 86

Figura 41 - *Porcentagem de degradação de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em porcentagem ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* 86

Figura 42 *- Variação da concentração de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2}, 25 mA cm^{-2} e 35 mA cm^{-2}(Q = 4.536 C/L), em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1})* 87

Figura 43 - *Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo a) NaCl (0,1 mol L^{-1}), b) Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* 87

Figura 44 *- Redução do valor de COT em porcentagem após a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}),*

Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) 88

***Figura 45 -** Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1})* 89

***Figura 46** - a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* 89

***Figura 47 -** Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB com Atrazina em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).* 91

***Figura 48 -** Concentração em UFC mL^{-1} de Escherichia coli após 30 minutos em solução com os eletrólitos utilizados para as degradações, NaCl (□ /0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (▩ /0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (▧ /0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (▩ /0,003 mol L^{-1})* 93

***Figura 49** - Concentração em UFC mL^{-1} durante a eletrólise com Escherichia coli em solução de água natural contendo NaCl (□/0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (▩/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (▧ /0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (▩/0,003 mol L^{-1}) aplicando (Q = 1.134 C/L) densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} após 24 h* 93

***Figura 50** - a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de E. coli em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)* 95

***Figura 51 -** Morfologia da E. coli antes (a e b) e depois do tratamento eletroquímico (c – f)* 95

Lista de Tabelas

Tabela 1 *- Formação Geológica do aquífero Guarani. Adaptado de GONCALVES (1987) e ROCHA (1997)* _____ *24*

Tabela 2 *- Parâmetros aceitáveis para cada corpo hídrico dependendo de sua classe segundo o CONAMA 357* _____ *28*

Tabela 3 *- Características de diferentes materiais anódicos utilizados em processos de oxidação eletroquímica em meio ácido onde: Eox - potencial de oxidação, ηO2 - sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (V), Fad - força de adsorção e Cox - capacidade oxidante (Cox)* _____ *36*

Tabela 4 *- Dados característicos das análises realizadas pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP e limites permitidos, segundo a PORTARIA Nº 2.914 do Ministério da Saúde* _____ *48*

Tabela 5 *- Condições utilizadas durante a cromatografia líquida de cada contaminante* __ *53*

Tabela 6 *- Condições utilizadas durante a cromatografia iônica da amostra de água do poço artesiano* _____ *53*

Tabela 7 *- Variáveis utilizadas no planejamento fatorial* _____ *57*

Tabela 8 *- Número de retornos em cada base de dado* _____ *59*

Tabela 9 *- Resultado das avaliações de qualidade de água segundo a PORTARIA Nº 2.914 do Ministério da Saúde* _____ *61*

Tabela 10 *- Níveis e desejabilidade em cada nível* _____ *67*

Tabela 11 *- Relação DQO/DBO antes e depois das eletrólises de Tetraciclina* _____ *75*

Tabela 12 *- Eficiência de corrente e consumo energético das eletrólises de Tetraciclina* _ *75*

Tabela 13 - *Relação DQO/DBO antes e depois das eletrólises de Bisfenol A* _____ *83*

Tabela 14 *- Eficiência de corrente e consumo energético das eletrólises de Bisfenol A* __ *83*

Tabela 15 *- Relação DQO/DBO antes e depois das eletrólises de Atrazina* _____ *90*

Tabela 16 *- Eficiência de corrente e consumo energético das eletrólises de Atrazina* ____ *90*

Lista de Abreviaturas e Siglas

$^{\bullet}OH$ - *Radical Hidroxila*

BPA - *Bisfenol A*

CE - *Consumo Energético*

CI - *Carbono Inorgânico*

CLAE - *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*

CONAMA - *Conselho Nacional do Meio Ambiente*

COT - *Carbono Orgânico Total*

Cox - *Capacidade Oxidante*

CT - *Carbono Total*

DBO5 - *Demanda Bioquímica de Oxigênio – 5 dias*

DDB - *Diamante Dopado com Boro*

DQO - *Demanda Química de Oxigênio*

EC - *Eficiência de Corrente*

Eox - *Potencial de Oxidação*

ETA - *Estações de Tratamento de Água*

ETE - *Estações de Tratamento de Esgoto*

Fad - *Força de Adsorção*

H_0 - *Hipótese Nula*

i - *Densidade de Corrente*

I - *Corrente Aplicada*

IPT - *Instituto de Pesquisas Tecnológicas*

LPS - *Lipopolissacarídica*

mV - *Milivolts*

OAD - *Oxidação Anódica Direta*

OD - *Oxigênio Dissolvido*

OMS - *Organização Mundial de Saúde*

ORP - *Potencial de Oxirredução*

pH - *Potencial Hidrogeniônico*

POA - *Processos Oxidativos Avançados*

POAE - *Processos Oxidativos Avançada Eletroquímicos*

SAG - *Sistema Aquífero Guarani*

U - *Potencial da Célula*

UFC - *Unidade Formadora de Colônias*

ηO_2 - *Sobrepotencial de Desprendimento de Oxigênio*

Sumário

1. Capítulo 1 – INTRODUÇÃO 20
1.1. Águas Subterrâneas 20
1.2. Aquífero Guarani 22
1.3. Contaminação de aquíferos 25
1.4. Padrões de qualidade de água 27
1.5. Contaminantes emergentes 30
1.5.1. Tetraciclina 31
1.5.2. Bisfenol A 31
1.5.3. Atrazina 31
1.5.4. Escherichia coli 32
1.6. Eletroquímica aplicada à remoção de compostos orgânicos 34
1.6.1. Eletrodos de diamante dopados com boro 37
1.6.2. Eletrólitos suporte 38
1.6.2.1. Íon Cloreto 38
1.6.2.2. Íon Fosfato 39
1.6.2.3. Íon Nitrato 40
1.6.2.4. Íon Sulfato 42
1.7. Área do estudo 43
1.8. Justificativa 44
1.9. Objetivos 45
1.9.1. Objetivo geral 45
1.9.2. Objetivo específicos 45
2. Capítulo 2 - MATERIAIS E MÉTODOS 47
2.1. Reagentes 47
2.2. Coleta de água 47
2.3. Soluções de contaminantes 47
2.3.1. Soluções de Escherichia coli 48
2.4. Sistema eletroquímico de tratamento 49
2.5. Técnicas analíticas 50
2.5.1. pH 50
2.5.2. ORP 50
2.5.3. Demanda Bioquímica de Oxigênio 50
2.5.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO) 51
2.5.5. Carbono Orgânico Total (COT) 52
2.5.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) 53
2.5.7. Cromatografia Iônica 54

2.5.8. Voltametria Cíclica 54
2.5.9. Análise microbiológica 54
2.5.10. Microscópio Eletrônico de Varredura 55
2.6. Análise dos resultados 55
2.6.1. Eficiência energética 56
2.7. Planejamento fatorial 56
2.8. ANOVA de dois fatores 57
3. Capítulo 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 59
3.1. Pesquisa bibliográfica 59
3.2. Caracterização da água 62
3.3. Planejamento fatorial 62
3.3.1. Tetraciclina em solução aquosa de sulfato de sódio 62
3.3.2. Tetraciclina em água do poço 64
3.3.3. Ajuste de carga 65
3.3.4. Ponto de máxima inclinação 66
3.4. Voltametria cíclica 68
3.5. Degradação de Tetraciclina 69
3.5.1. Efeito da densidade de corrente na degradação 69
3.5.2. Efeito do eletrólito suporte na degradação 69
3.5.3. Efeito da densidade de corrente na mineralização 71
3.5.4. Efeito do eletrólito suporte na mineralização 71
3.5.5. ORP e pH 74
3.5.6. Biodegradabilidade 74
3.5.7. Eficiência de corrente e consumo energético 74
3.5.8. Voltametria cíclica 76
3.6. Degradação de Bisfenol A 77
3.6.1. Efeito da densidade de corrente da degradação 77
3.6.2. Efeito do eletrólito suporte na degradação 77
3.6.3. Efeito da densidade de corrente na mineralização 79
3.6.4. Efeito do eletrólito suporte na mineralização 81
3.6.5. ORP e pH 81
3.6.6. Biodegradabilidade 82
3.6.7. Eficiência de corrente e consumo energético 82
2.1.1. Voltametria cíclica 83
3.7. Degradação de Atrazina 85
3.7.1. Efeito da densidade de corrente na degradação 85
3.7.2. Efeito do eletrólito suporte na degradação 85

3.7.3. Efeito da densidade de corrente na mineralização 85
3.7.4. Efeito do eletrólito suporte na mineralização 88
3.7.5. ORP e pH 88
3.7.6. Biodegradabilidade 90
3.7.7. Eficiência de corrente e consumo energético 91
3.7.8. Voltametria cíclica 91
3.8. Degradação de Escherichia coli 92
4. Capítulo 4 – CONCLUSÕES 98
5. Capítulo 5 – REFERENCIAS 102

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas informações e os conceitos necessários para o entendimento do trabalho, assim como o suporte a suas justificativas, objetivos e metas.

1.1. Águas Subterrâneas

No ano de 1977, a Conferência das Nações Unidas sobre a água considerou-a em seu estado potável como um direito (ONU, 2011a). Desde 2010, a ONU reconhece água limpa e segura, bem como saneamento básico, como direitos humanos essenciais através da Resolução A/RES/64/292 (1085773). Na época, 884 milhões de pessoas não tinham acesso a água potável segura e 40% da população mundial não tinha acesso a saneamento básico (ONU, 2011b). Em 2015, 663 milhões de pessoas ainda não possuíam fontes de água potável adequadas (WORLD HEALTH ORGANIZATION; UNICEF, 2015).

Apesar de sua importância e abundância em nosso planeta, a água considerada potável para consumo é muitas vezes escassa, já que em sua maioria está presente em mares e oceanos (Fig. 1). A água doce disponível para o consumo é de apenas 0,78% do total e se encontra predominantemente no subsolo em aquíferos (CETESB, 2021a).

Devido à grande e crescente necessidade deste recurso, as águas subterrâneas vêm sendo cada vez mais exploradas para uso doméstico, industrial e agrícola, já que, além de mais abundantes, são ideais para consumo e têm baixo custo de captação (CETESB, 2021a; CONICELLI, 2008).

Por ano, são extraídos mundialmente 1×10^{15} m^3 de águas subterrâneas. No Brasil, em 2015 foram extraídos $6{,}62 \times 10^9$ m^3 de água legalmente e estima-se que o número real seja de $17{,}58 \times 10^9$ m^3 devido à quantidade de poços ilegais. Com isso, o país é o 9° que mais extrai esse recurso, sendo seus principais usos discriminados na Figura 2. Dos 5.570 municípios brasileiros, 2.897 utilizam água subterrânea (69,23% totalmente e 30,77% parcialmente). Sendo assim, das 172 milhões de pessoas que possuem acesso à rede pública de abastecimento no Brasil, 17% utilizam água subterrânea (HIRATA et al., 2019).

Figura 1 - Distribuição de água no planeta. Fonte: Adaptado de SSRH (2015)

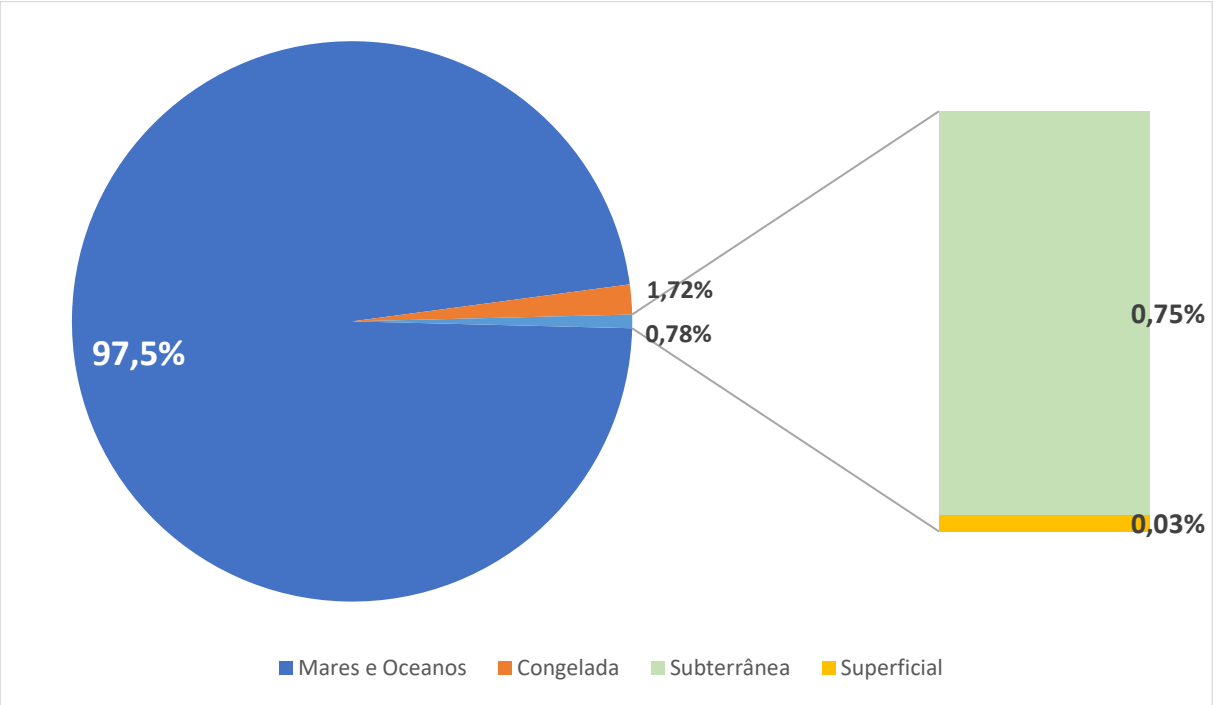


Figura 2 - Uso de águas subterrâneas no Brasil. Fonte: Adaptado de Hirata et al. (2019)

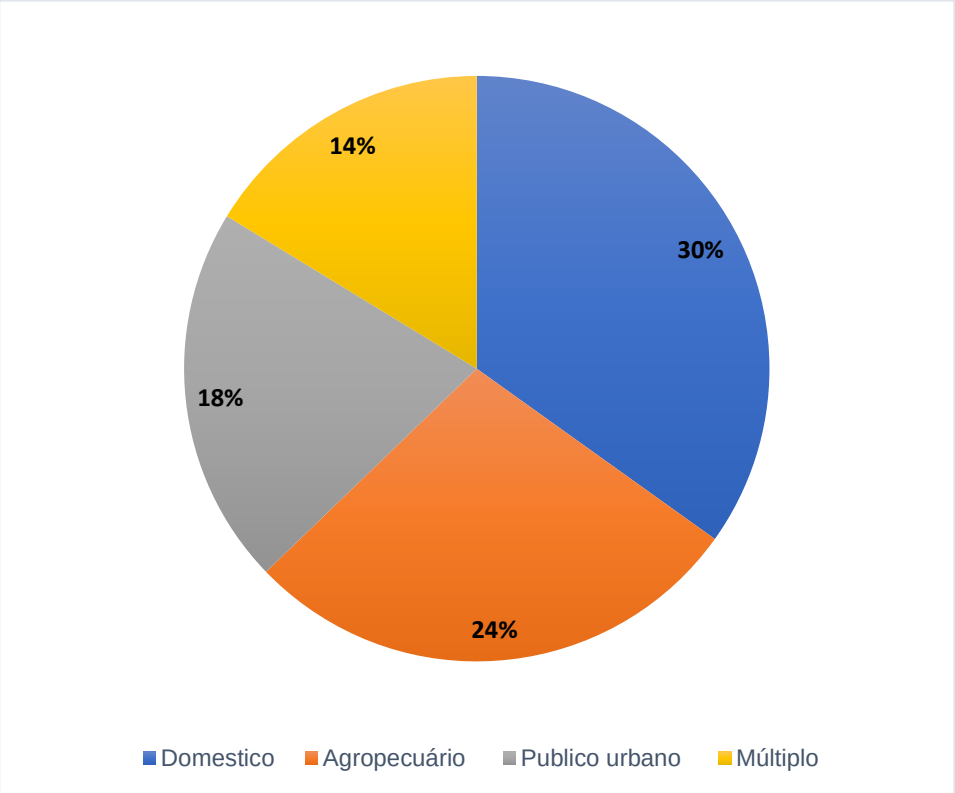
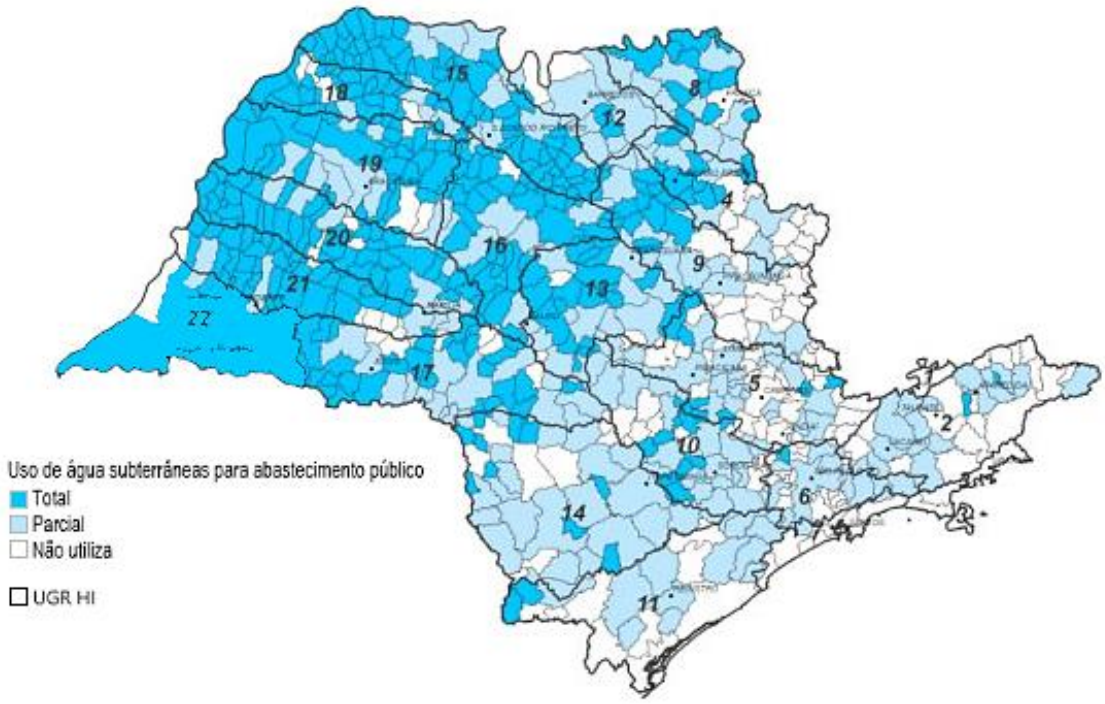


Figura 3 - Uso de água subterrânea para abastecimento público no estado de São Paulo. Fonte: Adaptado de CETESB (2021a).



1.2. Aquífero Guarani

O estado de São Paulo é dependente das fontes subterrâneas para o fornecimento urbano de água, visto que 80% dos municípios são abastecidos parcialmente ou completamente por elas (Fig. 3). Apenas para o abastecimento rural, são extraídos 484 × 10^8 m^3/ano de água (CETESB, 2021a; HIRATA et al., 2019).

Uma grande área do estado localiza-se sobre a Bacia do Paraná, onde é encontrado o maior manancial de água doce do mundo que ultrapassa fronteiras geográficas[1]: o Aquífero Guarani (Fig. 4) (CETESB, 2004). Aquíferos são formações rochosas capazes de armazenar e transportar grandes volumes de água (SSRH, 2015).

O Sistema Aquífero Guarani[2] (SAG) é compartilhado entre Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai, possuindo extensão de 1,2 milhões de km², dos quais, 66,7% se

[1] Compartilhado geograficamente entre dois ou mais países (CETESB, 2021b)
[2] Por se encontrar entre rochas vulcânicas, o Aquífero Guarani é entrecortado por rochas intrusivas que o fracionam, por isso é denominado Sistema Aquífero Guarani (RIBEIRO, 2008).

encontram em território brasileiro (Fig. 5). Aproximadamente 76% da superfície do Estado de São Paulo se encontra sobre o SAG (CETESB, 2004). É um aquífero

Figura 4 - Aquíferos do Estado de São Paulo. Fonte: Adaptado de CETESB (2004).

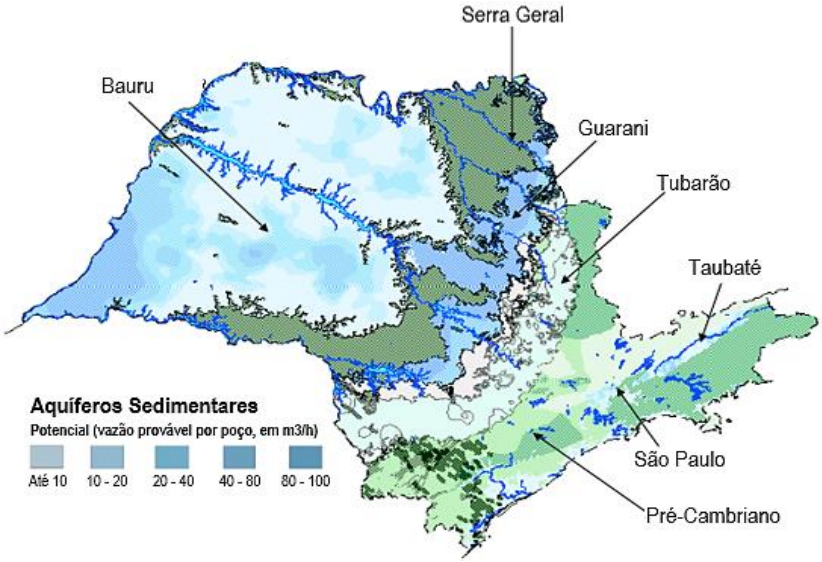
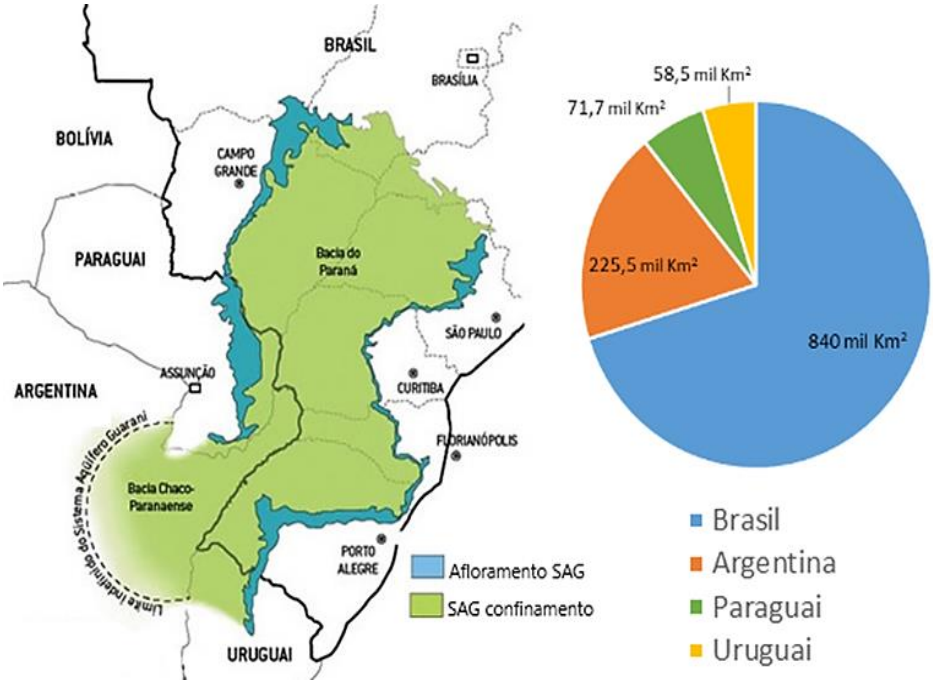


Figura 5 - Extensão do Aquífero Guarani. Fonte: Adaptado de BRANCO (2014) e CUNHA (2003)



arenoso, possuindo poros aos quais a água fica armazenada (ABAS, 2016; SSRH, 2015). Da sua área, 90% se encontra confinada entre camadas impermeáveis ou semipermeáveis. A área restante compreende a parte livre do aquífero, onde sua

formação permeável se encontra mais superficialmente e não confinada, denominada área de afloramento (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2016; CUNHA, 2003).

Tabela 1 - Formação Geológica do aquífero Guarani. Adaptado de GONCALVES (1987) e ROCHA (1997)

Era	Período	Idade (milhões de anos)	Grupo	Formação
Mesozóico	Cretáceo Sup.	99	Bauru	Itaqueri
	Cretáceo Inf.	135		Serra Geral
	Jurássico	199	São Bento	Botucatu
	Triássico	200		Piramboia
Paleozóico	Permiano	299	Passa Dois	Corumbataí Irati
	Carbonífero	359	Tubarão	Tatuí

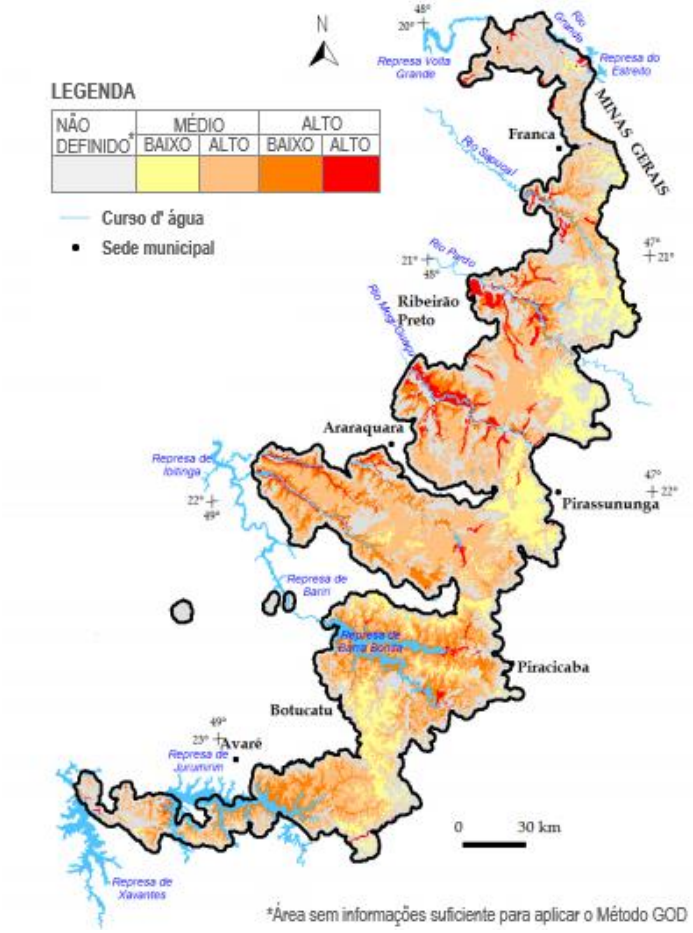
O SAG é formado por várias camadas de arenito da Era Mesozóica (200 – 99 milhões de anos) que se depositaram ao longo da Bacia do Paraná (Tab. 1). É composto por sedimentos fluviolacustres (*i.e.*, provenientes de rios e de lagos simultaneamente) da Formação Pirambóia[3] e eólicos-desérticos da Formação Botucatu[4], cobertos por basalto, compondo a Formação Serra Geral[5] (CETESB, 2004; CUNHA, 2003; GONCALVES, 1987; ROCHA, 1997; YAMADA, 2007).

[3] Formado por sedimentos de rios e lagos da região no Período Triássico, composto por arenitos de granulação muito fina e com teor de argila acima de 20% (ROCHA, 1997);
[4] Formado por sedimentos do deserto da região no Período Jurássico, composto por arenitos de granulação fina, grãos de quartzo e com teor de argila inferior a 10% (ROCHA, 1997);
[5] Camada que chega a ter 1.500 m, formada devido à grande atividade vulcânica no Período Cretáceo responsável pelas falhas, soerguimento das bordas e arqueamentos na área do SAG (ROCHA, 1997);

1.3. Contaminação de aquíferos

Há diversas fontes possíveis de contaminação das águas subterrâneas, como atividades industriais, agrícolas, falta de saneamento, descarte de resíduos sólidos e esgoto. Baseado no índice de vulnerabilidade utilizando a escala GOD[6], considera-se que os parâmetros que mais interferem na vulnerabilidade de um aquífero à contaminação são: seu o grau de confinamento; e a capacidade de seus estratos

Figura 6 - Vulnerabilidade da área de afloramento do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo. Fonte: Adaptado de ROCHA et al. (2011).



[6] Método proposto por Stephen Foster e Ricardo Hirata em 1988 para avaliação do perigo potencial de contaminação de um aquífero (FOSTER et al., 2002);

sobrejacentes de atenuar a contaminação, dependendo do grau de consolidação[7], das características litológicas[8] e da profundidade da zona saturada[9] (FOSTER et al., 2002).

De toda a extensão do Aquífero Guarani, a área de afloramento compreende a 10%, constituindo regiões de recarga direta, que são suscetíveis a contaminações. No Estado de São Paulo, a área de afloramento do SAG é de 15.000 km^2 (CUNHA, 2003; ROCHA et al., 2011). Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a vulnerabilidade natural à contaminação do SAG no Estado de São Paulo varia entre média e alta (Fig. 6) (ROCHA et al., 2011).

As fontes de poluição podem ser pontuais, quando atingem o corpo aquático de forma concentrada, como efluentes domésticos e industriais; ou difusas, quando chegam aos corpos aquáticos vindas áreas extensas, não em um ponto específico, dificultando sua identificação, como saneamento em natura[10] (LIMA et al., 2016).

Há diversas fontes de contaminação pontuais na área de afloramento do SAG no Estado de São Paulo, das quais as principais atividades são industriais e disposição de resíduos. Porém, apesar de apresentarem um risco significativo, não são particularmente preocupantes, já que não são numerosas (ROCHA et al., 2011).

As fontes de contaminação difusas advêm a) do saneamento em natura, que representa um potencial de contaminação baixo na maior parte da região (menos em alguns municípios onde a rede coletora de esgoto atende a menos de 75% da área); e b) das atividades agrícolas, com elevado potencial de contaminação devido ao clima e ao tipo de cultura presentes (ROCHA et al., 2011).

---

[7] Presença ou ausência de fissuras (FOSTER et al., 2002);

[8] Porosidade, permeabilidade da matriz, teor de umidade ou retenção específica da zona não saturada, solo acima do aquífero (zona saturada) onde os poros do solo não estão completamente preenchidos por água (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2016; FOSTER et al., 2002);

[9] Região abaixo da zona não saturada que tem os poros do solo completamente preenchidos formando mananciais (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2016).

[10] Áreas residenciais urbanas que utilizam fossas por não possuírem rede de coleta de esgoto (ROCHA et al., 2011)

1.4. Padrões de qualidade de água

Os padrões de qualidade da água para consumo humano variam de país para país, incluindo ou não diversos parâmetros e compostos que podem ser encontrados na água. No caso do Brasil, o responsável pela definição dos padrões de potabilidade da água é o Ministério do Meio Ambiente, responsável pela criação da resolução CONAMA 357 no ano de 2005.

Segundo o CONAMA 357, os corpos hídricos são divididos entre água doce, água salobra e água salina, sendo cada um classificado em relação a qualidade da água. A água própria para o consumo humano é a água doce e esta possui 4 classes:

- **Classe 1**: a) abastecimento após tratamento simplificado; b) proteção das comunidades aquáticas; c) recreação de contato primário; d) irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvem rentes ao chão e são consumidas cruas e e) proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas;
- **Classe 2**: a) abastecimento após tratamento convencional; b) proteção das comunidades aquáticas; c) recreação de contato primário; d) irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca;
- **Classe 3**: a) abastecimento após tratamento convencional ou avançado; b) irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) pesca amadora; d) à recreação de contato secundário; e e) dessedentação de animais;
- **Classe** 4: a) navegação; e b) harmonia paisagística.

Algumas condições para a classificação dos corpos hídricos que apresentam condições para o consumo humano segundo o CONAMA são apresentadas na Tabela 2, sendo que cada uma das classes apresenta padrões de qualidade específicos.

