



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE/PB
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
DOUTORADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TESE DE DOUTORADO

SALOMÃO DE ANDRADE PASCOAL

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO COM
AUTOMAÇÃO: REMOÇÃO DE GLIFOSATO E OXITETRACICLINA
COM O SISTEMA H₂O₂/UV-C**

CAMPINA GRANDE – PB

2022

SALOMÃO DE ANDRADE PASCOAL

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO COM
AUTOMAÇÃO: REMOÇÃO DE GLIFOSATO E OXITETRACICLINA
COM O SISTEMA H₂O₂/UV-C**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima (PPGCTA/CCT/UEPB)

Coorientador: Prof.^a Dr.^a. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima
(PPGCTA/CCT/UEPB)

CAMPINA GRANDE – PB

2022

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

P281d Pascoal, Salomão de Andrade.

Desenvolvimento de um reator fotocatalítico com automação [manuscrito] : remoção de glifosato e oxitetraciclina com o sistema H₂O₂/UV-C / Salomão de Andrade Pascoal. - 2022.

161 p. : il. colorido.

Digitado.

Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2022.

"Orientação : Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

"Coorientação: Profa. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Fotocatálise homogênea. 2. Reator chicanado. 3. Plataforma Arduino. I. Título

21. ed. CDD 629.892

SALOMÃO DE ANDRADE PASCOAL

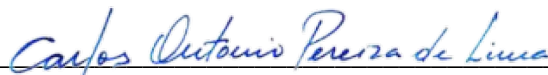
**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO COM
AUTOMAÇÃO: REMOÇÃO DE GLIFOSATO E OXITETRACICLINA
COM O SISTEMA H₂O₂/UV-C**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

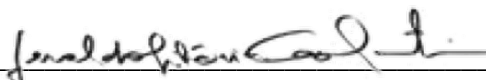
Área de concentração: Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos

Aprovada em: 19/08/2022

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima (Orientador) - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof.^a Dr.^a Geralda Gilvania Cavalcante de Lima (Coorientador) - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



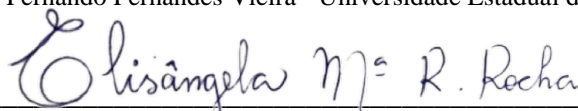
Prof.^a Dr.^a Keila Machado de Medeiros - Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)



Prof.^a Dr.^a Neyliane Costa de Souza - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

AGRADECIMENTOS

A realização desse sonho se deve a contribuição de várias pessoas em minha trajetória de vida. Inicia-se pelo reconhecimento de todo o carinho e apoio de minha família que sempre esteve ao meu lado de forma incondicional.

Agradecimento especial direcionado para todos os professores que fazem parte da minha formação desde criança até a minha fase adulta.

Carinho especial dedicado aos meus orientadores que também acreditaram na minha capacidade produtiva e que seria possível tornar real essa etapa de formação.

A presença e o carinho de todos foram essenciais nessa conquista!!!

RESUMO

O crescimento acentuado da população mundial necessita da produção otimizada de alimentos e o agronegócio representa um dos pilares de sustentação da sociedade contemporânea. A alta produtividade de alimentos no agronegócio é atingida com a adoção de substâncias químicas que eliminem microrganismos causadores de desordens fisiológicas em plantas e animais e de otimizadores de crescimento celular. Nesse contexto, se destacam a utilização do defensivo agrícola denominado de Glifosato que elimina plantas invasoras das plantações, além do uso do antibiótico denominado oxitetraciclina (OTC) que atua na prevenção de infecções de ordem subclínica e como promotores de crescimento dos animais. As referidas substâncias são contaminantes persistentes aos tratamentos convencionais de água e de esgotos, necessitando de metodologias alternativas e limpas para sua remoção da matriz hídrica. Com isso, foi desenvolvido no presente estudo um reator fotocatalítico com automação, aplicando o sistema $H_2O_2/UV-C$ (254 nm), no tratamento de soluções aquosas homogêneas de Glifosato comercial e de OTC de formulação veterinária. A automação utilizou a plataforma Arduino e promoveu monitoramento e controle de pH e de temperatura. O estudo foi balizado por planejamentos experimentais e avaliado pela aplicação das ferramentas estatísticas ANOVA, teste F, teste de Tukey e a comparação com o valor-p. O reator fotocatalítico teve como configuração ideal a temperatura de 50°C da solução em tratamento, utilizando lâmpadas UV-C (254 nm) com intensidade de radiação total de 20,90 $mW\ cm^{-2}$, aplicando-se os valores de pH 6 com 3h de tratamento para OTC veterinária e utilizando o pH 9 com 1h de tratamento para Glifosato comercial. O reator fotocatalítico foi eficaz na remoção do Glifosato comercial e da OTC veterinária, removendo completamente o agrotóxico e tendo uma remoção máxima de 97% do antibiótico.

Palavras-chave: Fotocatálise homogênea. Reator chicanado. Plataforma Arduino

ABSTRACT

The sharp growth of the world population requires the optimized production of food and agribusiness represents one of the pillars of support of contemporary society. High food productivity in agribusiness is achieved with the adoption of chemical substances that eliminate microorganisms that cause physiological disorders in plants and animals and cell growth optimizers. In this context, the use of the agricultural pesticide called Glyphosate which eliminates invasive plants from plantations, in addition to the use of the antibiotic called oxytetracycline (OTC) which acts in the prevention of subclinical infections and as animal growth promoters. These substances are persistent contaminants to conventional water and sewage treatments, requiring alternative and clean methodologies for their removal from the water matrix. Thus, in the present study, a photocatalytic reactor with automation was developed, applying the H₂O₂/UV-C system (254 nm), in the treatment of homogeneous aqueous solutions of commercial Glyphosate and veterinary OTC formulations. The automation used the Arduino platform and promoted monitoring and control of pH and temperature. The study was guided by experimental designs and evaluated by the application of statistical tools ANOVA, F test, Tukey test and comparison with the p-value. The photocatalytic reactor had as an ideal configuration the temperature of 50°C of the solution being treated, using UV-C lamps (254 nm) with a total radiation intensity of 20.90 mW cm⁻², applying the values of pH 6 with 3h treatment for veterinary OTC and using pH 9 with 1h treatment for commercial Glyphosate. The photocatalytic reactor was effective in removing commercial Glyphosate and veterinary OTC, completely removing the pesticide and having a maximum removal of 97% of the antibiotic.

Keywords: Homogeneous Photocatalysis. Chicaned Reactor. Arduino Platform

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rota de degradação do Glifosato pelo sistema H ₂ O ₂ /UV-C.....	29
Figura 2 - Estrutura química da OTC.....	31
Figura 3 - Arranjo experimental da fase 1.....	35
Figura 4 - Esquema do reator na fase 2: Vista superior do reator chicanado.....	36
Figura 5 - Componentes da unidade de tratamento na fase 2:.....	36
Figura 6 – Sistema automatizado de amostragem.....	42
Figura 7 – Sistema automatizado para o ajuste de pH.....	43
Figura 8 – Sistema automatizado de aquecimento do efluente.....	44
Figura 9 – Sistema automatizado de resfriamento do efluente.....	44
Figura 10 – Sequência de procedimentos na etapa preliminar.....	45
Figura 11 - Sequência de procedimentos na fase 1.....	46
Figura 12 - Sequência de procedimentos na fase 2.....	46
Figura 13 - Diagrama de Pareto na remoção do Glifosato na fase 1.....	50
Figura 14 - Curvas de contorno nos dados de remoção do Glifosato na fase 1.....	51
Figura 15 - Diagrama de Pareto: Influência das variáveis na concentração final do Glifosato no plano 1 da fase 2.....	53
Figura 16 - Efeitos padronizados das variáveis na concentração final do Glifosato: plano 1 da fase 2.....	54
Figura 17 - Curvas de contorno na concentração final de Glifosato: plano 1 da fase 2.....	55
Figura 18 - Diagrama de Pareto nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2.....	57
Figura 19 - Efeitos padronizados das variáveis nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2.....	57
Figura 20 - Curvas de contorno nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2.....	58
Figura 21 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2.....	60
Figura 22 - Efeitos padronizados das variáveis dos dados de concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2.....	61
Figura 23 - Curvas de contorno dos dados de concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2.....	62

Figura 24 - Diagrama de Pareto nos dados de concentração final da OTC na fase 1.....	67
Figura 25 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC na fase 1.....	68
Figura 26 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2.....	71
Figura 27 - Efeitos padronizados das variáveis dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2.....	72
Figura 28 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2.....	73
Figura 29 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2.....	75
Figura 30 - Efeitos padronizados das variáveis dos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2.....	76
Figura 31 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2.....	77
Figura 32 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2.....	79
Figura 33 - Efeito padronizado dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2.....	80
Figura 34 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis e níveis do DCCR na fase 1.....	38
Tabela 2 - Matriz dos experimentos na fase 1.....	38
Tabela 3 – Variáveis e níveis do DCC na fase 2.....	39
Tabela 4 - DCC na fase 2: plano 1.....	39
Tabela 5 - DCC na fase 2: plano 2.....	39
Tabela 6 - DCC na fase 2: plano 3.....	40
Tabela 7 - Métodos utilizados nos experimentos em todas as etapas.....	41
Tabela 8 - Concentrações removidas de Glifosato após a fotólise e a peroxidação.....	47
Tabela 9 - Remoção do Glifosato na fase 1.....	48
Tabela 10 - ANOVA dos dados de remoção do Glifosato na fase 1.....	49
Tabela 11 - Valores de remoção e de concentração final do Glifosato no plano 1 da fase 2...52	52
Tabela 12 - ANOVA dos dados do plano 1 da fase 2 na concentração final do Glifosato.....	52
Tabela 13 - Remoção e concentração final do Glifosato no plano 2 da fase 2.....	56
Tabela 14 - Aplicação da ANOVA nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2.....	56
Tabela 15 - Remoção e concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2.....	59
Tabela 16 - Aplicação da ANOVA nos dados de concentração final do Glifosato dos experimentos do plano 3 da fase 2.....	60
Tabela 17 - Execução dos experimentos com os VC na remoção de Glifosato na fase 2.....	62
Tabela 18 - Concentrações finais de OTC nos testes preliminares.....	64
Tabela 19 - Concentração final e remoção da OTC veterinária na fase 1.....	65
Tabela 20 - Estudo cinético nos dados de concentração final da OTC na fase 1.....	66
Tabela 21 - Aplicação da ANOVA nos dados de concentração final da OTC na fase 1.....	67
Tabela 22 - Concentração final e removida da OTC com os VC na fase 1.....	69
Tabela 23 - Concentração final e remoção da OTC no plano 1 da fase 2.....	70
Tabela 24 - Estudo cinético dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2...70	70
Tabela 25 - ANOVA dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2.....	71
Tabela 26 - Concentração final e remoção da OTC nos experimentos do plano 2 da fase 2...74	74
Tabela 27 - Estudo cinético nos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2...74	74
Tabela 28 - ANOVA nos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2.....	75
Tabela 29 - Concentração final e a remoção da OTC nos experimentos do plano 3 da fase 2.....	78

Tabela 30 - Estudo cinético dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2...	78
Tabela 31 - ANOVA nos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2.....	79
Tabela 32 - Concentração final e remoção da OTC com a configuração VC na fase 2.....	82
Tabela 33 - Consumo (%) de H ₂ O ₂ nos dados de degradação com Glifosato na fase 1.....	86
Tabela 34 - Consumo (%) de H ₂ O ₂ e remoção (%) de Glifosato na fase 2.....	86
Tabela 35 - Consumo (%) de H ₂ O ₂ e remoção (%) de Glifosato com a configuração de VC da fase 2.....	87
Tabela 36 - Consumo (%) de H ₂ O ₂ e remoção (%) de OTC na fase 1.....	88
Tabela 37 - Consumo (%) de H ₂ O ₂ e remoção (%) de OTC da fase 2.....	89
Tabela 38 - Consumo (%) de H ₂ O ₂ e remoção (%) de OTC com a configuração de VC.....	89
Tabela 39 - ANOVA nos dados de compensação automática do pH nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2.....	91
Tabela 40 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de pH nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2.....	91
Tabela 41 - ANOVA nos dados de compensação automática de temperatura nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2.....	92
Tabela 42 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de temperatura nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2.....	93
Tabela 43 - ANOVA nos dados de compensação automática de pH nos experimentos de degradação da OTC na fase 2.....	94
Tabela 44 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de pH nos experimentos de degradação da OTC na fase 2.....	95
Tabela 45 - ANOVA nos dados de compensação automática de temperatura nos experimentos de degradação da OTC na fase 2.....	96
Tabela 46 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de temperatura nos experimentos de degradação da OTC na fase 2.....	96

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Glifosato.....	16
3.2 Oxitetraciclina	19
3.3 Processos oxidativos avançados (POAs)	22
3.3.1 Sistema H ₂ O ₂ /UV.....	26
3.4 Cinética de reação.....	33
4 METODOLOGIA	35
4.1 Local de estudo.....	35
4.2 Unidades experimentais	35
4.3 Descrição dos experimentos.....	37
4.3.1 Etapa Preliminar.....	37
4.3.2 Planejamentos experimentais.....	37
4.3.3 Cálculo do percentual de remoção	40
4.3.4 Cálculo da ordem de reação.....	40
4.3.5 Parâmetros analisados	40
4.3.6 Automação.....	41
4.3.7 Procedimentos experimentais	45
6 RESULTADOS	47
6.1 Considerações gerais	47
6.2 Glifosato.....	47
6.2.1 Etapa Preliminar.....	47
6.2.2 Fase 1.....	48
6.2.3 Fase 2.....	51
6.3 Oxitetraciclina	64
6.3.1 Etapa Preliminar.....	64

6.3.2 Fase 1.....	65
6.3.3 Fase 2.....	69
6.4 Peróxido de hidrogênio.....	84
6.5 Dados do controle automático de pH e temperatura	90
6.5.1 Glifosato	90
6.5.2 Oxitetraciclina.....	93
6.5.3 Discussão geral dos dados de controle de pH e temperatura.....	97
6.6 Produtos gerados da pesquisa.....	99
7 CONCLUSÃO	100
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
ANEXO 1	125
ANEXO 2.....	129
ANEXO 3.....	141
ANEXO 4.....	149

1 INTRODUÇÃO

O setor agropecuário é um dos pilares de manutenção da vida na sociedade humana e o crescimento acentuado das populações exige que a produção dos alimentos seja otimizada, sendo necessário a adoção de condutas que aumentem a produtividade dos alimentos. Uma das práticas executadas para assegurar a maior produtividade é a utilização de substâncias químicas como agrotóxicos (setor agrícola) e de medicamentos veterinários (setor pecuarista). Os usos dessas substâncias permitiram as suas inserções no meio ambiente e exigem manejos técnicos adequados para as suas remoções nas matrizes ambientais, em especial no meio aquoso, pois são denominadas de contaminantes persistentes por não serem removidas eficazmente nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE), visto que elas adotam metodologias convencionais de tratamento (BASTOS et al., 2017; CLASEN et al., 2017).

O Glifosato é um dos representantes de maior importância no grupo dos agrotóxicos, sendo utilizado como herbicida pela sua característica não seletiva que permite a eliminação de plantas intrusas nas atividades de agricultura em geral, sendo também classificado como um contaminante persistente no meio ambiente (MEFTAUL et al., 2020). O Glifosato é o herbicida mais utilizado na história, pois desde 1974 houve uma pulverização de 1,6 bilhões de quilos nas Américas e 8,6 bilhões de quilos em todo o mundo. Ressaltando-se que o uso foi acentuado em 15 vezes com o desenvolvimento das culturas geneticamente modificadas a partir de 1996. Estima-se que no ano de 2014 houve utilização de mais de 800 milhões de quilos de Glifosato a nível mundial, sendo 90% em atividades agrícolas de produção alimentar e cerca de 10% em aplicações não-agrícolas. Na Europa ocorreu um acumulado de vendas no período de 2013 a 2017 de aproximadamente 241 milhões de quilos de Glifosato, onde apenas no ano de 2017 houve a maior venda anual no valor de 49427 milhões de quilos do referido agrotóxico (BENBROOK, 2016; ANTIER et al., 2020; INSTITUTO RAMAZZINI, 2020). O Glifosato também é a substância química mais utilizada no setor agrícola brasileiro, pois segundo IBAMA (2020) foi comercializada mais de 195 mil toneladas desse ingrediente ativo no ano de 2018.

As outras substâncias químicas relevantes na contaminação ambiental são os produtos farmacêuticos, evidenciando-se os medicamentos industrializados com expressivo consumo nos meios urbano e rural. Em ambiente rural, se terá a maior contaminação pelos medicamentos veterinários por causa da sua utilização nas atividades de produção animal. O

Brasil tem como principal prática o sistema de produção animal por confinamento, baseado no intenso uso de medicamentos na prevenção e no tratamento de distúrbios fisiológicos (BASTOS et al., 2017; BAI et al., 2019).

Os antibióticos possuem grande aplicabilidade nas atividades relacionadas ao setor pecuarista, representando importante recurso ao combate preventivo e curativo de infecções causadas por bactérias. Outra finalidade de uso dos antibióticos é na promoção do crescimento animal pelo aumento da conversão alimentar em desenvolvimento celular, permitindo o encurtamento no tempo de negociação do animal como produto alimentar. Os antibióticos são significativos agentes contaminantes ambientais e a sua mensuração em águas permite a dedução da sua boa estabilidade e solubilidade em meio aquoso. Nesse cenário estão inseridos os antibióticos do grupo das tetraciclina, podendo-se destacar a oxitetraciclina (OTC) que são amplamente utilizadas para a prevenção e o tratamento de uma variedade de infecções bacterianas em animais do setor pecuarista, a OTC também se caracteriza por ser um contaminante persistente na matriz hídrica (KNOPP et al., 2016; BAI et al., 2019).

Com isso, faz-se necessária o uso de ferramentas metodológicas que garantam o tratamento da água potencialmente contaminada por alguma substância persistente e nociva ao homem ou aos demais constituintes dos ecossistemas locais. Os processos oxidativos avançados (POAs), a exemplo do sistema que utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de radiação ultravioleta (UV-C com 254 nm), são recursos técnicos com capacidade para remoção de agrotóxicos e de antibióticos em meio aquoso (WANG et al., 2017).

O manejo correto das variáveis físicas que regulam os sistemas de tratamento por POAs garante uma eficiência de remoção elevada. Uma estratégia a ser utilizada na configuração dos reatores fotocatalíticos é a inclusão de elementos de automação, podendo-se realizar o monitoramento e o controle das principais variáveis físicas que determinam a configuração ideal dos reatores utilizados. Assim, no presente estudo se desenvolveu um reator fotocatalítico com automação, usando a plataforma Arduino, para o tratamento de água contaminada por Glifosato comercial ou OTC veterinária nas suas formulações comerciais. Fazendo-se uso do sistema H_2O_2 /UV-C com os valores de pH e de temperatura monitorados e controlados automaticamente por uma unidade eletrônica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um reator fotocatalítico com automação para tratar águas que estejam contaminadas por Glifosato comercial e oxitetraciclina veterinária, fazendo-se uso de um fotoreator chicanado com a aplicação do sistema $H_2O_2/UV-C$ (254 nm) e da plataforma Arduino para monitoramento e controle automático.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficiência de remoção dos contaminantes em estudo de acordo com a variação de parâmetros (pH, concentração de peróxido de hidrogênio, intensidade de radiação, tempo de tratamento e a temperatura no tratamento);
- Desenvolver e avaliar os sistemas de monitoramento e controle de pH e temperatura no reator fotocatalítico, baseados na plataforma Arduino.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O crescimento acentuado da economia e da população na sociedade atual gerou um importante impacto nas matrizes ambientais pela produção e lançamento mais intenso de novos poluentes persistentes ao manejo convencional. A matriz hídrica representa um dos maiores condicionantes da vida animal, visto que é vital a vida humana pela necessidade de consumo de água potável e pela oferta de recursos hídricos para a produção rural e industrial (FENG et al., 2020).