Uma forma de análise de qualidade de água relativamente recente é a medição do potencial de oxirredução (ORP), pois muitos dos processos que ocorrem na natureza acontecem através de reações de oxirredução. Este por sua vez indica a tendência de uma substância perder (oxidação) ou ganhar elétrons (redução). A determinação de ORP vem sendo incorporada em alguns países há alguns anos, enquanto a OMS reconheceu em 1972 que o valor de ORP em água para o consumo humano deve ser de 650 milivolts. Alguns estudos vêm demonstrando que a desinfecção está relacionada aos altos ORP e não ao nível de cloro livre residual

Tabela 2 - Parâmetros aceitáveis para cada corpo hídrico dependendo de sua classe segundo o CONAMA 357

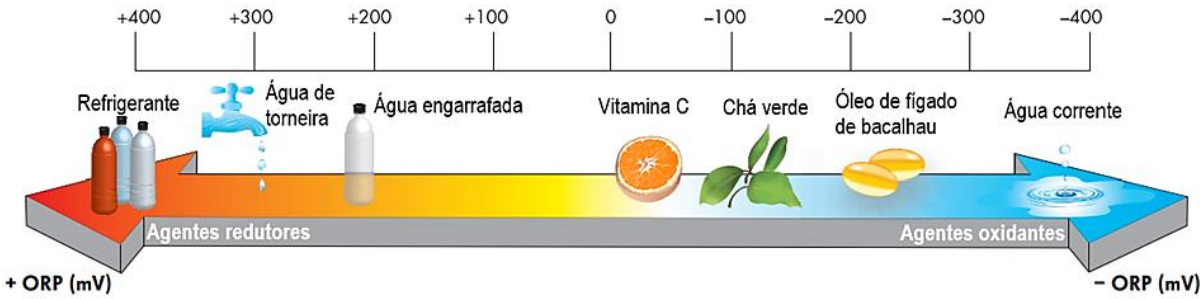
Parâmetros	**Classe 1**	**Classe 2**	**Classe 3**
DBO 5 (mg/L O_2)	≤ 3	≤ 5	≤ 10
OD (mg/L O_2)	≥ 6	≥ 5	≥ 4
Turbidez (UNT)	≤ 40	≤ 100	≤ 100
pH	6,00 - 9,00	6,00 - 9,00	6,00 - 9,00
Fósforo em ambientes lênticos / intermediários / lóticos (mg/L)	≤ 0,02/0,025/0,1	≤ 0,030/0,050	≤ 0,05/0,075/0,15
Clorofila A (µg/L)	≤ 10	≤ 30	≤ 60
Densidade de cianobactérias (cel./mL)	≤ 20.000	≤ 50.000	≤ 100.000
Cor verdadeira (mg Pt/L)	Nível de cor natural do corpo de água	≤ 75	≤ 75
Coliformes termotolerantes	≤ 200 coliformes por 100 mL	≤ 1.000 coliformes por 100 mL	≤ 2.500 coliformes por 100 mL
Materiais flutuantes	Virtualmente ausente	Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes
Óleos e graxas	Virtualmente ausente	Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes
Substâncias que comuniquem gosto ou odor	Virtualmente ausente	Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes

Corantes provenientes de fontes antrópicas	Virtualmente ausente	Apenas corantes que são removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais	Apenas corantes que são removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais
Resíduos sólidos objetáveis	Virtualmente ausente	Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes
Efeito tóxico crônico	Não verificação	Não verificação	Não verificação de efeito tóxico agudo

(COPELAND; LYTLE, 2014; STEININGER, 1985), sendo assim, a utilidade das medidas de ORP para o monitoramento da qualidade da água é evidenciada (COPELAND; LYTLE, 2014).

Para as medidas de ORP, pode-se utilizar um eletrodo, usualmente de platina, que sofre transferências de elétrons com a solução que mede a tensão da solução em mV. Desta forma, soluções oxidantes apresentam medidas de ORP positivas, enquanto soluções redutoras apresentam medidas de ORP negativas, como ilustrado na Figura 7 (FILER; JANICK, 1998; YOKOGAWA ELECTRIC COPORATION, 2014). As análises têm suas limitações como a confiabilidade dos eletrodos, falta de referência sobre as medições de uma água de qualidade e, consequentemente, falta de dados para regulamentação. Há também a falta de estudos sobre as variáveis que influenciam os valores de ORP, tais como pH, oxigênio dissolvido, temperatura, força iônica, natureza e concentração de oxidantes, velocidade das reações, e a presença de biofilmes e outros materiais na superfície do eletrodo. As faixas de ORP estabelecidas para oxidantes comuns na água ainda são um tanto incertas (COPELAND; LYTLE, 2014).

Figura 7 - Escala de ORP. Fonte: Adaptado de YOKOGAWA ELECTRIC CORPORATION (2014)

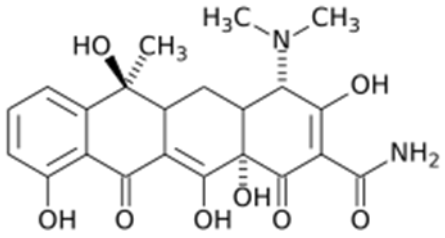


Apesar das dificuldades, muitos estudos indicam que o ORP é um fator importante para descontaminação da água, já que um oxidante retira elétrons da membrana celular das bactérias, o que desestabiliza e provoca vazamentos (FILER; JANICK, 1998; SUSLOW, 2004)

1.5. Contaminantes emergentes

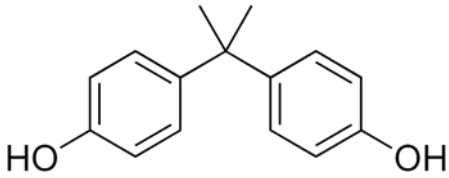
Segundo Montagner et al. (2017, 2028), a definição de contaminantes emergentes engloba inúmeros compostos de origem natural, ou relacionados a atividades humanas, que tenham potencial para causar efeitos adversos em diversos organismos vivos. De acordo com Montagner et al. (2017), esses contaminantes incluem diversas classes de substâncias: agrotóxicos, fármacos, produtos de cuidado pessoal, drogas ilícitas, hormônios, alquilfenóis e seus derivados, adoçantes artificiais, produtos de desinfecção de águas, retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos, além de toxinas produzidas por algas e alguns microrganismos. Eles podem ser encontrados no solo, no ar e em ambientes aquáticos, são tóxicos e, por ocorrerem em concentrações muito baixas, são de difícil detecção, consequentemente, não são monitorados na maioria das vezes e não há uma legislação específica para eles. Ainda segundo os mesmos autores, nas águas de abastecimento público do Estado de São Paulo têm sido encontrados diversos contaminantes, tais como, pesticidas, hormônios, drogas ilícitas e compostos de uso industrial. Até mesmo os mananciais subterrâneos correm risco, tendo sido neles encontrados vários agrotóxicos. (MONTAGNER et al., 2017)

1.5.1. Tetraciclina



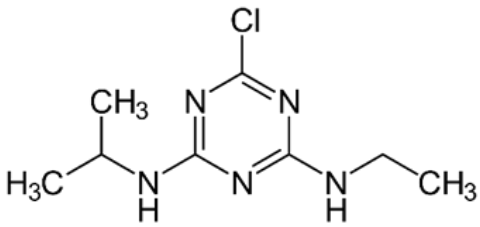
Sendo um antibiótico de vasto espectro utilizado para tratar infecções bacterianas, micoplasma, clamídia, riquétsias e protozoários, a tetraciclina também é capaz de inibir o crescimento de algas e plantas aquáticas ou terrestres, sendo tóxica para artrópodes aquáticos. Tem amplo uso veterinário e como aditivo alimentar para o crescimento de animais. Mais de 2.500 t de tetraciclinas são utilizadas por ano na Europa. Até 75% da dose consumida é excretada pelo organismo pelas fezes e urina, sendo assim facilmente encontrada em ambientes aquáticos e, até mesmo em águas subterrâneas, além do solo (DAGHRIR; DROGUI, 2013).

1.5.2. Bisfenol A



O bisfenol A é um monômero desenvolvido para utilização como estrógeno sintético e na fabricação de embalagens de plástico, PVC, etc. Estima-se que 5,5 milhões de toneladas de BPA tenham sido produzidas em 2011. Ele é um conhecido interferente endócrino, apresentando efeitos prejudiciais a vários organismos. Pode ser encontrado em ambientes aquáticos, terrestres e até na atmosfera (ROCHESTER, 2013; STAPLES et al., 1998).

1.5.3. Atrazina



Trata-se do herbicida mais empregado mundialmente em várias culturas para erradicação de gramíneas e espécies invasoras, interferindo no processo da fotossíntese. A atrazina já foi encontrada em concentrações significativas em águas subterrâneas e em outros ambientes, afetando as comunidades nas vizinhanças (GRAYMORE et al., 2001).

1.5.4. Escherichia coli

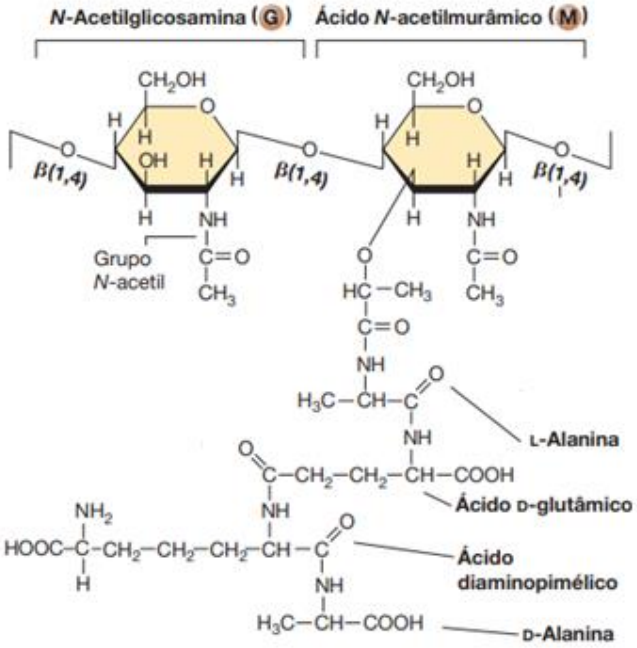
A *E. coli* é um representante da família Enterobacteriaceae, encontrada predominantemente no trato intestinal de mamíferos (CONAMA, 2005; KAPER; NATARO; MOBLEY, 2004). Segundo a OMS, cerca de 2 bilhões de pessoas possuem acesso a água considerada insegura para o consumo em relação à presença de coliformes. A diarreia está entre umas das causas de morte mais comuns de crianças de até 5 anos, sendo responsável por 361.000 mortes em 2012 (GLOWACKI; CRIPPA, 2019; WHO, 2017).

Segundo a Resolução CONAMA nº 357, as condições máximas permitidas para cada um dos tipos de água doce utilizadas para o consumo humano são de 2.000 coliformes por litro para Classe 1, 10.000 coliformes por litro para Classe 2 e 40.000 coliformes por litro para Classe 3. Essas análises são feitas a cada bimestre por um ano, e em pelo menos 80% das amostras os valores devem estar dentro dos padrões (CONAMA, 2005).

A quantificação de coliformes em água para avaliação da sua qualidade vem sendo utilizada há vários anos para avaliação da qualidade da água, indicando ocorrência de contaminação fecal, mas só a partir da década de 1980 testes específicos para presença de *E. coli* foram criados identificando a presença de β-D-glicuronidase (SATO *et al.*, 2008).

A *E. coli* é uma bactéria gram-negativa, sendo assim, possui parede celular complexa, importante para sua resistência e dificultam que os antibióticos e outros medicamentos adentrem em seu interior. A estrutura dessas bactérias forma-se por membrana citoplasmática e parede celular, esta última sendo composta por diversas moléculas. Um dos seus componentes é o peptideoglicano, um polissacarídeo composto por ácido N-acetilmurâmico e N-acetilglicosamina, além de outros tipos de aminoácidos (Fig. 8).

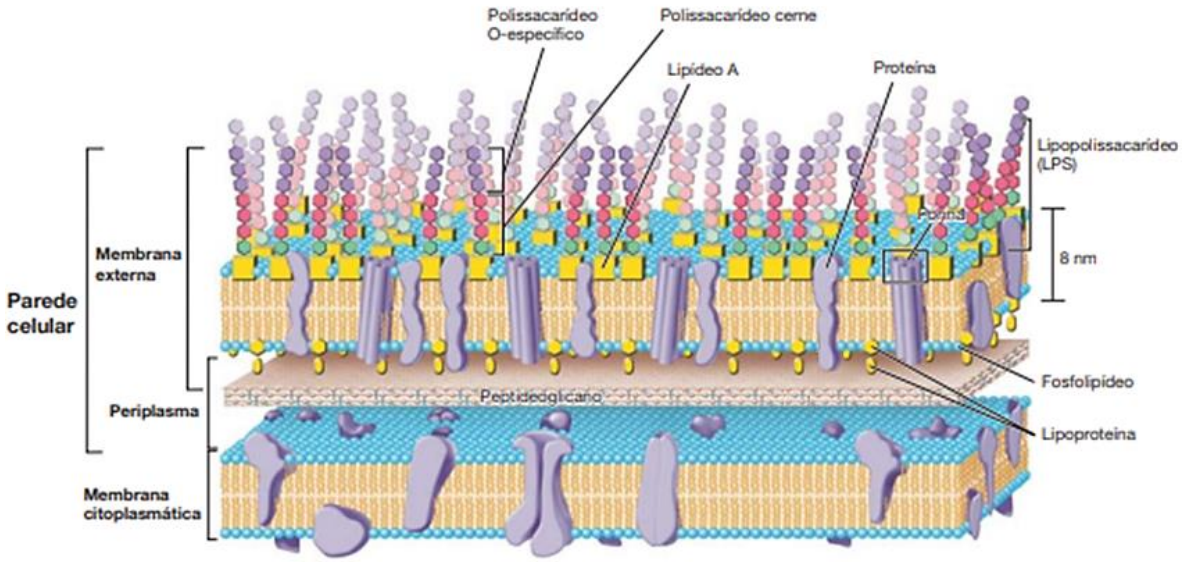
Figura 8 - Estrutura do peptideoglicano encontrada na Escherichia coli. Fonte: (MADIGAN et al., 2016).



Os peptideoglicanos formam longas cadeias que são unidas através de ligações entre os aminoácidos e essas são diferentes dependendo do tipo da bactéria. No caso das gram-positivas, 90% da composição da parede celular apresenta camadas de peptideoglicanos ligadas por curtas pontes interpeptídicas, enquanto bactérias gram-negativas possuem uma camada de peptidoglicanos unidas por uma ligação entre o grupo amino do ácido diaminopimélico de uma cadeia e o grupo carboxil da d-alanina terminal da outra (MADIGAN et al., 2016).

A parede celular das bactérias gram-negativas (Fig. 9) compõem-se majoritariamente pela membrana externa, que não é encontrada em gram-positivas. A membrana externa é uma camada bilipídica, com os mesmos fosfolipídios e proteínas que são encontrados na membrana citoplasmática. Porém, também é composta externamente por uma camada lipopolissacarídica (LPS), composta por polissacarídeos ligados a um lipídio, onde os ácidos graxos são unidos por meio de grupos amino de um dissacarídeo composto por glicosamina fosfato. Essa camada é responsável pela rigidez da parede e os lipídeos presentes são responsáveis por sua toxicidade aos animais (MADIGAN et al., 2016).

Figura 9 - Parede celular de uma bactéria gram-negativa. Fonte: Adaptado de MADIGAN et al. (2016)



1.6. Eletroquímica aplicada à remoção de compostos orgânicos

Demonstrou-se em vários estudos que os tratamentos convencionais empregados nas estações de tratamento de água (ETA) e nas estações de tratamento de esgoto (ETE), não removem de forma efetiva diversas classes de micropoluentes orgânicos, já que não foram projetadas para tal (MONTAGNER et al., 1997; SIRÉS et al., 2014).

Em razão dessas limitações, têm sido propostos vários processos alternativos de tratamento, além da associação de processos. Um conjunto desses processos, denominados processos oxidativos avançados (POA), têm sido utilizados com muito sucesso para oxidação de matéria orgânica, levando até a mineralização completa (GOGATE; PANDIT, 2004; OLLER et al., 2011; QUIROZ et al., 2011). Os POA baseiam-se na geração de radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$), que devido a sua reatividade, propiciam a oxidação de compostos orgânicos presentes em solução de forma pouco seletiva. Alguns POA comuns são: Fenton, foto-Fenton, UV/H_2O_2, fotocatálise heterogênea usando-se o TiO_2 e peroxônio (O_3/H_2O_2) (GOGATE; PANDIT, 2004; QUIROZ et al., 2011).

Ao longo dos últimos anos as publicações relacionadas à remoção de compostos orgânicos de sistemas aquáticos com o uso de POA envolveram as seguintes

tecnologias: fotocatálise (DHAKA et al., 2017; FENG et al., 2014; FRONTISTIS et al., 2017; GMUREK et al., 2015; VELEGRAKI et al., 2015), cavitação sonoquímica (PAPADOPOULOS et al., 2016; SASI et al., 2015), oxidação por persulfato ativado (CHEN et al., 2017; DHAKA et al., 2017) e acoplamento de processos, tais como, fotobioquímico, O_3/UV e ozonização (DOBRIN et al., 2014; GOMES et al., 2017; WANG et al., 2017). Na maioria dos casos, a remoção da molécula-alvo é próxima de 100%. Entretanto, a mineralização, quantificada pelo teor de carbono orgânico total (COT), apresenta menor eficiência, entre 15 e 66%. O que se observa é que a eficiência dos processos frente à mineralização depende fundamentalmente da complexidade da matriz da solução, ou seja, quanto mais complexa, menor será a mineralização (CHEN et al., 2017; DHAKA et al., 2017; DOBRIN et al., 2014; FENG et al., 2014; FRONTISTIS et al., 2017; GMUREK et al., 2015; GOMES et al., 2017; PAPADOPOULOS et al., 2016; SASI et al., 2015; VELEGRAKI et al., 2015; WANG et al., 2017).

Por outro lado, os processos eletroquímicos têm sido utilizados para melhorar a eficiência dos POA resultando nos denominados processos de oxidação avançada eletroquímicos (POAE). São eles: oxidação anódica direta (OAD), oxidação anódica com eletrogeração de H_2O_2 (AO-H_2O_2), eletro-Fenton (EF), eletro-Fenton-UV (EF-UV), eletro-Fenton–O_3 (EF-O3) e eletro–Fenton-solar (EF-Solar). Esses processos também são baseados, principalmente, na produção de radicais $^{\bullet}OH$ (origem da denominação de POA) e de outras espécies radicalares fortemente oxidantes.

Os POAE têm se mostrado promissores por serem eficientes no processo de mineralização, ou seja, converter matéria orgânica em inorgânica, para o tratamento de contaminantes considerados mais recalcitrantes. Além disso, esses processos apresentam vantagens das quais destacam-se: compatibilidade ambiental (utiliza elétrons como reagente primordial), dispensam a adição de oxidantes (a partir do processo de oxidação da água e de seu eletrólito suporte, tais espécies oxidantes podem ser geradas *in situ*), aplicam-se a efluentes com diversas concentrações de compostos orgânica, acoplam-se facilmente a outros processos, apresenta facilidade de automação e segurança (operação a temperatura e pressão ambientes) (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; SIRÉS et al., 2014).

Tabela 3 - Características de diferentes materiais anódicos utilizados em processos de oxidação eletroquímica em meio ácido onde: Eox - potencial de oxidação, ηO2 - sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (V), Fad - força de adsorção e Cox - capacidade oxidante (Cox)

Eletrodo	**E_{ox} (V)**	**ηO_2 (V)**	**F_{ad} (M−• OH)**	**C_{ox}**
$RuO_2 - TiO_2$	1,4 - 1,7	0,18	Quimissorção	Baixa
$IrO_2 - Ta_2O_5$	1,5 - 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 - 1,9	0,30	↑	↓
Ti/PbO_2	1,8 - 2,0	0,50		
$Ti/SnO_2 - Sb_2O_5$	1,9 - 2,2	0,70		
p-Si/DDB	2,2 - 2,6	1,00	Fisissorção	Alta

Fonte: PANIZZA; CERISOLA, 2009.

As moléculas orgânicas, ao se aplicar um processo eletroquímico, podem ser: i) oxidadas de forma direta através da transferência de elétrons em toda extensão do anodo e/ou ii) indiretamente oxidadas por espécies oxidantes como o •OH, entre outras geradas ao longo da eletrólise. Neste último caso, a espécie orgânica pode ser oxidada tanto nas proximidades do eletrodo quanto no meio da solução, conforme fenômenos de deslocamento de massa no meio. Ambos os mecanismos de oxidação podem ocorrer de forma simultânea e serem utilizados dependendo das características do tratamento requerido, sendo que a oxidação direta tem predominância a valores baixos de potencial e é função da natureza do material eletródico, que tem papel fundamental nos processos de oxidação eletroquímica das substâncias (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Na Tabela 3 estão apresentados parâmetros característicos de alguns materiais eletródicos usualmente utilizados como anodos. Pode ser observado que quanto mais baixos são os valores do potencial de oxidação e do sobrepotencial de desprendimento de oxigênio, mais forte é a ligação entre o radical hidroxila e a superfície do eletrodo. Ao contrário, altos valores daqueles potenciais enfraquecem a ligação do radical com a superfície, permitindo que ele se desprenda da superfície e

atue no centro da solução. Portanto, a interação do ●OH com o eletrodo possui uma relação diretamente proporcional com a atividade eletroquímica do material para a reação de oxirredução e inversamente proporcional para a reatividade química para oxidação (COMNINELLIS et al., 2008; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

A influência da natureza do eletrodo nos mecanismos de oxidação representa uma vantagem, tendo em vista a variedade de efluentes existentes e a possibilidade da seleção entre os diferentes tipos de materiais anódicos. São inúmeros os materiais utilizados em estudos de degradação, os quais têm se mostrado eficientes para a eletrooxidação de diferentes substâncias orgânicas, tanto por mecanismo direto quanto indireto (COMNINELLIS et al., 2008; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; PANIZZA; CERISOLA, 2009; SIRÉS et al., 2014)

1.6.1. Eletrodos de diamante dopados com boro

A característica especial desse eletrodo é a formação direta de oxidantes a partir da água, o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$), base dos POA. Como se trata de um eletrodo, convencionou-se denominar esse processo oxidativo (avançado eletroquímico (POAE). Tendo em vista as inúmeras aplicações deste tipo de anodo, o número de aplicações tem aumentado, bem como, a produção em diferentes escalas (MALPASS et al., 2012; SIRÉS et al., 2014). Foi observado que o desempenho do anodo de DDB praticamente iguala-se ao do óxido de chumbo, com a diferença ecológica fundamental do material de revestimento (WEISS et al., 2008).

Devido ao alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, os eletrodos de DDB são classificados como eletrodos não-ativos. Assim, a oxidação dos compostos orgânicas presentes em solução ocorre predominantemente pelos radicais $^{\bullet}OH$ fisissorvidos na superfície do eletrodo, sendo que é possível a ocorrência da reação de desprendimento de oxigênio simultaneamente (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; PANIZZA; CERISOLA, 2009; SIRÉS et al., 2014).

Outro mecanismo responsável por aumentar o desempenho de anodos de DDB é a produção de outras espécies oxidantes advindas do eletrólito suporte presente na solução. Um caso importante é o de soluções contendo cloreto pois, neste meio há a formação de espécies cloradas, através do desproporcionamento do Cl_2 (visto que é um material com pouca capacidade de realizar o desprendimento de cloro), além da

formação direta de hipoclorito a partir da reação entre o •OH e Cl^- (BRITO et al., 2015; THIAM et al., 2015). Entretanto, devido à capacidade de anodos de DDB de produzir concentração elevada de ●OH, a oxidação do ClO− continua, o que possibilita a formação de elevados níveis de cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-). Estas espécies relacionam-se a graves prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente, podendo, inclusive, causar ainda mais adversidades se levadas à formação de compostos organoclorados (BRITO et al., 2015; SIRÉS et al., 2014). Em outros meios ocorre um processo similar, por exemplo, em meio de fosfato, sulfato e carbonato, são geradas as espécies peroxodifosfato ($P_2O_8^{4-}$), peroxodissulfato ($S_2O_8^{2-}$) e percarbonato ($C_2O_6^{2-}$), respectivamente. Essas espécies são menos oxidantes que os radicais hidroxila; entretanto, apresentam maior tempo de meia-vida, podendo ser transportadas para o seio da solução e lá, oxidar moléculas orgânicas de forma indireta (CAÑIZARES et al., 2009; SIRÉS et al., 2014).

1.6.2. Eletrólitos suporte

1.6.2.1. Íon Cloreto

Esse íon sofre oxidação direta no anodo formando Cl_2 (Eq. 1), um forte agente de cloração que fica adsorvido na superfície do eletrodo ou dissolvido em solução (Eq. 2), este é hidrolisado formando ácido hipocloroso (Eq. 3), que em solução entra em equilíbrio com hipoclorito (Eq. 4) (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MUDDEMANN et al., 2018; POLCARO et al., 2009; QUAND-MÊME et al., 2016).

$$2Cl^- \rightarrow Cl_{2\,(ads)} + e^- \quad (1)$$

$$Cl_{2\,(ads)} \rightarrow Cl_{2\,(diss)} \quad (2)$$

$$Cl_{2\,(diss)} + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^- \quad (3)$$

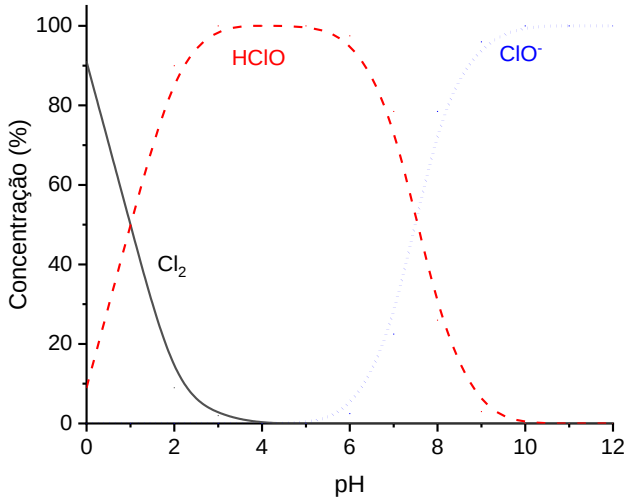
$$HClO \leftrightarrows ClO^- + H^+ \quad (4)$$

Em baixas concentrações de cloro, as reações ocorrem predominantemente com as moléculas mostradas nas equações acima, porém, há também há formação de espécies perigosas que são formadas em eletrólises utilizando anodo de DDB em reações com o radical hidroxila (Eq. 5-6) (POLCARO et al., 2009; SANTOS et al., 2020)

$$HClO + 3OH^\circ \rightarrow ClO_2 + 2H_2O \quad (5)$$

$$HClO + 4OH^\circ \rightarrow ClO_3^- + 2H_2O + H^+ \quad (6)$$

Figura 10 - Diagrama de especiação de espécies ativas de cloro. Fonte: Adaptado de (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008)

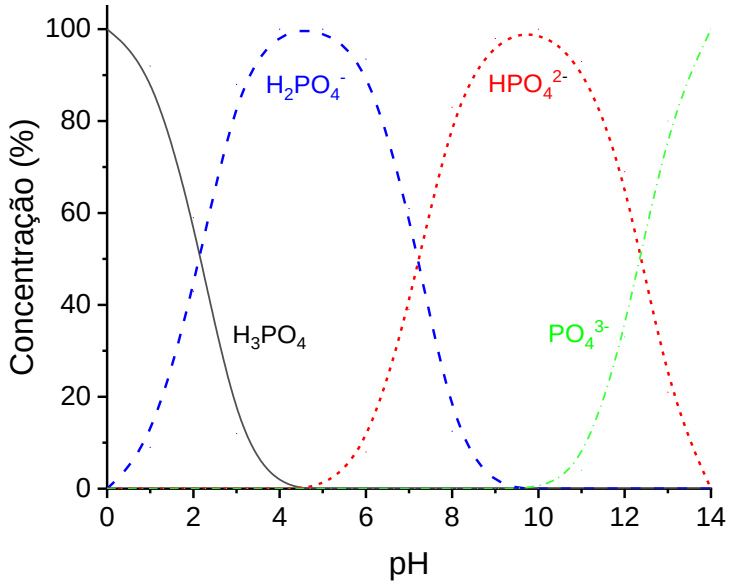


Quando dissociado, cada espécie formada é predominante em uma faixa de pH específica (Fig. 10), tais como, Cl_2 em valores de pH menores do que 3, HClO entre pH 3 e 8, e ClO^- em valores de pH maiores que 8. Por sua vez, essas espécies possuem diferentes potenciais redox e, quanto maior esse valor mais oxidante é a espécie. O maior potencial de oxirredução é do HClO (E_0 = 1,49 V VS. SHE), seguindo pelo Cl_2 (E_0 = 1,36 V) e ClO^- (E_0 = 0,89 V), sendo assim, em pH neutro temos o ácido hipocloroso como espécie oxidante mais presente (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). É importante lembrar que a formação de cloro no ânodo compete com a formação do radical hidroxila, o que pode prejudicar a oxidação dos compostos orgânicos através deste radical, além das espécies que são formadas nas reações com DDB serem pouco estáveis e poderem interagir entre si (MUDDEMANN et al., 2018; POLCARO et al., 2009). Os resultados das eletrólises com cloreto têm resultados variados, podendo ter tanto efeitos positivos quanto negativos na redução dos poluentes, demonstrando um mecanismo complexo (POLCARO et al., 2009).

1.6.2.2. Íon Fosfato

Em soluções com o íon fosfato (E_0 = -1,05 V), em pH ≥ 12, a espécie mais produzida é o íon peroxodifosfato (E_0 = 2,07 V), enquanto em pH ácido é o ácido peroxomonofosfórico, uma espécie muito reativa (Eqs. 7-9) (CAÑIZARES et al., 2005; KATSUMURA, 2001; QUAND-MÊME et al., 2016; SÁNCHEZ et al., 2013; WEISS et al., 2007).

Figura 11 - Diagrama de especiação de espécies ativas de fósforo. Fonte: Adaptado de (YANG et al., 2016)



$$H_2PO_4^- + OH^\circ \rightarrow (HPO_4^{2-})^\circ + H_2O \quad (7)$$

$$(HPO_4^{2-})^\circ + OH^\circ \rightarrow (PO_4^{2-})^\circ + H_2O \quad (8)$$

$$(PO_4^{2-})^\circ + (PO_4^{2-})^\circ \rightarrow P_2O_8^{4-} \quad (9)$$

As reações também podem ocorrer diretamente, sendo que as espécies geradas dependem do pH (Fig. 11), como é visto nas equações 10 a 12 (WEISS et al., 2007)

$$PO_4^{3-} \rightarrow (PO_4^{2-})^\circ + e^- \quad (10)$$

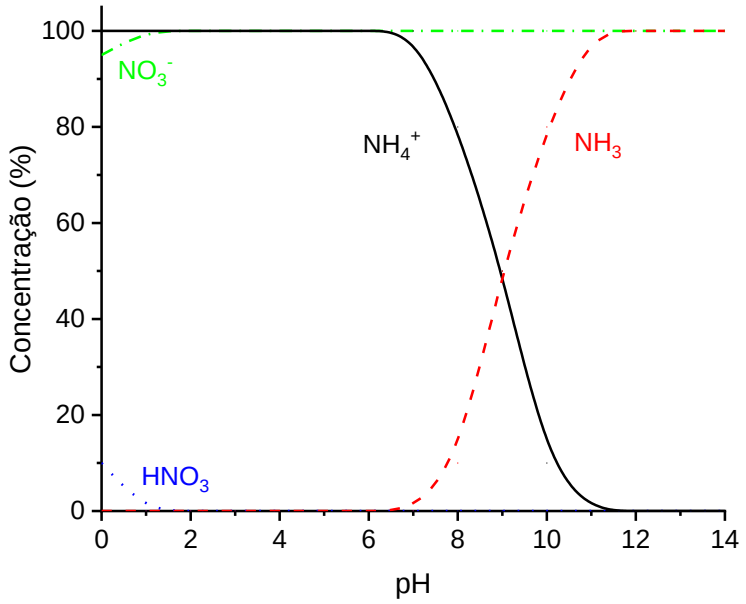
$$PO_4^{2-} \rightarrow (HPO_4^-)^\circ + e^- \quad (11)$$

$$H_2PO_4^\circ \rightarrow (H_2PO_4\ )^\circ + e^- \quad (12)$$

1.6.2.3. Íon Nitrato

Considerado como um contaminante de águas subterrâneas, devido ao uso extensivo de fertilizantes na agricultura e o lançamento de águas residuais domésticas e industriais sem tratamento adequado, as espécies ativas de nitrato têm uma forte dependência com o pH do meio (Fig. 12). Em processo de eletrólise, o íon nitrato (E_0 = 0,83 V) é reduzido no cátodo gerando nitrito (E_0 = -0,01 V), amônia (E_0 = 3,09 V) e nitrogênio (Eqs. 13 - 15). Então, o nitrito e a amônia são oxidados em nitrato e nitrogênio no anodo (Eqs. 16 e 17) (POLATIDES *et al.*, 2005).

Figura 12 - Diagrama de especiação de espécies ativas de nitrato. Fonte: Adaptado de DAMTIE et al., 2021)



$$NO_3^- + 2e^- + H_2O \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (13)$$

$$2NO_3^- + 16e^- + 12H_2O \rightarrow 2NH_3 + 18OH^- \quad (14)$$

$$2NO_3^- + 10e^- + 6H_2O \rightarrow N_2 + 12OH^- \quad (15)$$

$$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2e^- + 2H^- \quad (16)$$

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 6e^- + 6H^+ \quad (17)$$

Há uma grande tendência de o nitrato gerar nitrito, que por sua vez, não é estável e por isso acaba gerando outras espécies (Eq. 18) (KUANG et al., 2020)

$$NO_2^- + 5H_2O + 6e^- \rightarrow NO_4^+ + 7OH^- \quad (18)$$

O nitrato acaba adsorvido no eletrodo e geram outras espécies que também ficam adsorvidas na superfície do eletrodo (Eq. 19 – 23) (KUANG et al., 2020)

$$NO_{3\,(aq)}^- \rightarrow NO_{3\,(ads)}^- \quad (19)$$

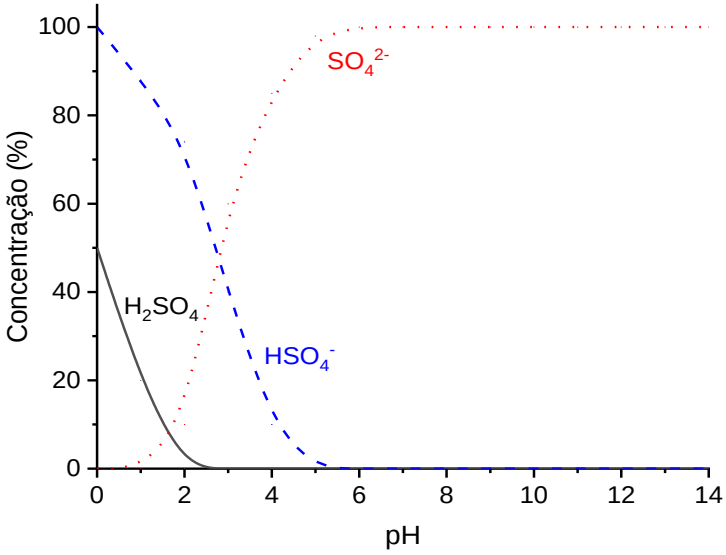
$$NO_{3\,(ads)}^- \rightarrow N_2O_{(ads)} \rightarrow N_2 \quad (20)$$

$$NO_{3\,(ads)}^- \rightarrow NO_{2\,(ads)}^- \rightarrow NO_{(ads)} \quad (21)$$

$$NO_{(ads)} \rightarrow N_2 \quad (22)$$

$$NO_{(ads)} + H_{(ads)} \rightarrow NH_3 + H_2O \quad (23)$$

Figura 13 - Diagrama de especiação de espécies ativas de enxofre. Fonte: Adaptado de DAMTIE et al., 2021; RINDELAUB et al., 2016)



1.6.2.4. Íon Sulfato

Devido ao fato de os radicais hidroxila ficarem fracamente adsorvidos no eletrodo, o que permite a oxidação de SO_4^{2-}, HSO_4^- e H_2SO_4 na superfície do eletrodo (Eqs. 24 – 26). Por sua vez, essas espécies interagem entre si, sendo capazes de gerar persulfato (E_0 = 2,01V) e radical sulfato (E_0 = 2,5 - 3,1 V) (Eqs. 27 e 28). Isso também pode acontecer com a perda de elétrons diretamente na superfície do eletrodo pelo SO_4^{2-} e HSO_4^- (Eqs. 29 - 30) (BRILLAS et al., 2009; CHEN et al., 2018; DAVIS et al., 2014; FERKOUS et al., 2017; ZHANG; SUN; CUI, 2020).

$$SO_4^{2-} + {}^{\circ}OH \rightarrow SO_4^{-\circ} + -OH \quad (24)$$

$$HSO_4^- + OH^{\circ} \rightarrow SO_4^{\circ-} + H_2O \quad (25)$$

$$H_2SO_4 + OH^{\circ} \rightarrow SO_4^{\circ-} + H_3O^+ \quad (26)$$

$$SO_4^{\circ-} + SO_4^{\circ-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + e^- \quad (27)$$

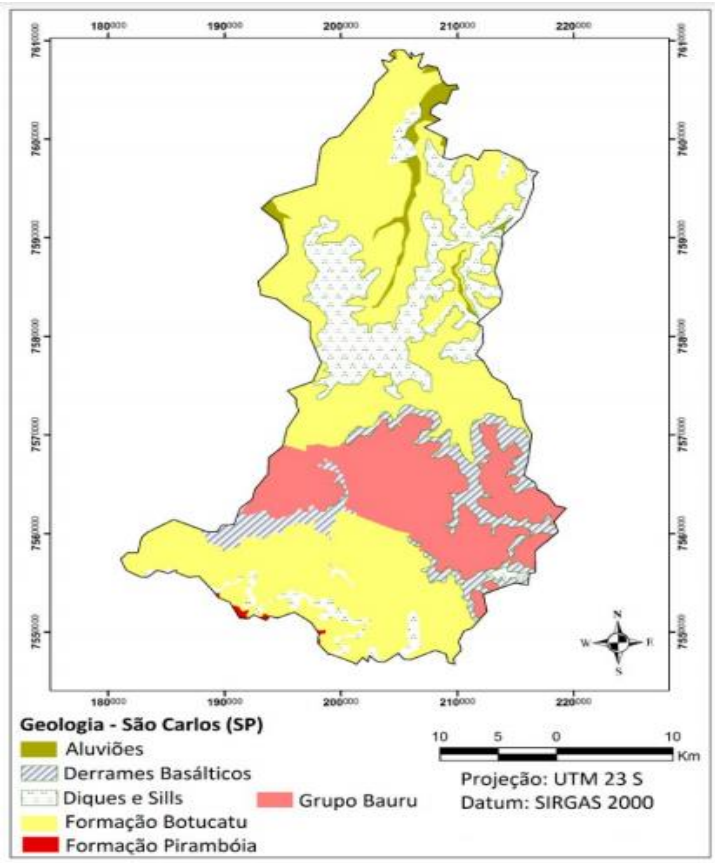
$$SO_4^{\circ-} + HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + H^+ + e^- \quad (28)$$

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\circ-} + e^- \quad (29)$$

$$HSO_4^- \rightarrow SO_4^{\circ-} + H^+ + e^- \quad (30)$$

Apesar de gerar o persulfato, o radical sulfato é mais estável, atua em uma faixa de pH maior que o radical hidroxila (Fig. 13), além de ser reativado após interagir com uma molécula orgânica (CHEN et al., 2018).

Figura 14 - Classes geológicas do município de São Carlos, SP. Fonte: (TREVISAN et al., 2018)



Além da geração de persulfato competir com a reação de desprendimento de oxigênio, o radical hidroxila também é capaz de reagir com o persulfato (Eq. 31), além de ser instável em água (Eq. 32) (FERKOUS et al., 2017; ZHANG et al., 2020).

$$S_2O_8^{2-} + {}^{\circ}OH \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{-\circ} + \frac{1}{2}O_2 \quad (31)$$

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (32)$$

1.7. Área do estudo

O município de São Carlos, localizado no estado de São Paulo, apresenta clima tropical de altitude com inverno seco, temperatura média de 21,12°C e média mensal pluviométrica de 118,56 mm. É uma cidade com um alto nível de urbanização, com alto potencial industrial e agrícola. Encontra-se numa região com o bioma mata atlântica e domínio fitogeográfico cerrado. A região compreende a área de recarga do SAG, com predominância da Formação Botucatu (Fig. 14), sendo que 60% da água

utilizada pelo município é de origem subterrânea (SAAE SÃO CARLOS, 2014; TREVISAN et al., 2018).

As áreas 1 e 2 do Campus da Universidade de São Paulo em São Carlos (USP - São Carlos) contam cada uma com um poço artesiano para o abastecimento de água para todas as finalidades de consumo, sob a responsabilidade da prefeitura do campus. Devido a localização do laboratório de pesquisa na área 1, as amostras para essa pesquisa foram obtidas no poço artesiano dessa área com a seguinte localização (22°01'08.07'' S, 47°89'65.20'' W[11]). O poço está localizado em uma área urbana com elevada densidade demográfica, trânsito intenso e atividade humana diversa.

1.8. Justificativa

Dada a importância das águas subterrâneas no abastecimento da região e a disponibilidade de um poço artesiano dentro do campus da USP-São Carlos, a água proveniente desta fonte foi a selecionada. As análises regulares da água indicavam que essa era de qualidade excelente para consumo humano, mas, mesmo assim, realizamos algumas análises adicionais, as quais nos levaram a constatar a ausência de contaminantes e baixa salinidade.

Com essas informações optou-se por propor possibilidades extremas de contaminação bem como, a presença de diferentes sais em proporções maiores que as naturais, simulando assim, não só a contaminação por diferentes espécies, mas também, a presença de diferentes sais. Para aumentar o espectro do tratamento, optou-se também por analisar a degradação de um micro-organismo, no caso a *E.Coli* por se tratar de uma espécie presente em áreas contaminadas por esgotos contendo dejetos humanos.

[11] Localização geográfica aproximada obtida com o uso do Google Maps, por comparação com o mapa da área.

1.9. Objetivos

1.9.1. Objetivo geral

A análise da aplicabilidade de um processo oxidativo avançado eletroquímico em tratamento de uma matriz real, no caso água proveniente de um poço artesiano, utilizada diretamente para consumo humano, simulando contaminações por diferentes classes de contaminantes comumente encontrados em água, tais como, tetraciclina (antibiótico), bisfenol A (utilização como estrógeno sintético e na fabricação de embalagens de plástico), atrazina (herbicida) e *Escherichia coli* (microrganismos presente no trato intestinal de mamíferos);

1.9.2. Objetivo específicos

- Avaliar a condição da água utilizada para consumo humano no campus da USP São Carlos;
- Avaliar a interferência da densidade de corrente na degradação, mineralização e descontaminação;
- Avaliar a interferência dos eletrólitos suporte na degradação, mineralização e descontaminação, simulando diferentes condições ambientais;
- Avaliar a biodegradabilidade das soluções contaminadas após a eletrólise.

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2. Capítulo 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Por meio deste capítulo, reagentes, procedimentos, técnicas e equipamentos utilizados no desenvolvimento do projeto são descritos.

2.1. Reagentes

As soluções empregadas para eletrólise foram produzidas com água ultra pura (Milli-Q, Millipore Inc., >18MΩ) e água do poço artesiano do campus 1 da USP/São Carlos, que apresenta as características descritas na Tabela 4. As substâncias utilizadas para a contaminação artificial da água foram: cloridrato de tetraciclina (PA, Sigma–Aldrich, Alemanha), bisfenol A (ACS, Sigma–Aldrich, Alemanha) e atrazina (grau PA, Sigma–Aldrich, Alemanha). Para as análises microbiológicas foi utilizado *Escherichia coli* (ATCC 25922), poly-lysinehydrobromide tipo III (Sigma) e HMDS (Sigma).

Os sais utilizados como contaminantes iônicos foram: cloreto de sódio (grau ACS, Qhemis, Brasil), nitrato de potássio (grau PA, Carlo Erba, Itália), sódio fosfato tribásico dodecahidratado (grau ACS, Sigma-Aldrich, Alemanha), sulfato de sódio anidro (grau ACS, Qhemis, Brasil).

2.2. Coleta de água

As amostras de água foram coletadas no poço artesiano, localizado no Campus 1 da USP em São Carlos, utilizando frascos âmbar previamente limpos, antes do tratamento por cloração. Antes de cada coleta a torneira foi aberta e a água fluiu por aproximadamente 2 min. Os frascos eram tampados e armazenados em uma caixa de isopor com gelo até a armazenagem na geladeira em 6 °C.

2.3. Soluções de contaminantes

Foram preparadas 12 soluções de 500 mL da água do poço com 9,2 x 10^{-5} mol L^{-1} (Tab. 4) para cada um dos contaminantes, valor escolhido devido à baixa solubilidade da atrazina em água (aprox. 30 mg L^{-1}). Essas 12 soluções foram divididas em 4 grupos. Em cada um foi acrescentado um tipo de sal (NaCl, KNO_3, Na_3PO_4 e Na_2SO_4) para avaliar o efeito de cada um dos respectivos ânions no processo de degradação. Todas as soluções foram preparadas de forma a terem força iônica igual a 0,01 mol L^{-1}.

Tabela 4 - Dados característicos das análises realizadas pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP e limites permitidos, segundo a PORTARIA Nº 2.914 do Ministério da Saúde

Parâmetros	Poço	Permitido
Coliformes totais (UFC/100 mL)	-	-
E. coli (UFC/100 mL)	-	-
Cloro residual livre (mgL^{-1})	1,10	0,2 – 2,0
Cor aparente (UC)	0	15
Gosto (FTN)	1	6
Odor (TON)	1	6
pH	6,91	6,0 – 9,0
Turbidez (NTU)	0,54	5

A soluções preparadas com cada um dos contaminantes e sais mencionados, foram submetidas ao processo de eletrólise. Para tanto, foram utilizados três valores distintos de densidade de corrente: 15, 25 e 35 mA cm^2, com duração calculada para que fosse aplicada a mesma quantidade de carga em todas as eletrólises, ou seja, 4.536 C L^{-1}., evitando que os resultados fossem afetados pela densidade de carga aplicada. Desta forma, as eletrólises tiveram duração de 120, 72 e 51 min, respectivamente.

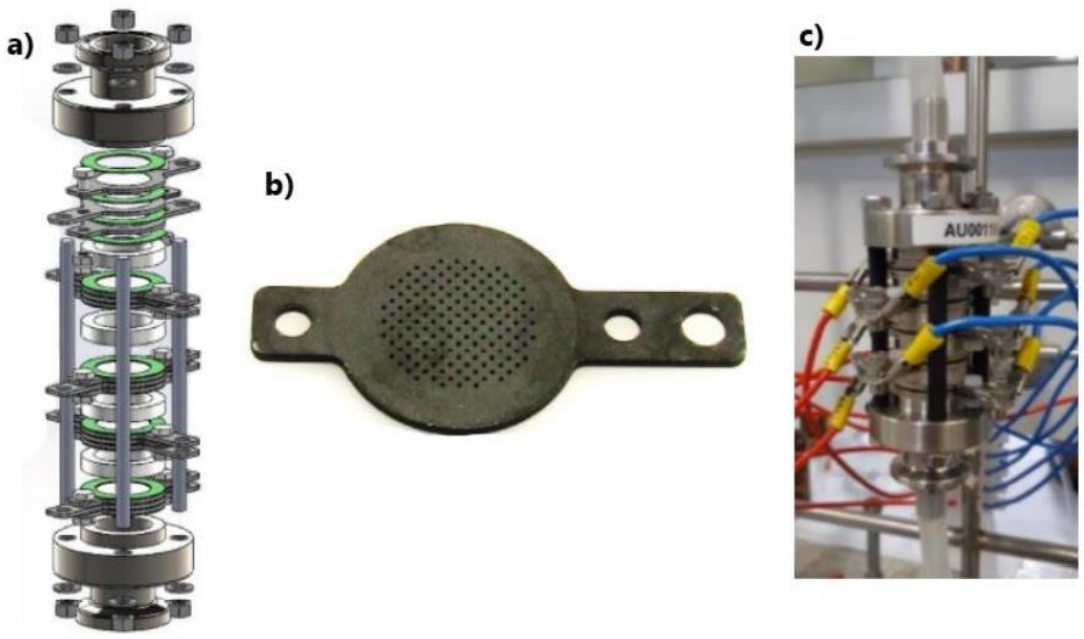
2.3.1. Soluções de Escherichia coli

Foi realizado o repique[12] de *E. coli* ATCC 25922 e este foi incubado a 30°C por 24h. Em seguida, uma alíquota foi inoculada em solução salina (NaCl 0,86%) para obtenção de uma amostra com densidade óptica de aproximadamente 0,6, o que corresponde a aproximadamente 10^9 unidades formadoras de colônia por mL (UFC mL^{-1}). A partir dessa solução, 5 mL foram transferidos para um frasco contendo água

[12] Técnica de transferência de uma pequena quantidade de bactérias de um meio de cultura para novo meio de cultura

do poço artesiano, de forma a obter um volume final de 500 mL, contendo o eletrólito mencionado anteriormente nas mesmas concentrações das soluções contendo os

Figura 15 - Célula eletroquímica com 5 ânodos de DDB (CondiasCell) e cátodos de aço. (a) Vista explodida do reator; (b) unidade de eletrodo composto de cátodo/DDB/cátodo; (c) montagem da célula.



demais contaminantes. Essas soluções foram utilizadas para eletrólise em 15 mA cm^2 por 30 min (CLSI M7-A9, 2012).

2.4. Sistema eletroquímico de tratamento

O sistema utilizado era composto por:

- Reator de fluxo modelo ECWP d20X5P (Condias GmbH), representado na Figura 15. O reator contém 5 anodos DDB sobre nióbio, cuja área geométrica total é de 21 cm^{-2}, 10 cátodos de aço inoxidável 316 com área total de 42 cm^2; operação com vazão de 9 cm^3 s^{-1} (Fig. 15);
- Reservatório de vidro para mistura com capacidade de 500 mL;

- Bomba peristáltica (PERCOM-I, JP Selecta) com vazão de aproximadamente 8 $cm^3\ s^{-1}$;
- Fonte de alimentação Minipa, MPL-3303.

2.5. Técnicas analíticas

2.5.1. pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro (modelo W3B - BEL Engineering) que teve seu eletrodo acoplado ao reservatório utilizado para as eletrólises, o que tornou possível o monitoramento do pH em tempo real, assim, a cada amostra retirada o pH era anotado.

2.5.2. ORP

As medidas de ORP foram realizadas utilizando um eletrodo de platina para ORP (SRRO3R - Sensoglass) conectado a um pHmetro (modelo PG 2000- GEHAKA) compatível com a análise. O eletrodo acoplado ao reservatório utilizado para as eletrólises, o que tornou possível o monitoramento do ORP em tempo real, assim, a cada amostra retirada o ORP era anotado.

2.5.3. Demanda Bioquímica de Oxigênio

Nas análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio – 5 dias (DBO5) é quantificado o oxigênio dissolvido necessário para que microrganismos heterótrofos decomponham a matéria orgânica biodegradável presente no corpo aquático, obtendo assim energia para o seu crescimento. A matéria orgânica é transformada em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (GERBA; PEPPER, 2009; WOODARD & CURRAN INC, 2005). Para a análise é necessário que haja condições favoráveis para os microrganismos das amostras, tais como, nutrientes e temperatura adequada (20 °C) (SABESP, 1997a).

Para realizar as análises foram preparadas 2 soluções de 600 mL de cada contaminante com cada eletrólito suporte, uma era guardada para analisar a DBO antes da degradação e a outra passava pela eletrólise e então era armazenada, ambas em frascos âmbar para evitar o crescimento de algas. Amostras nas quais o

pH estava fora da faixa de 6 – 8 tiveram o pH ajustado utilizando soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}). Nas amostras das degradações onde foram utilizadas cloreto foi adicionado sulfito de sódio (Na_2SO_3 - 1,575 g L^{-1}) para retirar o cloro. Devido ao tratamento, foi necessário semear as amostras com microrganismos. Quando necessário as amostras foram aeradas para que a concentração de oxigênio dissolvido fosse de 7,5 mg L^{-1} e foi adicionado 1 mL de solução tampão de fosfato, sulfato de magnésio ($MgSO_4$ – 22,5 g L^{-1}), cloreto de cálcio ($CaCl_2$ – 27,5 g L^{-1}), cloreto férrico ($FeCl_3$ – 0,25 g L^{-1}) e um inibidor de nitrificação.

As amostras foram mantidas a 20 °C por 5 dias e tendo depleção igual ou maior que 2 mg L^{-1} e OD residual igual ou maior que 1 mg L^{-1} a DBO foi calculada através da equação 33.

$$DBO_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (S)V_S}{P} \quad (33)$$

Onde D_1 e D_2 correspondem ao oxigênio dissolvido no início e após 5 dias de incubação, s corresponde a absorção de oxigênio da semente em OD/mL de semente adicionada, V_S é o volume de semente adicionada em mL e P é a fração volumétrica decimal da amostra usada (1/P = fator de diluição).

Os ensaios foram realizados de acordo com a 23ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD; BRIDGEWATER, 2017) no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento (USP – São Carlos).

2.5.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Com a análise de DQO é possível quantificar o oxigênio necessário para a oxidação completa da matéria orgânica em CO_2 e H_2O (GERBA; PEPPER, 2009). Ela tem como vantagem a sua rapidez, em comparação às análises de DBO, além de ser possível degradar materiais tóxicos, tornando possível estimar se os compostos são biodegradáveis, ou não (WOODARD & CURRAN INC, 2005). Valores de DQO > DBO indicam que os compostos não são facilmente biodegradáveis, enquanto valores DQO ≈ DBO são indicativos de compostos facilmente biodegradáveis (SCHOLZ, 2006).

Utilizando uma solução de dicromato de potássio com ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio (II), o íon dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) oxida os compostos em solução sendo reduzido no íon Cr^{3+} segundo a reação 34, sendo esta reação catalisada por sulfato de prata (Ag_2SO_4) dissolvido em ácido sulfúrico (H_2SO_4) a alta temperatura (SABESP, 1997b).

$$C_aH_bO_c + Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow H^+CO_2 + H_2O + Cr^{3+} \quad (34)$$

Após a digestão e as amostras chegarem à temperatura ambiente, a concentração dessas espécies determinada pela análise da absorção de $Cr_2O_7^{2-}$ em 420 nm (DQO ≤ 90 mg L^{-1}) ou de Cr^{3+} em 600 nm (DQO 100 – 900 mg L^{-1}), usando como controle um frasco com todos os reagentes e água na mesma concentração das amostras. A curva de calibração foi preparada utilizando pelo menos cinco pontos com uma solução de hidrogenoftalato de potássio no lugar da amostra onde 1 mg L^{-1} de hidrogenoftalato de potássio equivale a uma DQO de 1,176 mgO_2 L^{-1} (DE AQUINO; DE QUEIROZ SILVA; CHERNICHARO, 2006).

Os ensaios foram realizados de acordo com a 23ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD; BRIDGEWATER, 2017) no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento (USP – São Carlos).

2.5.5. Carbono Orgânico Total (COT)

O COT é uma variável relacionada à qualidade da água que representa a quantidade de carbono orgânico existente em uma amostra. Para se medir esse valor, os compostos orgânicos são completamente oxidados, gerando CO_2, que é medido em um infravermelho não dispersivo. A concentração total de carbono presente na amostra é chamada de carbono total (CT). As espécies inorgânicas carbonáceas presentes (HCO_3^- e CO_3^{2-}) são também transformadas em CO_2 pela acidificação com ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado; a concentração dessas espécies é chamada de carbono inorgânico (CI). Ao se subtrair o CO_2 presente na amostra antes da oxidação e o carbono inorgânico (CI) do carbono total (CT), tem -se o carbono orgânico total (COT).

Para determinação do COT, foi utilizado o analisador de COT Shimadzu, modelo TOC-VCPH, o qual utiliza o método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 680 ºC e é capaz de analisar amostras aquosas com quantidades de COT na faixa de 2 a 1.000 mg L^{-1}. Todas as eletrólises tiveram o COT determinado no início, no meio e no fim do processo através de amostras de 10 mL retiradas ao longo das degradações.

Tabela 5 - Condições utilizadas durante a cromatografia líquida de cada contaminante

Substância	Fase móvel	λ (nm)	t (min)
Tetraciclina	Água acidificada com ácido fosfórico (1M) + Acetonitrila (80-20 em volume)	270	9
Bisfenol A	Metanol + Água (65-32 em volume)	230	8
Atrazina	Acetonitrila + Água (70-30 em volume)	210	6

Tabela 6 - Condições utilizadas durante a cromatografia iônica da amostra de água do poço artesiano

Íons	Coluna	Fase móvel	Fluxo	Pressão	Condutividade
Ânions	ASupp 5 – 150 mm	Na_2CO_3 (3,2 mM/L) + $NaHCO_3$ (1,0 mM/L)	0,7 mL/min	9 MPa	15 uS/cm
Cátions	C2 – 150mm	$C_2H_2O_4$ 2,7 (mM/L)	1 mL/min		790 uS/cm

2.5.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A técnica de CLAE, com detector UV, foi utilizada para quantificar o quanto dos contaminantes foi eletrolisado (cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10A. Após a realização da eletrólise, a CLAE foi utilizada no monitoramento da eficiência da degradação indicando a concentração da substância que ainda era encontrada na amostra. Foi utilizada uma coluna C18 (ZORBAX SB-C18, 4,6 mm × 250 mm, 5

µm). A fase móvel foi mantida a 40 °C e vazão de 1 mL min^{-1}. As demais condições cromatográficas foram apresentadas na Tabela 5.

2.5.7. Cromatografia Iônica

A determinação das proporções de íons encontradas na água de poço foi realizada utilizando um cromatógrafo de íons Metrohm (Modelo 850 e o injetor automático modelo 863) com detector de condutividade. As demais condições cromatográficas foram apresentadas na Tabela 6.

2.5.8. Voltametria Cíclica

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, com uma taxa (denominada de varredura) que pode alcançar até 1,0 V s^{-1}, enquanto este se encontra mergulhado em uma solução sem agitação. O valor da corrente é determinado de forma direta no eletrodo de trabalho, em função do potencial aplicado (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Para isso, uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos foi montada contendo um eletrodo de DDB (3,84 cm^2) como eletrodo de trabalho, uma placa de platina como contra eletrodo (5,5 cm^2) e um eletrodo de hidrogênio como eletrodo de referência. As soluções analisadas foram preparadas contendo as mesmas substâncias utilizadas no processo de eletro oxidação. Os voltamogramas foram realizados com o auxílio de um potenciostato (Metrohm Autolab mod. PGSTAT302N 30 V / 2000 mA) em diferentes velocidades de varredura, na presença e na ausência do contaminante.

2.5.9. Análise microbiológica

Amostras de 0,1 mL das soluções com *Escherichia coli* foram coletadas durante as eletrólises, nos tempos de 0, 2, 5, 15 e 30 minutos. Essas amostras foram diluídas sequencialmente (0,9 mL de solução salina) e plaqueadas[13] nas diluições de 1:1, 1:10, 1:100, 1:1.000, 1:10.000 e 1:100.000, utilizando o método de gotas para determinar a concentração em UFC/mL de bactérias que ainda eram viáveis após o processo, gotas

[13] Técnica de transferência de uma amostra em uma placa de petri para avaliar o crescimento microbiológico

de 15 µL foram posicionadas em meio sólido e incubadas a 30 °C. Após 24 e 48 horas, foi realizada a contagem e utilizando a equação 35, a concentração foi calculada (CLSI M7-A9, 2012; Miles *et al.*, 1938).

$$\frac{UFC}{mL} = \frac{Média\ das\ colônias * Diluição * 1000}{Volume\ da\ gota} \quad (35)$$

2.5.10. Microscópio Eletrônico de Varredura

Uma amostra inicial e final de uma das degradações com *E. coli* foram preparadas análise da estrutura da bactéria utilizando microscópio de varredura modelo FESEM JSM-7200F a 2,0 kV. Previamente as lâminas de vidro (13mm) utilizadas no microscópio foram recobertas com 10 µL de uma solução de poli-lisina (50 mg/L) e secas em temperatura ambiente sob fluxo laminar.

Para o preparo das amostras foi necessário que cada amostra fosse centrifugada por 10 minutos para que o pellet fosse formado. Sendo assim, todo o resto da solução foi descartado e o pellet foi lavado com solução salina (NaCl 0,86%) e centrifugado duas vezes. Amostras de 20 µl foram depositadas sobre lâminas de vidro já preparadas e estas foram secas em temperatura ambiente sob fluxo laminar.

Após a secagem, as lâminas foram submersas em solução de glutaraldeído 3% em tampão fosfato de sódio em pH 7,2 por 1 h e 30 min. Em seguida, as lâminas foram lavadas com tampão fosfato de sódio em pH 7,2. As lâminas então foram submersas em várias soluções de etanol com concentrações diferentes (35, 50, 75, 95 e 100%) por 10 min em ordem crescente de concentração, e duas vezes na concentração mais alta, para desidratação das amostras. Então as lâminas foram submersas em hexametildisilazano e então foi novamente seca e recoberta com ouro (MURTEY; RAMASAMY, 2016)

2.6. Análise dos resultados

Os resultados das degradações foram interpretados levando-se em consideração as devidas figuras de mérito indicadas pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). É esperada uma melhora dos indicadores da qualidade da água (CONAMA, 2005), ou seja, os valores dos seguintes parâmetros:

concentração do poluente, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e COT.

2.6.1. Eficiência energética

A eficiência energética de um processo de tratamento que se utiliza de energia elétrica é primordial, tendo-se em vista, sobretudo, o custo do tratamento, que é o principal fator de definição da aplicabilidade dele. Assim, é importante estabelecer a relação entre os resultados obtidos e o custo, considerando-se: i) gasto de energia (em Watt-hora); ii) tempo de remoção; iii) quantidade removida do poluente e iv) volume da solução.

Cálculo da eficiência de corrente (EC) e o consumo energético (CE) foram calculadas utilizando as equações 36 e 37 (DIONISIO, 2019; PARRA, 2013).

$$EC\ (\%) = 2{,}67\,\frac{(COT_i - COT_f).F.V}{8.I.t} \qquad (36)$$

COT_i = concentração de carbono orgânico inicial; COT_f = concentração de carbono orgânico final; F = constante de Faraday (96.485 C mol^{-1}); V = volume da solução em m^3; I = corrente aplicada; t = tempo em segundos

$$CE\ (kW\ h\ m^{-3}) = \frac{U.I.t}{V.COT_R} \qquad (37)$$

onde, COT_R = redução de COT; U = potencial da célula (V) e t = tempo em horas.

2.7. Planejamento fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial para avaliar o funcionamento do sistema durante a degradação e a mineralização, utilizando-se o eletrodo de DDB, e para se verificar se haveria diferenças entre a eletrólise em solução aquosa utilizando água ultra pura e a com a água dos poços.

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com duplicatas em todos os pontos, no qual os fatores (níveis), utilizando soluções de 200 mg/L de tetraciclina (500 mL) e Na_2SO_4, para o ajuste da força iônica, que passaram por eletrólise por 30 min nas condições especificadas no planejamento (Barros Neto *et al.*, 2000).

Tabela 7 - Variáveis utilizadas no planejamento fatorial

Testes	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Força iônica (mol/L)
1	15	0,0001
2	35	0,0001
3	15	0,01
4	35	0,01

2.8. ANOVA de dois fatores

A variação entre as eletrólises com as diferentes densidades de corrente e eletrólitos suportem foi avaliada utilizando o teste de análise de variância ANOVA. A análise de variância avalia se as médias dos resultados obtidos apresentam uma diferença estatística significativa, isso significa que as diferenças entre as médias dos valores são suficientemente diferentes para que apareçam novamente caso o experimento seja repetido. Caso a análise indique que não há diferença significativa há uma grande probabilidade de as variações encontradas entre os resultados obtidos serem ao acaso.

A ANOVA de fator duplo sem repetição foi utilizada para permitir a realização do teste com duas variáveis independentes. Foi considerado um nível de significância de 5%, o que permite um erro de apenas 5%. Sendo assim, valor de $p \leq 0,05$ indica que há 95% de certeza ao rejeitar a hipótese nula (H_0), como consequência, as variações encontradas não são ao acaso, enquanto valores maiores confirmam H_0.

Outra forma de avaliar os resultados é através do valor de F, a razão de duas variâncias que indicam a diferença dos resultados em relação às médias. Ao comparar esse valor com os valores de F-crítico tabelado também é possível inferir se há uma diferença estatisticamente significativa, desta forma, valores de F-crítico menores que F rejeitam H_0 (Tabachnick, 2007).

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. Capítulo 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Pesquisa bibliográfica

Com o objetivo de compreender melhor as pesquisas que vem sendo realizadas mais recentemente foi realizada uma pesquisa bibliográfica, inspirada na metodologia para realização de revisões bibliográficas sistemáticas, sobre a utilização de processos oxidativos avançados para tratamento de água.