Dentre os poluentes persistentes há destaque para duas categorias com marcante presença no modo de vida e no setor produtivo contemporâneo, são elas os agrotóxicos e os medicamentos do tipo antibióticos. Essas substâncias estão sendo identificadas em todo o mundo nos mananciais de abastecimentos urbanos e rurais, causando desequilíbrios funcionais e constitutivos nos mais diversos tipos de espécies animais, vegetais e nos seres humanos. Neste cenário, pode-se elencar como importante representante dos agrotóxicos a substância denominada Glifosato e como ícone dos antibióticos, o princípio ativo do grupo das tetraciclina, designado como oxitetraciclina (OTC) (BEN et al., 2020; ZWART et al., 2020).

É sabido que a grande maioria das propriedades rurais possui limitação financeira e há o predomínio de compartilhamento de uma fonte hídrica para dessedentação das pessoas e para os processos produtivos. Essa realidade está presente na região de clima semiárido do nordeste brasileiro pela condição natural de escassez de recursos hídricos, essa condição incentiva a adoção de medidas de convivência com a seca para que ocorra a manutenção das populações urbana e rural. A principal medida adotada é a construção de estruturas de armazenamento de águas superficiais como cisternas, açudes e barragens, além da perfuração de poços para uso das águas subterrâneas. No meio rural, especialmente os mais afastados dos centros urbanos, não há sistemas coletivos de tratamento dos recursos hídricos, por isso que a população deverá adotar de forma individualizada o tratamento da água que será consumida ou utilizada em outras atividades na propriedade na forma de reuso (SANTOS et al., 2012; SOUSA et al., 2016; NOSCHANG et al., 2017).

3.1 Glifosato

O herbicida Glifosato pode receber a denominação de Glifosato (N-fosfonometil glicina), com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, sendo não-seletivo, sistêmico e pós-emergente. É classificado como organofosfato e tem a sua aplicação com predominância do modo de pulverização, havendo absorção nas plantas através das folhas e caulículos novos (COX, 1998; CETESB, 2018). No mercado brasileiro o Glifosato possui importante participação, haja vista que nos anos de 2014 a 2018 houve uma venda total de agrotóxicos na ordem de 2 milhões de toneladas com uma parcela de 35,5% só de Glifosato (IBAMA, 2020).

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos e essa conduta resulta na premissa de que os defensivos agrícolas representam a segunda maior causa de contaminação da matriz hídrica brasileira, haja vista que os solos contaminados são vetores na inserção de defensivos agrícolas nas águas superficiais e subterrâneas pelos processos de lixiviação e percolação, respectivamente. A inserção dos agrotóxicos na água causa efeitos danosos na fauna e flora aquáticas, havendo provável efeito bioacumulativo que torna o consumo de peixes um potencial agente de ameaça à saúde humana, além da possibilidade real de contaminação de lavouras que estejam à jusante dos pontos de contaminação e que sejam irrigadas por essas águas (ZACARIAS et al., 2017; BAI et al., 2019).

A inserção do Glifosato nos mananciais pode ocorrer pelo fenômeno da erosão do solo, pela lavagem dos aparelhos de aplicação diretamente nas águas e pela utilização direta do herbicida na água para o controle de plantas emergentes. Esse herbicida causará malefícios no equilíbrio do ecossistema aquático como alterações danosas na fisiologia dos animais a exemplo de mutações enzimáticas deletérias que diminuem a sobrevivência dos organismos. Constatações estas que sugerem a possibilidade de desequilíbrio fisiológico em humanos na ocorrência de consumo de águas contaminadas por Glifosato (TEIXEIRA et al., 2018; WILKENS et al., 2019).

O modo de ação consiste na inibição metabólica de formação de aminoácidos aromáticos essenciais para os processos de fotossíntese da planta, ocorrendo através da inibição da enzima enolpiruvil-chiquimato-fosfato-sintase (EPSPS) da via metabólica do chiquimato com o impedimento da formação da tirosina, triptofano e fenilalanina. Essas substâncias são essenciais para a composição de proteínas que irão fazer parte da constituição de compostos importantes como hormônios e flavonoides (ROSS e CHILDS, 1996; PETERSON et al., 2001; STEPHENSON et al., 2006).

As formulações comercializadas possuem adição de surfactantes para impedir a formação de bolhas e o prolongamento em áreas além das folhas pulverizadas, por isso parte do material aplicado será depositado no ambiente próximo. No ambiente, o Glifosato pode seguir caminhos como formação de complexos com íons metálicos Ca^{+2} e Mg^{+2} geralmente na matriz hídrica, adsorver-se em partículas em suspensão ou sedimentos em água e solo, absorção e metabolismo nas plantas não alvo e biodegradação por microrganismos resistentes à ação do agrotóxico (PRATA e LAVORENTI, 2000).

O principal efeito negativo apontado pela presença do Glifosato no solo está relacionado com os processos de nitrificação e desnitrificação. É sabido que o agrotóxico não causa a diminuição da quantidade e diversidade de microrganismos, mas interfere negativamente na expressão genética relacionada aos processos metabólicos citados (LU et al., 2018; ROMDHANE et al., 2019).

Na matriz hídrica, a presença do herbicida em estudo, poderá causar efeitos tóxicos a flora e prejudicar a fauna. Os organismos que fizerem parte do fitoplâncton e que tiverem na rota metabólica a enzima EPSPS, serão os mais afetados pela presença do Glifosato, a exemplo de algas fotossintéticas. Um grupo de organismos suscetíveis às ações do Glifosato são os anfíbios por terem elevada taxa de mortalidade na fase larval (TSUI e CHU, 2003; RELYEA, 2005; SIIMES et al., 2006).

O Glifosato não é utilizado de forma isolada porque as formulações comerciais possuem outros componentes no veículo como os surfactantes. Essas substâncias também são danosas e causam diminuição da biomassa constituída por crustáceos, anfíbios, peixes, mexilhão, protozoa e animais terrestres que bebam água contaminada ou se alimentem de animais aquáticos com o agrotóxico (MORENO et al. 2014; RISSOLI et al. 2016; LI et al. 2017; PROSSER et al. 2017; ZHANG et al. 2017).

Os surfactantes também apresentam alta toxicidade e podem causar irritações nos olhos, sistema respiratório e pele das pessoas executoras da aplicação do herbicida. Uma das principais substâncias surfactantes identificada e pesquisada é o polioxietileno amina (POEA), este composto químico interfere negativamente nas reações oxidativas de fosforilação e causam estresse oxidativo e efeitos cardiotoxicos em humanos (GRESS et al., 2015).

A ingestão do Glifosato causa alterações qualitativa e quantitativa da flora intestinal dos humanos e interferem nos processos metabólicos do organismo, resultando em distúrbios fisiológicos decorrentes da falta de triptofano, fenilalanina, tirosina, metionina, glicina, serotonina, melatonina, melanina, epinefrina, dopamina, hormônios da tireoide, folato, coenzima Q10, vitamina K e vitamina E (SAMSEL e SENEFF, 2015).

As alterações da flora intestinal, pela inibição das bactérias que utilizam a enzima EPSPS, pode ter como consequência o aumento do chiquimato que está relacionado como um indutor de desenvolvimento de células cancerígenas no homem e demais animais. Outro efeito importante apontado como consequência da presença sistêmica do Glifosato, é a redução da atividade da enzima aromatase com consequente interferência na síntese de estrógenos a partir da testosterona causando transtornos como o aumento de peso, alterações de humor, doenças cardíacas, pré-diabetes, entre outros (BENACHOUR et al., 2007; MA e NING, 2019; MESNAGE et al., 2021). O Glifosato também possui potencial danoso aos tecidos hepáticos e renais (acúmulo de metais de arsênio e cádmio), sendo absorvido por via oral e dérmica com a excreção principal por via urinária (JAYASUMANA et al., 2014; AGOSTINI et al., 2018).

A baixa seletividade do herbicida potencializa os danos ambientais, pois o largo espectro de atividade permite destruir ambientes naturais pela eliminação de plantas, bactérias e demais microrganismos que servem ou produzem alimentos para os seres constituintes de determinado ecossistema (MEFTAUL et al., 2020). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão que regulamenta as concentrações máximas dos agrotóxicos nas matrizes ambientais, com relação ao Glifosato a normativa técnica reguladora da concentração máxima na matriz hídrica é a Resolução N° 357 de março de 2005. A referida RDC estabelece que os limites máximos de concentração de Glifosato em águas doces de classes 1 e 2 sejam de 65 $\mu\text{g L}^{-1}$ e nas de classe 3 sejam de 280 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A presença de Glifosato em mananciais é uma realidade presente em diversas localidades, como pode ser verificado nas informações no Quadro 1.

Quadro 1 – Presença de Glifosato na matriz hídrica em diferentes localidades

Autor	Localidade	Resultado
Osten e Dzul-Caamal (2017)	Hopelchén no México	Água = 1,42 $\mu\text{g L}^{-1}$ Urina = 0,47 $\mu\text{g L}^{-1}$
Primost et al. (2017)	Pampas na Argentina	1,80 e 1,90 $\mu\text{g L}^{-1}$
Guardo e Finizio (2018)	Lombardia no norte da Itália	Acima de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
John e Liu (2018)	Pensilvânia nos Estados Unidos	0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$
Cecília et al. (2018)	Po Valley na Itália	2 $\mu\text{g L}^{-1}$
Masiol et al. (2018)	Veneto na Itália	0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$
Carles et al. (2019)	França	Total de amostras contaminadas de 53790
Lutri et al. (2019)	Córdoba na Argentina	0,2 a 167,4 $\mu\text{g L}^{-1}$
Okada et al. (2020)	Melbourne na Austrália	1,8 a 2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$
Silva-Madera et al. (2021)	Jalisco no México	56,96 a 510,46 $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O Glifosato persiste aos tratamentos convencionais de água e esgoto nos modelos que tenham como agentes protagonistas os microrganismos. Na configuração das estações de tratamentos não são inseridos na aclimatação dos microrganismos a presença de micro poluentes como o Glifosato, por isso essa substância persiste ao tratamento causando em primeiro momento uma diminuição na população microbiana das estações e consequente perda momentânea de rendimento na eficiência geral do tratamento (JONSSON, 2000; GRUNDITZ e DALHAMMAR, 2001).

Os estudos que abordam a temática da chegada dos agrotóxicos nas estações de tratamento, têm como foco de pesquisa a identificação do Glifosato nos efluentes das estações ou no lodo ali produzido e sedimentado. As premissas apresentadas podem ser afirmadas pelos resultados de trabalhos como o realizado por Kolpin et al. (2006) que avaliou a presença de Glifosato e do seu principal produto de degradação o AMPA em 40 amostras de efluentes tratados em 10 estações de tratamento de esgotos localizadas nos Estados Unidos. A pesquisa resultou na identificação de AMPA em 67,5% e de Glifosato em 17,5% das amostras coletadas e analisadas. Os pesquisadores Poiger et al. (2020) estudaram materiais coletados na estação de tratamento de esgotos da cidade de Horgen na Suíça, por um período de 49 dias. A referida pesquisa coletou amostras de esgoto no tratamento primário (efluente do tratamento mecânico), secundário (tratamento biológico e químico) e no final da estação (após filtração em areia), tendo como resposta das análises a presença de Glifosato em todas as amostras com uma remoção média de 87%.

3.2 Oxitetraciclina

As tetraciclina são substâncias classificadas como antibióticos que tem obtenção de forma natural pela fermentação realizada por *Streptomyces* spp. ou por processos semissintéticos. As substâncias de origem natural são clortetraciclina, oxitetraciclina, tetraciclina e demeclociclina. Os princípios ativos de origem semissintéticos incluem doxiciclina, minociclina, metaciclina, limeciclina, rolitetraciclina e tigeciclina. Todos possuem amplo espectro de atuação sobre os microrganismos, permitindo a sua utilização contra infecções causadas por bactérias gram-positivas e gram-negativas, dos gêneros Chlamydiae, micoplasmas, rickettsiae, coxiellae, espiroquetas e micobactérias (CHOPRA, 2010).

A OTC é um produto de fermentação realizada pelo *Streptomyces rimosus*, apresentando característica bacteriostática com mecanismo de ação relacionado com a inibição da síntese proteica bacteriana que permite o seu uso contra bactérias gram-positivas e gram-negativas. A forma de administração mais utilizada é por via oral e a sua absorção no sistema gastrointestinal é incompleta (em média 60%), diminuindo na presença de substâncias alcalinas e quelantes a exemplo do leite e dos sais de alumínio, cálcio, magnésio e ferro, podendo resultar em diminuição da sua concentração em torno de 50% no plasma sanguíneo. A via de eliminação é através das fezes e da urina do usuário e há a possibilidade de efeitos adversos como fotosensibilidade da pele ao sol, distúrbios gastrointestinais e alteração da função renal (CHOPRA, 2010).

A OTC é um antibiótico de amplo espectro que pode ser utilizado por humanos e pelos demais animais, ressaltando-se que há formulações exclusivas para uso humano e para uso dos demais animais para os quais se utiliza o termo medicamento veterinário. A diferença entre as formulações de uso humano e as veterinárias está na concentração dos princípios ativos e nos constituintes dos veículos e excipientes, cujos componentes e concentrações são diferentes entre cada fabricante (AHMED e KASRAIAN, 2002; CHOPRA, 2010; SPINOSA e TÁRRAGA, 2017).

Assim como outros tipos de antibióticos, a OTC possui representativo uso no setor produtivo de alimentos. As formulações veterinárias possuem aplicabilidade no tratamento de infecções, usando-se doses terapêuticas do medicamento, e como promotores de crescimento. Assim, esta última forma de utilização faz a aplicação do princípio ativo em doses subterapêuticas para que o antibiótico atue como um aditivo alimentar. Os aditivos alimentares são substâncias utilizadas nas rações para modificar beneficemente as características físico-químicas da ração objetivando maiores conversão alimentar, crescimento celular e tecidual com consequente aumento da rentabilidade na venda do animal ou de seus produtos (NETTO et al., 2014; ZHANG et al., 2014; TORRES et al., 2015; CARDINAL et al., 2019).

A OTC possui importante participação nos setores de produção de gado de corte, suínos, aves e na criação de peixes (aquacultura). A OTC por possuir baixa absorção, nos animais alvos, tem significativa eliminação nas fezes e urina que podem contaminar os solos e os mananciais adjacentes das atividades produtivas, por isso que a prática de utilizar os dejetos dos animais como adubo orgânico possui significativo risco de contaminação ambiental. Os princípios ativos medicamentosos em doses terapêuticas e subterapêuticas são capazes de afetar o meio ambiente onde forem inseridos, podendo causar seleção de

organismos e microrganismos resistentes às suas ações (CHRISTIAN et al., 2003; ALEXY et al., 2004; HONG et al., 2018; SIEDLEWICZ et al., 2020). Não há normativas técnicas dos órgãos fiscalizadores oficiais que estabeleçam concentrações limites de OTC em mananciais destinados a consumo humano, havendo a instrução normativa técnica nº 51 de dezembro de 2019 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que estabelece limite de concentração em alimentos, podendo-se destacar o limite máximo de resíduos para OTC de 200 mcg Kg⁻¹ no tecido muscular de camarão gigante (*Penaeus monodon*) e peixes (músculos e pele).

Além da possibilidade da contaminação ambiental pelo manejo inadequado das fezes e urina dos animais que fazem uso da OTC, existe uma importante via de contaminação que são as águas com a OTC em dose subterapêutica que são utilizadas na dessedentação dos animais. Tendo-se como um exemplo importante no cenário do agronegócio a avicultura, em especial nas atividades dos empreendedores iniciantes, que na sua grande maioria possuem limitações financeiras que os impedem de, logo no início das atividades produtivas, terem elementos ou sistemas automatizados que garantam um aproveitamento otimizado dos insumos. Por isso, tem-se um sistema de dessedentação das aves de caráter manual onde diariamente faz-se a troca da solução homogênea de OTC que é disponibilizada aos animais. Assim, frequentemente há a necessidade de descarte da solução de OTC do dia anterior de forma adequada que consistirá na submissão desse material aquoso a algum tipo de tratamento. Na falta desse tratamento ou na ausência de conscientização do empreendedor da necessidade dessa conduta para impedir impactos ambientais, seguramente esse material será lançado no solo próximo ao local do empreendimento e fatalmente esse poluente chegará em alguma matriz hídrica superficial ou subterrânea (DÍAZ-CRUZ et al., 2003; QUEVEDO et al., 2013; ZOETIS, 2016; ZHAO-JUN et al., 2019).

A OTC é um contaminante persistente aos tratamentos convencionais de água e esgotos, em especial àqueles que fazem uso de microrganismos no processo pelo fato deles não serem aclimatados na fase de implementação do projeto da planta de tratamento. Por conseguinte, o antibiótico estará no material final que sairá das estações de tratamento e será inserido na matriz hídrica que receberá o despejo desses efluentes tratados na estação. Outra possibilidade de contaminação ambiental é a utilização do material retirado da ETE (a exemplo do lodo excedente) como fertilizantes orgânicos em atividades agrícolas que terá como consequência a contaminação do solo e da água pelo antibiótico. Assim, a persistência do contaminante trará danos às matrizes ambientais e aos organismos que a constituem ou àqueles que façam uso de recursos naturais provenientes delas. A principal consequência destacada será o aparecimento

de superbactérias resistentes às ações da OTC, por conseguinte se os microrganismos selecionados tiverem alto grau de patogenicidade o tratamento terá significativa dificuldade para eliminação do patógeno (AHMAD e KASRAIAN, 2002; GIGER et al., 2003; KIM et al., 2007; WATKINSON et al., 2007; HUANG et al., 2012; BIROŠOVÁ et al., 2014).

A presença de OTC nas matrizes ambientais é confirmada nos trabalhos científicos realizados em diversas localidades, tendo-se essas informações no Quadro 2.

Quadro 2 – Presença de OTC na matriz hídrica em diferentes localidades

Autor	Localidade	Resultado
Ding et al. (2017)	Poyang na China	48,7 ng L ⁻¹
Hussain et al. (2017)	Lahore no Paquistão	0,02 a 0,40 ng L ⁻¹
Siedlewicz et al. (2017)	Polônia	5 ng g ⁻¹ (sedimento do manancial)
Li et al. (2018)	Gansu na China	1,56 a 87,89 ng L ⁻¹
Ashfaq et al. (2019)	Cidade de Lahore no Paquistão	374 ng L ⁻¹
Wang et al. (2019)	Jiangsu na China	8,98 ng L ⁻¹
Ben et al. (2020)	China	10 ng L ⁻¹
Chen et al. (2020)	Dongguan na China	7,54 ng L ⁻¹
Han et al. (2020b)	Shandong na China	1478,29 ng g ⁻¹ (sedimento do manancial)
Choi et al. (2020)	Jeolla na Korea	116 ng L ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

3.3 Processos oxidativos avançados (POAs)

A aplicabilidade dos POAs já possui significativa evolução graças à continuidade das pesquisas dessa tecnologia em diferentes cenários de poluição, permitindo o conhecimento das reações químicas que regem a degradação dos poluentes estudados e agregando a esses métodos o rótulo de eficiência na redução de impactos ambientais. Os POAs são utilizados com muito sucesso na remoção ou na degradação de poluentes recalcitrantes ou usados como pré-tratamento, para converter os poluentes em compostos de cadeia mais curta, possibilitando que sejam tratados por métodos convencionais. Os POAs se caracterizam por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas. Sendo importante ressaltar que a eficiência de remoção ou conversão de constituintes complexos e/ou tóxicos em outros mais simples e/ou menos tóxicos, só será obtida quando se identificar empiricamente as

condições ótimas de configuração e operação das unidades de tratamento ou reatores (DANIEL, 2001; DEWIL et al., 2017; BUTHIYAPPAN e RAMAN, 2019).

Os POAs podem ser classificados como químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos: a) Químicos: podem ser representados pelo Fenton reagentes ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Peroxonação ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$); b) Fotoquímicos: Fotólise do H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fotólise do O_3 (UV/O_3), Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fotocatálise heterogênea (UV/TiO_2); c) Sonoquímico: Combinação de peróxido de hidrogênio com ultrassom ($\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Ozonização com ultrassom (US/O_3); d) Eletroquímico: Oxidação eletroquímica, Oxidação anódica e Eletro-Fenton (POYATOS et al., 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; WANG e ZHUAN, 2019).