Inicialmente duas perguntas foram definidas para pesquisa:

- Quais POAs são utilizados para o tratamento de água? São utilizados processos acoplados?
- Quais matrizes são utilizadas nesses estudos?

Em seguida foi definido as duas bases de dados que seriam utilizadas (Web of Science e Scopus) e o seguinte conjuntos de strings para busca: (advanced oxidative process OR AOP OR processo oxidativo avançado OR POA) AND (comparação OR comparison) AND (treatment OR tratamento) AND (água OR water). As bases retornaram 293 documentos (Web of Science – 134; Scopus – 159). Então os seguintes filtros foram definidos

- Tipo do documento: artigos
- Idioma: inglês e português
- Presença das strings no título, ou resumo, ou palavras chave;
- Ano de publicação: 2017 até 2021

Desta forma houve um retorno de 133 artigos (tabela 8), destes 43 eram repetidos. Os 90 artigos restantes tiveram seus resumos avaliados para identificar trabalhos relacionados a pesquisa e então 78 foram selecionados para uma melhor avaliação.

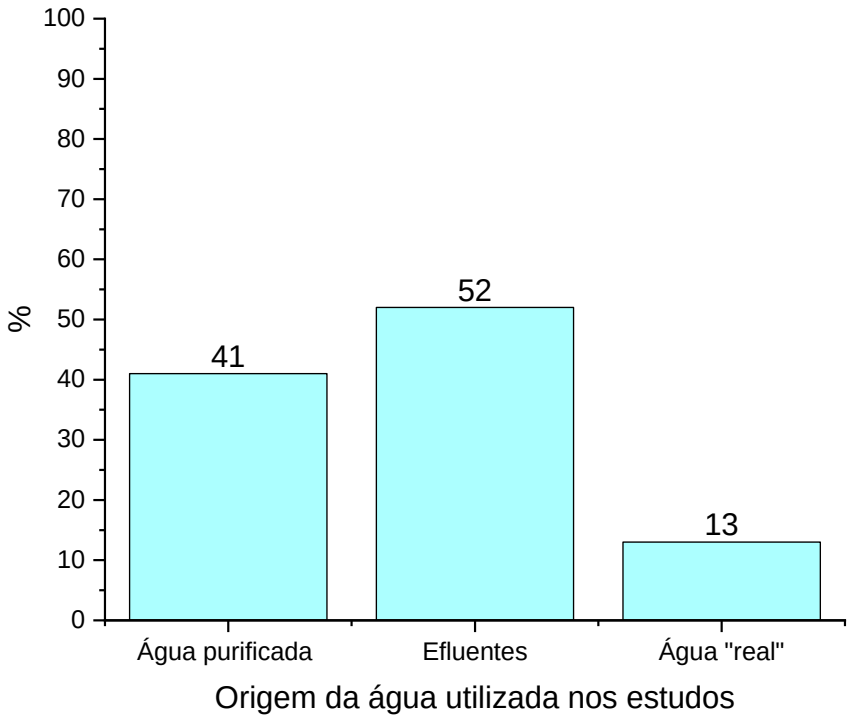
Tabela 8 - Número de retornos em cada base de dado

Base de dados	Número de artigos
Scopus	74
Web of Science	59
Total	33

Dos 78 artigos, 46 identificados como correspondentes aos assuntos pesquisados e por isso foram lidos na integra.

Os resultados (fig. 16) mostraram que a grande maioria dos trabalhos (52%) utilizaram efluentes de diferentes tipos de indústria, seguidos por trabalhos que utilizam água purificada (41%). Apenas 13% dos trabalhos utilizam como matriz amostras de água de lagos, rios, entre outros, e destes apenas 2% utilizam amostras de água de origem subterrânea.

Figura 16 - Tipo de matrizes utilizadas nos artigos

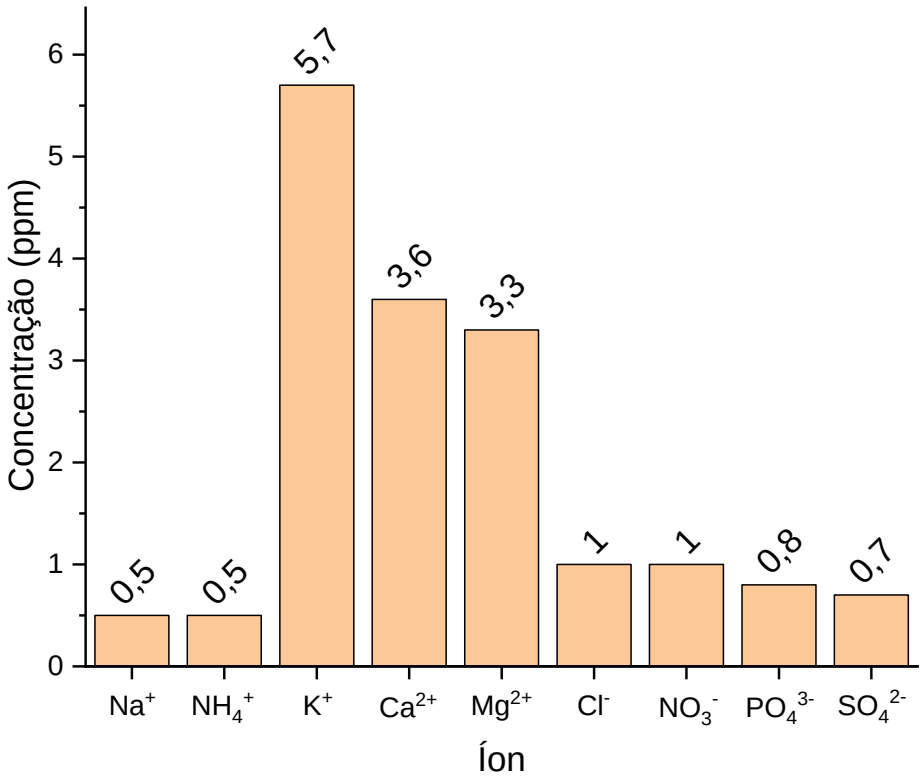


De todas os métodos utilizados para degradação a fotólise utilizando UV foi a mais utilizada (59 vezes), seguido pela ozonização (33 vezes), estes foram acoplados com a utilização de H2O2, HOCl e catalizadores. A eletroxidação, método utilizado neste trabalho, aparece apenas quatro vezes, mostrando que não é um processo muito utilizado ultimamente.

Tabela 9 - Resultado das avaliações de qualidade de água segundo a PORTARIA Nº 2.914 do Ministério da Saúde

Parâmetros	**Poço**	**Permitido**
pH	6,04	6 – 9
Condutividade (µS/cm)	45,9	Não definido
Força iônica (mmol/L)	0,64	Não definido
Cor (UC)	0	15
Turbidez (NTU)	0	5
TOC (mg O_2/L)	2,42	Não definido

Figura 17 - Concentração de íons na amostra de água do poço artesianos determinadas por cromatografia iônica



3.2. Caracterização da água

As análises realizadas para caracterização a água do poço artesianos, pH, condutividade, cor e turbidez, mostraram que estão em conformidade com o CONAMA 357 (Tab. 9) e com as análises realizadas pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (Tab. 4). Além disso, a análise de cromatografia iônica mostrou baixas concentrações iônicas. Isso tornou necessária a adição de sais para realização das eletrólises devido aos altos valores de potencial sem os eletrólitos (Fig. 17).

3.3. Planejamento fatorial

3.3.1. Tetraciclina em solução aquosa de sulfato de sódio

A degradação de tetraciclina em solução aquosa utilizando água ultra pura, dentro dos níveis utilizados, não foi afetada pela força iônica, já que, no gráfico de Pareto (Fig. 18.a) a barra correspondente a força iônica não ultrapassou a linha de 95% de confiança, indicando que não apresenta efeito significativo. Em contrapartida, a degradação demonstrou ser afetada positivamente pelo aumento da densidade de corrente. Esse resultado também pode ser visto através do gráfico em três dimensões da Figura 18.b, nele é possível notar que o plano fica mais elevado com o aumento da densidade de corrente e não sofre alterações no eixo correspondente a força iônica. Neste gráfico, o ponto onde os melhores resultados se encontram são evidenciados em vermelho.

No caso da mineralização, novamente o aumento da densidade de corrente afetou positivamente o processo e o efeito da força iônica não foi estatisticamente significativo. No entanto, avaliando o efeito do aumento de uma variável sobre a outra, vemos um feito positivo (Fig. 19.a), indicando que, para mineralização, os maiores valores das duas variáveis trazem melhores resultados. Na Figura 19.b é possível notar uma distorção do plano, porém ainda indicando que maiores valores de densidade de corrente e mostrando o efeito conjunto com a força iônica.

Figura 18 - a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na degradação da tetraciclina em solução aquosa de sulfato de sódio. Fonte: Autoria própria

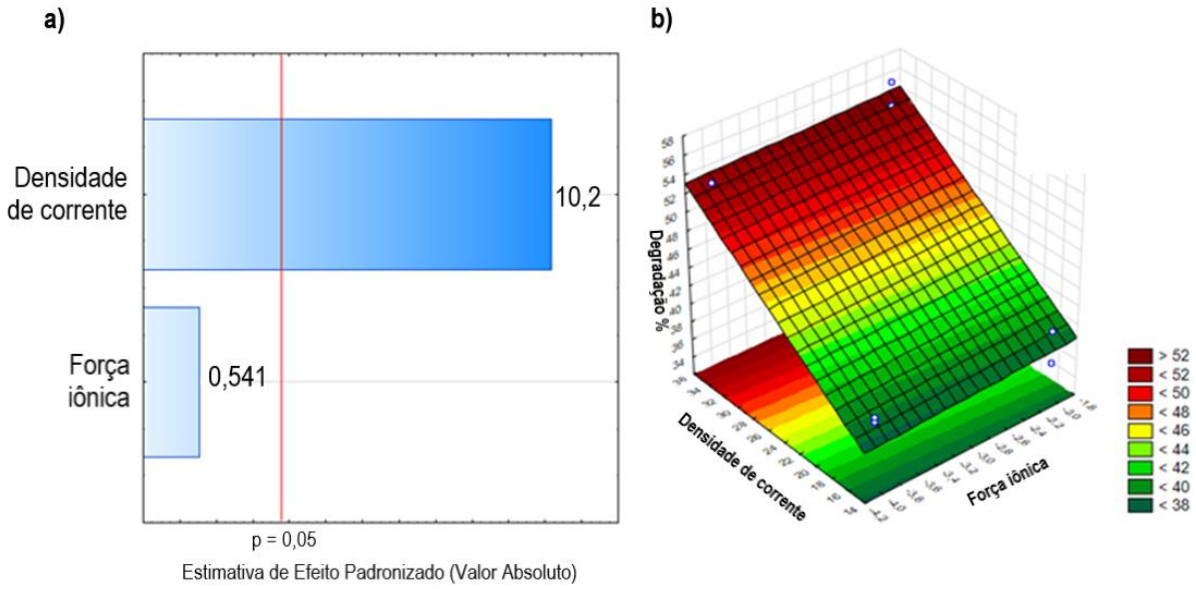


Figura 19 - a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na mineralização da tetraciclina em solução aquosa com sulfato de sódio. Fonte Autoria própria

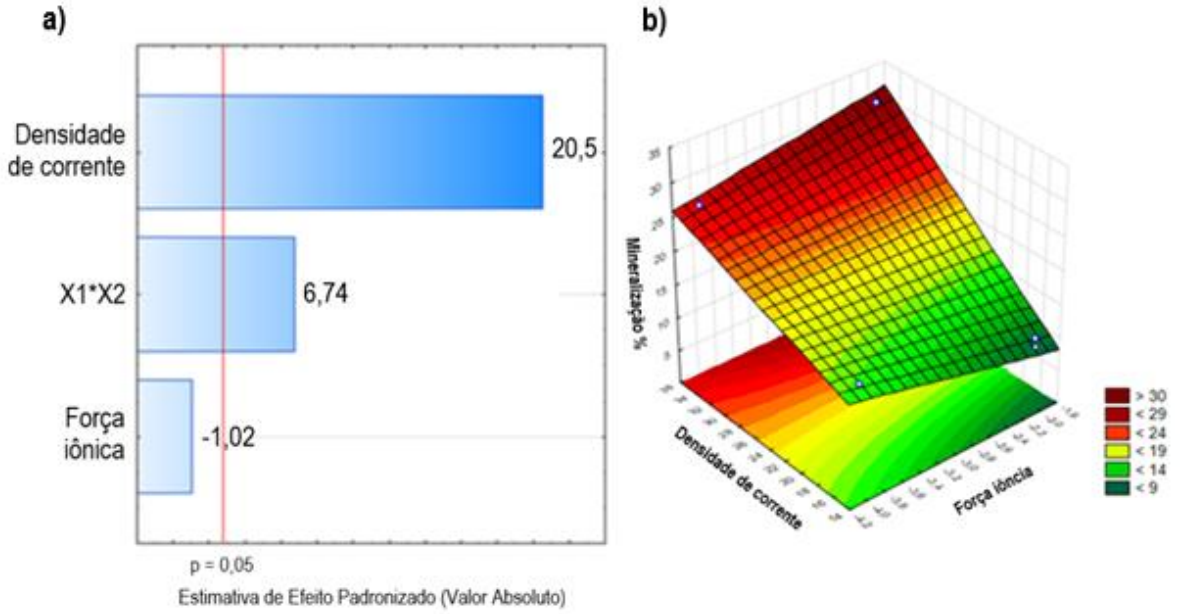


Figura 20 - a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na degradação da tetraciclina em água do poço. Fonte Autoria própria

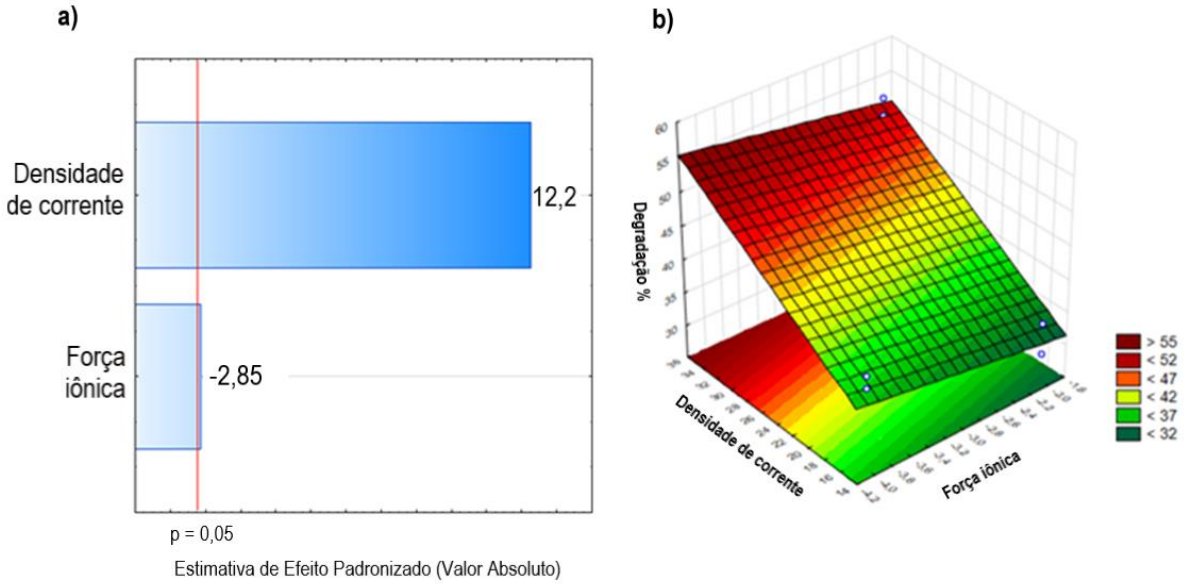
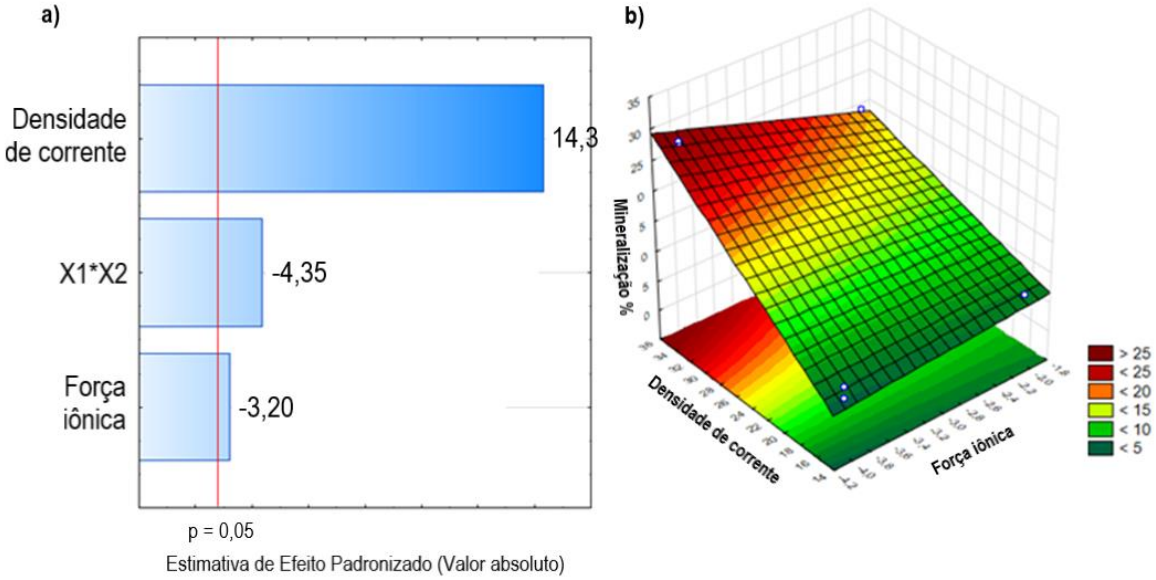


Figura 21 - a) influência da densidade de corrente e da força iônica e b) superfície de respostas (% degradação da tetraciclina) em função da densidade de corrente e da força iônica na mineralização da tetraciclina em água do poço. Fonte Autoria própria



3.3.2. Tetraciclina em água do poço

Na eletrólise em água de poço, a degradação teve comportamento similar àquele em solução aquosa utilizando água ultrapura, entre os níveis utilizados. A degradação foi afetada positivamente pelo aumento da densidade de corrente, enquanto o

aumento da força iônica afetou marginalmente a degradação da tetraciclina de forma negativa (Fig. 20.a). Esse resultado também pode ser visto através do gráfico em três dimensões da Figura 20.b, nele é possível notar que o plano fica mais elevado com o aumento da densidade de corrente e se eleva no eixo correspondente a força iônica com o seu aumento. Além do efeito positivo do aumento da densidade de corrente, a mineralização foi negativamente afetada pelo aumento da força iônica e pelo aumento conjunto da força iônica e da densidade de corrente (Fig. 21.a). É possível notar uma distorção na Figura 21.b onde o plano se eleva no eixo da força iônica com a sua diminuição e no eixo da densidade de corrente com o seu aumento.

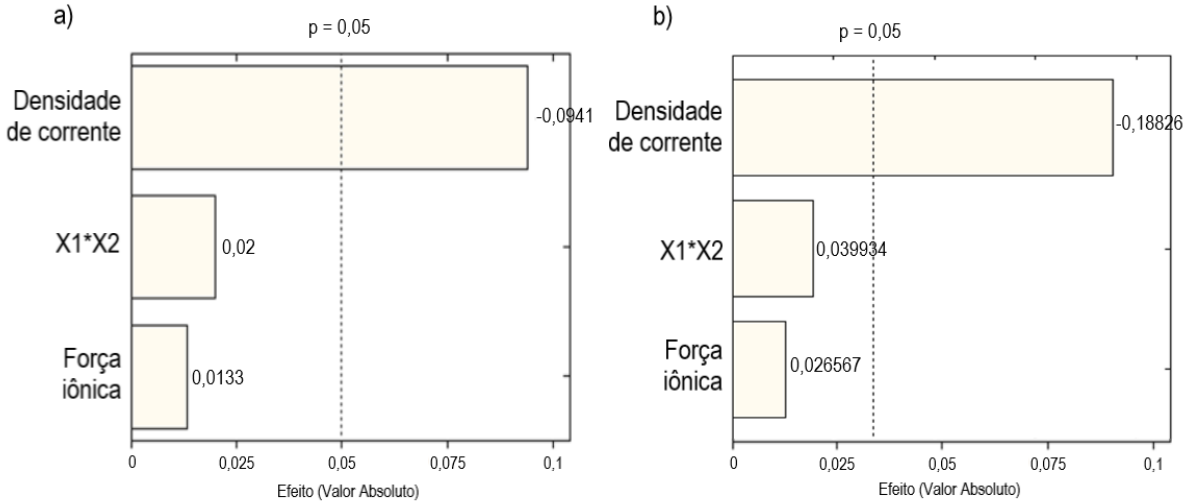
Os resultados mostraram que: i) o aumento da densidade de corrente aumenta a eficiência da degradação e da mineralização; ii) a força iônica não apresenta efeito significativo, mesmo se avaliada em conjunto com a densidade de corrente; iii) os efeitos são similares tanto nas eletrólises realizadas com as soluções preparadas com água ultrapura quanto com água do poço.

3.3.3. Ajuste de carga

Após a avaliação dos resultados foi decidido que o planejamento seria repetido para se determinar se a eletrolise em 35 mA cm^{-2} era mais eficiente pelo processo ser diferente ou se isso acontecia devido à sua maior densidade de carga. Foram utilizadas apenas amostras de água do poço e, ao invés de todas as eletrólises durarem 30 min, o tempo foi ajustado para que fosse utilizada a mesma quantidade de carga (1.323 C) nas duas densidades de corrente. Sendo assim, as eletrólises com densidade de corrente de 35 mA cm^{-2} continuaram tendo 30 min enquanto as de 15 mA cm^{-2} passaram a durar 70 min.

Ao realizar as degradações ajustando a carga os resultados mostraram que a degradação (Fig. 22.a) e a mineralização (Fig. 22.b) de tetraciclina foi maior em densidade de corrente menores do que em densidades maiores. Apesar disso, a força iônica e o efeito de uma variável sobre a outra não é significativo tanto na degradação quanto na mineralização.

Figura 22 - Influência da densidade de corrente e da força iônica na degradação e na mineralização da tetraciclina com ajuste de carga.



3.3.4. Ponto de máxima inclinação

Após o término dos experimentos a desejabilidade foi calculada, onde a menor densidade de corrente com a menor força iônica apresentou a maior desejabilidade, seguida da maior força iônica. Os resultados podem ser descritos através do modelo linear mostrado na equação 38, onde os coeficientes do modelo em módulo (R^2=0,9369) foram calculados resultando na equação de desejabilidade global (eq. 39), uma combinação da desejabilidade de cada fator, permitindo que, através dos valore encontrados durante os experimentos, as melhores condições de força iônica e densidade de corrente fossem escolhidas.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 \quad (38)$$

Onde b_0, b_1, b_2 e b_3 são coeficientes estimadores do modelo e x_1 e x_2 são os fatores utilizados.

$$\widehat{D} = 0{,}138 + 0{,}0941x_1 + 0{,}0133x_2 + 0{,}02x_1x_2 \quad (39)$$

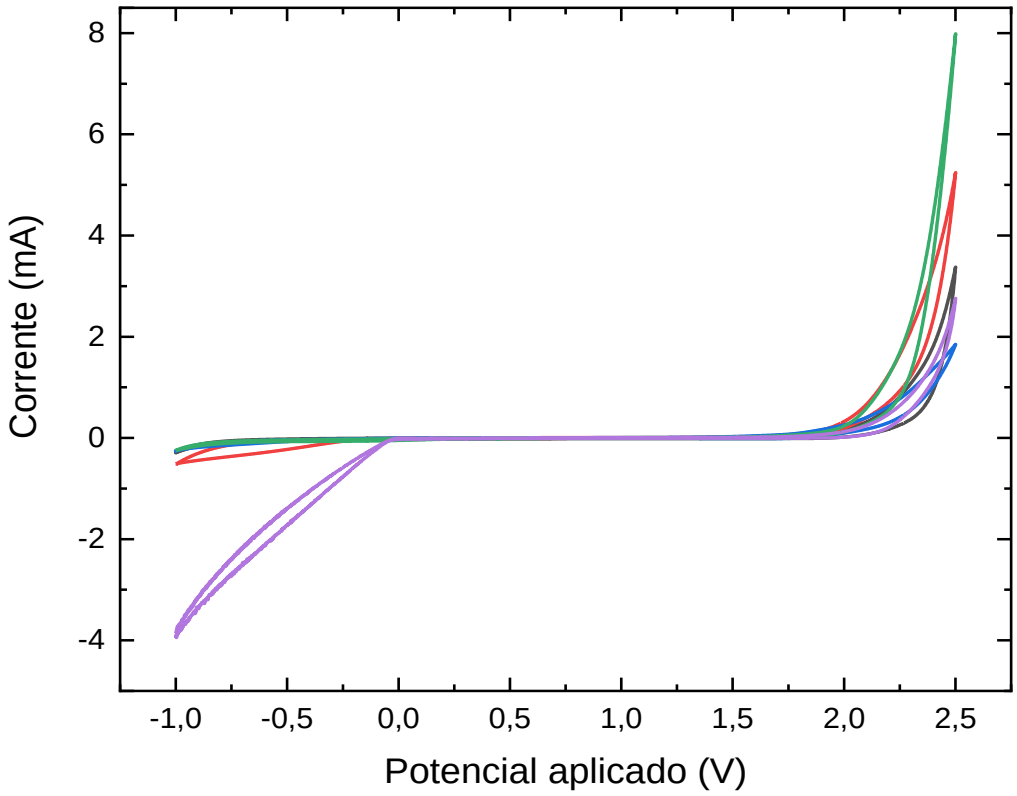
Os coeficientes foram utilizados para calcular os níveis (Tab. 10) necessários para o caminho de máxima inclinação. Os resultados mostram que: i) o aumento da densidade de corrente diminui a eficiência da degradação e da mineralização (p igual a -0,0941 e -0,1883 respectivamente); ii) a força iônica não tem efeito significativo na degradação (p=0,0133) e na mineralização (p=0,0266), mesmo se avaliada em conjunto com a densidade de corrente (p igual a 0,02 e 0,0399,

respectivamente). Além disso, com os resultados obtidos foi possível concluir que o ponto de máxima inclinação encontrado em 10 mA cm^2.

Tabela 10 - Níveis e desejabilidade em cada nível

Níveis	i (mA cm^2)	μ (mol L^{-1})	dD	dM	D
Centro	25	0,01	0,0941	0,109625	0,101566
Centro + D	20	0,008	0,1429	0,1275	0,134981
Centro + 2D	15	0,007	0,1805	0,116	0,144700
Centro + 3D	10	0,006	0,2794	0,158875	0,210689
Centro + 4D	5	0,005	0,3636	0,033875	0,110982

Figura 23 - Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de ácido sulfúrico (—), cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).



Essas respostas fizeram com que, nas eletrolises seguintes, a força iônica fosse mantida em 0,01 mol/L e fossem utilizadas 3 densidades de corrente diferentes (15, 25 e 35 mA cm^{-2}) com intuito de avaliar melhor os efeitos da densidade de corrente aplicada.

3.4. Voltametria cíclica

Para a caracterização do eletrodo foi realizada inicialmente com a ativação do eletrodo em solução de cada um dos eletrólitos suporte estudados nas concentrações utilizadas nas eletrólises, a velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s^{-1} entre -1 e 2,5 V vs Ag/AgCl/KCl (Fig. 23). O potencial de início da reação de desprendimento de oxigênio em meio de ácido sulfúrico é 1,75 V, ao avaliarmos os voltamogramas em meio dos outros eletrólitos utilizados esse valor se mantém, porém, há diferenças visíveis entre a altura dos picos, sendo também possível ver a interferência do pH no voltamograma ao comparar a análise em meio de sulfato e de ácido sulfúrico.

3.5. Degradação de Tetraciclina

3.5.1. Efeito da densidade de corrente na degradação

Como era esperado após os resultados encontrados no planejamento fatorial, é visível o efeito da densidade de corrente utilizada durante a eletrólise, com resultados de degradação aparentemente melhores com o decréscimo do valor da densidade de corrente (Fig. 24 e 25). Ao verificar os resultados da análise de variância encontramos valores de p (0,006307), F (13,23764) e F-crítico (5,143253) que rejeitam H_0 (não há diferença estatisticamente significativa), o que indica que há diferença significativa entre os resultados das eletrólises dependendo da densidade de corrente utilizada.

Apesar da tendência de aumento de produção de espécies oxidantes com o aumento da densidade de corrente, durante esse processo ocorrem também reações paralelas, por exemplo, reação de desprendimento de oxigênio (eq. 40), as quais competem com as reações referentes ao processo de degradação dos compostos orgânicos (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).

$$M(\bullet OH) \rightarrow M + \left(\frac{1}{2}\right) O_2 + H^+ + e^- \qquad (40)$$

3.5.2. Efeito do eletrólito suporte na degradação

É importante salientar que as espécies oxidantes tem um papel muito importante nas degradações e interferem nos resultados, por sua vez, estes sofrem influência não só da corrente aplicada como do pH, da temperatura, do O_2 dissolvido, dos íons encontrados em solução, da sua concentração, do próprio ânodo, do efluente e do poluente em solução, o que demonstra que uma simples alteração da densidade de corrente não implica necessariamente em uma maior eficiência (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).

Ao avaliar a interferência do eletrólito suporte utilizando a análise de variância, rejeitamos H_0 (p = 0,000132, F = 48,74986281 e F-crítico = 4,757062663), confirmando que as eletrólises sofrem interferência dos eletrólitos utilizados. Segundo Brinzila *et al.* (2012), é possível observar uma melhor degradação de tetraciclina em meio de cloreto do que em sulfato, isso devido a quantidade de espécies oxidantes formadas e os comportamentos delas. Podemos verificar que as degradações nas condições utilizadas apresentaram uma melhora na seguinte ordem: $PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < NO_3^- < Cl^-$, (Fig. 26).

Figura 24 - Variação da concentração de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

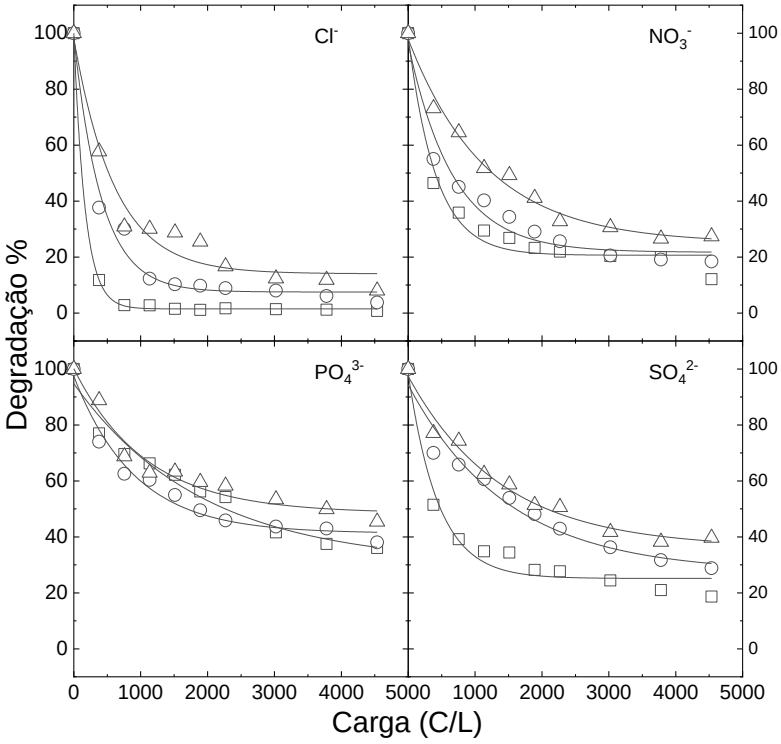


Figura 25 - Porcentagem de degradação de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em porcentagem ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 molL^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

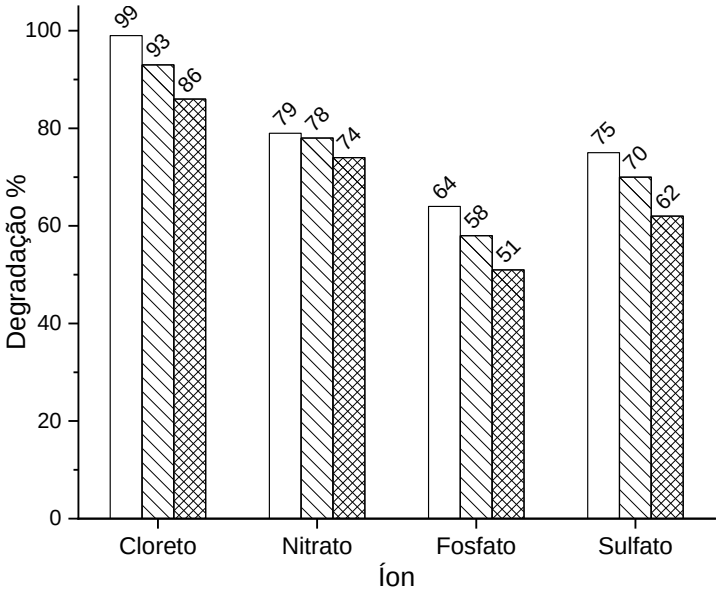
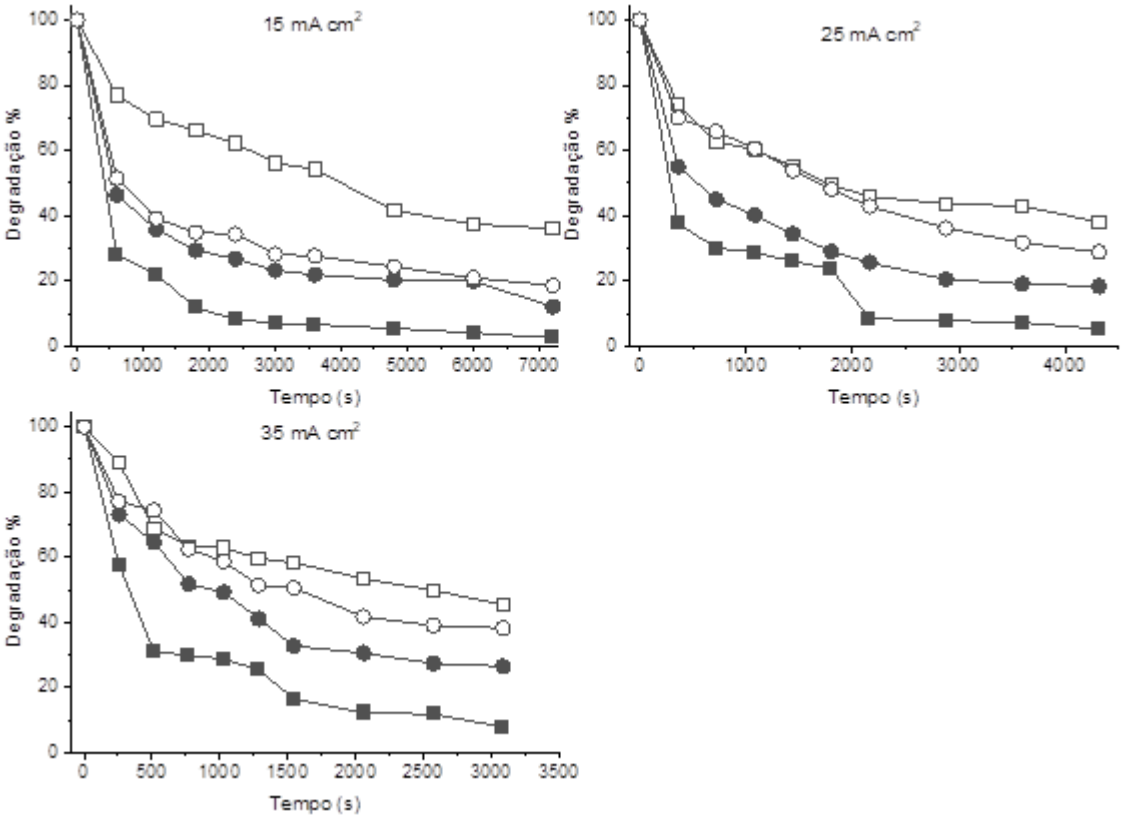


Figura 26 - Variação da concentração de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2}, 25 mA cm^{-2} e 35 mA cm^{-2}(Q = 4.536 C/L), em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1})



3.5.3. Efeito da densidade de corrente na mineralização

O mesmo comportamento é observado quando a mineralização é avaliada (Fig. 27 e 28), com a diminuição da densidade de corrente o processo é favorecido. Os resultados da análise de variância rejeitaram H_0 (p = 0,000542, F = 33,80411 e F-crítico = 5,143253), indicando diferença significativa.

3.5.4. Efeito do eletrólito suporte na mineralização

Também é possível ver que há variações dependendo do eletrólito na mineralização, Cl^- e PO_4^{3-} apresentam resultados similares e melhores do que NO_3^- e SO_3^{2-} (Fig. 29). A análise de variância rejeitou H_0 (p = 0,000389, F = 33,305 e F-crítico = 4,757063), indicando diferença significativa.

Figura 27 - Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

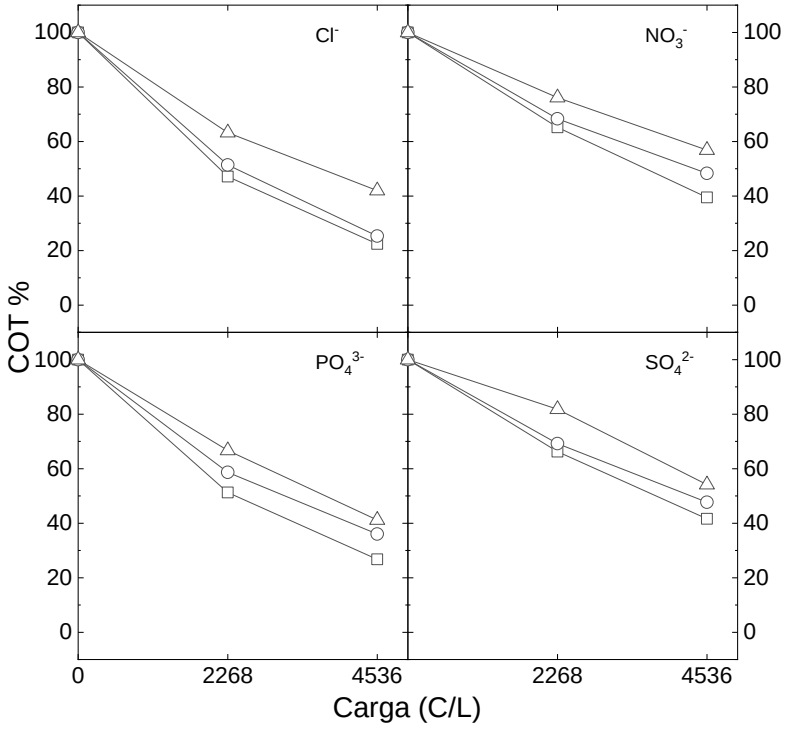


Figura 28 - Redução do valor de COT em porcentagem após a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L).

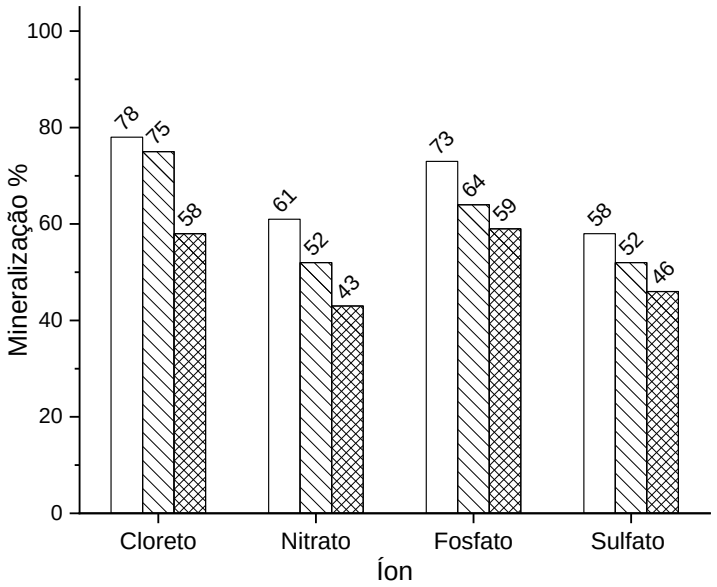


Figura 29 - Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) contendo a) NaCl (0,1 mol L^{-1}), b) Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1})

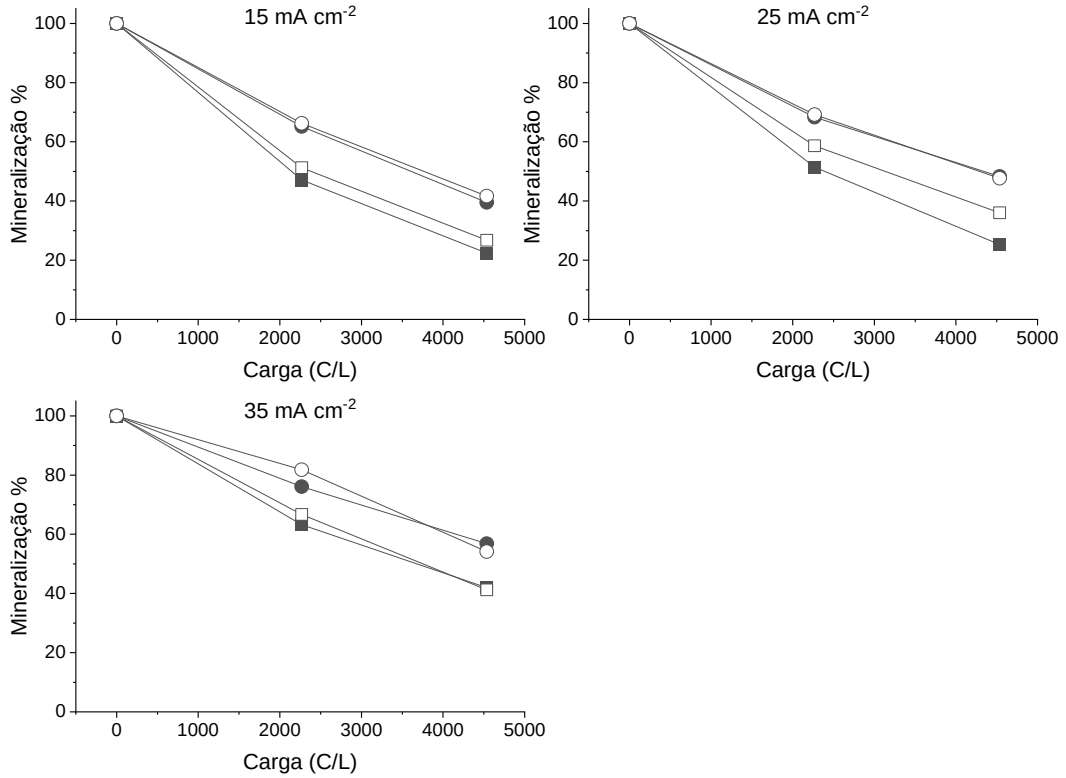
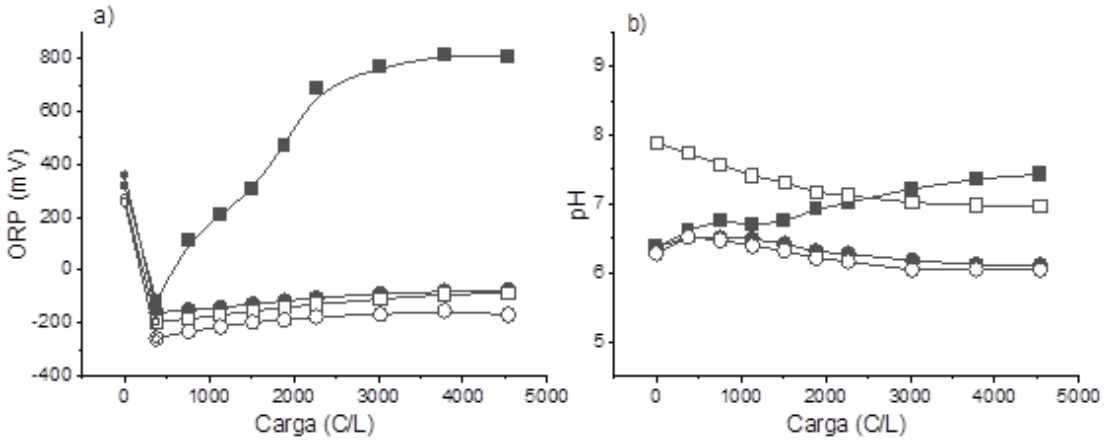


Figura 30 – a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de Tetraciclina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)



3.5.5. ORP e pH

Ao avaliar a variação do ORP ao longo das eletrólises é muito similar em meio de sulfato, fosfato e nitrato, enquanto em meio de cloreto houve um grande aumento (Fig. 30.a). Ao avaliar valores de pH ao longo das eletrolises notamos que não há grandes variações (Fig. 30.b), o que facilita a discriminação das espécies predominantes em solução durante as degradações. Utilizando os dados já mostrados nas figuras 10, 11, 12 e 13 é possível identificar que as espécies oxidantes predominantes são HOCl (E^0=1,49 V), HPO_4^{2-} (E^0=1,71 V), NO_3^- (E^0=0,83 V) e SO_4^{2-} (E^0=2,6 V). Essas espécies, como já mencionado anteriormente, apresentam potenciais de oxirredução diferentes, porém, é possível notar que os valores de ORP encontrados não correspondem ao tipo de espécie encontrada, mas sim ao conjunto de espécies oxidantes encontradas e a sua concentração.

Sendo assim, os resultados obtidos indicam que, por exemplo, a presença de uma espécie altamente oxidante como o sulfato não indica que a degradação será mais eficiente que degradações em meio de nitrato, esses resultados estão relacionados à concentração desses íons.

3.5.6. Biodegradabilidade

Ao avaliar a relação DQO/DBO indica a biodegradabilidade das amostras, valores menores que 5 acusam que a amostra é biodegradável (Valente *et al.*, 1997). Sendo assim, as amostras avaliadas demonstraram que em meio de sulfato e fosfato a tetraciclina é degradada pelos microrganismos utilizados na análise, enquanto em solução de cloreto e nitrato não. Isso provavelmente se deve as espécies encontradas em solução no início das eletrólises, porém, enquanto em solução de nitrato há um aumento da biodegradabilidade após o processo devido a provável degradação das espécies tóxicas, em solução de cloreto temos uma piora (Tab. 11), o que se deve a formação de compostos organoclorados.

3.5.7. Eficiência de corrente e consumo energético

Apesar das diferenças discutidas anteriormente, é possível verificar que as diferenças da eficiência de corrente (EC) entre as densidades de corrente e eletrólitos utilizados são pequenas (Tab. 12) porém, é importante notar o aumento do consumo energético com o aumento da densidade de corrente utilizada para eletrolise.

Tabela 11 - Relação DQO/DBO antes e depois das eletrólises de Tetraciclina

	DQO/DBO $_{Inicio}$	DQO/DBO $_{Fim}$
Cl^-	6,71	7,33
PO_4^{3-}	2,04	2,00
NO_3^-	9,00	2,75
SO_4^{2-}	1,00	1,23

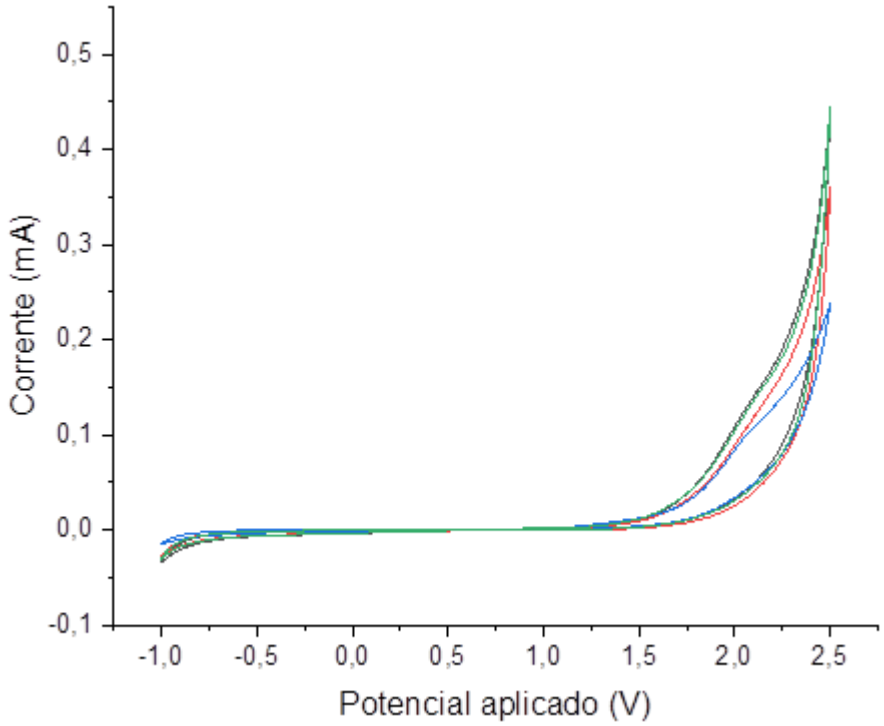
Tabela 12 - Eficiência de corrente e consumo energético das eletrólises de Tetraciclina

	i	EC	CE
	mA cm^{-2}	%	kW h m^{-3}
Cloreto	15	12	0,3675
	25	12	0,3605
	35	9	0,5270
Fosfato	15	10	0,4004
	25	9	0,4765
	35	8	0,6147
Nitrato	15	10	0,4033
	25	9	0,4995
	35	7	0,6364
Sulfato	15	9	0,4519
	25	8	0,5514
	35	7	0,6617

3.5.8. Voltametria cíclica

Em soluções de tetraciclina, o potencial de início da reação de desprendimento de oxigênio é 1,25 V, mais cedo que em meio sem o contaminante (Fig. 31), onde a reação começa antes em meio de nitrato e cloreto, seguido por sulfato e então fosfato.

Figura 31 - Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB com Tetraciclina em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).



3.6. Degradação de Bisfenol A

3.6.1. Efeito da densidade de corrente da degradação

Ao avaliar as Figuras 32 e 33, há uma aparente diferença entre as degradações dependendo da densidade de corrente, porém, verificando os resultados da análise de variância encontramos valores de p (0,85949081), F (0,155301342) e F-crítico (5,14325285) que aceitam H_0 (não há diferença estatisticamente significativa), o que indica que não há diferença significativa entre os resultados das eletrólises dependendo da densidade de corrente utilizada. É importante ressaltar que apesar dos resultados estatísticos, as degradações e as mineralizações tem diferenças dependendo do eletrólito, como no caso do nitrato que degrada o bisfenol quase completamente, isso pode ser explicado pelo n amostral que deve não foi o suficiente para análise.

3.6.2. Efeito do eletrólito suporte na degradação

Ao avaliar a interferência do eletrólito suporte utilizando a análise de variância, rejeitamos H_0 (p = 2,61543 E^{-06}, F = 186,1852548 e F-crítico = 4,757062663), confirmando que as eletrólises sofrem interferência dos eletrólitos utilizados. Porém, ao repetir o teste sem as eletrólises em meio de cloreto a análise de variância nos dá um resultado diferente, H_0 é aceita (p = 0,898353178, F = 0,110116539 e F-crítico = 6,94427191), o que pode ser visto na Figura 34. Novamente é importante ressaltar o provável n amostral insuficiente, porém, é evidente a semelhança entre os resultados das degradações com nitrato, sulfato e fosfato.

A Figura 34 evidencia a melhoria da eficiência da degradação na seguinte ordem PO_4^{3-} = SO_4^{2-} = NO_3^- < Cl^-. Esse comportamento já foi descrito em outros trabalhos como Wu *et al.*, 2016 e Yoshihara & Murugananthan, 2009, onde é possível ver que os eletrólitos suporte interferem na degradação de tetraciclina por um reator de DDB da mesma forma que no presente estudo, indicando que as mesmas reações ocorrem em ambos os estudos.

Figura 32 - Variação da concentração de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo a) NaCl (0,1 mol L^{-1}), b) Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

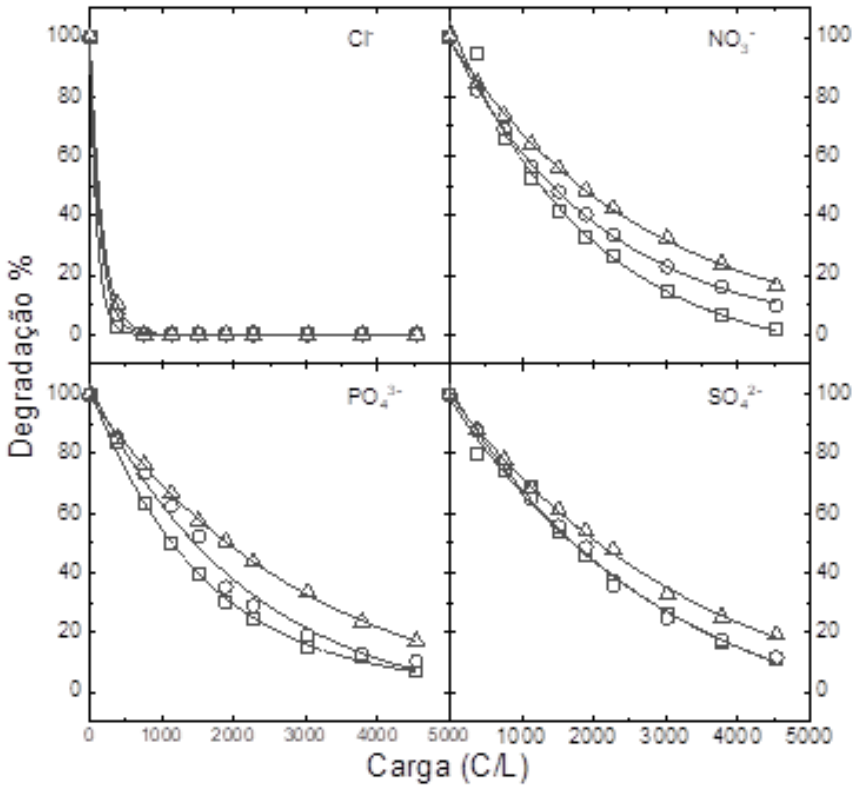


Figura 33 - Porcentagem de degradação de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em porcentagem ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

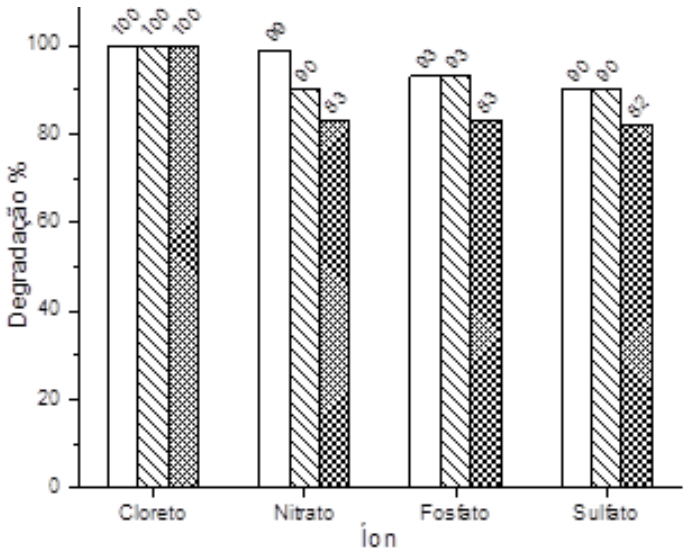
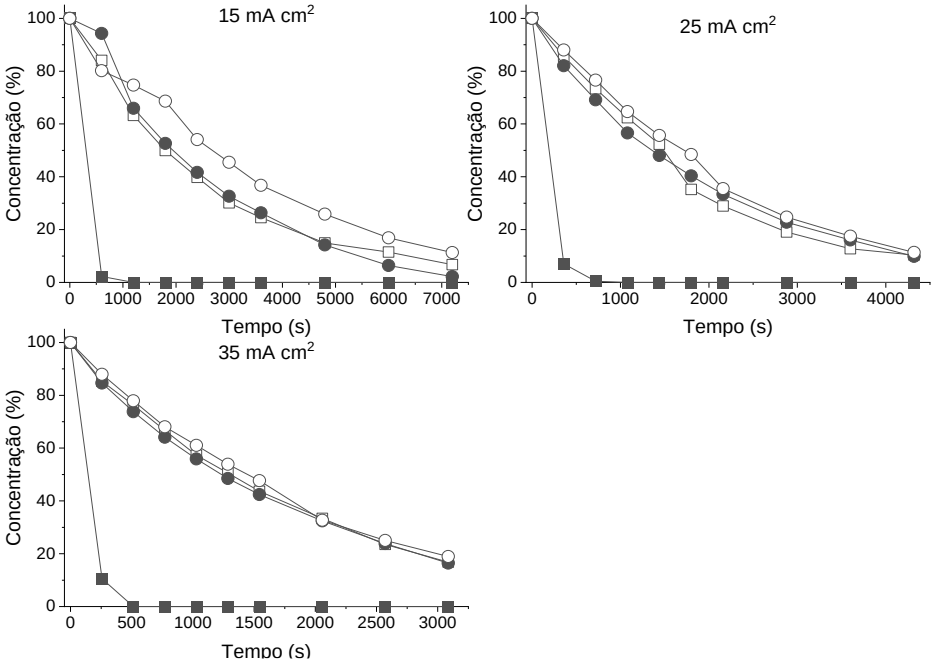


Figura 34 - Variação da concentração de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2}, 25 mA cm^{-2} e 35 mA cm^{-2}(Q = 4.536 C/L), em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1})



3.6.3. Efeito da densidade de corrente na mineralização

O mesmo comportamento é observado quando a mineralização é avaliada (Fig. 35 e 36), os resultados da análise de variância confirmaram H_0 (p = 0,050678811, F = 5,106731362 e F-crítico = 5,14325285), indicando que não há diferença significativa, apesar de valores bem próximos aos necessários para rejeitar H_0. Esse resultado parece ter grande influência das eletrólises em meio de cloreto já que ao repetir a análise de variância sem estes experimentos encontramos valores indicam mais claramente a confirmação de H_0 (p = 0,16677574, F = 2,89737723 e F-crítico = 6,94427191), indicando uma aparente interferência da densidade de corrente nas degradações em meio de cloreto. Como já foi discutido anteriormente, há uma provável interferência do n amostral nos resultados estatísticos.

Figura 35 - Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

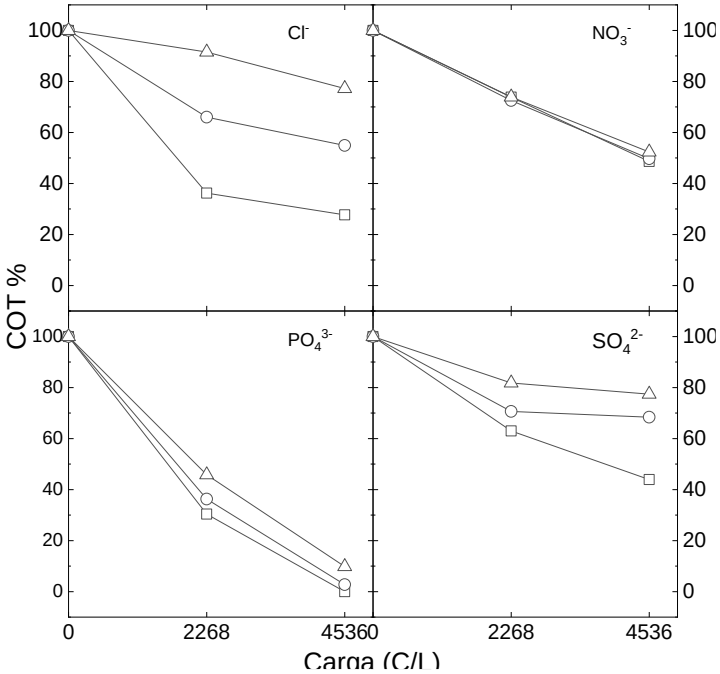


Figura 36 - Redução do valor de COT em porcentagem após a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

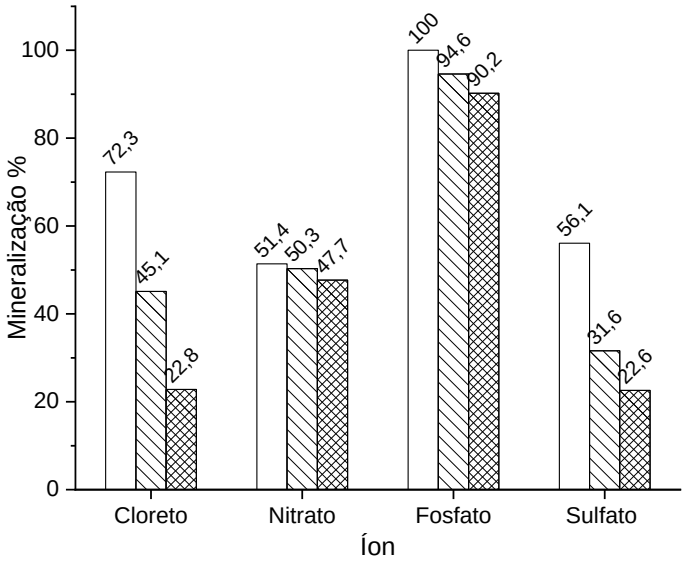
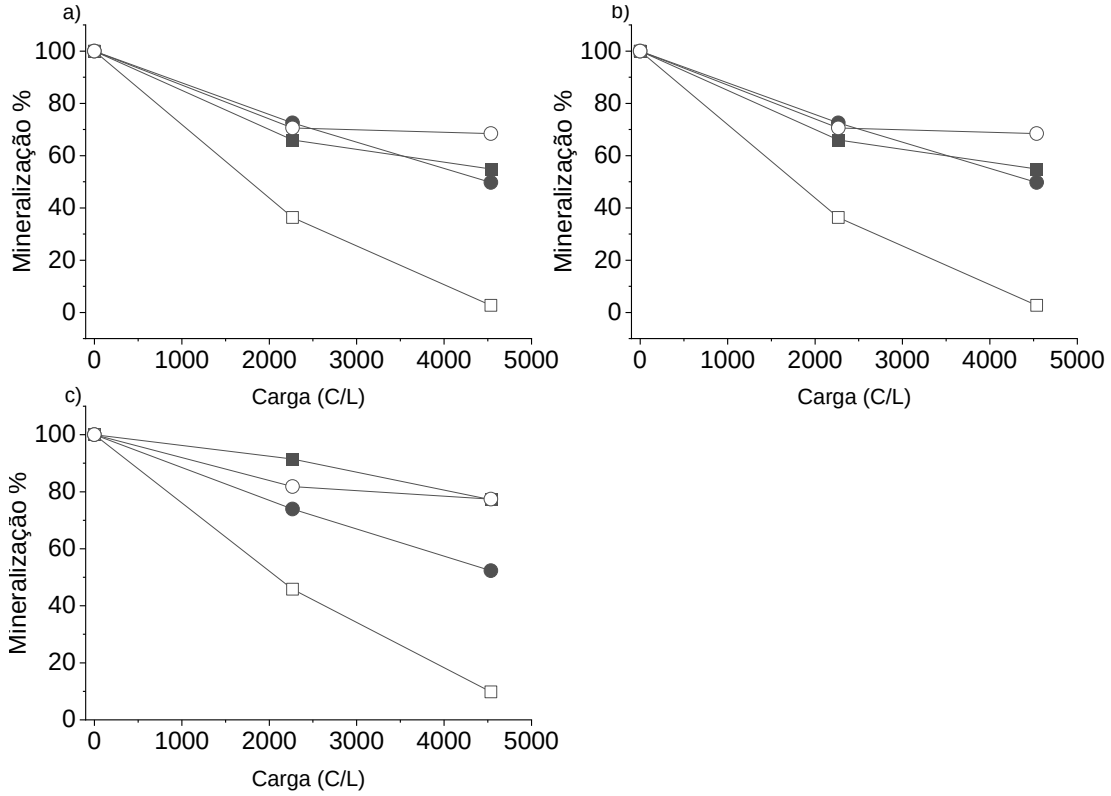


Figura 37 - Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural aplicando valores de densidade de corrente de a) 15, b) 25 e c) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1})



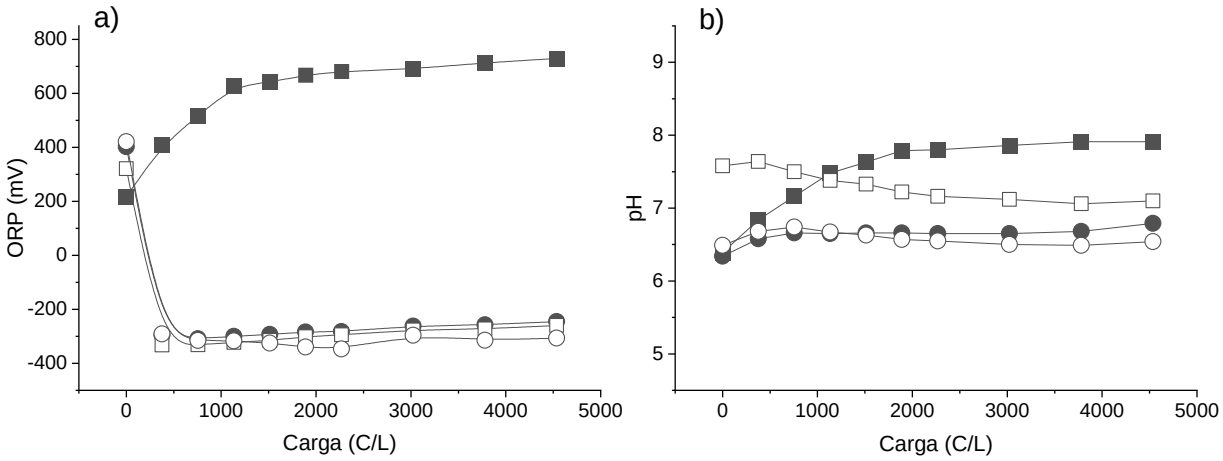
3.6.4. Efeito do eletrólito suporte na mineralização

Também é possível ver que há variações dependendo do eletrólito na mineralização, PO_4^{3-} apresenta resultados melhores do que NO_3^-, SO_3^{2-} e Cl^- (Fig. 37), isso indica que apesar de degradar boa parte do Bisfenol A, o cloreto acaba gerando moléculas mais difíceis de degradar e por isso não tem uma mineralização tão eficiente. A análise de variância rejeitou H_0 (p = 0,002686976, F = 16,41185989 e F-crítico = 4,757062663), indicando diferença significativa.