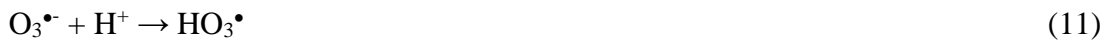
A aplicação dos POAs na degradação de compostos orgânicos persistentes que contaminam matrizes hídricas tem estimulado os estudos dos processos catalíticos que tem os radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$) como principais agentes. Os $\text{OH}\bullet$ têm como processo central a oxidação química que se caracteriza pela remoção de elétrons de uma substância e o aumento do seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes são termodinamicamente espontâneas e cineticamente lentas. Ao se fazer uso de radicais livres, como o radical hidroxila que possui potencial de reatividade menor apenas com relação ao do flúor, pode-se obter taxas de reação consideravelmente mais altas do que as reações sem esses radicais (BAIRD, 2002; VAGI e PETSAS, 2019).

Os principais POAs em estudo que possuem os $\text{OH}\bullet$ como agentes de oxidação mais importantes são: I-Fotólise da água com UV vácuo; II-Ozonização; III-Ozônio com peróxido de hidrogênio; IV-Ozônio com radiação UV; V-Fotocatálise heterogênea com TiO_2 ; VI-Reação de Fenton; VII-Foto-Fenton; VIII- Fotocatálise com dióxido de titânio; IX-Sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ que será detalhado em item específico.

A irradiação da molécula da água pela UV vácuo (20 a 200 nm) é denominada de fotólise da água, podendo também ocorrer reações com o oxigênio dissolvido. Estes processos resultarão em agentes oxidantes ($\text{OH}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) e redutores ($\text{H}\bullet$, e^-_{aq} , $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) (GONZALEZ e BRAUN, 1995). As Equações 1 a 4 representam os processos de formações dessas espécies químicas.



A ozonização ocorre pelo alto poder de oxidação do gás ozônio. Nesse processo ocorrem reações diretas entre o ozônio e as outras moléculas orgânicas e inorgânicas, além de haver reações radicalares com o HO• (LEGRINI et al., 1993). Nas Equações 5 a 13 estão representadas as principais reações.



O sistema que faz uso da adição do peróxido de hidrogênio na ozonização é denominado de perozona, havendo reações de combinação de oxidação pelo ozônio de forma direta e indireta (GLAZE e al., 1992). Na Equação 14 tem-se a representação do processo.

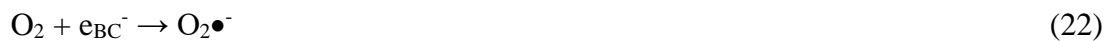


A ação conjunta do ozônio com a radiação UV permite a coexistência de três processos de degradação que são a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila (BELTRÁN et al., 1994; BELTRÁN et al., 1995). As principais reações envolvidas no processo O₃/UV estão nas Equações 15 a 18.



O processo que utiliza a radiação UV com o dióxido de titânio como semicondutor possui importante poder de tratamento pela interação com a superfície do semicondutor

polarizado e principalmente pelo HO• formado no processo (MATTHEWS, 1984; OKAMOTO et al., 1985; AL-EKABI e SERPONE, 1988; PARMON et al., 2002). Nas Equações de 19 a 28 tem-se as mais importantes reações no processo.



A reação de Fenton se caracteriza pela decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido gerando HO• (WALLING, 1975; HUANG et al., 1993). As reações mais importantes estão nas Equações de 29 a 31.



Ao se combinar a radiação UV às reações de Fenton tem-se o processo denominado de Foto-Fenton que terá a decomposição do H₂O₂ pela UV com maior produção de HO• nas reações de tratamento aplicado (DENG et al., 2000; FENG e NANSHENG, 2000).

Algumas vantagens podem ser destacadas com o uso de POAs, tais como: 1- Combinação com outros processos de tratamento nas etapas de pré ou pós-tratamento; 2- Possuir forte poder oxidante; 3-Mineralização total dos poluentes orgânicos e oxidação total de espécies inorgânicas; 4-Possibilidade de tratamento de compostos refratários; 5-Decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; 6-Condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (TABRIZI e MEHRVAR, 2004).

O uso dos POAs ocorre em dispositivos físicos denominados de reatores fotoquímicos que possuem classificação de acordo com a sua estrutura física, tais como: 1-Batelada, 2- Forma de espiral em torno da fonte luminosa, 3-Leito fixo, 4-Reator anular, 5-Placa plana, 6-Chicanado ou labirinto, 7-Tubular, 8-Com membrana, 9-Modular, 10-Disco rotativo. É válido ressaltar que todos os tipos citados possuem variações de construção e de operação, aumentando a quantidade de opções de dispositivos para desenvolvimento (GOGATE e PANDIT, 2004).

3.3.1 Sistema H₂O₂/UV

- **Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)**

O H₂O₂ se apresenta na forma de solução clara, incolor e que pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em concentrações elevadas apresenta odor ligeiramente pungente ou ácido. Tem uma massa molar de 34,02 g mol⁻¹ e não é inflamável em qualquer concentração. É um oxidante com ação superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Apesar do poder de reação, o H₂O₂ é um metabólito natural em muitos organismos e que ao ser decomposto resultará em oxigênio molecular e água (JARDIM e CANELA, 2004; KOPPENOL, 2016; YAZICI, 2017; ARKEMA, 2019).

A primeira comercialização de H₂O₂ data de 1800 e sua produção mundial aumenta a cada ano. No setor industrial a sua aplicabilidade pode ser nos processos de branqueamento nas indústrias têxtil, de papel, de celulose, nas áreas de alimentos e medicamentos. O H₂O₂ pode ser utilizado na forma isolada ou combinada. Na forma isolada tem-se o controle de odores como na oxidação de sulfeto de hidrogênio, controle de corrosão, destruição de cloro residual, tiosulfatos, sulfetos e sulfitos, redução da demanda química e bioquímica de oxigênio. Na forma combinada pode-se usá-lo nos procedimentos de floculação e/ou precipitação (na oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos) e no tratamento de bio-processos (desinfecção e inibição de crescimento bacteriano). Está presente em diversas reações biológicas como principal produto de várias oxidases, servindo de parâmetro no monitoramento desses bio-processos (KOPPENOL, 2016; WANG et al., 2017; PEDZIWIATR et al., 2018).

- **Mecanismo geral do Sistema H₂O₂/UV-C**

Um dos POAs com maior empregabilidade e estudo é o sistema H₂O₂/UV-C que possui eficiência de tratamento de águas e efluentes com poluentes orgânicos e inorgânicos. O mecanismo de tratamento do sistema H₂O₂/UV-C combina a radiação ultravioleta com H₂O₂ na formação de radicais hidroxilas pela fotólise direta de H₂O₂ e pelas reações de oxidação das moléculas orgânicas pelos OH• (AHMED et al., 2017; WANG e ZHUAN, 2019).

A fotólise do H₂O₂ consiste na quebra da molécula de H₂O₂ por fótons com energia superior à da ligação O-O (48,5 kcal mol⁻¹), este mecanismo produz quantitativamente dois radicais hidroxila por cada molécula de H₂O₂ (LIAO e GUROL, 1995; ORTIZ et al., 2019).



As reações de oxidação promovidas pelos OH• nos poluentes orgânicos poderão resultar na conversão total em CO₂ e H₂O (LIAO e GUROL, 1995; DENG e ZHAO, 2015; HWANG et al., 2020). As reações de oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais podem ser descritas por:

Abstração de Hidrogênio



Adição a ligações insaturadas

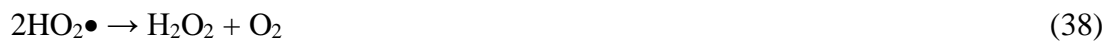


Transferências de elétrons



Uma condição que favorece a melhora do sistema H₂O₂/UV-C é com o aumento da concentração do H₂O₂, mas deve-se testar diferentes concentrações até se identificar a ideal

porque com altas concentrações de H_2O_2 e de $\text{OH}\bullet$ haverá reações competitivas que podem comprometer a eficiência do tratamento (SIVAGAMI et al., 2018; BUTHIYAPPAN e RAMAN, 2019; TUFAIL et al., 2020). Nas Equações 36 a 39 tem-se a demonstração dessa condição.



Segundo GUPTA, ALI e SAINI (2006) as principais variáveis condicionantes de eficiência de um sistema de tratamento com o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ são: a) Concentração inicial do H_2O_2 ; b) Intensidade e tipo de lâmpada UV; c) Tempo de operação do sistema d) pH do meio em tratamento; e) Formato da unidade de tratamento; f) Temperatura do meio em tratamento; g) Concentração inicial do composto a ser tratado.

Dentre as variáveis citadas, pode-se destacar o pH por haver predomínio da Equação 32 em meio ácido com a formação de dois radicais hidroxila, ocorrendo prevalência das Equações 40 e 41 em meio alcalino com a formação de um único radical hidroxila (GUPTA, ALI e SAINI, 2006).



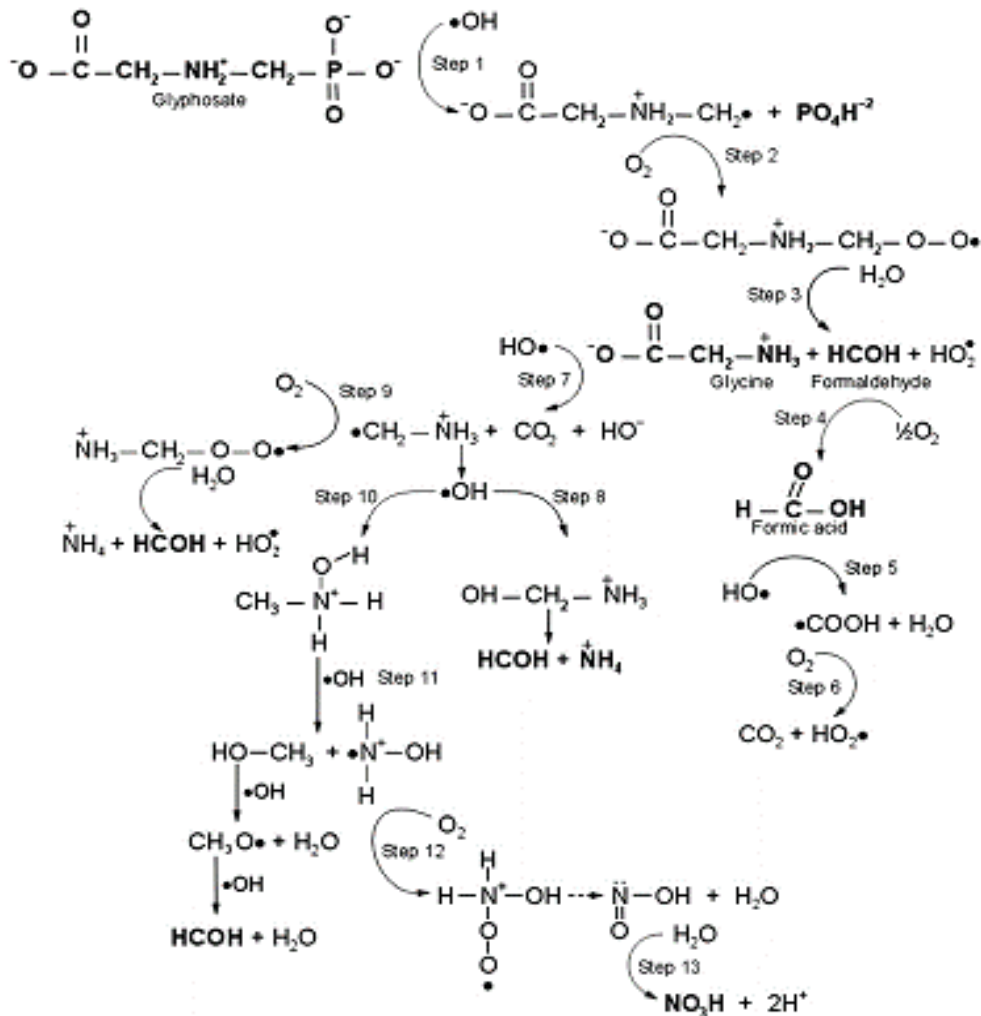
- **Degradação do Glifosato pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$**

A degradação do Glifosato será majoritariamente realizada pela ação do radical hidroxila, este por ter como característica a não-seletividade atuará tanto na forma ácida ($^-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{N}^+\text{HCH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$) como na forma de sal ($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$) do Glifosato (MANASSERO et al., 2010; VIDAL et al., 2015). Essas reações estão representadas nas Equações 42 e 43.



O estudo realizado por Manassero et al. (2010) avaliou a degradação do Glifosato pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ em pH 7. O referido trabalho obteve resultados que permitiram a proposição de uma sequência de reações que determinaram os produtos formados durante a degradação do agrotóxico. Na Figura 1 estão representadas as reações propostas pelos pesquisadores.

Figura 1 - Rota de degradação do Glifosato pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$



Fonte: Manassero et al. (2010).

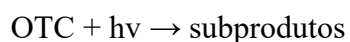
Os autores organizaram as informações em 13 etapas compostas pelas seguintes reações:

- 1) Na interação entre o H_2O_2 e a radiação UV-C há geração de $\text{OH}\bullet$;
- 2) Etapa 1: Na condição de pH 7 o Glifosato possui três grupos hidroxila ionizados e um grupo amino protonado. O $\text{OH}\bullet$ ataca a molécula do Glifosato gerando fosfato e um radical com carbono centrado ($\bullet\text{CH}_2\text{-NH}_2^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$);

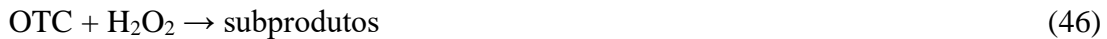
- 3) Etapa 2: O radical $\bullet\text{CH}_2\text{-NH}_2^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ reage com o oxigênio molecular presente no meio aquoso e forma-se um novo radical $\text{COO}^-\text{-CH}_2\text{-NH}_2^+\text{-CH}_2\text{-O-O}\bullet$;
- 4) Etapa 3: O radical formado ($\text{COO}^-\text{-CH}_2\text{-NH}_2^+\text{-CH}_2\text{-O-O}\bullet$) reagirá com a molécula de água que resulta na formação de glicina, formaldeído e radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$);
- 5) Etapa 4: O formaldeído é oxidado a ácido fórmico pela ação do oxigênio dissolvido irradiado pela UV-C;
- 6) Etapa 5: O ácido fórmico é degradado pelo $\text{HO}\bullet$ com a retirada de hidrogênio da ligação H-C e consequente formação do radical $\bullet\text{COOH}$;
- 7) Etapa 6: O radical $\bullet\text{COOH}$ combina-se com o oxigênio dissolvido no meio e forma-se CO_2 e o radical $\text{HO}_2\bullet$;
- 8) Etapa 7: A oxidação da glicina ocorre com a descarboxilação do α -aminoácido pela ação do radical hidroxila, resultando na formação de CO_2 e do radical $\bullet\text{CH}_2\text{NH}_3^+$;
- 9) Etapa 8: A combinação do radical $\bullet\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ com $\text{HO}\bullet$ forma formaldeído e NH_4^+ ;
- 10) Etapa 9: Interação entre o oxigênio molecular e o radical $\bullet\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ produzindo o NH_4^+ , formaldeído e o radical $\text{HO}_2\bullet$;
- 11) Etapa 10: A combinação do radical $\bullet\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ com $\text{HO}\bullet$ também pode gerar um intermediário de hidroxilamina protonada;
- 12) Etapa 11: O intermediário de hidroxilamina protonada interage com $\text{HO}\bullet$ e há formação de metanol e do radical $\bullet\text{O-O-NH}_2^+\text{-HO}$;
- 13) Etapa 12: O novo radical $\bullet\text{O-O-NH}_2^+\text{-HO}$ pode se reorganizar estruturalmente e formar ácido nitroso ou nitrito;
- 14) Etapa 13: O ácido nitroso pode sofrer hidrólise e formar ácido nítrico ou nitrato.

- **Degradação da OTC pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$**

O estudo conduzido por Espíndola et al. (2019) verificou que há degradação da OTC pela radiação direta da UV-C, pela interação com o H_2O_2 e pelo radical hidroxila formado nas reações que ocorrem no sistema de tratamento. Nas Equações 44 a 46 estão as informações referentes à oxidação da OTC.



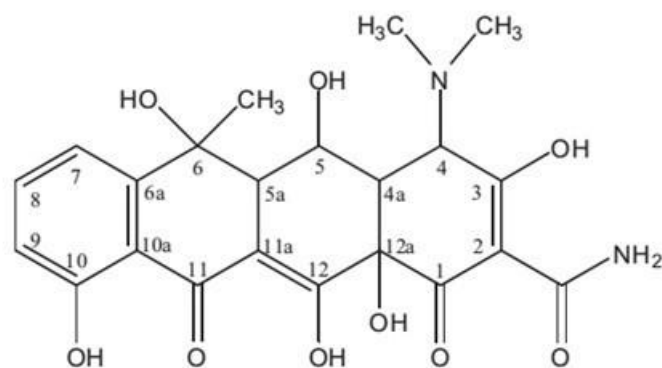
(44)



O trabalho executado por Liu et al. (2016b) permitiu a elaboração dos mecanismos de degradação da OTC ao se fazer uso do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$. Os autores propuseram que há cinco possíveis rotas no processo: a) Hidroxilação; b) Oxidação de álcool secundário; c) Demetilação; d) Decarbonilação; e) Desidratação.

Na Figura 2 há uma representação da estrutura química da OTC, nela há uma ordenação numérica dos carbonos constituintes do antibiótico que são utilizados para definir os locais onde ocorrem os processos de modificação química na degradação.

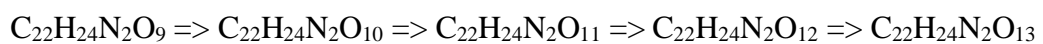
Figura 2 - Estrutura química da OTC



Fonte: Liu et al. (2016b).

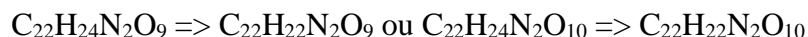
- **Hidroxilação**

Essa etapa ocorre pela ação do radical hidroxila quebrando insaturação do α -carbono e abstração de hidrogênio da hidroxila ou do grupo amina, ocorrendo com maior frequência nas ligações entre os carbonos C11a-C12. Os produtos formados se caracterizam pelo número maior do elemento oxigênio. A sequência de produtos formados será:



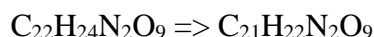
- **Oxidação de álcool secundário**

A reação se inicia no carbono 5 (C5) com a retirada de dois hidrogênios pelo radical hidroxila. Os produtos formados por esse processo serão:



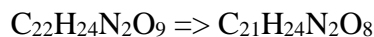
- **Demetilação**

A reação se inicia no carbono 4 (C4) com a retirada de um grupo metil (-CH₂). O produto formado por esse processo será:



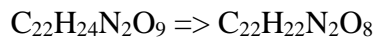
- **Decarbonilação**

Nessa rota ocorrerá a perda de monóxido de carbono na estrutura da OTC, ocorrendo com maior incidência no anel aromático nas ligações entre os carbonos C12a-C1-C2. O produto formado será:



- **Desidratação**

Ocorrerá a perda de uma molécula de água (H₂O) da estrutura da OTC com maior probabilidade de ocorrência nas ligações entre ou próximas aos carbonos C5a-C6. Tendo-se como produto a formação de:



3.4 Cinética de reação

O estudo cinético determinará ao longo do tempo as concentrações finais do contaminante e verificará se as velocidades das reações no tratamento seguem uma cinética de ordem zero, de primeira, de segunda ordem ou de ordem superior. As velocidades mais comumente identificadas são as de ordem zero até as de ordem dois, na presente pesquisa se fez uso do método de integração para se determinar a ordem de reação nos experimentos executados e a constante cinética dos testes de tratamento aplicados (ASPERGER, 2003).