3.6.5. ORP e pH

Ao avaliar a variação do ORP ao longo das eletrólises é muito similar em meio de sulfato, fosfato e nitrato, enquanto em meio de cloreto houve um grande aumento (Fig. 38.a), da mesma forma que nas eletrólises de Tetraciclina. Novamente não houve variação significativa do pH (Fig. 38.b) e a predominância de espécies

Figura 38 - a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de Bisfenol A (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)



oxidantes se repete, porém, os resultados de degradação e mineralização obtidos não são semelhantes aos encontrados durante as eletrólises de Tetraciclina, o que indica que as contaminantes diferentes apresentam respostas diferentes nas mesmas condições, o que se deve ao mecanismo de degradação de cada molécula.

3.6.6. Biodegradabilidade

As amostras avaliadas demonstraram que em meio de sulfato e fosfato o Bisfenol é degradado pelos microrganismos utilizados para análise, enquanto em solução de cloreto e nitrato não. Novamente há um aumento da biodegradabilidade após o processo em meio de nitrato, apesar de valores altos, e em meio de cloreto vemos novamente um aumento dos valores, indicando a formação de espécies tóxicas (Tab. 13).

3.6.7. Eficiência de corrente e consumo energético

Os resultados (Tab. 14) mostraram que apesar de valores próximos, há alguma diferença entre as eficiências dependendo do eletrólito suporte e é visível o aumento significativo do consumo energético com o aumento da densidade de corrente apesar

Tabela 13 - Relação DQO/DBO antes e depois das eletrólises de Bisfenol A

	DQO/DBO $_{Inicio}$	DQO/DBO $_{Fim}$
Cl^-	8,67	12
PO_4^{3-}	2,47	2,50
NO_3^-	33	22
SO_4^{2-}	1,07	1,07

dos resultados das eletrólises não apresentarem diferenças significativas de degradação e mineralização. Esse comportamento indica que apesar da eficiência de corrente consome mais energia devido a reações paralelas que ocorrem ao longo do tratamento.

2.1.1. Voltametria cíclica

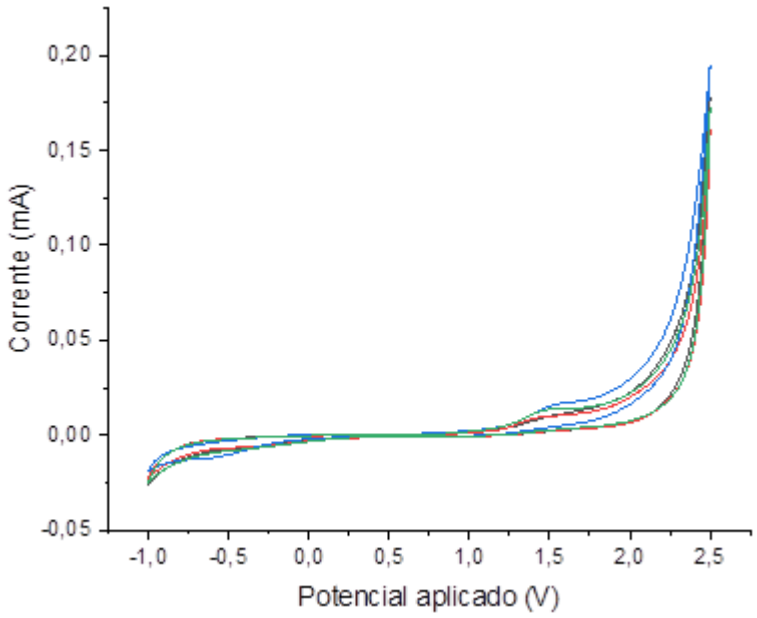
Em soluções de Bisfenol A, o potencial de início da reação de desprendimento de oxigênio é 1,25 V, novamente mais cedo que em meio sem o contaminante (Fig. 39), onde a reação começa antes em meio de fosfato, seguido por nitrato, cloreto e sulfato.

Tabela 14 - Eficiência de corrente e consumo energético das eletrólises de Bisfenol A

	i	EC	CE
	mA cm^{-2}	%	kW h m^{-3}
Cloreto	15	8	0,4749
	25	5	0,8403
	35	3	1,7835
Fosfato	15	10	0,6491
	25	9	0,7310
	35	10	0,8162

Nitrato	15	6	0,6824
	25	6	0,7066
	35	6	0,7568
Sulfato	15	5	0,7888
	25	3	1,4173
	35	2	2,1922

Figura 39 - Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB com Bisfenol A em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).



3.7. Degradação de Atrazina

3.7.1. Efeito da densidade de corrente na degradação

Ao avaliar as Figuras 40 e 41, há uma aparente diferença entre as degradações dependendo da densidade de corrente, porém, verificando os resultados da análise de variância encontramos valores de p (0,069969184), F (4,28035102) e F-crítico (5,14325285) que aceitam H_0 (não há diferença estatisticamente significativa), o que indica que não há diferença significativa entre os resultados das eletrólises dependendo da densidade de corrente utilizada, provavelmente devido ao mecanismo de degradação da atrazina. Como já foi discutido anteriormente, há uma provável interferência do n amostral nos resultados estatísticos.

3.7.2. Efeito do eletrólito suporte na degradação

Ao avaliar a interferência do eletrólito suporte utilizando a análise de variância, rejeitamos H_0 (p = 5,48 E^{-07}, F = 314,9442205 e F-crítico = 4,757062663), confirmando que as eletrólises sofrem interferência dos eletrólitos utilizados. A melhora da resposta dos tratamentos segue a seguinte ordem $PO^{3-} < NO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ (Fig. 42), resultados parecidos já foram encontrados em outros estudos como Bu *et al.* (2018) e Khan *et al.* (2015), porém indicando melhores resultados ao utilizar sulfato e não nitrato. Isso pode ser devido a maior concentração utilizada de nitrato (0,01 mol L^{-1}) do que de sulfato (0,00333 mol L^{-1}) para o ajuste da força iônica, o que acaba por gerar mais espécies oxidantes em meio de sulfato.

3.7.3. Efeito da densidade de corrente na mineralização

Diferentemente da degradação, a mineralização apresenta resultados diferentes dependendo da densidade de corrente utilizada (Fig. 43 e 44), os resultados da análise de variância rejeitaram H_0 (p = 0,020795601, F = 7,909313669 e F-crítico = 5,14325285), indicando que há diferença significativa entre as eletrólises.

Figura 40 - Variação da concentração de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

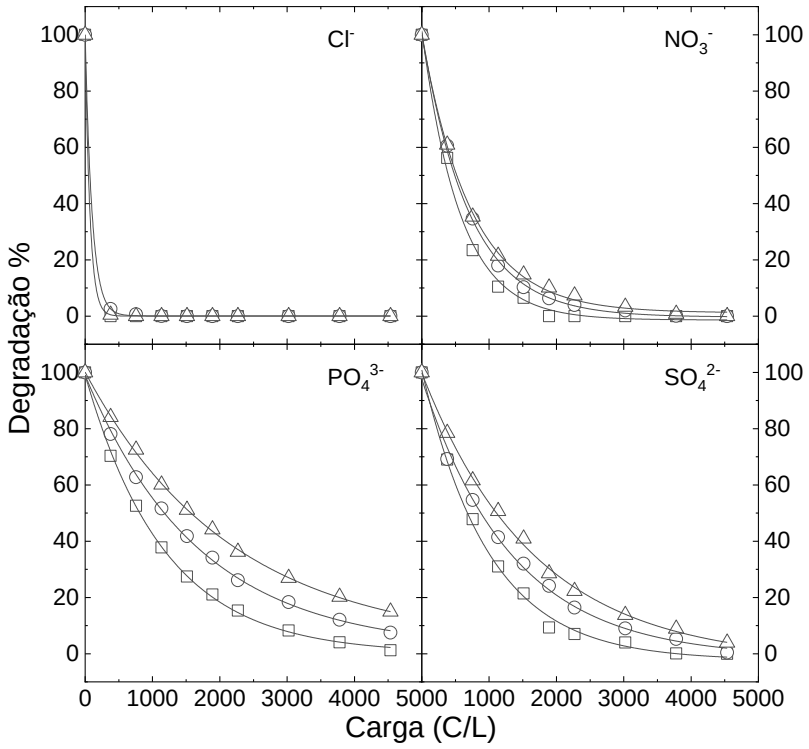


Figura 41 - Porcentagem de degradação de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em porcentagem ao longo da eletrólise em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

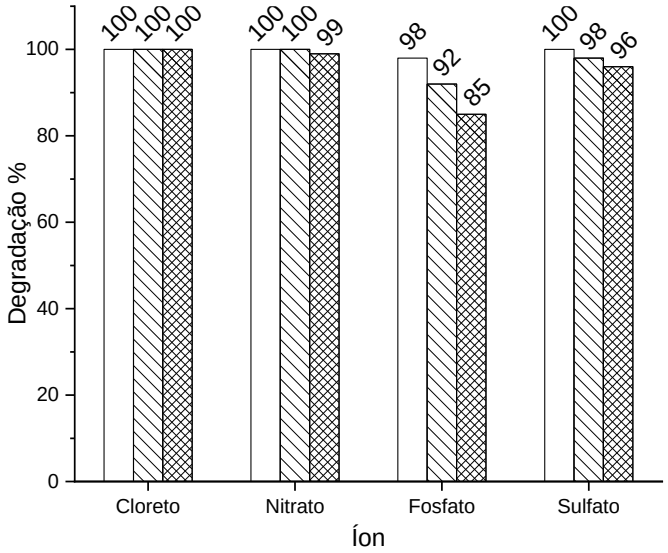


Figura 42 - Variação da concentração de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) normalizada ao longo da eletrólise em solução de água natural aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2}, 25 mA cm^{-2} e 35 mA cm^{-2}(Q = 4.536 C/L), em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1})

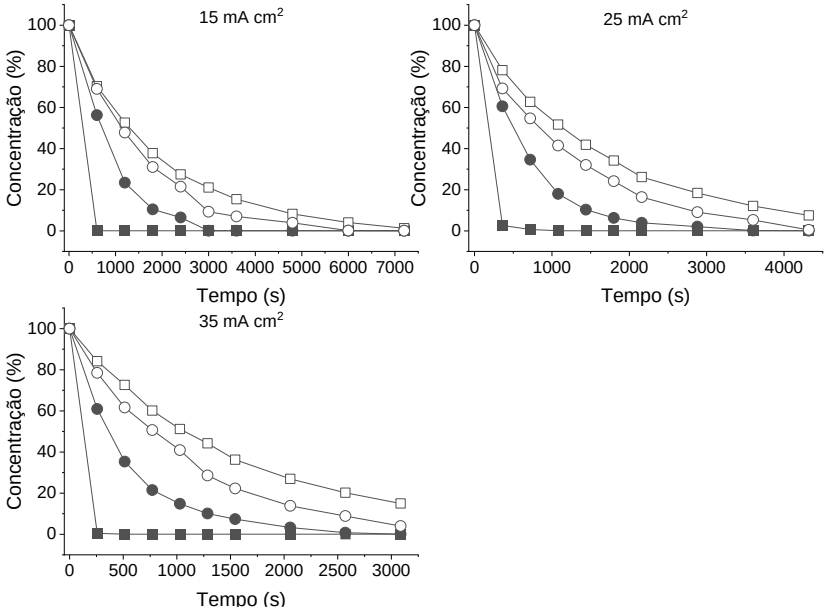


Figura 43 - Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo a) NaCl (0,1 mol L^{-1}), b) Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), c) KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

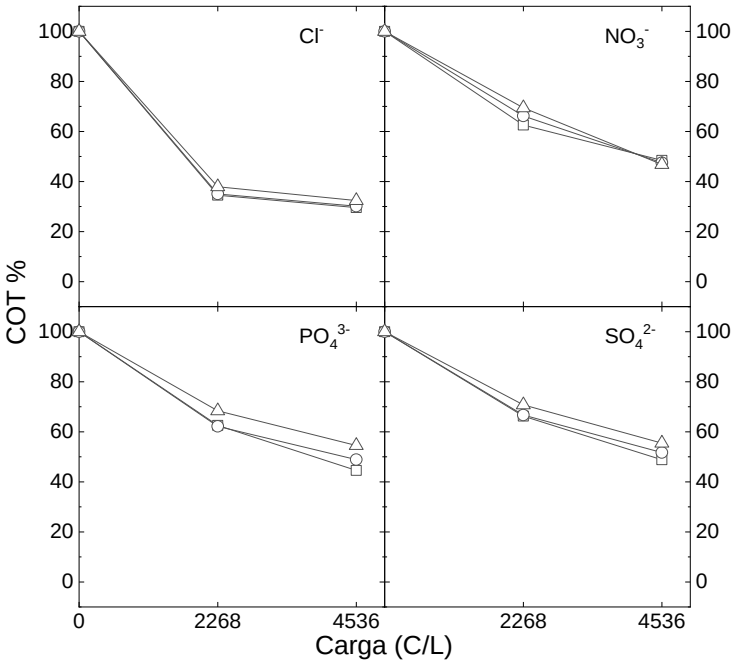
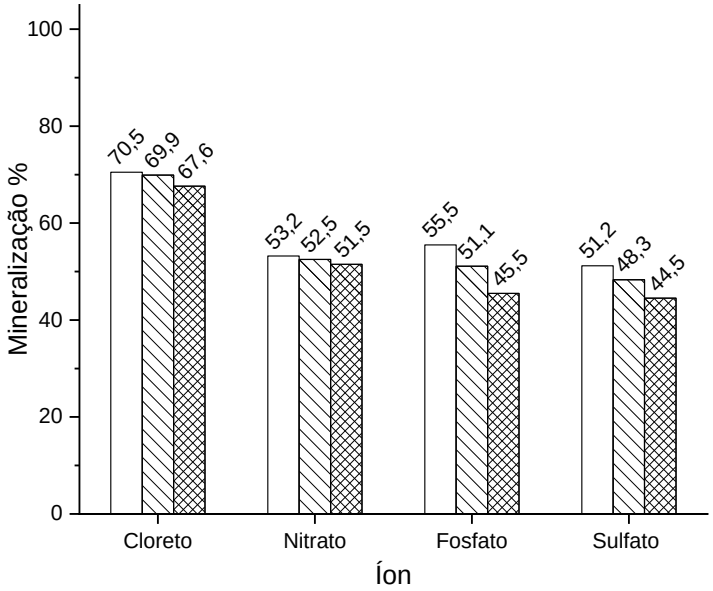


Figura 44 - Redução do valor de COT em porcentagem após a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1}) aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (▧) 25 e (▩) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)



3.7.4. Efeito do eletrólito suporte na mineralização

Também é possível ver que há variações dependendo do eletrólito na mineralização, Cl^- apresenta novamente resultados melhores do que NO_3^-, SO_3^{2-}, PO_4^{3-} (Fig. 45). A análise de variância rejeitou H_0 (p = 3,42433 E^{-05}, F = 77,69754874 e F-crítico = 4,757062663), indicando diferença significativa.

3.7.5. ORP e pH

Ao avaliar a variação do ORP ao longo das eletrólises é muito similar em meio de sulfato e fosfato, enquanto em meio de cloreto houve um grande aumento (Fig. 46.a), da mesma forma que nas eletrólises de Tetraciclina e Bisfenol A. Diferentemente dos outros dois contaminantes, na eletrólise em meio de cloreto houve uma grande variação de pH (Fig. 46.b). Novamente é possível observar que as diferentes respostas encontradas são reflexo das concentrações encontradas de cada espécies oxidante e do mecanismo de degradação do contaminantes

Figura 45 - Variação do valor de COT normalizado durante a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural aplicando valores de densidade de corrente de (□) 15, (○) 25 e (△) 35 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L) contendo NaCl (0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (0,1 mol L^{-1}) e d) Na_2SO_4 (0,003 mol L^{-1})

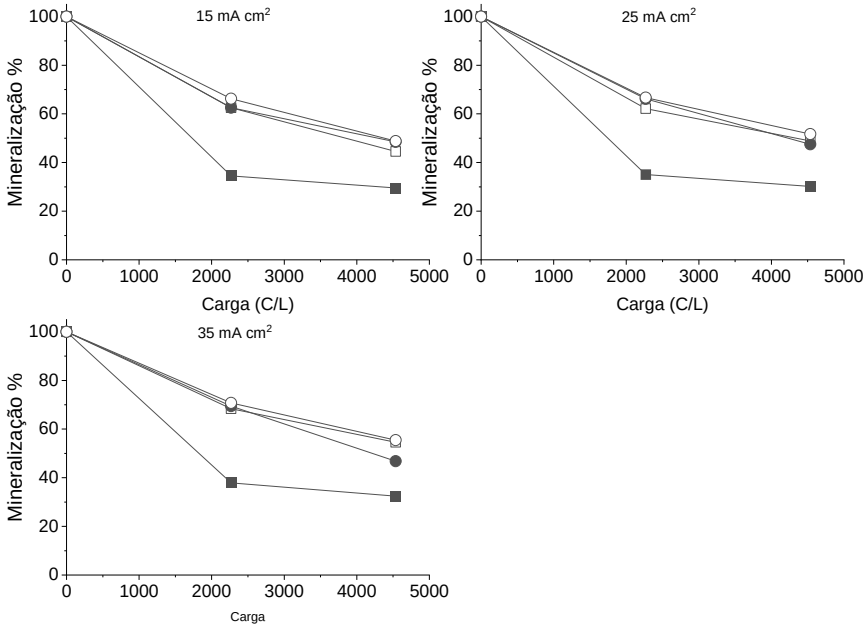
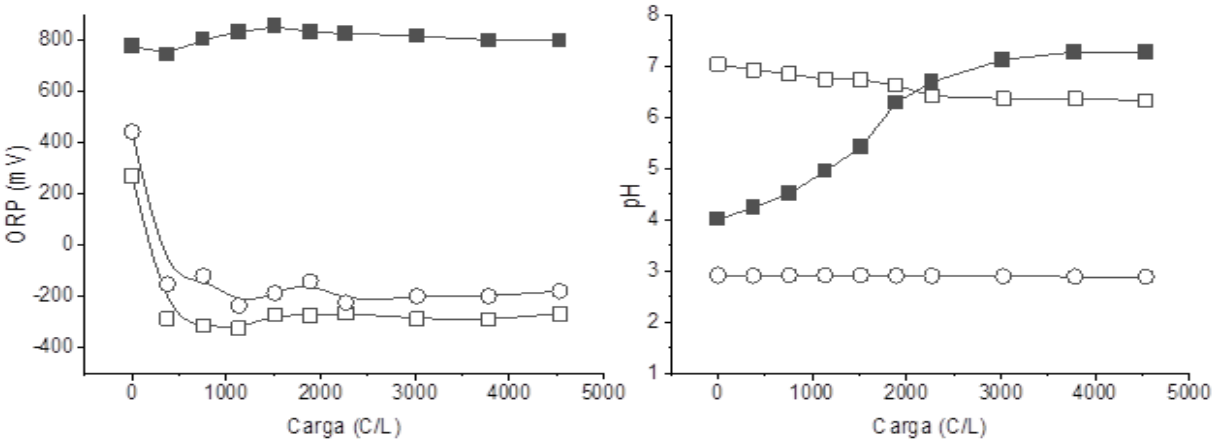


Figura 46 - a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de Atrazina (9,3 x 10^{-5} mol L^{-1}) em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)



3.7.6. Biodegradabilidade

As amostras avaliadas (Tab. 15) demonstraram que em meio de sulfato, fosfato e nitrato a Atrazina é degradada pelos microrganismos utilizados para análise, apesar de uma leve piora após o tratamento em meio de nitrato. Enquanto em de cloreto, o tratamento aumentou a biodegradabilidade da solução.

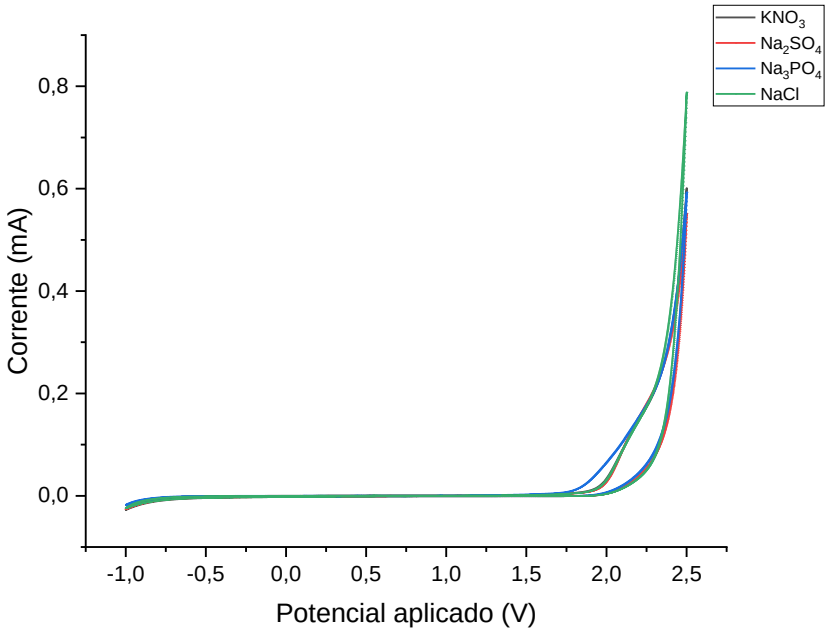
Tabela 15 - Relação DQO/DBO antes e depois das eletrólises de Atrazina

	DQO/DBO $_{Início}$	DQO/DBO $_{Fim}$
Cl^-	8	3,2
PO_4^{3-}	2,9	4
NO_3^-	3	0
SO_4^{2-}	1,7	1

Tabela 16 - Eficiência de corrente e consumo energético das eletrólises de Atrazina

	i	EC	CE
	mA cm^{-2}	%	kW h m^{-3}
Cloreto	15	4	0,8093
	25	4	0,8562
	35	4	0,9203
Fosfato	15	3	1,2471
	25	3	1,3578
	35	2	1,6323
Nitrato	15	3	1,2216
	25	3	1,2896
	35	3	1,3245
Sulfato	15	4	0,9776
	25	3	1,1255
	35	3	1,2870

Figura 47 - Voltamograma cíclico do eletrodo de DDB com Atrazina em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, comparado com os meios de cloreto (—), fosfato (—), nitrato (—), e sulfato (—).



3.7.7. Eficiência de corrente e consumo energético

Os resultados (Tab.16) mostraram novamente que não há efeito aparente das densidades de corrente utilizadas no processo, além de valores muito similares se avaliarmos o efeito do eletrólito suporte. Apesar de valores muito próximos de eficiência de corrente, há um aumento significativo no consumo energético, novamente indicando a ocorrência de reações paralelas.

3.7.8. Voltametria cíclica

Em soluções de Atrazina, o potencial de início da reação de desprendimento de oxigênio é 2,0 V, mais tarde que em meio sem o contaminante (1,75 V) (Fig. 47), onde a reação começa antes em meio de fosfato, seguido por nitrato, cloreto e sulfato.

3.8. Degradação de Escherichia coli

Sabe-se que os íons presentes na matriz utilizada interferem na desinfecção devido às espécies oxidantes presentes (RAJAB et al., 2015). Sendo assim, foi avaliado se a presença dos diferentes eletrólitos utilizados apresentava um caráter prejudicial para as bactérias estudadas mesmo sem a utilização do método eletroquímico. Na Figura 48 é possível observar que não ouve alteração da concentração das bactérias após 30 minutos em solução com os eletrólitos.

Após plaquear e incubar as amostras por 24 e 48 horas a concentração de E. coli em UFC/mL foi calculada, tornando possível a avaliação da eficiência das degradações. Após 24 h, (Fig. 49) os resultados mostraram que, em todos os eletrólitos, não haviam mais bactérias após 5 minutos de degradação. Apesar da rapidez, as eletrólises com sulfato e nitrato ainda apresentaram UFCs após 2 minutos de degradação, porém com uma diminuição significativa.

Após as 48 h, não houve crescimento no número de UFCs na maioria das placas, porém em uma das repetições de sulfato e fosfato houve o crescimento de bactérias após 5 e 2 minutos respectivamente, mas em valores não significativos para a análise. Apesar disso, após esses tempos as bactérias não continuaram a aparecer, o que indica a sua morte.

A contagem de UFCs por gotas em cada placa permite avaliar se as bactérias eram apenas inativadas pelo tratamento, caso onde a bactéria é incapaz de manter suas atividades metabólicas e fica dormente até que as condições se normalizarem, ou se estas eram mortas pelo tratamento eletroquímico. Uma célula pode ser inativada, por exemplo, caso existam poucas espécies oxidantes no meio e o tratamento não durar tempo suficiente (TRIGUEIRO et al., 2017).

Há vários fatores que colaboram para atividade bactericidas das eletrólises como o pH, o ORP, possibilidade de oxidação indireta no anodo em potenciais baixos, com a dimerização da coenzima A, ou indireta pelas diversas espécies formadas ao longo da eletrólise (JEONG; KIM; YOON, 2006; LÓPEZ-GÁLVEZ et al., 2012; YAO et al., 2011). Para que a inativação ou morte ocorra, o radical hidroxila fisiossorvido e outras espécies oxidantes como o H_2O_2, O_3 e O_2^- reagem com a membrana plasmática alterando sua permeabilidade e além de outras moléculas importantes, como enzimas (BRUGUERA-CASAMADA et al., 2017).

Figura 48 - Concentração em UFC mL^{-1} de *Escherichia coli* após 30 minutos em solução com os eletrólitos utilizados para as degradações, NaCl (□ /0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (▩ /0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (▧ /0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (▩ /0,003 mol L^{-1})

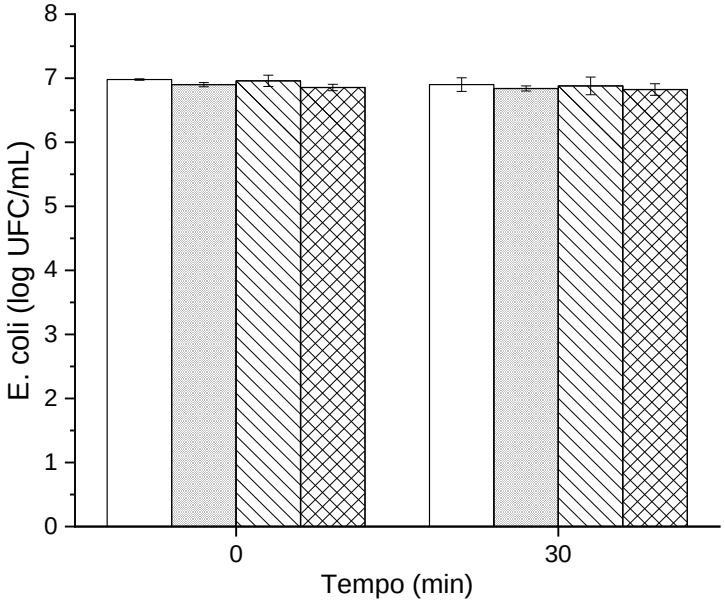
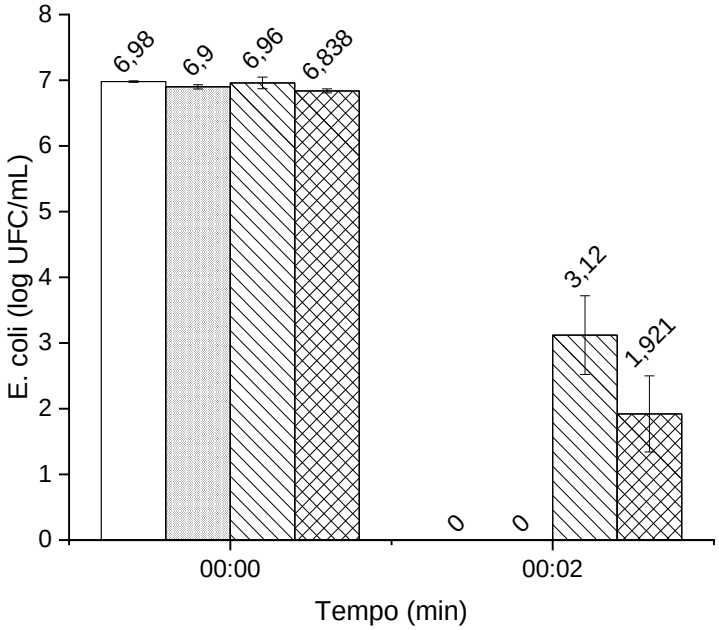


Figura 49 - Concentração em UFC mL^{-1} durante a eletrólise com Escherichia coli em solução de água natural contendo NaCl (□/0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (▩/0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (▧/0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (▩/0,003 mol L^{-1}) aplicando (Q = 1.134 C/L) densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} após 24 h



Como já mencionado, o ORP é uma medida da capacidade de oxidação ou redução da solução, podendo ter um papel importante na desinfecção da água utilizando eletroxidação quando encontramos altos valores de ORP (≥ 1.100 mV) associados com baixos valores de pH, que sensibiliza a membrana celular das bactérias e facilita a entrada de espécies oxidantes (VENKITANARAYANAN et al., 1999). Nesses casos as espécies oxidantes presentes em solução não são importantes e sim o ORP (Steininger, 1985).

No caso da eletrólise em DDB, quando as medidas de ORP são negativas e o pH é neutro, o que aconteceu durante as reações realizadas (Fig. 50.a - b), o radical hidroxila é o principal responsável pela desinfecção (RAJAB et al., 2015).

Através das imagens realizadas por microscopia eletrônica foi possível observar variações na morfologia das células. Elas aparentam terem perdido seus flagelos que são visíveis na Fig. 51.a-b e é possível visualizar que o envoltório celular apresenta aberturas e colabou, o que indica o extravasamento do material intracelular (Fig. 51.c -f).

As espécies oxidantes agem de formas diferentes na célula. No caso do radical hidroxila, que é um fator importante para desinfecção, é capaz de interferir na permeabilidade e oxidar a membrana celular provocando a abertura de buracos, já que apresenta forte reatividade com os ácidos graxos da bicamada lipídica, abstraindo um átomo de hidrogênio dos grupos metileno, o que provoca a formação de poros. Isso provoca alterações no ambiente intracelular, como a perda de íons K^+, importantes para a desenvolvimento de diversas macromoléculas, além de controlar a pressão osmótica. Desta forma, entra na célula interferindo em proteínas, lipídios, DNA (DIAO et al., 2004; GUSMÃO; MORAES; BIDOIA, 2010; HEIM et al., 2015; JEONG; KIM; YOON, 2006; LI; ZHU; NI, 2010; RAJAB et al., 2015; TRIGUEIRO et al., 2017; ZHANG et al., 2016; ZHOU et al., 2018).

No caso dos eletrólitos utilizados, em solução de cloreto o cloro é capaz de penetrar pela parede celular sendo assim, suas ações são principalmente internas, provocando disfunção em grupos enzimáticos, inativando a célula. Pode agir também externamente, por exemplo, oxidando grupos amino N-terminais de proteínas da parede celular alterando sua coesão. O HClO que também é gerado em meio de

Figura 50 - a) variação do potencial de oxirredução e b) pH durante a eletrólise de *E. coli* em solução de água natural contendo NaCl (■/ 0,1 mol L^{-1}), Na_3PO_4 (□/ 0,001 mol L^{-1}), KNO_3 (●/ 0,1 mol L^{-1}) ou Na_2SO_4 (○/ 0,003 mol L^{-1}) aplicando densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} (Q = 4.536 C/L)

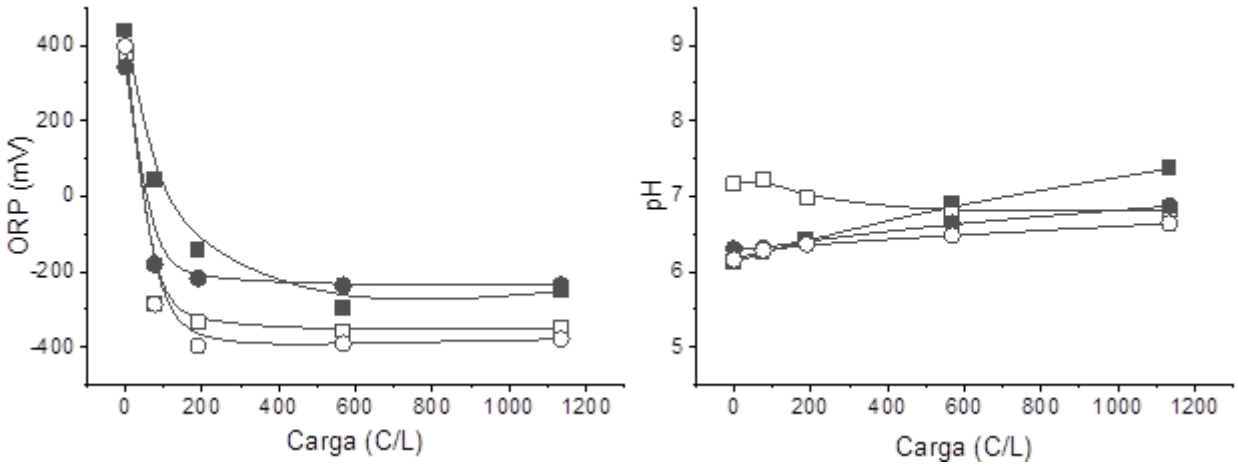
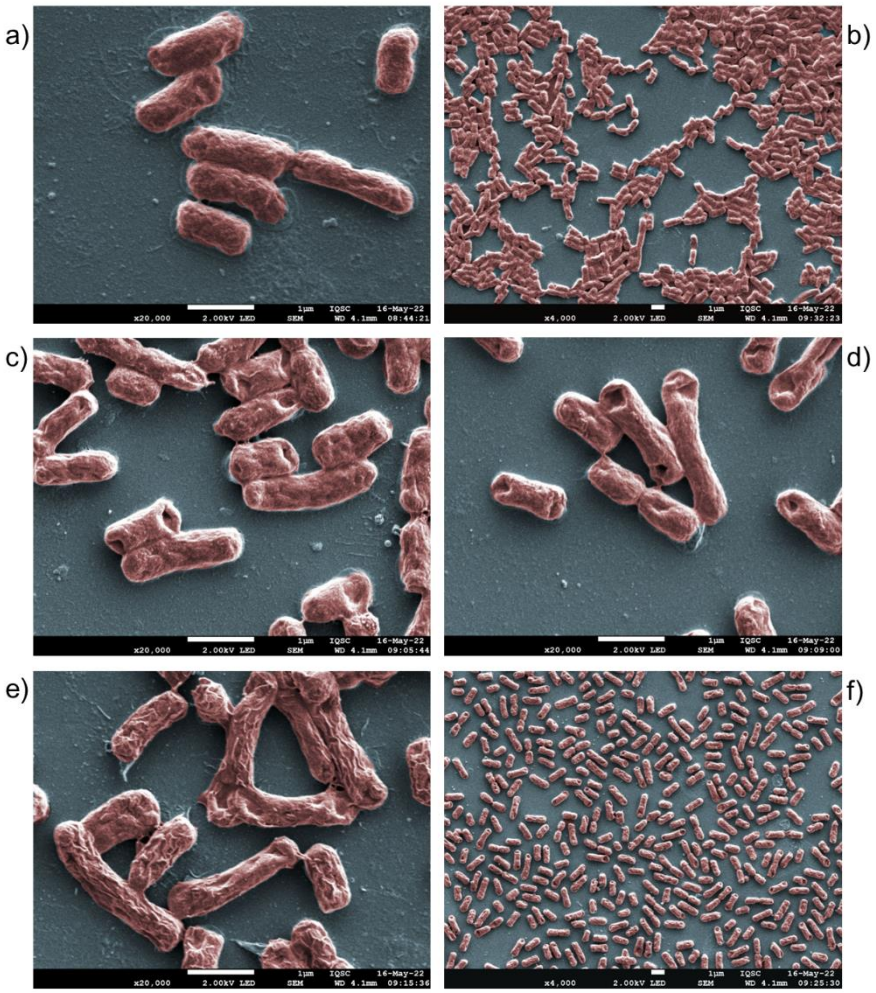


Figura 51 - Morfologia da E. coli antes (a e b) e depois do tratamento eletroquímico (c – f)



cloreto pode agir tanto na membrana celular como desnaturando DNA ou interferindo na síntese de proteínas ou oxidando nucleotídeos, como é o caso do citocromo B, importante na respiração celular (DIAO et al., 2004; KIM; HUNG; BRACKETT, 2000; LONG; NI; WANG, 2015).

Em solução de sulfato, as proteínas na membrana celular podem ser atacadas e eliminadas interferindo, por exemplo, no transporte de íons K^+ (LONG; NI; WANG, 2015). No caso no nitrato, o radical NO• pode prejudicar a replicação celular interferindo na dimerização da timina, base nitrogenada encontrada no DNA (ZHANG et al., 2016). Já em solução de fosfato ocorre a mineralização de proteínas da membrana e internas, incluindo enzimas importantes (LONG; NI; WANG, 2015).

Capítulo 4

CONCLUSÕES

4. Capítulo 4 – CONCLUSÕES

O desafio de utilizar uma matriz real representa uma etapa importante para o estabelecimento da aplicabilidade de um processo. No caso específico do presente estudo, pequena parcela da população do campus da USP tem conhecimento da existência dos poços artesianos que fornecem água para todas as atividades desenvolvidas em ambas as áreas. Como relatado nas páginas iniciais da presente dissertação, pelas análises da água feitas rotineiramente pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP, foi constatada a excelente qualidade da água consumida e assim, consideramos que a mesma seria uma matriz adequada para a análise do desempenho do sistema eletroquímico em situações diversas de contaminação.

Por estudos anteriores realizados no laboratório com o reator de fluxo constituído de 5 ânodos de diamante dopado com boro, em substrato de nióbio, tivemos as condições operacionais iniciais estabelecidas e a expectativa de desempenho elevado. Com essas condições foram selecionados eletrólitos suporte (NaCl, KNO_3, Na_3PO_4 e Na_2SO_4), para avaliar o efeito de cada um dos respectivos ânions, três moléculas orgânicas (atrazina, bisfenol A e tetraciclina) com características diversas, para avaliar os processos de degradação e de mineralização, e a bactéria *E. Coli* para avaliar a capacidade bactericida do processo eletroquímico na presença dos diferentes eletrólitos suporte.

Em todos os sistemas analisados a densidade de corrente aplicada afeta tanto o processo de degradação quanto o de mineralização. Ao avaliar o efeito da densidade de corrente utilizada durante as eletrolises foi possível verificar que valores mais baixos de densidade de corrente são mais eficientes para degradação e mineralização dos compostos orgânicos estudados ou, em casos onde esse fator não interferiu significativamente nos resultados, apresentam um consumo energético menor, indicando uma ocorrência maior de reações paralelas em densidades de corrente mais altas. Entretanto, dada as características do reator essas influências podem ter sido reduzidas pois, são cinco ânodos operando em série com estrutura de chicana[14] que promove a aproximação das espécies à superfície do eletrodo e,

[14] Sequência de obstáculos internos no eletrodo que promove a passagem da solução em ziguezague.

consequentemente, a facilitação das interações com os radicais hidroxila e demais espécies oxidantes.

Por sua vez, os eletrólitos suporte, correspondentes a íons usualmente presentes em ambientes aquáticos, interferem nas eletrolises de formas diferentes dependendo do contaminantes presente. Os resultados obtidos demonstraram que a natureza do ânion, e consequentemente as espécies oxidantes geradas em cada um dos meios, além do radical hidroxila, afeta significativamente os processos, de acordo com as seguintes tendências:

a) Atrazina: $PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < NO_3^- < Cl^-$.

b) Bisfenol A: $PO_4^{3-} = SO_4^{2-} = NO_3^- < Cl^-$;

c) Tetraciclina: $PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < NO_3^- < Cl^-$;

Essas tendências puderam ser melhores entendidas com medidas do potencial de oxirredução sendo que os valores desse parâmetro mostraram que o valor aumenta de forma expressiva para cloreto, enquanto para os demais meios os valores foram semelhantes.

Do comportamento desse parâmetro pôde ser concluído que os diferentes ânions geram espécies com diferentes características oxidantes, cujo comportamento também depende das características da molécula alvo.

Esses resultados podem tem, sem sombra de dúvida, relação com mecanismo de degradação de cada molécula alvo, sendo assim, subprodutos mais ou menos recalcitrantes podem ser formados dependendo da predominância de um íon em solução e do composto orgânico presente. Para melhor compreensão das espécies responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos ao longo das eletrólises é necessário a realização de estudos mais específicos, levando em consideração a alta complexidade da matriz utilizada.

Finalmente, dois aspectos de extrema importância relacionados à segurança biológica do meio, visando a sua aplicação, são: a *biodegradabilidade* nos diferentes meios, a qual é definida pelas interações das espécies oxidantes com as moléculas, podendo ser resumida em: *Atrazina* nos meios de fosfato, sulfato e nitrato é biodegradável antes e após o tratamento eletroquímico, com exceção no meio de nitrato, que apresenta uma piora com o processo de eletrólise, e em meio cloreto se

torna biodegradável após o tratamento eletroquímico. *Bisfenol A* é biodegradável nos meios de sulfato e fosfato, enquanto que nos meios de cloreto e nitrato não é biodegradável. *Tetraciclina* é biodegradável nos meios de sulfato e fosfato, fica biodegradável após eletrólise em meio de nitrato e, em meio de cloreto não é biodegradável.

O segundo aspecto é a capacidade bactericida do processo, a qual foi avaliada utilizando uma bactéria gram-negativa, a *E. Coli*. Após as eletrólises pôde ser observada a ocorrência do processo de *lise*, com a ruptura da membrana plasmática e com destruição total das colônias em 5 minutos de eletrólise. Os resultados demonstraram que o processo apresenta alto potencial bactericida com qualquer eletrólito suporte.

O número de variáveis utilizado permitiu a abertura de diferentes possibilidades de trabalhos futuros, levando em consideração algumas alterações no sistema eletroquímico para adequá-lo à estudos mecanísticos, tanto da geração de espécies oxidantes quanto da oxidação das moléculas alvo. Outro aspecto para analisar em futuros trabalhos é a irradiação da solução, logo após a saída do reator eletroquímico, com luz UV-visível, visando o aumento da biodegradabilidade e aumento das espécies oxidantes em solução.

Concluindo, o tratamento aqui estudado tem capacidade de ser utilizado para desinfecção e tratamento de águas utilizadas para o consumo humano, com melhoras significativas na qualidade em caso de eventuais contaminações.

Capítulo 5

REFERENCIAS

5. Capítulo 5 – REFERENCIAS

AGARKOTI, C.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Comparison of acoustic and hydrodynamic cavitation based hybrid AOPs for COD reduction of commercial effluent from CETP. **Journal of Environmental Management**, London, v. 281, p. 111792, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111792.

ALVIM, C. B.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, A. V.; LANGE, L. C.; MOREIRA, R. P. M.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S. Comparison of UV, UV/H2O2 and ozonation processes for the treatment of membrane distillation concentrate from surface water treatment: PhACs removal and environmental and human health risk assessment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 397, p. 125482, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125482.

ÁNGEL-HERNÁNDEZ, B.; HERNÁNDEZ-ALDANA, F.; PÉREZ-OSORIO, G.; GUTIÉRREZ-ARIAS, J. E. M. Municipal wastewater treatment by photocatalysis: Comparison between UV lamp and solar radiation using TiO2 and ZnO/TiO2 synthesized catalysts. **Revista Mexicana de Ingeniera Quimica**, México, v. 20, n. 3, p. 1–26, 2021. DOI: 10.24275/rmiq/Cat2438.

ABAS. **Águas subterrâneas, o que são?** 2016. Disponível em: https://www.abas.org/aguas-subterraneas-o-que-sao/. Acesso em: 27 jan. 2021.

AYOUB, H.; ROQUES-CARMES, T.; POTIER, O.; KOUBAISSY, B.; PONTVIANNE, S.; LENOUVEL, A.; GUIGNARD, C.; MOUSSET, E.; POIROT, H.; TOUFAILY, J.; HAMIEH, T.. Comparison of the removal of 21 micropollutants at actual concentration from river water using photocatalysis and photo-Fenton. **SN Applied Sciences**, Cham, v. 1, n. 8, p. 836, 2019. DOI: 10.1007/s42452-019-0848-y.

BAHADUR, N.; BHARGAVA, N.. Novel pilot scale photocatalytic treatment of textile and dyeing industry wastewater to achieve process water quality and enabling zero liquid discharge. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 32, p. 100934, 2019. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100934.

BAIRD, R. B.; BRIDGEWATER, L.. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

BARNDÕK, H.; HERMOSILLA, D.; NEGRO, C.; BLANCO, Á.. Comparison and predesign cost assessment of different advanced oxidation processes for the treatment of 1,4-dioxane-containing wastewater from the chemical industry. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 6, n. 5, p. 5888–5894, 2018. a. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04234.

BARROS, B. D. E.; IEDA, N.; SCARMINIO, S.; EDWARD, R. O. Y. **Como fazer experimentos**. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BRANCO, P. M.. **Aquífero Guarani**. 2014. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Aquifero-Guarani-2617.html. Acesso em: 30 jan. 2021.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**, 15 jun. 2005. Seção 053, p. 58–63.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009. DOI: 10.1021/cr900136g.

BRINZILA, C. I.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; CIOBANU, R. C.; LOPES, A. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 209, p. 54–61, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.112.

BRITO, C. N.; DE ARAÚJO, D. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.. Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp3/sp2 ratio. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 55, p. 34–38, 2015. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.03.013.

BRUGUERA-CASAMADA, C.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; ARAUJO, R. M. Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and organic matter on the electrochemical inactivation of pseudomonas aeruginosa using BDD and dimensionally stable anodes. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 178, p. 224–231, 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.01.042.

BU, L.; ZHU, S.; ZHOU, S.. Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: role of radicals and influencing factors. **Chemosphere**, Oxford, v. 195, p. 236–244, 2018. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.088.

BUTHIYAPPAN, A.; ABDUL RAMAN, A. A. Energy intensified integrated advanced oxidation technology for the treatment of recalcitrant industrial wastewater. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 206, p. 1025–1040, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.234.

CAÑIZARES, P.; LARRONDO, F.; LOBATO, J..; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C.. Electrochemical synthesis of peroxodiphosphate using boron-doped diamond anodes. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 152, n. 11, p. D191, 2005. DOI: 10.1149/1.2039936.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; RODRIGO, M. A. Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 39, n. 11, p. 2143–2149, 2009. DOI: 10.1007/s10800-009-9792-7.

CAPODAGLIO, A. G.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; TROJANOWICZ, M.. Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 25, n. 28, p. 27704–27723, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1913-6.

CARVALHO, J. F.; MORAES, J. E. F.. Treatment of simulated industrial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin antibiotic via advanced oxidation processes. **Environmental Technology**, Oxfordshire, v. 42, n. 26, p. 4145–4157, 2021. DOI: 10.1080/09593330.2020.1745296.

CERRETA, G.; ROCCAMANTE, M. A.; OLLER, I.; MALATO, S.; RIZZO, L.. Contaminants of emerging concern removal from real wastewater by UV/free chlorine process: A comparison with solar/free chlorine and UV/H2O2 at pilot scale. **Chemosphere**, Oxford, v. 236, p. 124354, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124354.

CETESB. **Províncias hidrogeológicas do Brasil**. 2004. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/hidrogeologia/ Acesso em: 31 de janeiro de 2021

CETESB. **Águas subterrâneas**. 2021a. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/. Acesso em: 27 jan. 2021.

CETESB. **Aquífero Guarani**. 2021b. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/programa-de-monitoramento/consulta-por-aquiferos-monitorados/aquifero-guarani/. Acesso em: 28 jan. 2021.

CHAUHAN, P. S.; KUMAR, K.; SINGH, K.; BHATTACHARYA, S.. Fast decolorization of rhodamine-B dye using novel V2O5-rGO photocatalyst under solar irradiation. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 283, p. 116981, 2022. DOI: 10.1016/j.synthmet.2021.116981.

CHEN, L.; LEI, C.; LI, Z.; YANG, B.; ZHANG, X.; LEI, L.. Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants. **Chemosphere**, Oxford, v. 210, p. 516–523, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.043.

CHEN, Y.; DENG, P.; XIE, P.; SHANG, R.; WANG, Z.; WANG, S.. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. **Chemosphere**, Oxford, v. 168, p. 1628–1636, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.143.

CHUANG, Y.; SZCZUKA, A.; MITCH, W. A. Comparison of toxicity-weighted disinfection byproduct concentrations in potable reuse waters and conventional drinking waters as a new approach to assessing the quality of advanced treatment train waters. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 53, n. 7, p. 3729–3738, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.8b06711.

CHUANG, Y.; SZCZUKA, A.; SHABANI, F.; MUNOZ, J.; AFLAKI, R.; HAMMOND, S. D.; MITCH, W. A. Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse. **Water Research**, Oxford, v. 152, p. 215–225, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2018.12.062.

Clinical and Laboratory Standards Institute. **Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests f or bacteria that grow aerobically**. 9. ed. Wayne: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2012. v. 32

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; CARNEVALE MIINO, M.; ARAB, H.; BESTETTI, M.; FRANZ, S.. Decolorization and biodegradability of a real pharmaceutical wastewater treated by H2O2-assisted photoelectrocatalysis on TiO2 meshes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 387, p. 121668, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121668.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D.. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Hoboken, v. 83, n. 6, p. 769–776, 2008. DOI: 10.1002/JCTB.1873.

CONICELLI, B. P. A gestão das águas subterrâneas transfronteiriças: o caso do Sistema Aquífero Guarani. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 15., 2008, Natal. **Anais** [...]. Natal. p. 1–18. Disponível em: https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23283. Acesso em: 27 jan. 2021.

COPELAND, A.; LYTLE, D. A. Measuring the oxidation-reduction potential of important oxidants in drinking water. **Journal American Water Works Association,** Hoboken, v.106, n. 1, p. 10-20, 2014. DOI: 10.5942/jawwa.2014.106.0002.

CUI, Y.; YU, J.; SU, M.; JIA, Z.; LIU, T.; OINUMA, G.; YAMAUCHI, T.. Humic acid removal by gas–liquid interface discharge plasma: performance, mechanism and comparison to ozonation. **Environmental Science**: water research & technology, London. v. 5, n. 1, p. 152–160, 2019. DOI: 10.1039/C8EW00520F.

CUNHA, A. T. **Estimativa experimental da taxa de recarga na zona de afloramento do Aqüífero Guarani, para a região de São Carlos - S.P**. Orientador: Edson Cezar Wendland,

2003. 117f. Dissertação (Mestrado).Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. DOI: 10.11606/D.18.2016.tde-18102016-143331.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 11, n. 3, p. 209–227, 2013. DOI: 10.1007/s10311-013-0404-8.

DAMTIE, M. M.; VOLPIN, F.; YAO, M.; TIJING, L. D.; HAILEMARIAIN, R. H.; BAO, T.; PARK, K. D.; SHON, H. K.; CHOI, J. S.. Ammonia recovery from human urine as liquid fertilizers in hollow fiber membrane contactor: Effects of permeate chemistry. **Environmental Engineering Research**, Seoul, v. 26, n. 1, p. 1–9, 2021. DOI: 10.4491/EER.2019.523.

DAVIS, J.; BAYGENTS, J. C.; FARRELL, J.. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 150, p. 68–74, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.10.104.

DE ALMEIDA, M. C.; DE OLIVEIRA, T. F.; DE SÁ, F. P.. The elimination of cancerous pollutants by an advanced oxidative processes and adsorption in monosolute solutions mixtures in water. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, Hopkinton, v. 191, p. 292–299, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25710.

DE AQUINO, S. F.; DE QUEIROZ SILVA, S.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 295–304, 2006. DOI: 10.1590/S1413-41522006000400001.

DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U.. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**, Oxford, v. 42, n. 1–2, p. 13–51, 2008. DOI: 10.1016/J.WATRES.2007.07.025.

DHAKA, S.; KUMAR, R.; KHAN, M. A.; PAENG, K. J.; KURADE, M. B.; KIM, S. J.; JEON, B. H.. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 321, p. 11–19, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.085.

DIAO, H. F.; LI, X. Y.; GU, J. D.; SHI, H. C.; XIE, Z. M. Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction. **Process Biochemistry**, Oxon, v. 39, n. 11, p. 1421–1426, 2004. DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00274-7.

DI CESARE, A.; DE CARLUCCIO, M.; ECKERT, E. M.; FONTANETO, D.; FIORENTINO, A.; CORNO, G.; PRETE, P.; CUCCINIELLO, R.; PROTO, A.; RIZZO, L.. Combination of flow cytometry and molecular analysis to monitor the effect of UVC/H2O2 vs UVC/H2O2/Cu-IDS

processes on pathogens and antibiotic resistant genes in secondary wastewater effluents. **Water Research**, Oxford, v. 184, p. 116194, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116194.

DIONISIO, D.. **Efeito interferente de compostos orgânicos no tratamento de efluentes sintéticos, contendo metil parabeno por processos eletroquímicos**. Orientador: Artur de Jesus Motheo, 2019, 171f. Tese (Doutorado em Fisico-Química),-. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. DOI: 10.11606/T.75.2019.tde-26032019-085139.

DOBRIN, D.; MAGUREANU, M.; BRADU, C.; MANDACHE, N. B.; IONITA, P.; PARVULESCU, V. I. Degradation of methylparaben in water by corona plasma coupled with ozonation. **Environmental Science and Pollution Research**,

Heidelberg, v. 21, n. 21, p. 12190–12197, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2964-y.

DONG, S.; PAGE, M. A.; MASSALHA, N.; HUR, A.; HUR, K.; BOKENKAMP, K.; WAGNER, E. D.; PLEWA, M. J. Toxicological Comparison of water, wastewaters, and processed wastewaters. **Environmental Science & Technology**, Heildelberg, v. 53, n. 15, p. 9139–9147, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.9b00827.

DU, Z.; JIA, R.; LI, C.; CUI, P.; SONG, W.; LIU, J.. Pilot-scale UV/H2O2-BAC process for drinking water treatment – Analysis and comparison of different activated carbon columns. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 382, p. 123044, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123044.

FARZANEH, H.; LOGANATHAN, K.; SATHTHASIVAM, J.; MCKAY, G.. Selectivity and competition in the chemical oxidation processes for a binary pharmaceutical system in treated sewage effluent. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 765, p. 142704, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142704.

FENG, X.; CHEN, Y.; FANG, Y.; WANG, X.; WANG, Z.; TAO, T.; ZUO, Y.. Photodegradation of parabens by Fe(III)-citrate complexes at circumneutral pH: Matrix effect and reaction mechanism. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 472, p. 130–136, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.005.

FERKOUS, H.; MEROUANI, S.; HAMDAOUI, O.; PÉTRIER, C.. Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 34, p. 580–587, 2017. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.027.

FERNANDES, C. H. M.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. On the performance of distinct electrochemical and solar-based advanced oxidation processes to mineralize the insecticide imidacloprid. **Chemosphere**, Oxford, v. 275, p. 130010, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130010.

FILER, S.; JANICK, M.. ORP provides versatile water treatment. **Power Engineering**, Tulsa, v. 102, n. 11, p. 50–56, 1998.

FIORENZA, R.; BALSAMO, S. A.; D'URSO, L.; SCIRÉ, S.; BRUNDO, M. V.; PECORARO, R.; SCALISI, E. M.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G.. CeO2 for water remediation: comparison of various advanced oxidation processes. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 4, p. 446, 2020. DOI: 10.3390/catal10040446.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M.. **Groundwater quality protection**. Washington: The World Bank, 2002. DOI: 10.1596/0-8213-4951-1.

FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; PETALA, A.; VENIERI, D.; KONSTANTINOU, I.; KONDARIDES, D. I.; MANTZAVINOS, D.. Photodegradation of ethyl paraben using simulated solar radiation and Ag 3 PO 4 photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 323, p. 478–488, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.017.

FURATIAN, L.; MOHSENI, M.. Temperature dependence of 185 nm photochemical water treatment – the photolysis of water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** chemistry, Amsterdam, v. 356, p. 364–369, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.12.030.

GĄGOL, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G.. Effective method of treatment of industrial effluents under basic pH conditions using acoustic cavitation – A comprehensive comparison with hydrodynamic cavitation processes. **Chemical Engineering and Processing -** process intensification, Lausanne, v. 128, p. 103–113, 2018. DOI: 10.1016/j.cep.2018.04.010.

GAYATHRI, P. V.; YESODHARAN, S.; YESODHARAN, E. P. Purification of water contaminated with traces of Rhodamine B dye by microwave-assisted, oxidant-induced and zinc oxide catalysed advanced oxidation process. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 85, p. 161–174, 2017. DOI: 10.5004/dwt.2017.21286.

GERBA, C. P.; PEPPER, I. L. Wastewater treatment and biosolids reuse. *In*: PEPPER, I. L., GERBA, C. P.; GENTRY. T. J. (ed.). **Environmental Microbiology**. New York: Elsevier, 2009. p. 503–530. DOI: 10.1016/B978-0-12-370519-8.00024-9.

GLOWACKI, D. S.; CRIPPA, L. B.. Avaliação microbiológica da qualidade da água em bebedouros de uma instituição de ensino superior de Caxias do Sul-RS. **Revista Brasileira de Análises Clínicas**, Rio de Janeiro, v. 51, n. 2, 2019. DOI: 10.21877/2448-3877.201900752.

GMUREK, M.; ROSSI, A. F.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; LEDAKOWICZ, S.. Photodegradation of single and mixture of parabens - Kinetic, by-products identification and cost-efficiency analysis. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 276, p. 303–314, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.093.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Oxford, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004. DOI: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.

GOMES, J. F.; LEAL, I.; BEDNARCZYK, K.; GMUREK, M.; STELMACHOWSKI, M.; DIAK, M.; QUINTA-FERREIRA, M. E.; COSTA, R.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; MARTINSs, R. C.. Photocatalytic ozonation using doped TiO2 catalysts for the removal of parabens in water. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 609, p. 329–340, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.180.

GONCALVES, A. R. L.. **Geologia ambiental da área de São Carlos**. 1987. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987. DOI: 10.11606/T.44.1987.tde-30062015-100455.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, Oxford, v. 26, n. 7–8, p. 483–495, 2001. DOI: 10.1016/S0160-4120(01)00031-9.

GU, H.; CHEN, X.; CHEN, F.; ZHOU, X.; PARSAEE, Z.. Ultrasound-assisted biosynthesis of CuO-NPs using brown alga Cystoseira trinodis: characterization, photocatalytic AOP, DPPH scavenging and antibacterial investigations. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 41, p. 109–119, 2018. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.006.

GUSMÃO, I. C. C. P.; MORAES, P. B.; BIDOIA, E. D.. Studies on the electrochemical disinfection of water containing escherichia coli using a dimensionally stable anode. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 53, n. 5, p. 1235–1244, 2010. DOI: 10.1590/S1516-89132010000500030.

HAUPT, D.; MUDDEMANN, T.; KUNZ, U.; SIEVERS, M.. Evaluation of a new electrochemical concept for vacuum toilet wastewater treatment – Comparison with ozonation and peroxone processes. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 101, p. 115–119, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.02.020.

HEIM, C.; UREÑA DE VIVANCO, M.; RAJAB, M.; MÜLLER, E.; LETZEL, T.; HELMREICH, B. Rapid inactivation of waterborne bacteria using boron-doped diamond electrodes. **International Journal of Environmental Science and Technology**, New York , v. 12, n. 10, p. 3061–3070, 2015. DOI: 10.1007/s13762-014-0722-9.

HIRATA, R.; SUHOGUSOFF, A. V.; MARCELLINI, S. S.; VILLAR, P. C.; MARCELLINI, L.. A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento. **Trata Brasil Saneamento e Saúde**, *[S. l.]*, p. 36, 2019. Disponível em: http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo_aguas_subterraneas_FINAL.pdf. Acesso em: 27 jan. 2021.

IGWEGBE, C. A.; AHMADI, S.; RAHDAR, S.; RAMAZANI, A.; MOLLAZEHI, A. R.. Efficiency comparison of advanced oxidation processes for ciprofloxacin removal from aqueous solutions: Sonochemical, sono-nano-chemical and sono-nano-chemical/persulfate processes. **Environmental Engineering Research**, Seoul, v. 25, n. 2, p. 178–185, 2019. DOI: 10.4491/eer.2018.058.

JEONG, J.; KIM, J. Y.; YOON, J.. The role of reactive oxygen species in the electrochemical inactivation of microorganisms. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 40, n. 19, p. 6117–6122, 2006. DOI: 10.1021/ES0604313/SUPPL_FILE/ES0604313SI20060521_085422.PDF.

JIA, D.; MONFORT, O.; HANNA, K.; MAILHOT, G.; BRIGANTE, M.. Caffeine degradation using peroxydisulfate and peroxymonosulfate in the presence of Mn2O3. Efficiency, reactive species formation and application in sewage treatment plant water. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 328, p. 129652, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129652.

JOTHINATHAN, L.; CAI, Q. Q.; ONG, S. L.; HU, J. Y. Organics removal in high strength petrochemical wastewater with combined microbubble-catalytic ozonation process. **Chemosphere**, Oxford, v. 263, p. 127980, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127980.

KADAM, S. R.; JADHAV, N. L.; PANDIT, A. B.; PEJAVER, M. K. Degradation kinetics and mechanism of hazardous metribuzin herbicide using advanced oxidation processes (HC & HC+ H2O2). **Chemical Engineering and Processing -** process intensification, Lausanne, v. 166, p. 108486, 2021. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108486.

KAPER, J. B.; NATARO, J. P.; MOBLEY, H. L. T. Pathogenic Escherichia coli. **Nature Reviews Microbiology**, Berlim, v. 2, n. 2, p. 123–140, 2004. DOI: 10.1038/nrmicro818.

KATSUMURA, Y.. Radiation chemistry of concentrated inorganic aqueous solutions. **Studies in Physical and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, , v. 87, n. C, p. 163–174, 2001. DOI: 10.1016/S0167-6881(01)80010-0.

KHAN, J. A.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M. Decomposition of atrazine by ionizing radiation: Kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 156, p. 140–147, 2015. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2015.09.064.

KHODADADI, T.; SOLGI, E.; MORTAZAVI, S.; NOURMORADI, H.. Comparison of advanced oxidation methods of Fenton, UV/Fenton and O3/Fenton in treatment of municipal wastewater. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 206, p. 108–115, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.26373.

KIM, C.; HUNG, Y.; BRACKETT, R. E. Roles of oxidation-reduction potential in electrolyzed oxidizing and chemically modified water for the inactivation of food-related pathogens. **Journal of food protection**, Moines, v. 63, n. 1, p. 19–24, 2000. DOI: 10.4315/0362-028X-63.1.19.

KIM, H. Y.; KIM, T.; CHA, S. M.; YU, S.. Degradation of sulfamethoxazole by ionizing radiation: Identification and characterization of radiolytic products. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 313, p. 556–566, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.080.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 9, p. 702–706, 1983. DOI: 10.1021/ed060p702.

KOWALSKA, K.; MANIAKOVA, G.; CAROTENUTO, M.; SACCO, O.; VAIANO, V.; LOFRANO, G.; RIZZO, L. Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 238, p. 124665, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124665.