As reações de ordem zero se caracterizam por não haver relação da velocidade de reação com a concentração do contaminante em estudo. Essas reações são do tipo $A \rightarrow \text{Produtos}$ possuindo a forma diferencial na Equação 48 que ao se integrar tem-se a Equação 49. Ao se fazer uma figura com os valores de concentração em função do tempo, será obtida uma reta cuja inclinação representa a constante de velocidade de reação k , com $[A]$ e $[A]_0$ sendo as concentrações final e inicial do contaminante, respectivamente (SOUSTELLE, 2011).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad (48)$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (49)$$

As reações de primeira ordem são aquelas em que a velocidade da reação química do tratamento será proporcional à concentração do contaminante, tendo-se como exemplo o cenário em que ao se dobrar a concentração do contaminante se terá a velocidade de reação dobrando de valor. As reações de ordem 1 tem formato geral $A \rightarrow \text{Produtos}$ que possuem forma diferencial presente na Equação 50 e ao aplicar-se o método integral se obtém a equação 51, onde $[A]$ e $[A]_0$ são as concentrações final e inicial do contaminante, respectivamente. Ao fazer-se uma figura de $\ln[A]$ em função do tempo se obterá uma reta, cuja inclinação será a constante de velocidade k (LAIDLER, 1987).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (50)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (51)$$

As reações de ordem 2 se enquadram no conceito de uma reação será de ordem n quando ao dobrar-se a concentração do contaminante se terá um aumento de velocidade de 2^n . O presente estudo avaliou a ordem de reações com um reagente (contaminante), por isso as reações de ordem 2 tem formato geral $A \rightarrow \text{Produtos}$ e ao fazer-se uma figura tendo o $1/[A]$ em função do tempo se obterá uma reta, cuja inclinação representará a constante da velocidade de segunda ordem. Nas Equações 52 e 53 tem-se as formas diferencial e integral das reações de ordem dois, respectivamente. Onde $[A]$ é a concentrações final e $[A]_0$ representa a concentrações inicial do contaminante (WILEY, 2012).

$$\frac{1d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (52)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (53)$$

A variável temperatura é um dos condicionantes de velocidade e de estabilidade nas reações químicas (ATKINS, 1998). No presente estudo se realizou controle de temperatura e a determinação das constantes cinéticas das reações, nos experimentos de tratamento, serviu na avaliação desse ajuste. Assumindo-se que se ocorrer uniformidade no tipo de ordem das reações no tratamento, houve ajuste adequado da variável temperatura.

4 METODOLOGIA

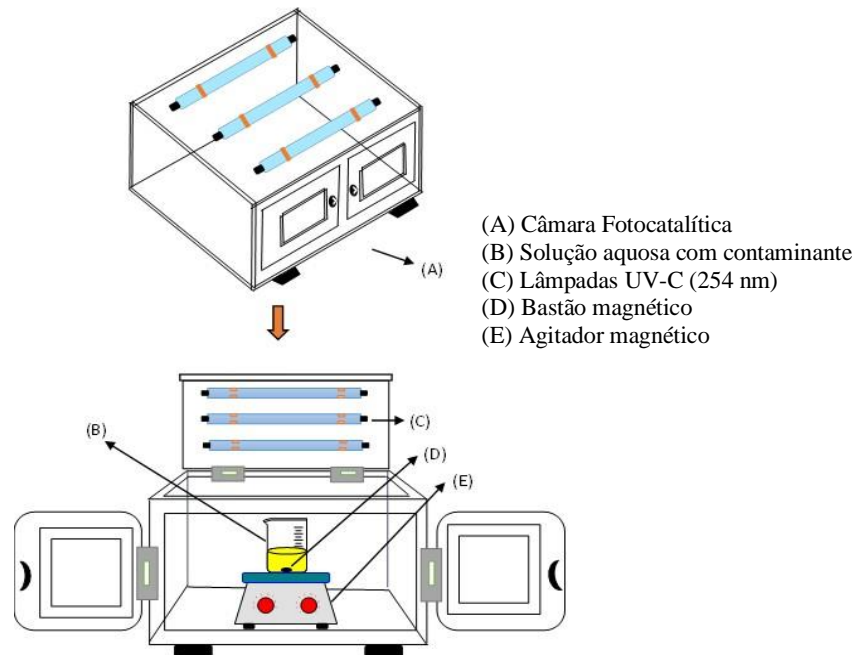
4.1 Local de estudo

Os ensaios experimentais e a execução das análises físicas e químicas foram realizados nas dependências do Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)-Campus I, localizado na cidade de Campina Grande (PB) no bairro de Bodocongó.

4.2 Unidades experimentais

O presente estudo foi dividido em três etapas (preliminar, fase 1 e fase 2). As etapas preliminar e fase 1 foram executadas em câmara fotocatalítica fechada, cujo interior possuía 3 lâmpadas germicidas de UV-C (254 nm e 15 W cada) e agitadores magnéticos para homogeneização de soluções sintéticas contidos em um becker de vidro. Na Figura 3 tem-se uma representação do arranjo experimental.

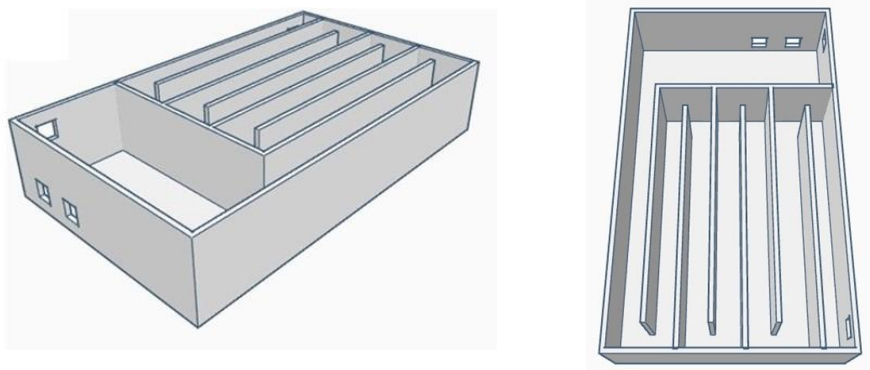
Figura 3 - Arranjo experimental das etapas preliminar e fase 1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

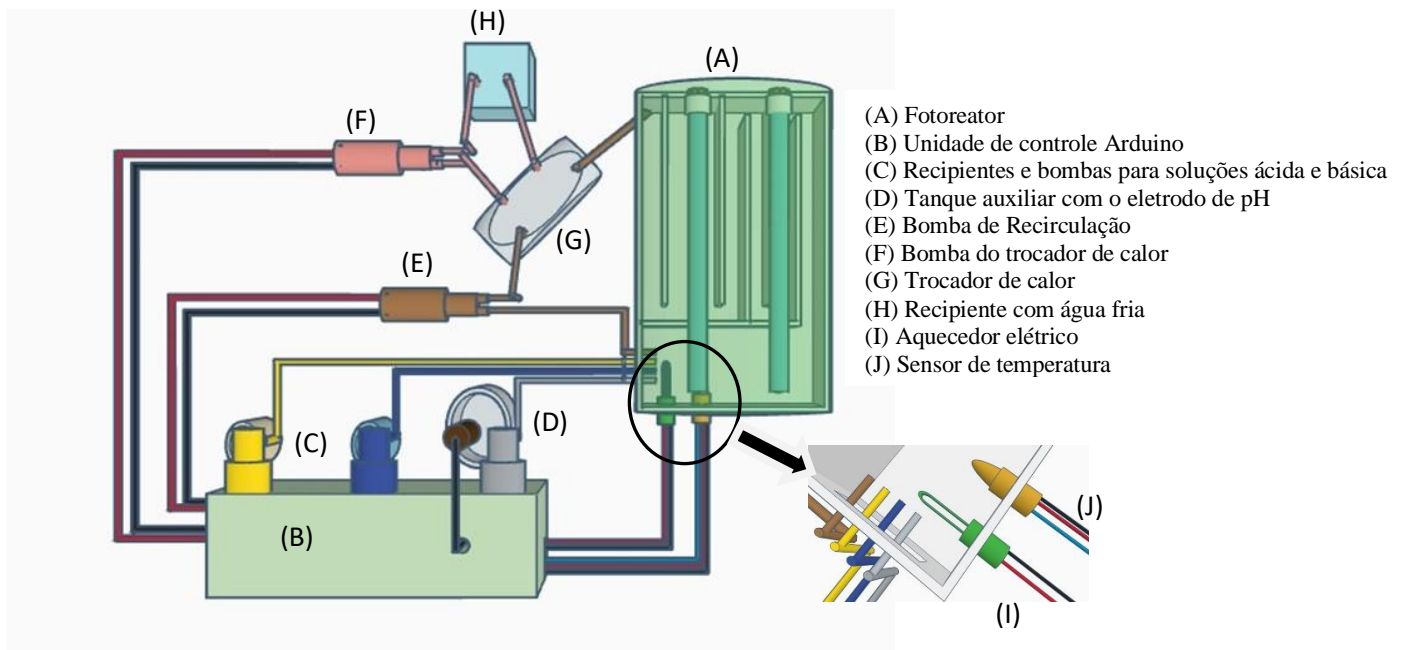
A fase 2 foi executada na unidade experimental que teve como constituintes um gabinete com os componentes eletrônicos do sistema Arduino, recipientes com as soluções ácida e básica, reator retangular chicanado (laterais internas e assoalho de vidros espelhados) com tampa composta por duas calhas com lâmpadas UV-C (254 nm) uma com 55 W e a outra com 95 W. Foi escolhido o reator chicanado ou de labirinto por este favorecer maior colisão entre os poluentes e o H_2O_2 , otimizando a homogeneização deles (GOGATE e PANDIT, 2004). Nas Figuras 4 e 5 há um esquema representativo da unidade experimental.

Figura 4 - Esquema do reator na fase 2: Vista superior do reator chicanado



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 5 - Componentes da unidade de tratamento na fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

4.3 Descrição dos experimentos

As etapas do presente estudo utilizaram as mesmas concentrações iniciais dos contaminantes, sendo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e de 15 mg L^{-1} para Glifosato e OTC, respectivamente. Evidencia-se que em todas as etapas os contaminantes foram estudados individualmente e nunca em mistura. A concentração inicial do Glifosato tem como base a classificação de classe 3 da RDC nº 357 do CONAMA, representando um cenário de contaminação com valor acima do limite estipulado, e a concentração inicial da OTC representa a dose subclínica recomendada pelo fabricante do produto adquirido. O estudo com o Glifosato teve como referência os trabalhos dos autores López et al. (2018) e Teran et al. (2020). A pesquisa relacionada à OTC veterinária se referenciou nos trabalhos de Espíndola et al. (2019) e Wang et al. (2019).

4.3.1 Etapa Preliminar

A etapa preliminar aplicou o estudo da fotólise e da peroxidação (em ambiente escuro) para ambos os contaminantes. Realizou-se três experimentos para ambas as condições e adotou-se o tempo de 1h de tratamento. Na fotólise a intensidade de radiação aplicada foi de $5,44 \text{ mW cm}^{-2}$ e na peroxidação a concentração do H_2O_2 foi de 180 mg L^{-1} . Essa etapa foi realizada para se verificar, de forma individualizada, a eficiência de tratamento dos componentes do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$.

4.3.2 Planejamentos experimentais

Na fase 1 utilizou-se o planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) no formato 2^2 . Adotou-se a configuração de tempo de operação dos experimentos 1h, volume de solução com o contaminante de 250 mL e fonte luminosa composta por três lâmpadas germicidas UV-C (254 nm) de 15 W que totalizaram uma intensidade de radiação de $5,44 \text{ mW cm}^{-2}$. Elencou-se como variáveis independentes a concentração do H_2O_2 e os valores de pH. Aplicando-se na fase 2 os valores críticos obtidos

nas análises dos gráficos de contorno para cada contaminante. Na Tabela 1 estão as variáveis com seus níveis e na Tabela 2 a matriz dos experimentos.

A fase 2 teve como variáveis independentes a temperatura da solução com o contaminante, o tempo de tratamento e a intensidade de radiação das lâmpadas UV-C e utilizou-se o delineamento composto central (DCC) no formato 2^2 com combinações das variáveis, cujas combinações foram denominadas de plano 1, plano 2 e plano 3. Ressalta-se que não se aplicou um planejamento 2^3 com divisão em blocos a partir do programa estatístico utilizado. Na Tabela 3 estão as variáveis com seus níveis e nas Tabelas de 4 a 6 estão as matrizes dos experimentos da fase 2. Na fase 1 fez-se uso do programa Statistica e na fase 2 o programa MiniTab.

Tabela 1 - Variáveis e níveis do DCCR na fase 1

VARIÁVEIS	Nível				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	4,37	5,00	6,50	8,00	8,62
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	79,28	100,00	150,00	200,00	220,71

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 2 - Matriz dos experimentos na fase 1

Experimentos	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5 (A)	-1,68	0
6 (A)	+1,68	0
7 (A)	0	-1,68
8 (A)	0	+1,68
9 (C)	0	0
10 (C)	0	0
11 (C)	0	0

(A) = Ponto Axial; (C) = Ponto Central; Tempo de tratamento = 1h; Intensidade de radiação = 5,44 mW cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 3 – Variáveis e níveis no DCC na fase 2

VARIÁVEIS	Nível		
	-1	0	+1
Temperatura da solução (°C)	26	38	50
Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	8,81	11,21	20,90
Tempo de tratamento (h)	1	2	3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 4 - DCC na fase 2: plano 1

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5 (C)	0	0
6 (C)	0	0
7 (C)	0	0

(C) = Ponto Central; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 5 - DCC na fase 2: plano 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Tempo (h)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5 (C)	0	0
6 (C)	0	0
7 (C)	0	0

(C) = Ponto Central

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 6 - DCC na fase 2: plano 3

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm⁻²)	Temperatura (°C)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5 (C)	0	0
6 (C)	0	0
7 (C)	0	0

(C) = Ponto Central

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

4.3.3 Cálculo do percentual de remoção

Nas Tabelas com as informações dos resultados dos experimentos estão os dados do percentual de remoção, cujos valores foram calculados fazendo-se uso da Equação 54.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(\frac{X_{inicial} - X_{final}}{X_{inicial}} \right) \cdot 100 \quad (54)$$

Onde:

X = Concentração do contaminante (mg L⁻¹)

4.3.4 Cálculo da ordem de reação

As ordens das reações nos experimentos de degradação da OTC foram determinadas com o método integral, fazendo-se uso do programa Excel e das informações dos gráficos de dispersão com a determinação das equações das retas. Tendo-se como critério de seleção os modelos com os maiores valores de coeficientes de determinação (R²).

4.3.5 Parâmetros analisados

A avaliação do desempenho dos tratamentos realizados da unidade experimental automatizada foi consumada a partir da mensuração das concentrações finais de Glifosato, da OTC e do H₂O₂ residual. Os ajustes das variáveis pH e temperatura durante a fase 2 foram

executados fazendo-se uso dos módulos, sensores e atuadores para Arduino. Na Tabela 7 estão as informações das metodologias de determinação dos parâmetros elencados.

Tabela 7 - Métodos utilizados nos experimentos em todas as etapas

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico (Medidor AK90 e Sensor Arduino DFRobot KitV2)
Temperatura	Potenciométrico (Sensor DS18B20)
Peróxido de hidrogênio	Colorimétrico (NOGUEIRA et al., 2005)
Glifosato	Colorimétrico (USEPA, 1993)
Oxitetraciclina	Colorimétrico (RUFINO et al., 2010)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

As descrições das metodologias de determinações do Glifosato, oxitetraciclina e do peróxido de hidrogênio podem ser vistas no Anexo 1.

4.3.6 Automação

- **Componentes físicos**

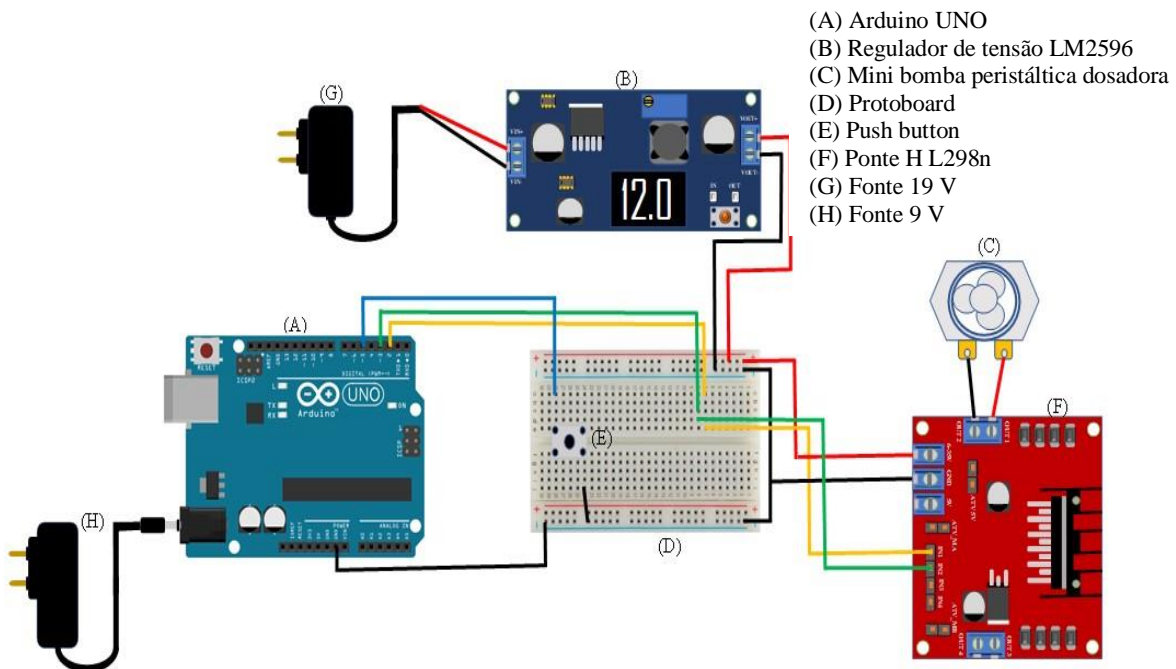
Os principais componentes físicos utilizados no presente estudo não foram manufaturados com exclusividade para montagem dos sistemas, por isso as principais características técnicas dos componentes estão dispostas no anexo 2.

- **Programação**

- 1) **Coleta das amostras:** O código computacional utilizado para executar a coleta das amostras teve como referência Oliveira (2018). A coleta das amostras foi realizada de forma automatizada por meio de pressionamento de botão (push button) que acionava uma ponte H e uma microbomba peristáltica. A lógica da programação foi a seguinte:
 - a) Ao pressionar o botão uma vez (sem necessidade de ficar continuamente

pressionado) a bomba peristáltica funcionava por 10 segundos em sentido anti-horário, tempo necessário para se coletar 10 mL de amostra; b) Ficava com freio por 2 segundos; c) Funcionava por 10 segundos em sentido horário para esvaziar a mangueira de coleta. Na Figura 6 tem-se a representação da montagem dos componentes do sistema de coleta.

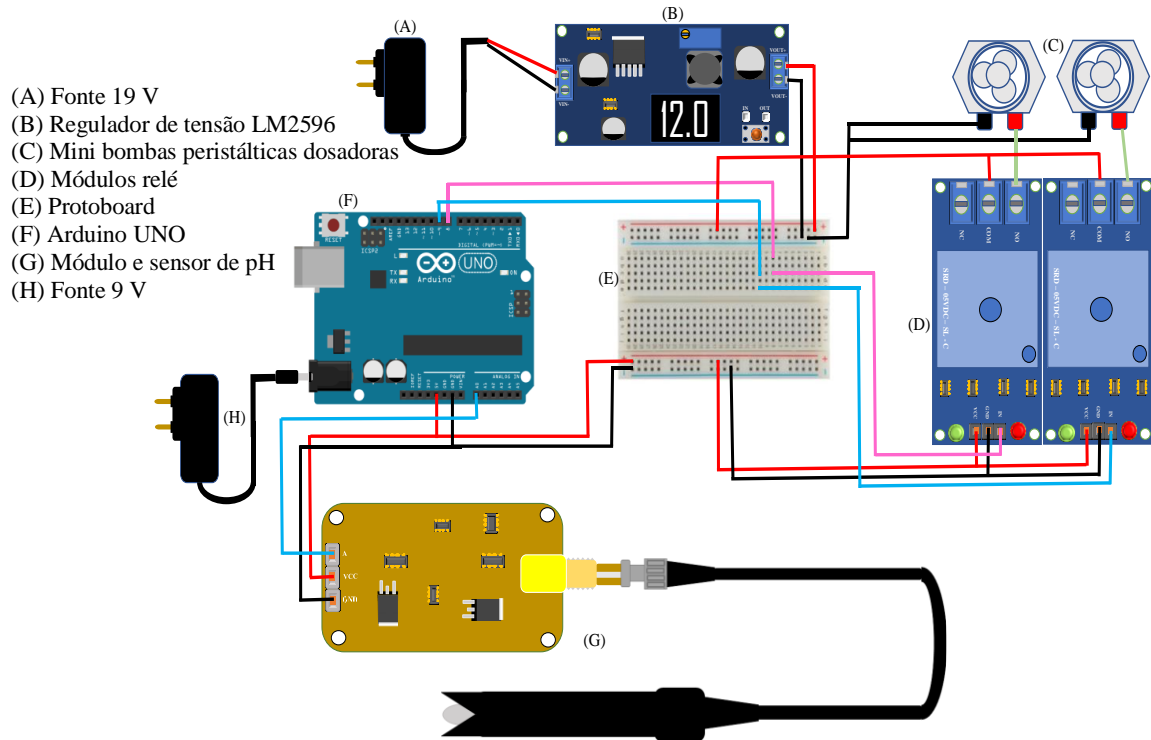
Figura 6 – Sistema automatizado de amostragem



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- 2) **Monitoramento e controle automático de pH:** O código utilizado teve como base o arquivo disponível em DFRobot (2019), Rambo (2017) e Suhanko (2017). A lógica utilizada foi de acionamento da bomba com solução ácida ou básica após leitura de valor acima ou abaixo do limite estabelecido para o tratamento do contaminante. A bomba específica era acionada por tempo necessário para inserção de 10 mL da solução de correção, ficando em espera por 2 minutos para voltar a ser acionada caso a correção não fosse atingida. Na Figura 7 tem-se uma representação de montagem do sistema para controle automático do pH;

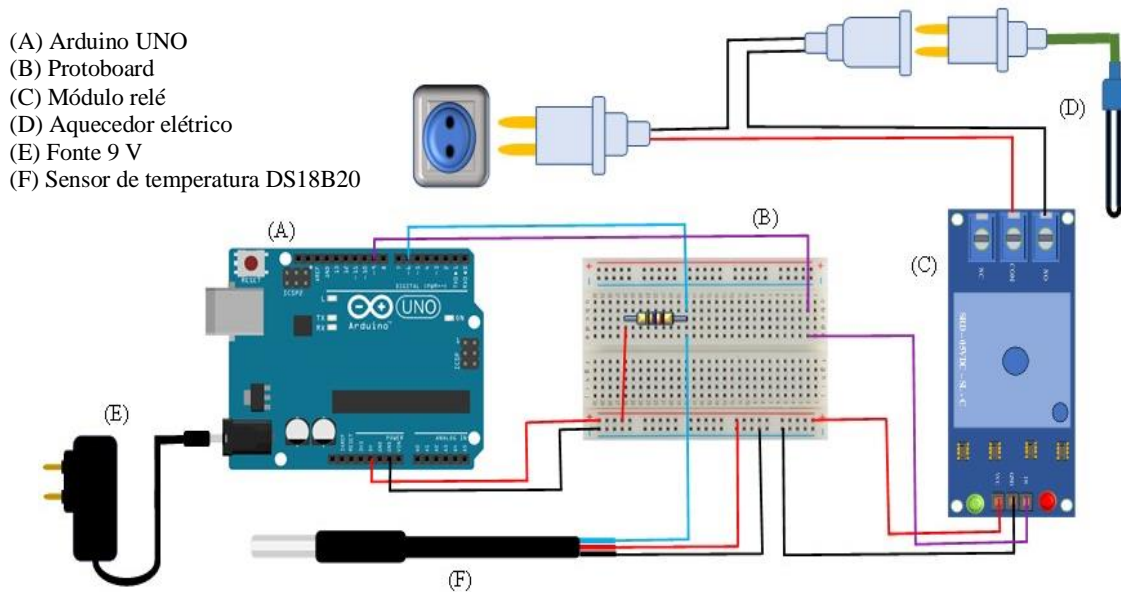
Figura 7 – Sistema automatizado para o ajuste de pH



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

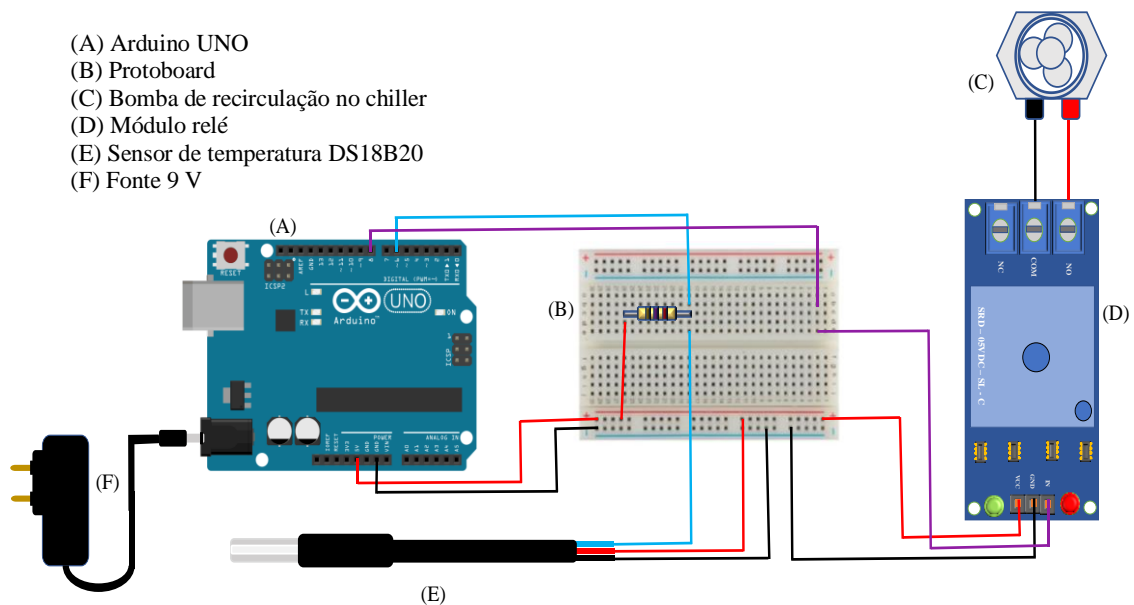
- 3) **Monitoramento e controle automático de temperatura:** O código implementado se baseou nas informações de Locatelli (2021) e Suhanko (2017). A lógica de programação determina o ligamento ou desligamento de relés que acionam o ebulidor elétrico para aquecimento da solução em tratamento ou a ligação de bomba para recirculação de água fria no chiller de placas, a fim de resfriar a solução em tratamento. Nas Figura 8 e 9 tem-se a representação dos sistemas de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

Figura 8 - Sistema automatizado de aquecimento do efluente



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 9 – Sistema automatizado de resfriamento do efluente



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

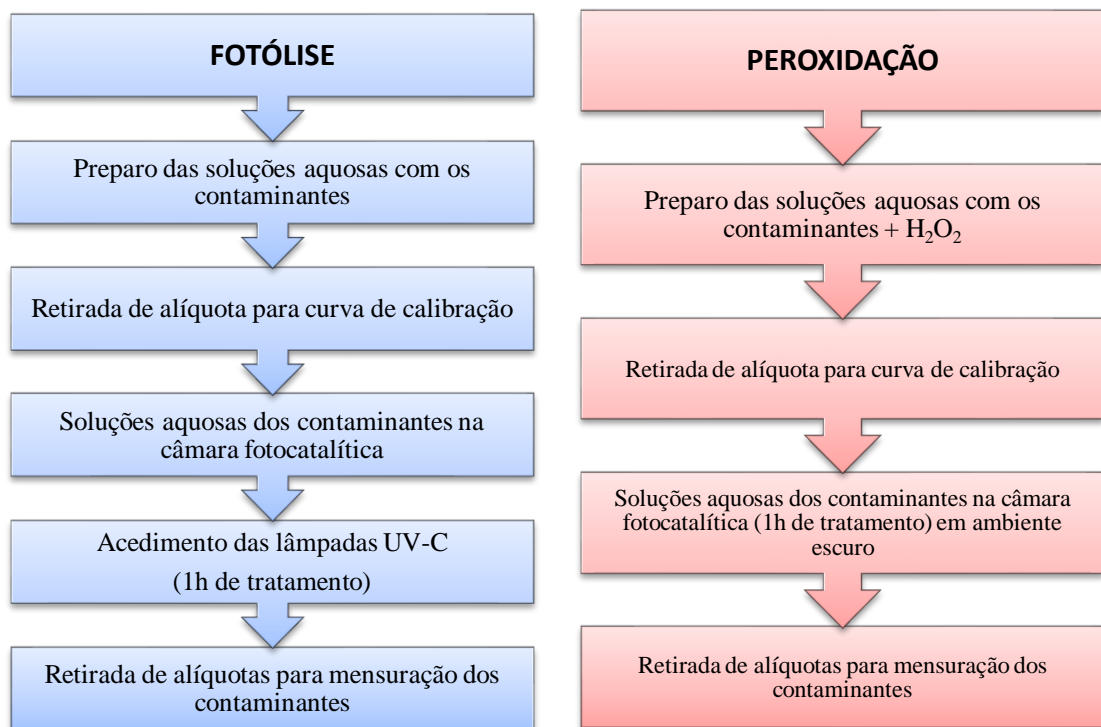
- 4) Shield Datalogger: O código utilizado para implementação do datalogger foi baseado nas informações de Suhanko (2017). O Shield é encaixado sobre a placa Arduino UNO, não havendo necessidade de figura ilustrativa.

4.3.7 Procedimentos experimentais

- **Etapa preliminar**

Os experimentos da etapa preliminar ocorreram de acordo com o fluxograma da Figura 10.

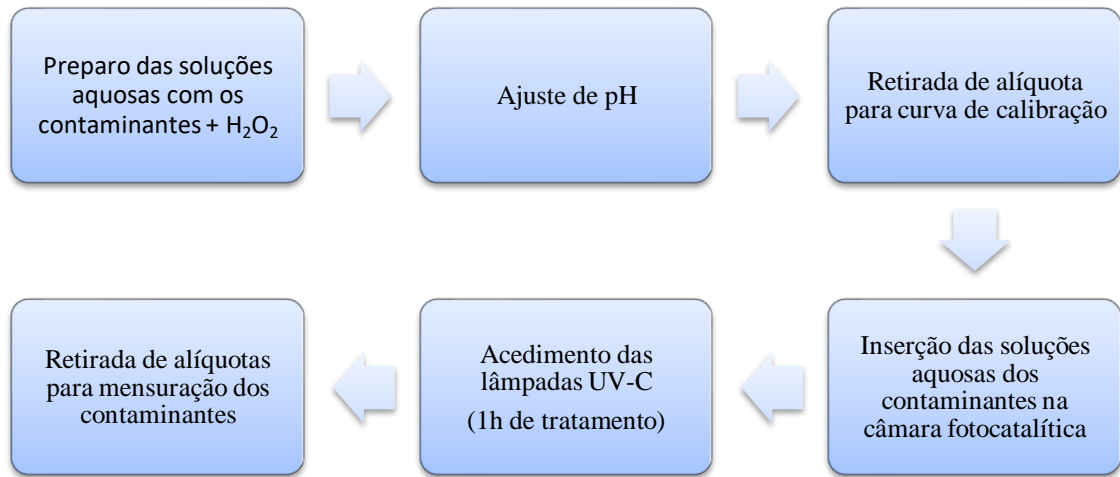
Figura 10 – Sequência de procedimentos na etapa preliminar



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Fase 1**

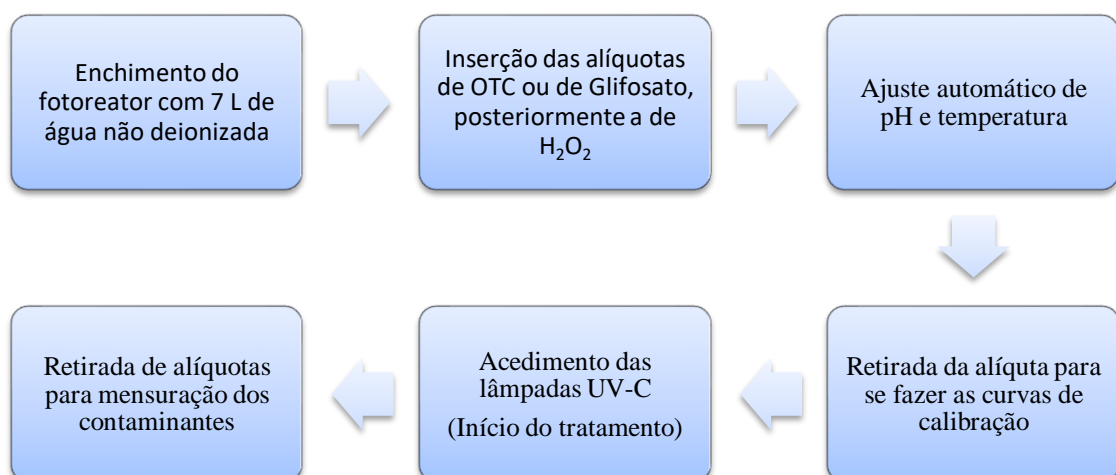
Os experimentos da fase 1 ocorreram na estrutura apresentada na Figura 3 e tiveram as sequências de eventos presentes no fluxograma da Figura 11.

Figura 11 – Sequência de procedimentos na fase 1

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Fase 2**

Os experimentos da fase 2 ocorreram na estrutura apresentada na Figura 5 e tiveram as seqüências de eventos presentes no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 – Sequência de procedimentos na fase 2

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6 RESULTADOS

6.1 Considerações gerais

A sequência de apresentação dos dados será: 1-Glifosato; 2-Oxitetraciclina; 3-Peróxido de hidrogênio; 4-Dados de monitoramento e controle de pH e temperatura para Glifosato e oxitetraciclina. Ao final de cada seção é que se fará a discussão relacionada aos resultados de cada tópico.

Todos os dados referentes às curvas de calibrações de todas as etapas para Glifosato, oxitetraciclina e peróxido de hidrogênio estão contidos no anexo 3.

6.2 Glifosato

6.2.1 Etapa Preliminar

O estudo foi iniciado com testes preliminares para averiguação da ocorrência de degradação do Glifosato com a aplicação isolada dos componentes do sistema H₂O₂/UV-C.

Na Tabela 8 estão as informações das aplicações individualizadas da radiação UV-C (254 nm) e do H₂O₂ na degradação do Glifosato nos testes preliminares. Verificou-se que nos experimentos com uso apenas da radiação UV-C houve remoção máxima de 20% de Glifosato, já nos experimentos com H₂O₂ ocorreu remoção máxima de 29% do contaminante com um consumo de 3% de H₂O₂.

Tabela 8 - Concentrações removidas de Glifosato após a fotólise e a peroxidação

Condição	Experimento	Concentração (mg L ⁻¹)	Média aritmética (mg L ⁻¹)
Fotólise	1	0,09	0,10
	2	0,10	
	3	0,10	
Peroxidação	1	0,15	0,14
	2	0,14	
	3	0,14	

Glifosato (inicial) = 0,5 mg L⁻¹; H₂O₂ (inicial) = 180 mg L⁻¹; Tempo de operação = 1h; Intensidade de radiação = 5,44 mW cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6.2.2 Fase 1

O estudo desenvolvido na fase 1 serviu para verificar a influência das variáveis pH e concentração do H₂O₂ na remoção de Glifosato. A sinopse dos resultados da fase 1 está na Tabela 9.

Tabela 9 - Remoção do Glifosato na fase 1

Experimentos	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Removido (mg L ⁻¹)	Removido (%)
1	5,00	100,00	0,14	28
2	5,00	200,00	0,14	28
3	8,00	100,00	0,16	32
4	8,00	200,00	0,20	41
5 (A)	4,37	150,00	0,15	31
6 (A)	8,62	150,00	0,17	35
7 (A)	6,50	79,28	0,14	28
8 (A)	6,50	220,71	0,20	41
9 (C)	6,50	150,00	0,14	28
10 (C)	6,50	150,00	0,13	27
11 (C)	6,50	150,00	0,13	26

(A) = Ponto Axial; (C) = Ponto Central; Tempo de tratamento = 1h; Intensidade de radiação = 5,44 mW cm⁻²; Glifosato (inicial) = 0,5 mg L⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A mensuração do Glifosato removido foi realizada apenas nas alíquotas amostrais no final do tratamento, pois ao final do processo o H₂O₂ já havia sofrido dissociação pela radiação UV-C e não oxidava mais o ácido ascórbico que foi o agente químico de cor na metodologia utilizada. Por isso não se determinou a constante cinética e nem a ordem das reações de remoção do contaminante em cada experimento.

Todos os experimentos tiveram concentração inicial de 0,5 mg L⁻¹ de Glifosato. A visualização dos dados na Tabela 9 permitiu perceber que as maiores degradações ocorreram nos experimentos 4 e 8 com percentuais de remoção de 41%, representando 0,20 mg L⁻¹ de concentração removida de Glifosato ou uma concentração final de 0,30 mg L⁻¹ que não foi degradada. Já a menor remoção ocorreu no experimento 11 com valor percentual de 26%, representando 0,13 mg L⁻¹ de concentração removida do agrotóxico ou uma concentração final de 0,37 mg L⁻¹ que não foi degradada.

O discernimento se o tratamento aplicado possuiu efetividade foi obtido com a execução da análise de variância (ANOVA), com a aplicação do teste F e a avaliação do valor-p em

relação do valor de alfa ($\alpha = 0,05$). Na ANOVA obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,8992 que demonstrou a capacidade de explicação de 89,92% da variabilidade dos dados pelo modelo gerado, com nível de significância de 5% (valor de α). A aplicação do teste F permitiu perceber que não houve efetividade do tratamento por obter-se um $F_{\text{calculado}}$ (6,29) muito próximo do F_{tabelado} (6,26) e por ter-se um valor-p de 0,049 que é igual ao valor de α (0,05). O modelo gerado não necessita de ajuste, visto que o F_{tabelado} (19,00) é maior que o $F_{\text{calculado}}$ (8,79) e o valor-p (0,102) está acima do valor de α (0,05). Os dados referentes a ANOVA estão na Tabela 10.