KUANG, P.; NATSUI, K.; FENG, C.; EINAGA, Y.. Electrochemical reduction of nitrate on boron-doped diamond electrodes: Effects of surface termination and boron-doping level. **Chemosphere**, Oxford, v. 251, p. 126364, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126364.

LEE, W. J.; BAO, Y.; LIANGDY, A.; HU, X.; LIM, T.. Insights into the synergistic role of catalytic ceramic membranes for ozone and peroxymonosulfate activation towards effective recalcitrant micropollutant degradation and mineralization. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 430, p. 132921, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132921.

LI, H.; ZHU, X.; NI, J.. Inactivation of Escherichia coli in Na_2SO_4 electrolyte using boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 448–453, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.055.

LI, M.; LI, W.; BOLTON, J. R.; BLATCHLEY, E. R.; QIANG, Z.. Organic pollutant degradation in water by the vacuum-ultraviolet/ultraviolet/h 2 o 2 process: inhibition and enhancement roles of H 2 O 2. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 53, n. 2, p. 912–918, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.8b05831.

LI, S.; AO, X.; LI, C.; LU, Z.; CAO, W.; WU, F.; LIU, S.; SUN, W.. Insight into PPCP degradation by UV/NH2Cl and comparison with UV/NaClO: Kinetics, reaction mechanism, and DBP formation. **Water Research**, Oxford, v. 182, p. 115967, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115967.

LIMA, R. N. de S.; RIBEIRO, C. B. de M.; BARBOSA, C. C. F.; ROTUNNO FILHO, O. C.. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Brasil, v. 21, n. 1, p. 139–150, 2016. DOI: 10.1590/S1413-41520201600100127676.

LIU, Z.; CHYS, M.; YANG, Y.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S.. Oxidation of trace organic contaminants (trocs) in wastewater effluent with different ozone-based aops: comparison of ozone exposure and • OH formation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 58, n. 20, p. 8896–8902, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00293.

LIU, Z.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S.. Pretreatment of secondary effluents in view of optimal ozone-based aop removal of trace organic contaminants: bench-scale comparison of efficiency and energy consumption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 59, n. 16, p. 8112–8120, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01210.

LIU, Z.; LIN, Y.; CHU, W.; XU, B.; ZHANG, T.; HU, C.; CAO, T.; GAO, N.; DONG, C.. Comparison of different disinfection processes for controlling disinfection by-product formation in rainwater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 385, p. 121618, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121618.

LONG, Y.; NI, J.; WANG, Z.. Subcellular mechanism of Escherichia coli inactivation during electrochemical disinfection with boron-doped diamond anode: a comparative study of three electrolytes. **Water Research**, Oxford, v. 84, p. 198–206, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.035.

LÓPEZ-GÁLVEZ, F.; POSADA-IZQUIERDO, G. D.; SELMA, M. V.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, F.; GOBET, J.; GIL, M. I.; ALLENDE, A.. Electrochemical disinfection: an efficient treatment to inactivate Escherichia coli O157:H7 in process wash water containing organic matter. **Food Microbiology**, London, v. 30, n. 1, p. 146–156, 2012. DOI: 10.1016/j.fm.2011.09.010.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D.l H.; STAHL, D. A. **Microbiologia de Brock**. 14ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

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**, Heidelberg, v. 10, n. 2, p. 177–182, 2012. DOI: 10.1007/s10311-011-0340-4.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E.. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.017.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O.. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00361.

MASUD, A.; CHAVEZ SORIA, N. G.; AGA, D. S.; AICH, Nirupam. adsorption and advanced oxidation of diverse pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water using highly efficient rGO–nZVI nanohybrids. **Environmental Science:** water research & technology, London, , v. 6, n. 8, p. 2223–2238, 2020. DOI: 10.1039/D0EW00140F.

MAYER, B. K.; JOHNSON, C.; YANG, Y.; WELLENSTEIN, N.; MAHER, E.; MCNAMARA, P. J. From micro to macro-contaminants: the impact of low-energy titanium dioxide photocatalysis followed by filtration on the mitigation of drinking water organics. **Chemosphere**, Oxford, v. 217, p. 111–121, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.213.

MEERBERGEN, K.; CRAUWELS, S.; WILLEMS, K. A.; DEWIL, R.; VAN IMPE, J.; APPELS, L.; LIEVENS, B.. Decolorization of reactive azo dyes using a sequential chemical and activated sludge treatment. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Japan, v. 124, n. 6, p. 668–673, 2017. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2017.07.005.

MILES, A. A.; MISRA, S. S.; IRWIN, J. O. The estimation of the bactericidal power of the blood. **Epidemiology and Infection**, New York, v. 38, n. 6, p. 732–749, 1938. DOI: 10.1017/S002217240001158X.

MILH, H.; PESSEMIER, J.; CABOOTER, D.; DEWIL, R.. Removal of sulfamethoxazole by ferrous iron activation of persulfate: optimization of dosing strategy and degradation mechanism. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 799, p. 149159, 2021. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149159.

MILH, H.; YU, X.; CABOOTER, D.; DEWIL, R.. Degradation of ciprofloxacin using UV-based advanced removal processes: comparison of persulfate-based advanced oxidation and sulfite-based advanced reduction processes. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 764, p. 144510, 2021. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144510.

MIRALLES-CUEVAS, S.; DAROWNA, D.; WANAG, A.; MOZIA, S.; MALATO, S.; OLLER, I. Comparison of UV/H_2O_2, UV/$S_2O_8^{2-}$, solar/Fe(II)/ H_2O_2 and solar/Fe(II)/ $S_2O_8^{2-}$ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 310, p. 514–524, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.121.

MONTAGNER, C.; SODRÉ, F.; ACAYABA, R.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M.; PESCARA, I.; ALBUQUERQUE, A.; UMBUZEIRO, G.; JARDIM, W.. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and

wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20180232.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quimica Nova,** São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170091.

MONTEOLIVA-GARCÍA, A.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MUÑÍO, M. M.; POYATOS, J. M. Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor – Advanced oxidation process combined treatment. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 708, p. 135104, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135104.

MOUSSET, E.; LOH, W. H.; LIM, W. S.; JARRY, L.; WANG, Z.; LEFEBVRE, O.. Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria. **Water Research**, Oxford, v. 200, p. 117234, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117234.

MUDDEMANN, T.; BULAN, A.; SIEVERS, M.; KUNZ, U. Avoidance of chlorine formation during electrolysis at boron-doped diamond anodes in highly sodium chloride containing and organic-polluted wastewater. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 165, n. 15, p. J3281–J3287, 2018. DOI: 10.1149/2.0371815jes.

MURTEY, M. Das; RAMASAMY, P.. Sample preparations for scanning electron microscopy – life sciences. *In*: **Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences**. Rijeka: InTech, 2016. DOI: 10.5772/61720.

OKE, N.; SINGH, S.; GARG, A.. A comparative treatment of bleaching wastewater by physicochemical processes. **Water Science and Technology**, London, v. 76, n. 9, p. 2367–2379, 2017. DOI: 10.2166/wst.2017.355.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

ONU. **O Direito Humano à Água e ao Saneamento - Marcos**. *[S. l.]*, p. 1–4, 2011ª. Disponível em: www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/54/175. Acesso em: 30 jan. 2021.

ONU. **O Direito Humano à Água e Saneamento** - Comunicado aos média. *[S. l.]*, p. 1–8, 2011. b.. Disponível em: https://www.un.org/waterforlifedecade/pdf/human_right_to_water_and_sanitation_media_brief_por.pdf, Acesso em: 30 jan. 2021.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G.. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009. DOI: 10.1021/cr9001319.

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**, Amsterdam, v. 31, p. 62–70, 2016. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.12.002.

PARRA, K. N.. **Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio de urina artificial**. 2013. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. DOI: 10.11606/D.75.2013.tde-23102013-134537.

PÉREZ, J. F.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; LÓPEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation. **Journal of Environmental Management**, London, v. 195, p. 216–223, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.08.009.

POBLETE, R.; CORTES, E.; BAKIT, J.; LUNA-GALIANO, Y.. Landfill leachate treatment using combined fish scales based activated carbon and solar advanced oxidation processes. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 123, p. 253–262, 2019. DOI: 10.1016/j.psep.2019.01.017.

POLATIDES, C.; DORTSIOU, M.; KYRIACOU, G. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis. *In*: ELECTROCHIMICA ACTA 2005, Oxford. **Anais** [...]. Oxford: Pergamon, 2005. p. 5237–5241. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.057.

POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RODIGUEZ RUIZ, J. Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 39, n. 11, p. 2083–2092, 2009. DOI: 10.1007/s10800-009-9870-x.

PUEYO, N.; ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; KOKKINOS, P.; IOANNIDI, A.; MANTZAVINOS, D.; FRONTISTIS, Z.. Electrochemical oxidation of butyl paraben on boron doped diamond in environmental matrices and comparison with sulfate radical-AOP. **Journal of Environmental Management**, London, v. 269, p. 110783, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110783.

QUAND-MÊME, G. C.; THIERY AUGUSTE, A. F.; MARIE HÉLÈNE, L. E.; MOHAMED, B.; PLACIDE, S. S.; SANOGO, I.; OUATTARA, L. Electrooxidation of ceftriaxone in its commercial formulation on boron doped diamond anode. **Journal of Advanced Electrochemistry**, India, v. 2, n. 2, p. 85–88, 2016.

QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Advanced oxidation processes (aops) for removal of pesticides from aqueous media. *In*: **Pesticides -** formulations, effects, fate. London: IntechOpen, 2011. DOI: 10.5772/13597.

RABAHI, A.; ASSADI, A. A.; NASRALLAH, N.; BOUZAZA, A.; MAACHI, R.; WOLBERT, D.. Photocatalytic treatment of petroleum industry wastewater using recirculating annular reactor: comparison of experimental and modeling. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 26, n. 19, p. 19035–19046, 2019. DOI: 10.1007/s11356-018-2954-6.

RAJAB, M.; HEIM, C.; LETZEL, T.; DREWES, J. E.; HELMREICH, B.. Electrochemical disinfection using boron-doped diamond electrode - The synergetic effects of in situ ozone and free chlorine generation. **Chemosphere**, Oxford, v. 121, p. 47–53, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.10.075.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.. **Environmental electrochemistry:** fundamentals and applications in pollution sensors and abatement. Reino Unido: Academic Press, 1997.

RAMOS, R. O.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; LEITE, V. D. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H2O2/UV-C and direct UV-C: comparison of pathways, products and kinetics. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 37, p. 101535, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101535.

RAWAL, S.; BUER, S. H.; SANDERS, J. R.; ARCE, P. E. Photocatalytic degradation of acetaminophen in water via ultraviolet light and titanium dioxide thin films part II: chemical and kinetic aspects. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, Berlim, v. 20, n. 1, p. 113–127, 2022. DOI: 10.1515/ijcre-2021-0040.

RIBEIRO, W. C.. Aqüífero guarani: gestão compartilhada e soberania. **Estudos Avancados**, São Paulo, v. 22, n. 64, p. 227–238, 2008. DOI: 10.1590/s0103-40142008000300014.

RINDELAUB, J. D.; CRAIG, R. L.; NANDY, L.; BONDY, A. L.; DUTCHER, C. S.; SHEPSON, P. B.; AULT, A. P. Direct measurement of ph in individual particles via raman microspectroscopy and variation in acidity with relative humidity. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 120, n. 6, p. 911–917, 2016. DOI: 10.1021/ACS.JPCA.5B12699.

ROBACK, S. L.; ISHIDA, K. P.; CHUANG, Y.; ZHANG, Z.; MITCH, W. A.; PLUMLEE, M. H. Pilot UV-AOP comparison of UV/hydrogen peroxide, UV/Free chlorine, and UV/monochloramine for the removal of N -Nitrosodimethylamine (NDMA) and NDMA precursors. **American Chemical Society ES &T Water**, Washington , v. 1, n. 2, p. 396–406, 2021. DOI: 10.1021/acsestwater.0c00155.

ROCHA, G. A.. O grande manancial do Cone Sul. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 11, n. 30, p. 191–212, 1997. DOI: 10.1590/s0103-40141997000200013.

.

ROCHA, G.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; IRITANI, M. A.; SILVA, M. P. M. Da. Estratégia de proteção do Sistema Aquífero Guarani no Estado de São Paulo. *In*: XIV IWRA WORLD WATER CONGRESS 2011, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil. **Anais** [...]. Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil p. 1–14.

ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: a review of the literature. **Reproductive toxicology**, New York, v. 42, p. 132–55, 2013. DOI: 10.1016/j.reprotox.2013.08.008.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; AMOR, C.; MOTA, J.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Oxidation of winery wastewater by sulphate radicals: catalytic and solar photocatalytic activations. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, n. 28, p. 22414–22426, 2017. DOI: 10.1007/s11356-017-9896-2.

ROTT, E.; KUCH, B.; LANGE, C.; RICHTER, P.; KUGELE, A.; MINKE, R.. Removal of emerging contaminants and estrogenic activity from wastewater treatment plant effluent with UV/chlorine and UV/H2O2 advanced oxidation treatment at pilot scale. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 15, n. 5, p. 935, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15050935.

RUAN, X.; XIANG, Y.; SHANG, C.; CHENG, S.; LIU, J.; HAO, Z.; YANG, X.. Molecular characterization of transformation and halogenation of natural organic matter during the UV/chlorine AOP using FT-ICR mass spectrometry. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 102, p. 24–36, 2021. DOI: 10.1016/j.jes.2020.08.028.

RYAN, D. R.; MAHER, E. K.; HEFFRON, J.; MAYER, B. K.; MCNAMARA, P. J. Electrocoagulation-electrooxidation for mitigating trace organic compounds in model drinking water sources. **Chemosphere**, Oxford, v. 273, p. 129377, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129377.

SAAE SÃO CARLOS. **Produção de água e esgoto tratado SAAE – São Carlos**. 2014. Disponível em: https://www.saaesaocarlos.com.br/saaesc/index.php/dados-de-saneamento/producao-de-agua-e-esgoto-tratado. Acesso em: 28 jan. 2021.

SABESP. Norma Técnica Interna SABESP NTS 004 DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio. **DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio**, Brasil, 1997a. Disponível em: http://www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts004.pdf. Acesso em: 13 fev. 2021.

SABESP. Norma Técnica Interna SABESP NTS 022 DQO - Demanda Química de Oxigênio. **DQO - Demanda Química de Oxigênio**, Brasil, 1997b. p. 12.

SÁGI, G.; BEZSENYI, A.; KOVÁCS, K.; KLÁTYIK, S.; DARVAS, B.; SZÉKÁCS, A.; WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E.. The impact of H2O2 and the role of mineralization in biodegradation or ecotoxicity assessment of advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 144, p. 361–366, 2018. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.09.023.

SÁNCHEZ, A.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, Manuel A. On the applications of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 233, p. 8–13, 2013. DOI: 10.1016/J.CEJ.2013.08.022.

SÁNCHEZ-MONTES, I.; WACHTER, N.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. Comparison of UVC-based advanced oxidation processes in the mineralization of bisphenol A: Identification of oxidation by products and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 386, p. 123986, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123986.

SANTOS, A. V.; ANDRADE, L. H. De; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.. Integration of membrane separation and Fenton processes for sanitary landfill leachate treatment. **Environmental Technology**, Oxon, v. 40, n. 22, p. 2897–2905, 2019. DOI: 10.1080/09593330.2018.1458337.

SANTOS, G. O. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Understanding the electrolytic generation of sulfate and chlorine oxidative species with different boron-doped diamond anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 857, 2020. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113756.

SASI, S.; RAYAROTH, M. P.; DEVADASAN, D.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Influence of inorganic ions and selected emerging contaminants on the degradation of Methylparaben: A sonochemical approach. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 300, p. 202–209, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.072.

SATO, M. I. Z.; HACHICH, E. M.; MENEGOM JR., N.; MELO, A. M. de J.; COELHO, M. C. L. S.; BARI, M. D.; RAMOS, S. R.. **Monitoramento de Escherichia coli e coliformes termotolerantes em pontos da rede de avaliação da qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/2008-ecoli.pdf. Acesso em: 8 jun. 2022.

SCHOLZ, M.. Organic effluent. *In:* SCHOLZ, M. (ed.) **Wetland systems to control urban runoff**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 15–18. DOI: 10.1016/B978-044452734-9/50007-4.

SECRETARIA DE SANEAMENTO E RECURSOS HÍDRICOS. Orientações para utilização de águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, n. 011, p. 50, 2015.

SGROI, M.; ANUMOL, T.; VAGLIASINDI, F. G. A.; SNYDER, S. A.; ROCCARO, P.. Comparison of the new Cl2/O3/UV process with different ozone- and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 765, p. 142720, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142720.

SGROI, M.; SNYDER, S. A.; ROCCARO, P.. Comparison of AOPs at pilot scale: energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere**, Oxford, v. 273, p. 128527, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128527.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M.. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2783-1.

SONG, W.; LI, N.; DING, S.; WANG, X.; LI, H.; ZHANG, Y.; FENG, X.; LU, J.; DING, J.. Nanofiltration desalination of reverse osmosis concentrate pretreated by advanced oxidation with ultrafiltration: Response surface optimization and exploration of membrane fouling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 6, p. 106340, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106340.

STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, n. 10, p. 2149–73, 1998. DOI: 10.1016/s0045-6535(97)10133-3.

STEININGER, J. M. **Swimming pool age & spa merchandiser**. Santa Barbara. Disponivel em:
https://labordoc.ilo.org/discovery/fulldisplay/alma995173440802676/41ILO_INST:41ILO_V1
Acesso em: 6 jun. 2022.

SUBRAMANIAN, G.; PRAKASH, H.. Photo augmented copper-based fenton disinfection under visible led light and natural sunlight irradiation. **Water Research**, Oxford, v. 190, p. 116719, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116719.

SUSLOW, T. V. Oxidation-reduction potential (ORP) for water disinfection monitoring, control, and documentation. **Agriculture and Natural Resources**, Oakland, 2004. DOI: 10.3733/ucanr.8149.

SVESTKOVA, T.; MACSEK, T.; LANDOVA, P.; UTERCKY, M.; VAVROVA, M.; HLAVINEK, P.. Use of advanced oxidation processes for water treatment. **Fresenius Environmental Bulletin**, Freising, v. 28, n. 2, p. 831–836, 2019.

TABACHNICK, B. G.; FIDELL, L. S. **Experimental designs using ANOVA**. Duxbury: Brooks/Cole, 2007.

TAK, S.; VELLANKI, B. P.. Comparison of O3-BAC, UV/H2O2-BAC, and O3/H2O2-BAC treatments for limiting the formation of disinfection byproducts during drinking water treatment in India. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxon, v. 8, n. 5, p. 104434, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104434.

THANAVEL, M.; BANKOLE, P. O.; SELVAM, R.; GOVINDWAR, S. P.; SADASIVAM, S. K.. Synergistic effect of biological and advanced oxidation process treatment in the biodegradation of Remazol yellow RR dye. **Scientific Reports**, Berlim, v. 10, n. 1, p. 20234, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-77376-5.

THIAM, A.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 140, p. 43–52, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.11.012.

TREVISAN, D. P.; MOSCHINI, L. E.; CÉSAR DIAS, L. C.; GONÇALVES, J. C.. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de São Carlos – SP. **Raega - O Espaço Geográfico em Análise**, Curitiba, v. 44, p. 272, 2018. DOI: 10.5380/raega.v44i0.50439.

TRIGUEIRO, L. F.; SILVA, L. M.; ITTO, L. A. B. D.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MOTHEO, A. J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ALVES, J. J. F.; CASTRO, S. S. L. Inactivation, lysis and degradation by-products of Saccharomyces cerevisiae by electrooxidation using DSA. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, n. 7, p. 6096–6105, 2017. DOI: 10.1007/s11356-016-7243-7.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M.. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, Araraquara, v. 22, p. 49–66, 1997. DOI: 10.1590/S0100-46701997000100005.

VARANASI, L.; COSCARELLI, E.; KHAKSARI, M.; MAZZOLENI, L. R.; MINAKATA, D.. Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes. **Water Research**, Oxford, v. 135, p. 22–30, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.02.015.

VELEGRAKI, T.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; POULIOS, I.. Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 178, p. 2–11, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.022.

VENKITANARAYANAN, K. S.; EZEIKE, G. O.; HUNG, Y. C.; DOYLE, M. P. Efficacy of electrolyzed oxidizing water for inactivating Escherichia coli O157:H7, Salmonella enteritidis, and Listeria monocytogenes. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 65, n. 9, p. 4276–4279, 1999. DOI: 10.1128/aem.65.9.4276-4279.1999.

VITIELLO, G.; IERVOLINO, G.; IMPARATO, C.; REA, I.; BORBONE, F.; DE STEFANO, L.; ARONNE, A.; VAIANO, V.. F-doped ZnO nano- and meso-crystals with enhanced photocatalytic activity in diclofenac degradation. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 762, p. 143066, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143066.

VOIGT, M.; BARTELS, I.; SCHMIEMANN, D.; VOTEL, L.; HOFFMANN-JACOBSEN, K.; JAEGER, M.. Metoprolol and its degradation and transformation products using AOPs—assessment of aquatic ecotoxicity using QSAR. **Molecules**, Basel, v. 26, n. 11, p. 3102, 2021. DOI: 10.3390/molecules26113102.

WANG, C.; MOORE, N.; BIRCHER, K.; ANDREWS, S.; HOFMANN, R.. Full-scale comparison of UV/H2O2 and UV/Cl2 advanced oxidation: The degradation of micropollutant surrogates and the formation of disinfection byproducts. **Water Research**, Oxford, v. 161, p. 448–458, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.033.

WANG, S.; WANG, J.; SUN, Y.. Degradation of chlorinated paraben by integrated irradiation and biological treatment process. **Journal of Environmental Management**, London, v. 189, p. 29–35, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.067.

WEISS, E.; SÁEZ, C.; GROENEN-SERRANO, K.; CAÑIZARES, P.; SAVALL, A.; RODRIGO, M. A. Electrochemical synthesis of peroxomonophosphate using boron-doped diamond anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 38, n. 1, p. 93–100, 2007. DOI: 10.1007/s10800-007-9405-2.

WEISS, E.; GROENEN-SERRANO, K.; SAVALL, A.. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 38, n. 3, p. 329–337, 2008. DOI: 10.1007/s10800-007-9442-x.

WOODARD, F. **Industrial waste treatment handbook**. 2ª ed. Oxford: Elsevier, 2006. p. 83–126. DOI: 10.1016/B978-075067963-3/50007-2.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Inheriting a sustainable world?** Atlas on children's health and the environment. Genebra. Disponivel em: https://www.who.int/publications/i/item/9789241511773 Acesso em: 10 de junho de 2022

WORLD HEALTH ORGANIZATION; UNICEF. **Progress on sanitation and drinking water:** 2015 Update and MDG assessmentworld health organization. Genebra. Disponível em: www.wssinfo.org. Acesso em: 30 jan. 2021.

WU, W.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T.. A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO2-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxon, v. 4, n. 3, p. 2807–2815, 2016. DOI: 10.1016/J.JECE.2016.05.034.

YAMADA, T.. **Ferramentas de geoprocessamento para análise da vulnerabilidade natural das águas sub-superficiais à poluição, área urbana e seu entorno, município de São Carlos - SP**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

YANG, X.; ZHANG, Y.; BAO, S.; SHEN, C.. Separation and recovery of vanadium from a sulfuric-acid leaching solution of stone coal by solvent extraction using trialkylamine. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 164, p. 49–55, 2016. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2016.03.021.

YAO, W.; UR REHMAN, S. W.; WANG, H.; YANG, H.; YU, G.; WANG, Y.. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O3, and an electro-peroxone process. **Water Research**, Oxford, v. 138, p. 106–117, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.044.

YAO, Y.; KUBOTA, Y.; MURAKAMI, T.; OCHIAI, T.; ISHIGURO, H.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A.. Electrochemical inactivation kinetics of boron-doped diamond electrode on waterborne pathogens. **Journal of Water and Health**, Londres, v. 9, n. 3, p. 534–543, 2011. DOI: 10.2166/wh.2011.050.

YOKOGAWA ELECTRIC COPORATION. **pH and ORP learning Handbook**. Disponível em: www.yokogawa.com. Acesso em: 11 jul. 2022.

YOSHIHARA, S.; MURUGANANTHAN, M. Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 54, n. 7, p. 2031–2038, 2009. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2008.07.006.

ZHANG, F.; SUN, Z.; CUI, J.. Research on the mechanism and reaction conditions of electrochemical preparation of persulfate in a split-cell reactor using BDD anode. **RSC Advances**, Cambridgeshire, v. 10, n. 56, p. 33928–33936, 2020. DOI: 10.1039/D0RA04669H.

ZHANG, Q.; MA, R.; TIAN, Y.; SU, B.; WANG, K.; YU, S.; ZHANG, J.; FANG, J.. Sterilization efficiency of a novel electrochemical disinfectant against staphylococcus aureus.

Environmental science & technology, Washington, v. 50, n. 6, p. 3184–3192, 2016. DOI: 10.1021/ACS.EST.5B05108.

ZHANG, T.; HUANG, C.. Modeling the kinetics of uv/peracetic acid advanced oxidation process. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 54, n. 12, p. 7579–7590, 2020. DOI: 10.1021/acs.est.9b06826.

ZHANG, Z.; CHUANG, Y.; SZCZUKA, A.; ISHIDA, K. P.; ROBACK, S.; PLUMLEE, M. H.; MITCH, W. A. Pilot-scale evaluation of oxidant speciation, 1,4-dioxane degradation and disinfection byproduct formation during UV/hydrogen peroxide, UV/free chlorine and UV/chloramines advanced oxidation process treatment for potable reuse. **Water Research**, Oxford, v. 164, p. 114939, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114939.

ZHANG, Z.; ZHAO, Qi; SONG, H.; ZHANG, J.; WANG, L.; QI, J.; LIU, Y.; MA, J.. Comparative study about oxidation of trace N-nitrosamines by seven oxidation processes with a sensitivity improved determination method. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 236, p. 116009, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116009.

ZHOU, S.; HUANG, S.; LI, X.; ANGELIDAKI, I.; ZHANG, Y.. Microbial electrolytic disinfection process for highly efficient Escherichia coli inactivation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 342, p. 220–227, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.090

Anexos

Artigos utilizados para revisão bibliográfica:

Autor/Ano	Objetivo
MOUSSET et al. (2021)	Comparação entre POAs utilizando a degradação de fenol para avaliação
FERNANDES; SILVA; AQUINO (2021)	Avaliação do uso de métodos eletroquímicos usando DSA e BBD e POAs com base em luz solar na degradação de imidacloprida em água
VOIGT et al. (2021)	Avaliação cinética e de eficiência da degradação de metoprolol usando UV, UV/H2O2 e O3
THANAVEL et al. (2020)	O estudo busca avaliar a eficiência de um processo sinérgico entre Aeromonas hydrophila SK16 e H_2O_2 para degradação de corante, além de entender o seu mecanismo de reação
DE ALMEIDA; DE OLIVEIRA; DE SÁ (2020)	Degradação de compostos farmacêuticos avaliando o efeito da adsorção em carvão ativado no processo
DU et al. (2020)	Uso de POAs baseados em ozônio para o tratamento de águas residuais comparando os resultados com e sem filtração previa
KOWALSKA et al. (2020)	Utilização de fotocatalisadores ativos com a luz solar para degradação de compostos farmacêuticos
ZHANG et al. (2019)	Degradação de 1,4-dioxano utilizando 3 POAs avaliando as espécies oxidantes formadas e a formação de subprodutos tóxicos
LI et al. (2019)	Avaliação da utilização de uma lâmpada UV para melhora da degradação de sulfametazina
CUI et al. (2019)	Degradação de ácido húmico utilizando POAs e acoplados com luz UV
CAPODAGLIO; BOJANOWSKA-CZAJKA; TROJANOWICZ (2018)	Analise da degradação de fármacos comparando vários POAs
ROBACK et al. (2021)	Avaliação da degradação de NDMA e seus precursores usando POAs acoplados a UV
RAMOS et al. (2020)	Comparação em termos de cinética, vias, subprodutos e mecanismos de reação
IGWEGBE et al. (2019)	Degradação de ciprofloxacina utilizando degradação sonoquímica acoplada
KADAM et al. (2021)	Degradação de agrotóxico por cavitação hidrodinâmica

MAYER et al. (2019)	Fotocatálise e adsorção em membrana de filtração na descontaminação por moléculas orgânicas
TAK; VELLANKI (2020)	Avaliação da geração de subprodutos tóxicos durante o tratamento de água e diminuição do consumo de energia
ALVIM et al. (2020)	Avaliação do uso de POAs para o tratamento de efluentes com produtos farmacêuticos após a sua concentração por uma membrana, verificando da diminuição da concentração desses compostos até o efeito toxico crônico
SÁNCHEZ-MONTES et al. (2020)	Avaliação da oxidação, mineralização e toxicidade de bisfenol a usando UVC com 3 eletrólitos diferentes.
CERRETA et al. (2019)	Comparação entre UV-C/cloro livre e UV-C/H2O2 na degradação de quatro contaminantes emergentes em diferentes matrizes
MIRALLES-CUEVAS et al. (2017)	Degradação de micro-contaminantes e custo de implantação de processos utilizando luz solar e foto-fenton
RYAN et al. (2021)	Comparação de tratamento eletroquímicos, no caso, eletrocoagulação e eletrooxidação, juntos e independentemente
CARVALHO; MORAES (2021)	Avaliação do uso de alguns POAs na degradação de antibióticos em efluente farmacêutico simulado
BARNDÕK et al. (2018)	Avaliação de POAs na degradação de 1,4-dioxa buscando maximizar a biodegradabilidade e minimizar a geração de resíduos
SGROI; SNYDER; ROCCARO (2021)	Analise do consumo energético, formação de subprodutos e eficiência de degradação de alguns contaminantes e microrganismo patogênicos comparando vários POAs
KHODADADI et al. (2020)	Avaliação da eficiência de degradação de efluentes utilizando alguns POAs, usando DQO, DBO5, coliformes totais e coliformes fecais para analise
YAO et al. (2018)	Utilização de um POA baseado em ozônio para degradação de micro-contaminantes em várias matrizes
AGARKOTI; GOGATE; PANDIT (2021)	Avaliação da degradação de efluentes de estações de tratamento por cavitação acústica e cavitação hidrodinâmica acoplados
OKE; SINGH; GARG (2017)	Tratamento do efluente de indústria de papel por processos físicos e POAs
ÁNGEL-HERNÁNDEZ et al. (2021)	Influência do catalizador na degradação de compostos orgânicos por fontes de luz visível

SGROI et al. (2021)	Avaliação da degradação de fármacos e formação de subprodutos utilizando águas residuais
FARZANEH et al. (2021)	Degradação de fármacos, sozinhos e em conjunto utilizando alguns POAs
GĄGOL; PRZYJAZNY; BOCZKAJ (2018)	Tratamento de efluente industrial por cavitação acústica com POAs
LIU et al. (2019)	Avaliação da geração de radical hidroxila em POAs baseados em ozônio
BUTHIYAPPAN; ABDUL RAMAN (2019)	Avaliação da diminuição do TOC, DQO, redução de cor e consumo energético para cada um dos POAs
PÉREZ et al. (2017)	Tratamento de eluentes de indústria farmacêutica utilizando POAs
COLLIVIGNARELLI et al. (2020)	Tratamento de efluentes industriais farmacêuticos para retirada da cor e aumento da biodegradabilidade do efluente
HAUPT et al. (2019)	Avaliação de um conceito de POAE para o tratamento de efluentes sanitários
DI CESARE et al. (2020)	POAs na desinfecção utilizando o número de UFCs viáveis e analises moleculares para determinação das bactérias presentes
WANG et al. (2019)	Avaliação da degradação usando dois POAs, além da avaliação da geração de radicais hidroxila e dos subprodutos gerados
ROTT et al. (2018)	Remoção de contaminantes emergentes e à formação de organohalogênios absorvíveis com atividade estrogênica
LIU; DEMEESTERE; VAN HULLE (2020)	Uso de POAs baseados em ozônio para o tratamento de águas residuais. comparando os resultados com e sem filtração previa
MONTEOLIVA-GARCÍA et al. (2020)	Tratamento de águas residuais urbanas com contaminantes emergentes usando biorreator de membrana com e sem a adição de biofilme e o seu efeito no crescimento da biomassa
POBLETE et al. (2019)	Tratamento de lixiviado utilizando POAs, adsorção em carvão ativado feito de escama de peixe
AYOUB et al. (2019)	Comparação entre dois POAs no tratamento da água de um rio
ZHANG et al. (2020)	Avaliação da eficiência de POAs na degradação de subproduto de degradação