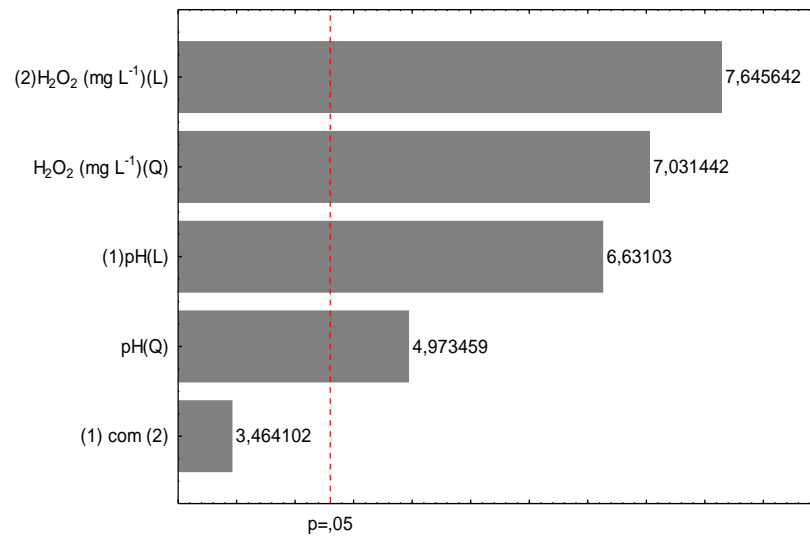
Tabela 10 - ANOVA dos dados de remoção do Glifosato na fase 1

Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	Teste F	valor-p
Regressão	0,005133	5	0,001027	6,29			0,049
Resíduos	0,000652	4	0,000163		6,26	1,0048	
Falta de Ajuste	0,000586	2	0,000293	8,79			0,102
Erro Puro	0,000067	2	0,000033		19,00	0,4626	
Total	0,006473	10					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A influência das variáveis na degradação de Glifosato, em meio aquoso, pode ser visualizada na Figura 13 com o diagrama de Pareto. Percebeu-se que as variáveis independentes possuem ação no processo de tratamento, quando avaliadas individualmente, podendo-se ressaltar que as concentrações de H_2O_2 (parcelas linear e quadrática do modelo) e o valor de pH (parcela linear do modelo) foram os efeitos de maior impacto na eficiência do tratamento aplicado. No entanto, a combinação das variáveis não possui impacto no processo e pode ser retirada do modelo. Viu-se que todos os efeitos padronizados são positivos, permitindo a dedução de que os aumentos de valores de pH e da concentração de H_2O_2 podem resultar em aumentos de degradação do Glifosato.

Figura 13 - Diagrama de Pareto na remoção do Glifosato na fase 1

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A ferramenta de análise também permitiu verificar o modelo matemático que expressa as parcelas lineares e quadráticas das variáveis estudadas, o referido está representado na Equação 55.

$$C = 0,506285 - 0,0735689P + 0,00481481P^2 - 0,00245453I + 6,33333 \cdot 10^{-6}I^2 \quad (55)$$

Onde:

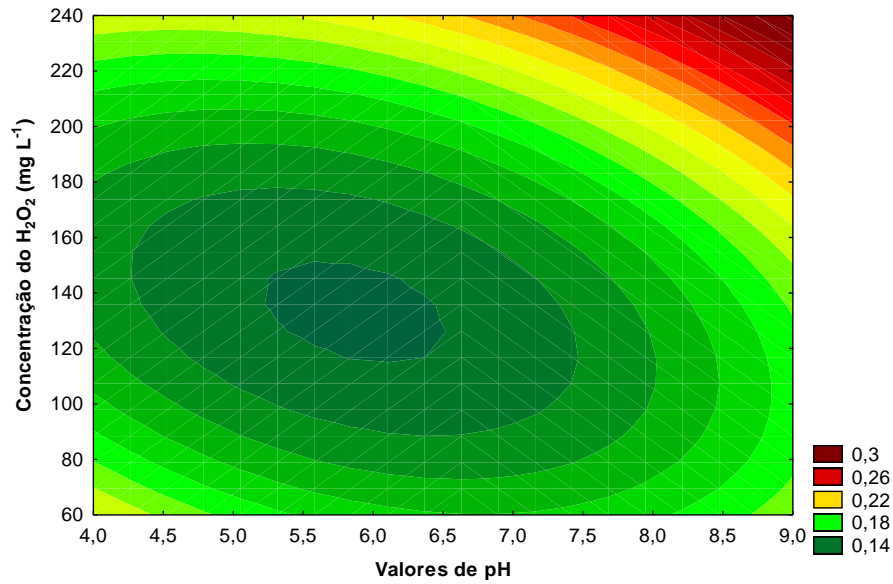
C = Concentração (mg L⁻¹) de Glifosato removido ao final do tratamento;

P = Valor de pH;

I = Concentração (mg L⁻¹) de H₂O₂ utilizado no início do tratamento.

O modelo gerado permite a construção do gráfico das curvas de contorno (Figura 14). O estudo do gráfico permite a dedução de que a remoção de Glifosato será otimizada com os aumentos dos valores de pH e da concentração do H₂O₂. Sugerindo-se que a maior eficiência de remoção ocorrerá em pH alcalino com valores em torno de 9 e com concentrações de H₂O₂ próximas de 240 mg L⁻¹.

Figura 14 - Curvas de contorno nos dados de remoção do Glifosato na fase 1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6.2.3 Fase 2

A fase 2 foi realizada no fotoreator chicanado e automatizado. A configuração do tratamento teve como base a análise das curvas de contorno da Figura 14, aplicando-se uma concentração de 240 mg L^{-1} de H_2O_2 , valor de pH igual a 9 com a concentração inicial de Glifosato de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Nessa fase se adotou como variáveis independentes nos planejamentos experimentais a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da solução aquosa do contaminante, o tempo total de tratamento e as intensidades de radiação das lâmpadas UV-C utilizadas durante o tratamento. Nos itens seguintes são apresentados os resultados de concentração final obtidos na execução de três planejamentos experimentais com duas variáveis.

- **Plano 1**

O primeiro planejamento experimental da fase 2 testou na prática a influência das variações de temperatura e de diferentes tempos de duração do tratamento para a remoção de Glifosato. Os dados da execução desse plano estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de remoção e de concentração final do Glifosato no plano 1 da fase 2

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Removido (mg L ⁻¹)	Removido (%)	Final (mg L ⁻¹)
1	26	1	0,34	68	0,16
2	50	1	0,50	100	0,00
3	26	3	0,39	77	0,11
4	50	3	0,50	100	0,00
5 (C)	38	2	0,40	81	0,10
6 (C)	38	2	0,41	82	0,09
7 (C)	38	2	0,41	81	0,09

(C) = Ponto central; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²; Glifosato (inicial) = 0,5 mg L⁻¹; H₂O₂ (inicial) = 240 mg L⁻¹; pH = 9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Ao observar os dados da Tabela 11 percebeu-se que as maiores remoções ocorreram nos experimentos 2 e 4 que tem, como característica comum, a condição de temperatura de operação do tratamento no valor de 50 °C. O contraponto dessa condição ocorreu nos experimentos 1 e 3 que foram executados com o menor valor de temperatura (26 °C) e resultaram nos maiores valores de concentração final do Glifosato.

Na Tabela 12 estão os resultados da aplicação da ANOVA nos dados dos experimentos do plano 1. Foi obtido um coeficiente de determinação de 0,9968 que representou a capacidade de explicação de 99,68% da variabilidade dos dados pelo modelo gerado, com nível de significância de 5% (valor de α). Ao executar o teste F e avaliar o valor-p, constatou-se que houve eficiência no tratamento porque o $F_{\text{calculado}}$ (282,75) é maior que o F_{tabelado} (19,00) e o valor-p é de 0,004 sendo inferior ao valor de α (0,05). O modelo gerado necessita de ajuste e essa condição é verificada pelo F_{tabelado} (18,51) sendo menor que o $F_{\text{calculado}}$ (34,32) e o valor-p (0,028) também menor que o valor de α (0,05).

Tabela 12 - ANOVA dos dados do plano 1 da fase 2 na concentração final do Glifosato

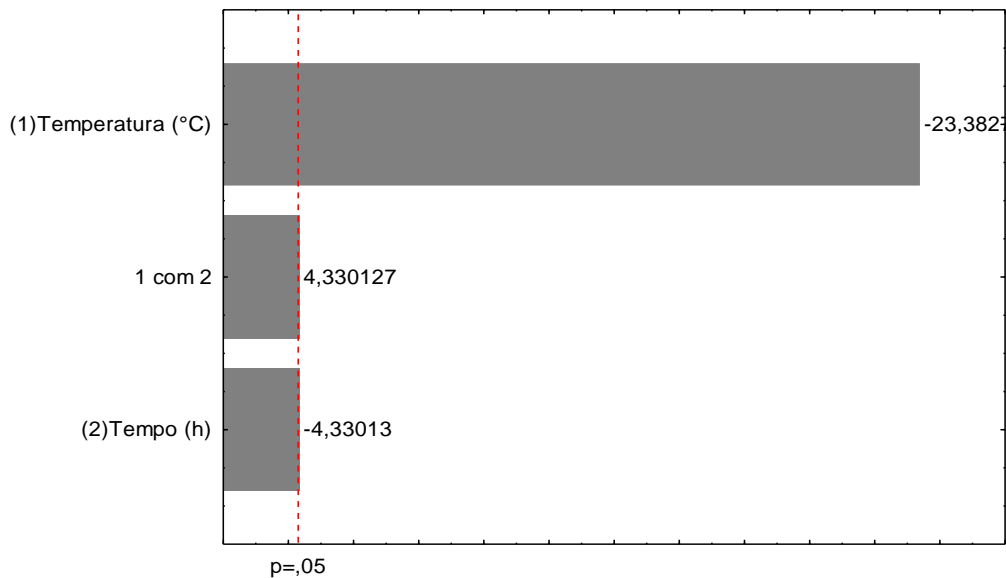
Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	Teste F	valor-p
Regressão	0,0189	2	0,00943	282,75			0,004
Resíduos	0,0001	2	0,00003		19,00	14,8816	
Falta de Ajuste	0,0011	1	0,00114	34,32			0,028
Erro Puro	0,0001	2	0,00003		18,51	1,8541	
Total	0,0207	6					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

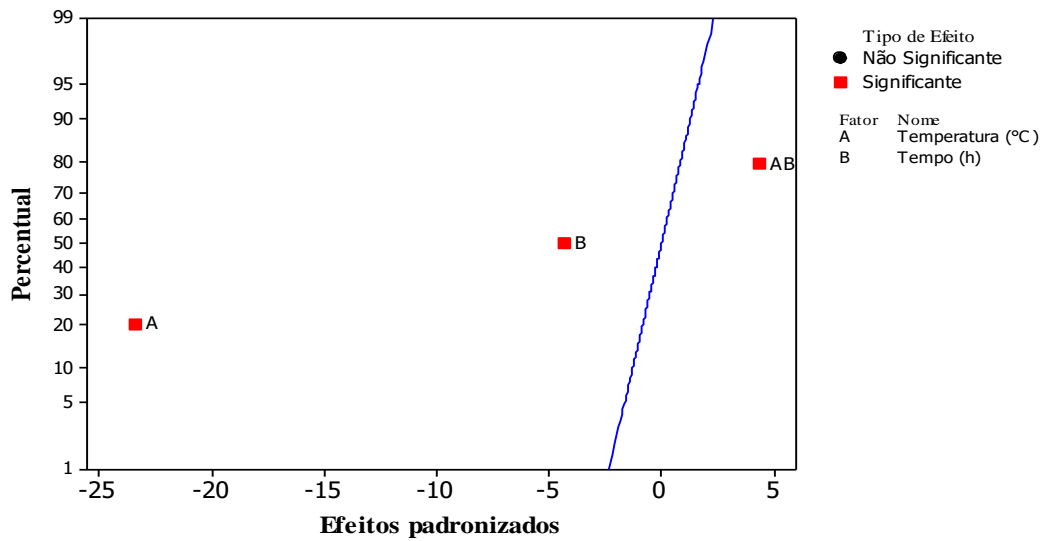
A importância das variáveis testadas na eficiência do tratamento pode ser verificada nas informações presentes nas Figuras 15 e 16. No diagrama de Pareto (Figura 15) percebeu-se que todas as variáveis, individualmente e em combinação, possuem importância no processo de tratamento da água com destaque para a variável temperatura. As informações acerca dos efeitos padronizados estão na Figura 16, analisando-a viu-se que os efeitos padronizados das variáveis, em caráter individual, são negativos e que provavelmente não haverá ganho de eficiência no tratamento ao se aumentar os valores das variáveis independentes.

Figura 15 - Diagrama de Pareto: Influência das variáveis na concentração final do Glifosato no plano 1 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 16 - Efeitos padronizados das variáveis na concentração final do Glifosato: plano 1 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Verificando-se que todas as variáveis possuem interferência no processo de tratamento, tem-se o seguinte modelo para o plano 1 (Equação 56).

$$C = 0,385417 - 0,00770833T - 0,0520833P + 0,00104167T.P \quad (56)$$

Onde:

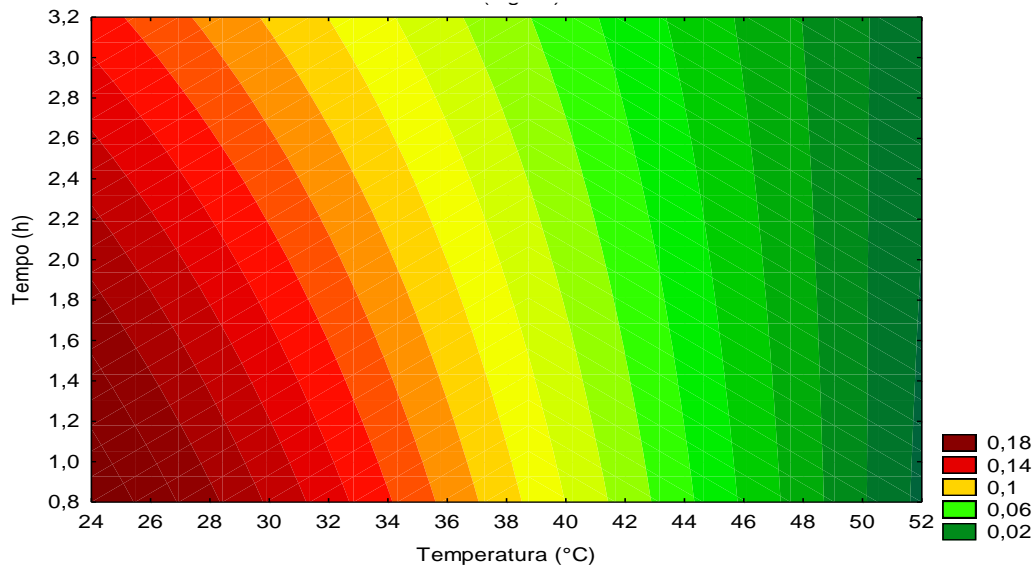
C = Concentração (mg L^{-1}) de Glifosato ao final do tratamento;

T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da água no tratamento;

P = Tempo (h) do tratamento.

A interpretação das informações presentes nas curvas de contorno presentes na Figura 17, permitiu perceber que a condição de maior remoção é com temperatura próxima de 50°C e que ocorreram remoções do contaminante nos três valores de tempo testados.

Figura 17 - Curvas de contorno na concentração final de Glifosato: plano 1 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Plano 2**

Após os experimentos do plano 1 foi executado o plano 2 para se verificar a influência das variáveis tempo e diferentes aplicações de lâmpadas UV-C (254 nm) no aspecto de intensidade de radiação durante os tratamentos. Dos resultados do plano 1, em especial a observação das curvas de contorno da Figura 17, deduziu-se que a temperatura de 50 °C era a mais adequada para todos os experimentos do plano 2.

Na Tabela 13 estão os dados de remoção e de concentração final do Glifosato na execução do plano 2 da fase 2. Os maiores valores de remoção ocorreram nos experimentos 2 e 4 que tiveram como característica comum a utilização de intensidade de radiação no valor de 20,90 mW cm⁻². Já os menores valores de remoção foram obtidos nos experimentos 1 e 3, sendo justamente os experimentos realizados com as intensidades de radiação mais baixas no valor de 8,81 mW cm⁻².

Tabela 13 - Remoção e concentração final do Glifosato no plano 2 da fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Tempo (h)	Removido (mg L ⁻¹)	Removido (%)	Final (mg L ⁻¹)
1	8,81	1	0,32	64	0,18
2	20,90	1	0,50	100	0,00
3	8,81	3	0,34	69	0,16
4	20,90	3	0,50	100	0,00
5 (C)	11,21	2	0,37	74	0,13
6 (C)	11,21	2	0,38	76	0,12
7 (C)	11,21	2	0,38	76	0,12

(C) = Ponto central; Temperatura = 50 °C; Glifosato_(inicial) = 0,5 mg L⁻¹; H₂O₂_(inicial) = 240 mg L⁻¹; pH = 9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Na Tabela 14 estão os dados da aplicação da ANOVA nos resultados dos experimentos realizados no plano 2 da fase 2. Foi obtido um coeficiente de determinação de 0,9979, significando que o modelo gerado possui capacidade de explicar 99,79% da variabilidade dos dados dos experimentos. Ao realizar-se as análises do teste F e do valor-p constatou-se que o tratamento de remoção do Glifosato ocorreu de forma satisfatória, visto que o $F_{\text{calculado}}$ (434,79) foi maior que o F_{tabelado} (19,00) e que o valor-p foi de 0,002 sendo menor que o valor de α (0,05). O modelo gerado não precisa de ajuste por verificar-se que o F_{tabelado} (18,51) é maior que o $F_{\text{calculado}}$ (7,43) e que o valor-p (0,112) é maior que o valor de α (0,05).

Tabela 14 - Aplicação da ANOVA nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2

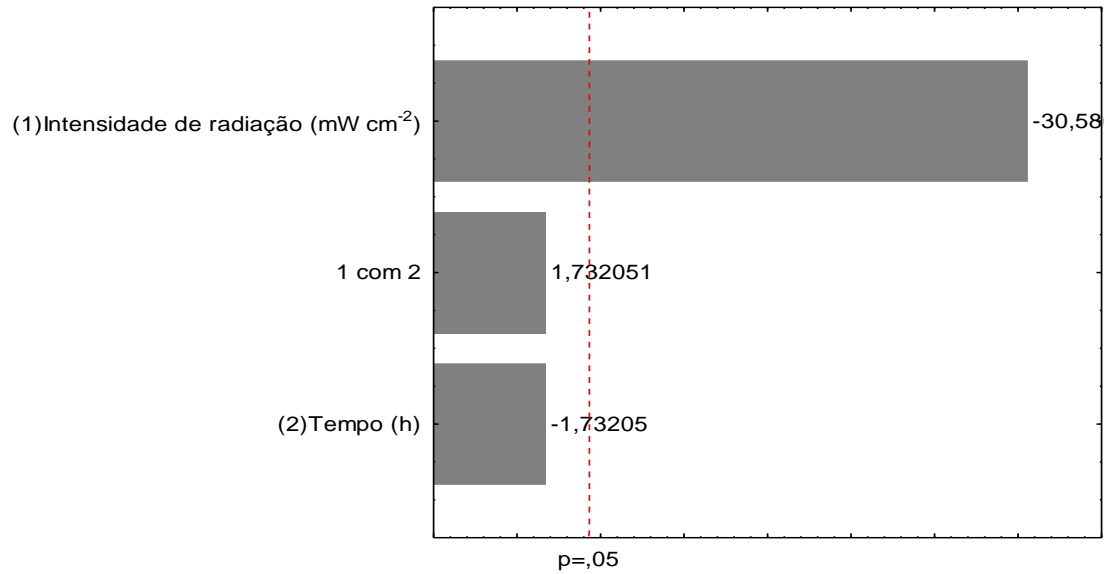
Fonte	SS	GL	QM	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	Teste F	valor-p
Regressão	0,0312	2	0,01449	434,79			0,002
Resíduos	0,0001	2	0,00003		19,00	22,8837	
Falta de Ajuste	0,0002	1	0,00200	7,43			0,112
Erro Puro	0,0001	2	0,00006		18,51	0,4014	
Total	0,0317	6					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

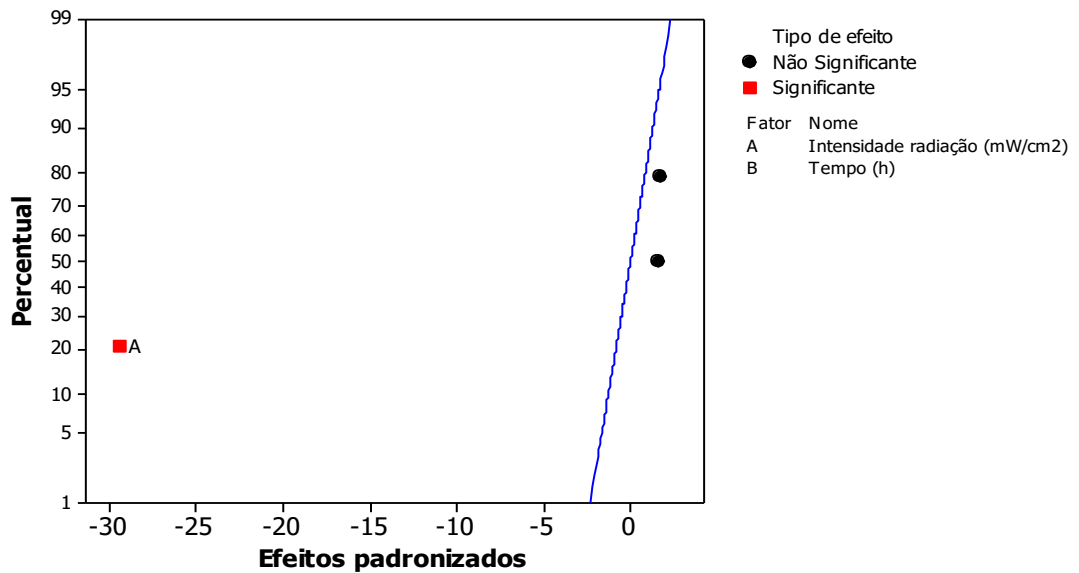
Nas Figuras 18 e 19 estão o diagrama de Pareto e o gráfico dos efeitos padronizados, respectivamente. As informações presentes nas referidas figuras permitiram deduzir quais foram as variáveis de maior impacto no tratamento. Viu-se que apenas a variável intensidade de radiação interferiu no tratamento, quando avaliada de forma individualizada, tendo o efeito padronizado negativo e a indicação de que não necessariamente haverá aumento da eficiência de tratamento ao se elevar a intensidade de radiação das lâmpadas.

Figura 18 - Diagrama de Pareto nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 19 - Efeitos padronizados das variáveis nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Ao constatar-se a importância de cada variável pode-se apresentar o seguinte modelo na Equação 57:

$$C = 0,328453 - 0,0157155T \quad (57)$$

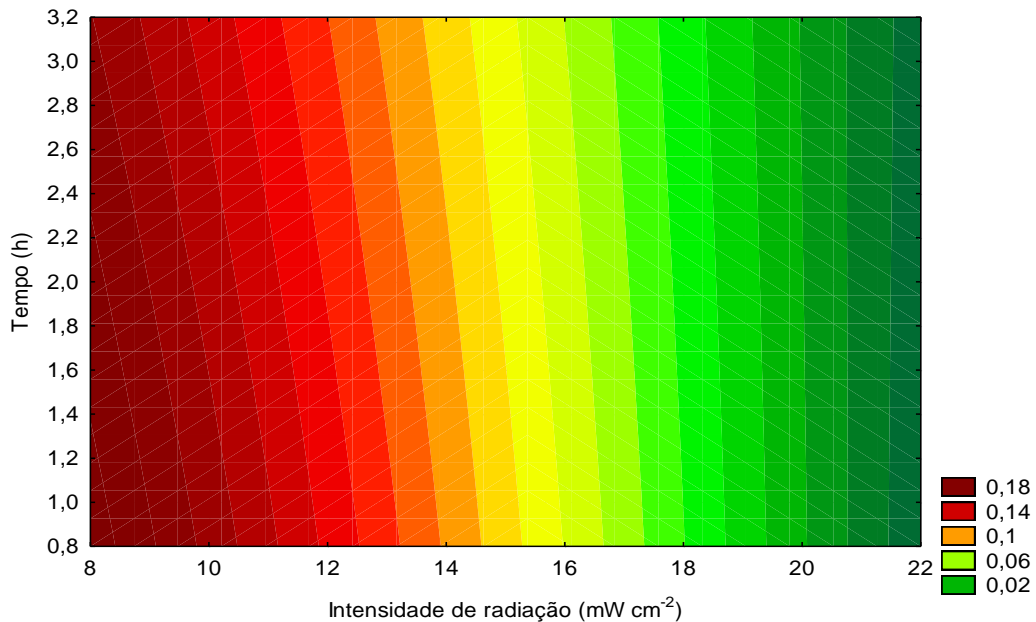
Onde:

C = Concentração (mg L^{-1}) de Glifosato ao final do tratamento;

T = Intensidade de radiação (mW cm^{-2}) usada no tratamento.

A reflexão acerca das informações presentes na Figura 20, resultou na dedução das condições ideais de tratamento a partir dos experimentos do plano 2. Assim, viu-se que a configuração mais favorável à remoção do Glifosato foi com as duas lâmpadas acesas que resultaram numa intensidade de radiação de $20,90 \text{ mW cm}^{-2}$.

Figura 20 - Curvas de contorno nos dados de concentração final do Glifosato do plano 2 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Plano 3**

O último planejamento experimental executado foi o plano 3, aplicando-se alterações nas variáveis temperatura do tratamento e na intensidade de radiação. As análises dos planos 1 e 2 permitiram perceber que no tempo mínimo de 1 hora ocorreu remoção satisfatória do contaminante, por isso adotou-se nos experimentos do plano 3 o tempo de operação de 1h.

Na Tabela 15 estão as informações dos resultados dos experimentos executados no plano 3 da fase 2 de remoção do Glifosato. Em suma, obteve-se remoções mais expressivas nos experimentos com maiores temperaturas e intensidades de radiação. Condição essa confirmada no experimento 4 cujo resultado foi o de melhor eficiência.

Tabela 15 - Remoção e concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Removido (mg L ⁻¹)	Removido (%)	Final (mg L ⁻¹)
1	8,81	26	0,30	60	0,20
2	20,90	26	0,34	68	0,17
3	8,81	50	0,32	64	0,19
4	20,90	50	0,50	100	0,00
5 (C)	11,21	38	0,36	73	0,14
6 (C)	11,21	38	0,35	71	0,15
7 (C)	11,21	38	0,36	73	0,14

(C) = Ponto central; Temperatura = 50 °C; Tempo de tratamento = 1h; Glifosato (inicial) = 0,5 mg L⁻¹; pH = 9; H₂O₂ (inicial) = 240 mg L⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Os dados da ANOVA dos experimentos executados no plano 3 da fase 2 estão na Tabela 16. A análise resultou em coeficiente de determinação de 0,9975 que representou um modelo capaz de explicar cerca de 99,75% das variabilidades dos dados. Ao realizar o teste F e avaliar o valor-p atesta-se que o tratamento foi satisfatório, visto que o $F_{\text{calculado}}$ (292,45) é maior que o F_{tabelado} (19,00) e o valor-p (0,003) é inferior ao valor de α (0,05). Ao avaliar-se pelos Teste F e o valor-p o modelo gerado, tem-se como resposta a necessidade de ajuste porque o F_{tabelado} (18,51) é menor que o $F_{\text{calculado}}$ (39,59) e tem-se o valor-p (0,024) inferior ao valor de α (0,05).

Tabela 16 - Aplicação da ANOVA nos dados de concentração final do Glifosato dos experimentos do plano 3 da fase 2

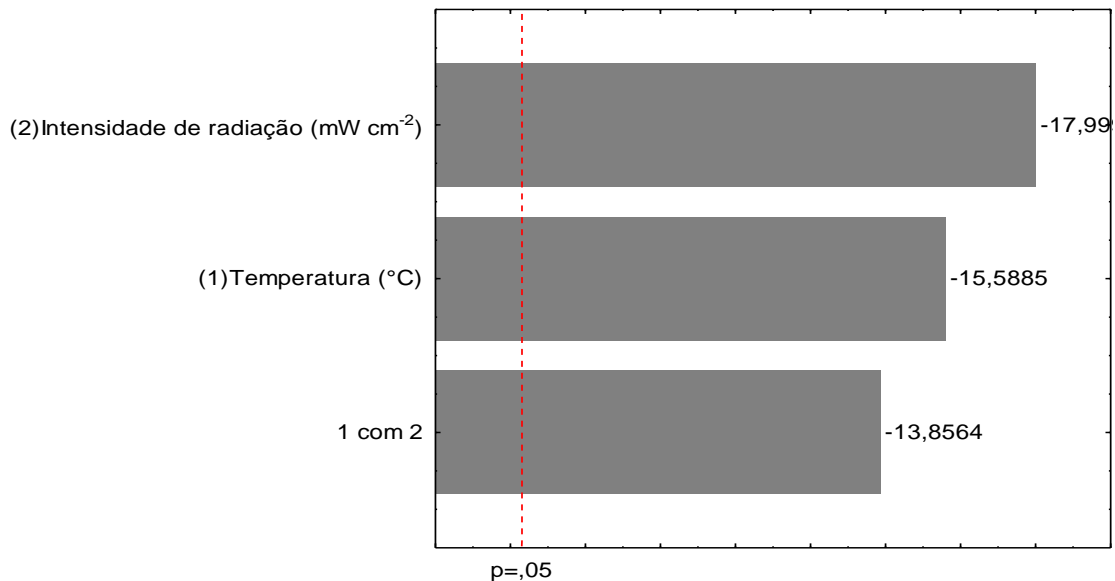
Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	Teste F	valor-p
Regressão	0,01889	2	0,00970	292,45		15,3921	0,003
Resíduos	0,00007	2	0,00003		19,00		
Falta de Ajuste	0,00131	1	0,00005	39,59		2,1388	0,024
Erro Puro	0,00007	2	0,00003		18,51		
Total	0,02669	6					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

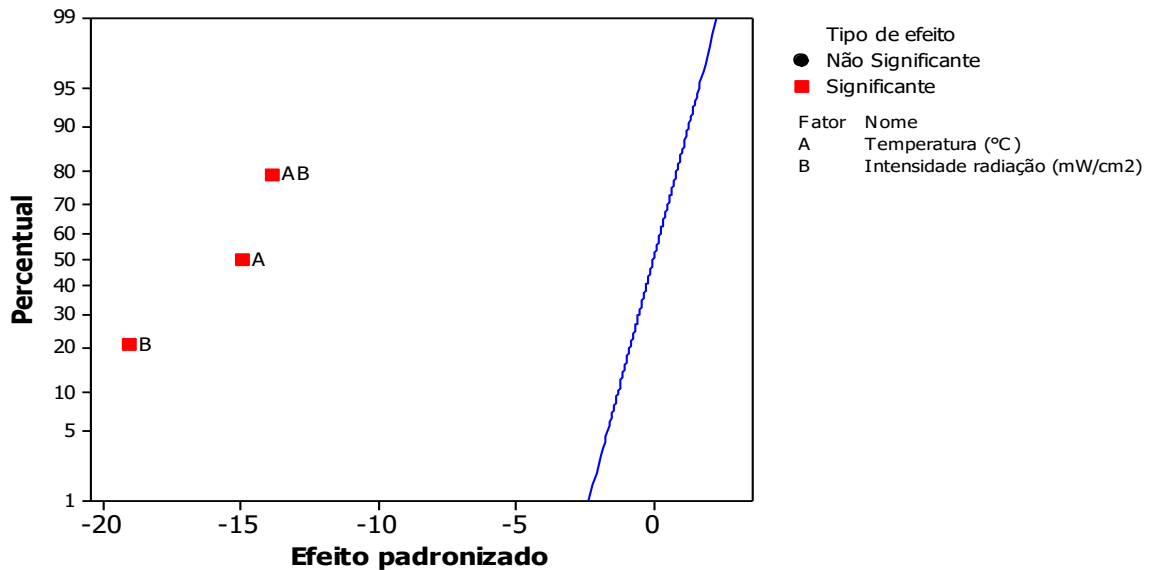
A participação de cada variável estudada no processo de tratamento pode ser percebida com as informações na Figura 21. Ao interpretar o diagrama de Pareto, viu-se que todas as variáveis, de forma individualizada e combinada, contribuíram para a eficácia do processo de tratamento e houve destaque para a intensidade de radiação utilizada no tratamento. A complementação dessa constatação pode ser obtida ao analisar-se as informações presentes na Figura 22, cujas informações referentes aos efeitos padronizados negativos permitiram a inferência da não seguridade da melhora na eficiência do tratamento ao se aplicar valores das variáveis acima dos testados.

Figura 21 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 22 - Efeitos padronizados das variáveis dos dados de concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Com a definição da importância de cada variável no processo de tratamento, pode-se apresentar o seguinte modelo (Equação 58):

$$C = 0,106386 + 0,00444134T + 0,01118555P - 5,5142 \cdot 10^{-5}T \cdot P \quad (58)$$

Onde:

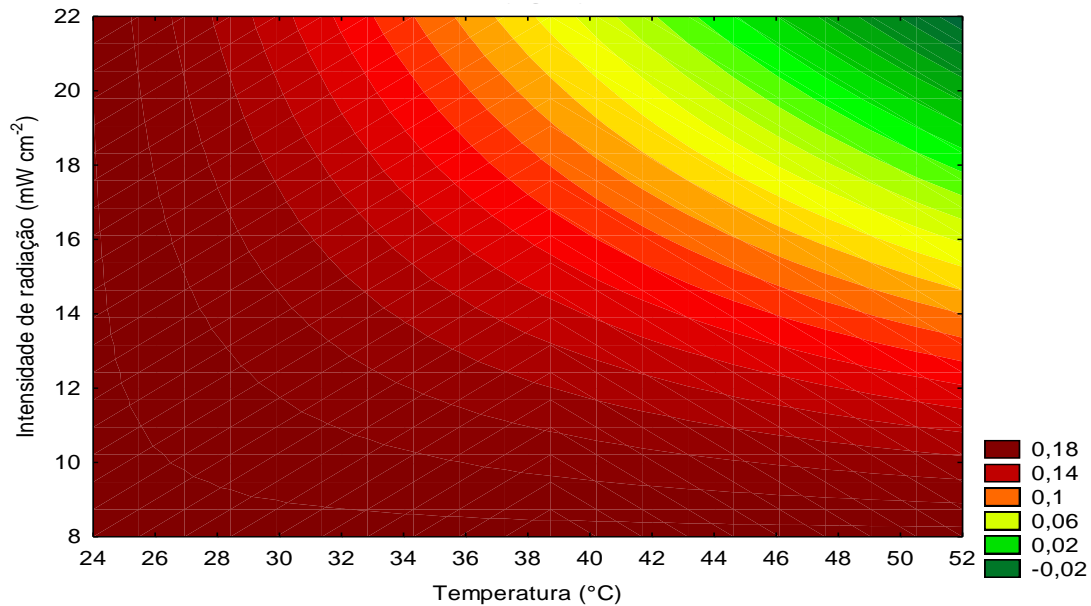
C = Concentração (mg L⁻¹) de Glifosato ao final do tratamento;

T = Temperatura (°C) no tratamento;

P = Intensidade de radiação (mW cm⁻²) do tratamento.

A partir das informações presentes na Figura 23 foi possível averiguar as condições ideais de tratamento no plano 3 da fase 2. As curvas de contorno presentes na referida figura permitem a formulação da premissa de que as configurações mais favoráveis ao tratamento de remoção do Glifosato são com temperaturas próximas de 50 °C e com intensidades de radiação em torno de 20,90 mW cm⁻².

Figura 23 - Curvas de contorno dos dados de concentração final do Glifosato no plano 3 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Configuração Ideal: Valores Críticos**

A execução dos três planos permitiu a percepção da configuração mais adequada para degradação do Glifosato na fase 2 do presente estudo. Pelo tratamento dos dados experimentais, verificou-se que a configuração ideal tem como características a temperatura do efluente de 50 °C, no tempo de tratamento de 1h com as duas lâmpadas UV-C (20,90 mW cm⁻²). A aplicação dessa configuração apresentou desempenho pleno e os dados estão presentes na Tabela 17.

Tabela 17 - Execução dos experimentos com os VC na remoção de Glifosato na fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Removido (mg L ⁻¹)	Final (mg L ⁻¹)
VC 1	20,90	50	1	0,5	0
VC 2	20,90	50	1	0,5	0
VC 3	20,90	50	1	0,5	0

VC = Valores críticos; Glifosato_(inicial) = 0,5 mg L⁻¹; H₂O₂(_{inicial}) = 240 mg L⁻¹; pH = 9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Discussão dos resultados de todas as etapas**

O fechamento da fase 2 com a obtenção da configuração dos valores críticos e a execução deles, representa a finalização dos ensaios de remoção do Glifosato comercial em meio aquoso com o uso do sistema $H_2O_2/UV-C$ em fotoreator automatizado. Podendo-se então realizar a etapa de comparação com outros trabalhos científicos já publicados em periódicos.

A etapa anterior aos experimentos das fases 1 e 2 testou a ocorrência de remoção de Glifosato, utilizando-se apenas a radiação UV-C e o H_2O_2 isoladamente. O presente estudo obteve remoções máximas de 20% com a fotólise e 29% com a peroxidação. Procedimentos semelhantes também foram efetuados em outros trabalhos científicos publicados, podendo-se citar os estudos que também não obtiveram remoções com significância estatística: Junges et al. (2013); Manassero et al. (2010), Vital et al. (2015). Já a pesquisa efetuada por Skanes et al. (2020) obteve alta remoção (96%) com a peroxidação (aquecido a 60 °C), mas sem degradação quando utilizou a fotólise sem aquecimento da amostra.

A presente pesquisa apresentou resultados de remoção estatisticamente relevantes, podendo-se afirmar que se assemelha aos bons rendimentos obtidos nos trabalhos de outros autores. Sendo possível elencar: a) O estudo conduzido por Junges et al. (2013) atingiu uma remoção de 90%; b) A pesquisa efetuada por Manassero et al. (2010) conseguiu degradações próximas de 63%; c) A pesquisa feita por Vidal et al. (2015) obteve uma remoção de 80%; d) O trabalho realizado por López et al. (2018) conseguiu uma remoção máxima de 63%; e) As atividades de pesquisa realizadas por Kudzin et al. (2019) verificaram a eficiência de remoção de 79%; f) O estudo publicado por Teran et al. (2020) avaliou a remoção de glifosato obtendo como melhor resultado de degradação o valor de 58%; g) Os pesquisadores Skanes et al. (2020) investigaram a remoção de glifosato utilizando o H_2O_2 na presença de UV-C. A maior eficiência de remoção foi de 95% e o grande diferencial desse estudo foi a utilização de aquecimento durante o tratamento, testaram-se temperaturas diferentes e o valor de 60 °C foi a condição ótima de rendimento.

A degradação diminuta do Glifosato na fotólise se deve a provável ausência de um constituinte cromóforo. Esse constituinte estrutural é o responsável pela absorção de energia luminosa emitida pela fonte de UV-C, essa absorção de energia em quantidade elevada pode conduzir ao desequilíbrio estrutural com uma provável quebra da substância (HASEGAWA et al., 2006). Já a maior degradação do Glifosato na peroxidação é justificada pela reação ácido-

base, onde o H_2O_2 é um ácido fraco que interage com a fração básica do Glifosato causando um desarranjo estrutural no agrotóxico (SKANES et al., 2020).

O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ possui significativa ação de degradação do Glifosato, principalmente pela ação do radical hidroxila como mostrado nas Equações 42 e 43. A não-seletividade do radical hidroxila permite sua atuação degradante nas formas ácida e de sal do Glifosato. A execução das fases 1 e 2 resultou no uso do pH no valor 9 como uma configuração básica, por isso haverá predomínio das Equações 40 e 41 na produção do radical hidroxila (MALATO et al., 2000; GUPTA, ALI e SAINI, 2006; VITAL et al., 2015; LOPES et al., 2018; SKANES et al., 2020).

6.3 Oxitetraciclina

6.3.1 Etapa Preliminar

O estudo foi iniciado com testes preliminares para averiguação da ocorrência de degradação da OTC com a aplicação isolada dos componentes do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$.

Na Tabela 18 estão as informações das aplicações da fotólise e da peroxidação na degradação da OTC nos testes preliminares. Verificou-se que nos experimentos com fotólise houve remoção máxima de 3,66% de OTC, já nos experimentos com peroxidação ocorreu remoção máxima de 24,1% do contaminante com um consumo de 3,21% de H_2O_2 .

Tabela 18 - Concentrações finais de OTC nos testes preliminares

Condição	Experimentos	Final (mg L^{-1})	Média aritmética (mg L^{-1})
Fotólise	1	14,45	14,76
	2	15,00	
	3	14,84	
Peroxidação	1	11,38	11,38
	2	11,19	
	3	11,57	

$\text{OTC}_{(\text{inicial})} = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{inicial})} = 180 \text{ mg L}^{-1}$; Intensidade de radiação = $5,44 \text{ mW cm}^{-2}$; Tempo de operação = 1h

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6.3.2 Fase 1

Os procedimentos da fase 1 verificaram a influência das alterações das variáveis valor de pH e concentração de H₂O₂ no processo de tratamento para remoção de OTC veterinária.

Os resultados obtidos na execução dos experimentos na presente etapa podem ser visualizados na Tabela 19. As maiores remoções ocorreram nos experimentos 5 (93%), 8 (92%), 9 (93%), 10 (97%) e 11 (93%), tendo-se a menor remoção no experimento 7 com valor percentual de 60%. Avaliando-se os dados percebeu-se que houve predomínio das maiores remoções nos experimentos com as configurações dos pontos centrais, tendo-se como contraponto aqueles experimentos que tiveram como característica comum os menores valores de concentração do H₂O₂.

Tabela 19 - Concentração final e remoção da OTC veterinária na fase 1

Experimentos	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Final (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
1	5,00	100,00	4,93	66
2	5,00	200,00	1,73	88
3	8,00	100,00	4,18	72
4	8,00	200,00	2,11	86
5 (A)	4,37	150,00	1,13	93
6 (A)	8,62	150,00	3,29	78
7 (A)	6,50	79,28	5,90	60
8 (A)	6,50	220,71	1,15	92
9 (C)	6,50	150,00	1,08	93
10 (C)	6,50	150,00	0,48	97
11 (C)	6,50	150,00	1,08	93

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; Tempo de tratamento = 1h; Intensidade de radiação = 5,44 mW cm⁻²; (A) = Ponto Axial; (C) = Ponto central

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A metodologia de mensuração da OTC não sofreu interferência do H₂O₂ não irradiado por radiação UV-C. Assim, foi possível realizar o acompanhamento do decaimento da concentração do antibiótico ao longo do tempo nos experimentos de remoção. Com isso, realizou-se a aplicação do método integral para as determinações de constantes cinéticas e de ordem de reação em cada experimento, como abordado no item 4.3.4.

Na Tabela 20 estão os resultados referentes ao estudo cinético da degradação da OTC em meio aquoso, podendo-se observar que ocorreram reações de ordem 0 e 1. Percebeu-se que houve o predomínio de reações de ordem 0 nos experimentos com os valores de pH

próximos da neutralidade e de concentração de H_2O_2 em torno de 150 mg L^{-1} . Conceitualmente se relaciona a constante cinética com a influência do fator físico temperatura na reação química, na presente etapa não se realizou experimentos com temperatura controlada. Sendo importante ressaltar que na câmara fotocatalítica, onde se conduziram os experimentos, houve perceptível aquecimento em seu interior e possivelmente ocorreram variações de valores de temperatura entre os experimentos pela interação com a temperatura ambiente em diferentes dias.

Tabela 20 - Estudo cinético nos dados de concentração final da OTC na fase 1

Experimentos	pH	H_2O_2 (mg L^{-1})	Ordem	Const. Cinética (k)
1	5,00	100,00	0	$0,1607 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
2	5,00	200,00	1	$0,0317 \text{ min}^{-1}$
3	8,00	100,00	1	$0,0183 \text{ min}^{-1}$
4	8,00	200,00	1	$0,0291 \text{ min}^{-1}$
5 (A)	4,37	150,00	0	$0,2231 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
6 (A)	8,62	150,00	1	$0,0241 \text{ min}^{-1}$
7 (A)	6,50	79,28	0	$0,1424 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
8 (A)	6,50	220,71	1	$0,0403 \text{ min}^{-1}$
9 (C)	6,50	150,00	0	$0,2465 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
10 (C)	6,50	150,00	0	$0,2332 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
11 (C)	6,50	150,00	0	$0,2222 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

$\text{OTC}_{(\text{inicial})} = 15 \text{ mg L}^{-1}$; Tempo de tratamento = 1h; Intensidade de radiação = $5,44 \text{ mW cm}^{-2}$; (A) = Ponto Axial; (C) = Ponto central

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A análise de variância (ANOVA) foi aplicada seguida dos Teste F e da comparação do valor-p com o valor de alfa ($\alpha = 0,05$), cujas informações estão presentes na Tabela 21. A aplicação da ANOVA resultou num coeficiente de determinação (R^2) de 0,9412 que demonstrou a capacidade de explicação de 94,12% da variabilidade dos dados pelo modelo gerado, com um nível de significância de 5%. A aplicação do Teste F e a comparação do valor-p com o valor de alfa indicaram que houve eficácia no processo de tratamento, pois o $F_{\text{calculado}}$ (12,37) é maior que o F_{tabelado} (6,26) e o valor-p (0,015) é menor que o valor de α . Êxito também foi obtido no modelo gerado, visto que o F_{tabelado} (19,00) é maior que o $F_{\text{calculado}}$ (7,20) e tendo-se o valor-p (0,122) bem maior que o valor de α .

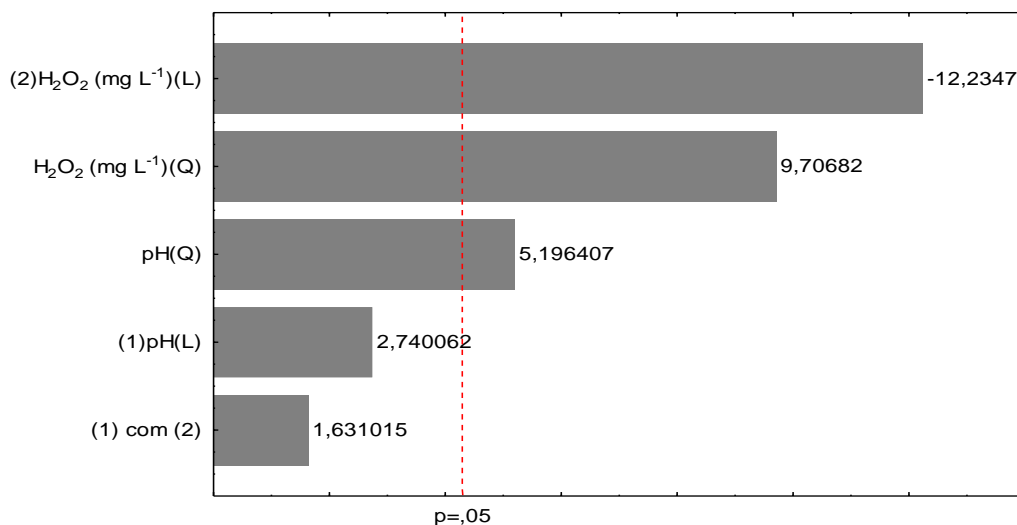
Tabela 21 - Aplicação da ANOVA nos dados de concentração final da OTC na fase 1

Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	Teste F	valor-p
Regressão	30,4396	5	6,0879	12,37			0,015
Resíduos	1,9680	4	0,4920		6,26	1,9760	
Falta de Ajuste	1,7280	2	0,8640	7,20			0,122
Erro Puro	0,2400	2	0,1200		19,00	0,3789	
Total	33,4514	10					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A influência das variáveis independentes na degradação da OTC em meio aquoso pode ser visualizada na Figura 24. Nela tem-se o diagrama de Pareto e observa-se que todas as variáveis independentes possuem ação no processo de tratamento, mas não todas as parcelas constituintes do modelo gerado. Pode-se ressaltar que as concentrações de H_2O_2 (parcelas linear e quadrática do modelo) e o valor de pH (parcela quadrática do modelo) são os efeitos de maior impacto na eficiência do tratamento aplicado. No entanto, a parcela linear do modelo para o pH e a interação entre as parcelas lineares de pH e H_2O_2 não são relevantes no modelo gerado. O valor do efeito padronizado da parcela linear do H_2O_2 é negativo e permite deduzir que não haverá aumento de degradação da OTC se houver aumento da concentração do H_2O_2 além dos valores testados. Já os efeitos padronizados positivos nas parcelas referentes ao pH, indicam provável melhora de degradação ao se aumentar os valores dessa variável.

Figura 24 - Diagrama de Pareto nos dados de concentração final da OTC na fase 1

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Ao se verificar a contribuição de cada variável pode-se apresentar o modelo gerado representado na Equação 59.

$$C = 36,9372 - 0,235352H + 0,000603000H^2 - 0,377778P^2 \quad (59)$$

Onde:

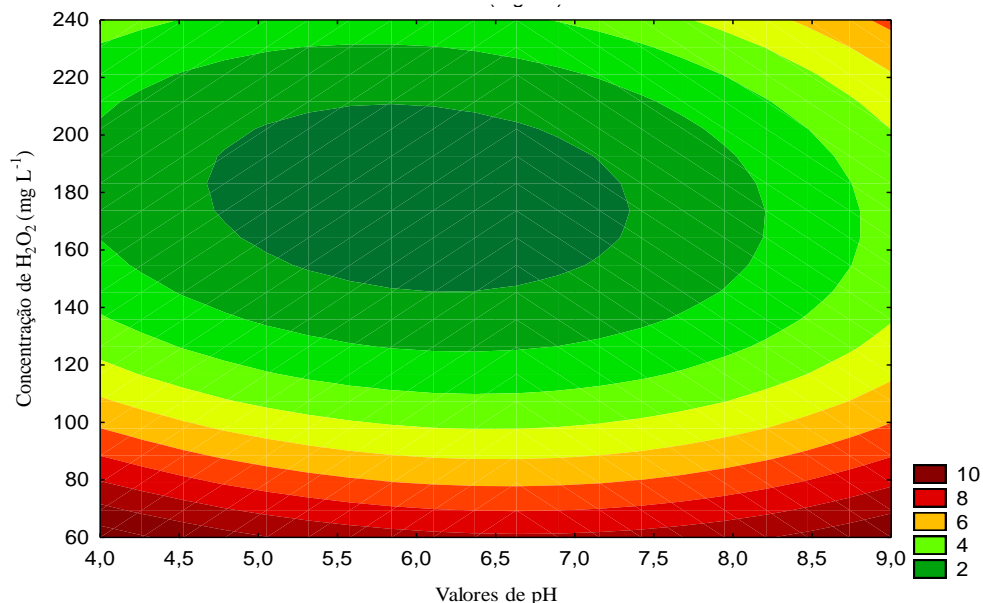
C = Valor da concentração de OTC (mg L^{-1}) no final do tratamento;

H = valor da concentração do H_2O_2 (mg L^{-1});

P = valor de pH.

Na Figura 25 tem-se as curvas de contorno decorrentes do modelo gerado no estudo dos dados. A análise da Figura resultou na dedução de que a configuração mais otimizada para remoção da OTC será com valores de pH próximos de 6 e de concentrações de H_2O_2 com valores por volta de 180 mg L^{-1} .

Figura 25 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC na fase 1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Testou-se na prática as condições ótimas sugeridas pelo programa Statistica para se constatar se ocorreria uma eficiência de remoção satisfatória. A configuração ideal (valores críticos) foi com o valor de pH 6 e com a concentração de H_2O_2 no valor de 178 mg L^{-1} .

Os dados referentes aos pontos críticos testados estão na Tabela 34. A análise dos resultados mostrou que ocorreu um rendimento satisfatório, visto que a média de

concentração final de OTC foi de $1,04 \text{ mg L}^{-1}$ que representa um valor de remoção de 93%. Havendo uma remoção máxima de 96% na segunda repetição.

Tabela 22 – Concentração final e removida da OTC com os VC na fase 1

Experimentos	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Final (mg L ⁻¹)	Removido (%)
VC 1	6	178	1,23	92
VC 2	6	178	0,60	96
VC 3	6	178	1,29	91
Média			1,04	

VC = Valores críticos; OTC_(inicial) = 15 mg L^{-1} ; Intensidade de radiação = $5,44 \text{ mW cm}^{-2}$; Tempo de tratamento = 1h

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6.3.3 Fase 2

A realização da fase 1 resultou na definição da configuração básica para a execução da fase 2, cujos experimentos foram executados com concentração inicial de OTC de 15 mg L^{-1} , valor de pH 6 e concentração de H₂O₂ de 178 mg L^{-1} . A fase 2 teve como variáveis manipuláveis a temperatura (°C), o tempo de tratamento (h) e a intensidade de radiação (mW cm^{-2}) utilizados em cada experimento. Ao todo foram executados três planos de planejamentos experimentais com duas variáveis cada.

- **Plano 1**

Os resultados referentes à execução do plano 1 estão presentes na Tabela 23. Em suma, as maiores remoções ocorreram nos experimentos com as temperaturas mais elevadas e as menores remoções aconteceram nos experimentos com temperaturas mais baixas e com menores tempos de operação do sistema de tratamento.

Tabela 23 - Concentração final e remoção da OTC no plano 1 da fase 2

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Final (mg L ⁻¹)	Removido (%)
1	26	1	9,84	33
2	50	1	1,30	91
3	26	3	3,81	75
4	50	3	0,31	98
5 (C)	38	2	4,80	68
6 (C)	38	2	5,14	66
7 (C)	38	2	4,59	68

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O₂(_{inicial}) = 178 mg L⁻¹; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²; (C) = Ponto central; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Na Tabela 24 tem-se o estudo cinético realizado com os dados amostrais de cada experimento. Assim como realizado com os experimentos da fase 1, aplicou-se para todos os experimentos realizados na fase 2 o método integral. Observou-se a prevalência da ordem 1 nos experimentos do plano 1 da fase 2, ocorrendo a ordem 2 apenas no experimento 1. A ocorrência de ordem de reação diferentes da ordem zero permitiu deduzir que a concentração inicial do contaminante é fator a ser considerado na configuração do tratamento.

Tabela 24 - Estudo cinético dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Ordem de reação	Const. Cinética (k)
1	26	1	2	0,0005 L mg ⁻¹ min ⁻¹
2	50	1	1	0,0392 min ⁻¹
3	26	3	1	0,0073 min ⁻¹
4	50	3	1	0,0183 min ⁻¹
5 (C)	38	2	1	0,0087 min ⁻¹
6 (C)	38	2	1	0,0076 min ⁻¹
7 (C)	38	2	1	0,0085 min ⁻¹

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O₂(_{inicial}) = 178 mg L⁻¹; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²; (C) = Ponto central; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A ferramenta balizadora da eficácia do tratamento foi a utilização da ANOVA seguida das aplicações dos Teste F e a comparação do valor-p com o valor de α (0,05), essas informações estão contidas na Tabela 25. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,9973 que se traduziu numa capacidade de explicação de 99,73% da variabilidade dos dados, com um nível de significância de 5% .O tratamento foi eficaz e confirmou-se essa premissa ao vê-

se que o $F_{\text{calculado}}$ (315,19) é maior que o F_{tabelado} (19,00) e o valor-p (0,03) é menor que o valor de α . Já o modelo gerado necessita de ajuste, pois o F_{tabelado} (18,51) é menor que o $F_{\text{calculado}}$ (23,53) e o valor-p (0,039) é menor que o valor de α .

Tabela 25 - ANOVA dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2

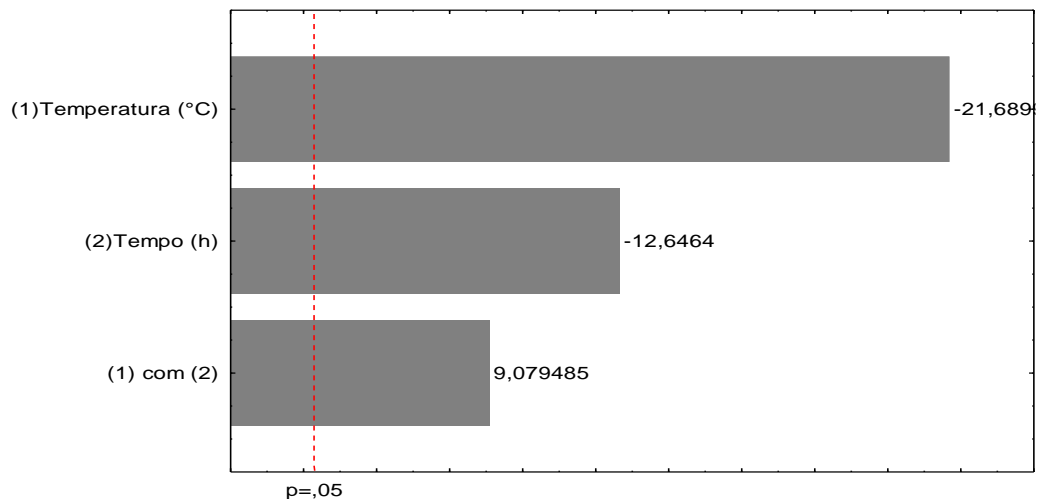
Fonte	SS	GL	QM	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	Teste F	valor-p
Regressão	48,5605	2	24,2803	315,19			
Resíduos	0,1541	2	0,0770		19,00	16,5889	
Falta de Ajuste	1,8128	1	1,8128	23,53			0,039
Erro Puro	0,1541	2	0,0770		18,51	1,2714	
Total	56,8778	6					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

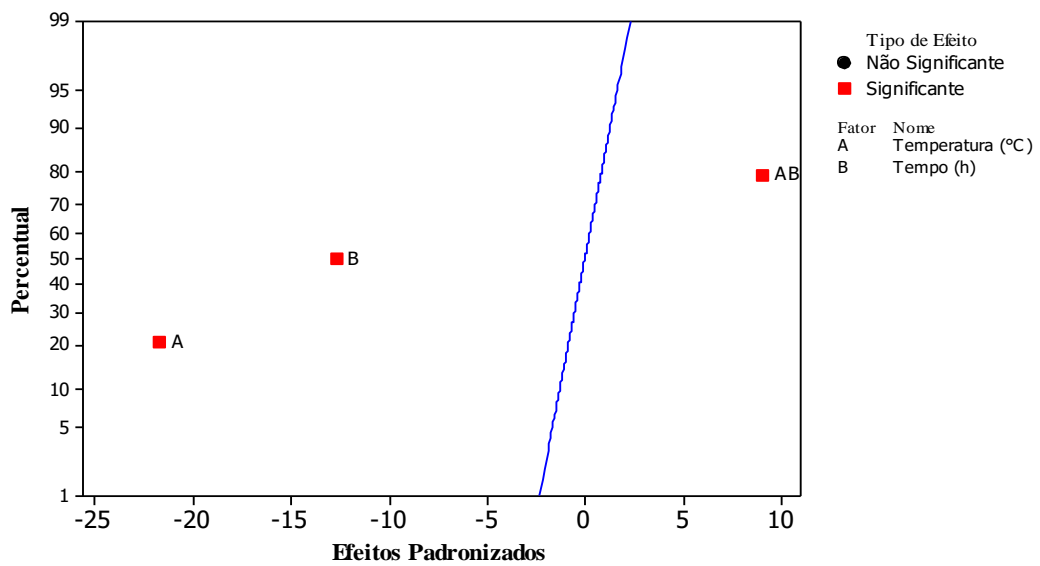
Na Figura 26 tem-se o diagrama de Pareto com as informações sobre a influência de cada variável testada sobre a eficácia do tratamento. O estudo dessas informações resultou na percepção de que todas as variáveis, individualmente e em combinação, possuem interferência no modelo e a variável temperatura foi a que teve maior impacto. Essa avaliação foi complementada pelas informações presentes na Figura 27 que agregam as informações referentes aos efeitos padronizados, percebeu-se que os efeitos padronizados das variáveis em caráter individual são negativos. Com isso, deduziu-se que ao aumentar-se os valores das variáveis acima dos estudados não é assegurado o aumento de remoção do contaminante.

Figura 26 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 27 - Efeitos padronizados das variáveis dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Ao interpretar-se as informações das Figuras 26 e 27, verificou-se que todas os componentes do modelo gerado possuem importância significativa. Assim tem-se o modelo matemático representado na Equação 60:

$$C = 24,8367 - 0,460833T - 5,745P + 0,105T.P \quad (60)$$

Onde:

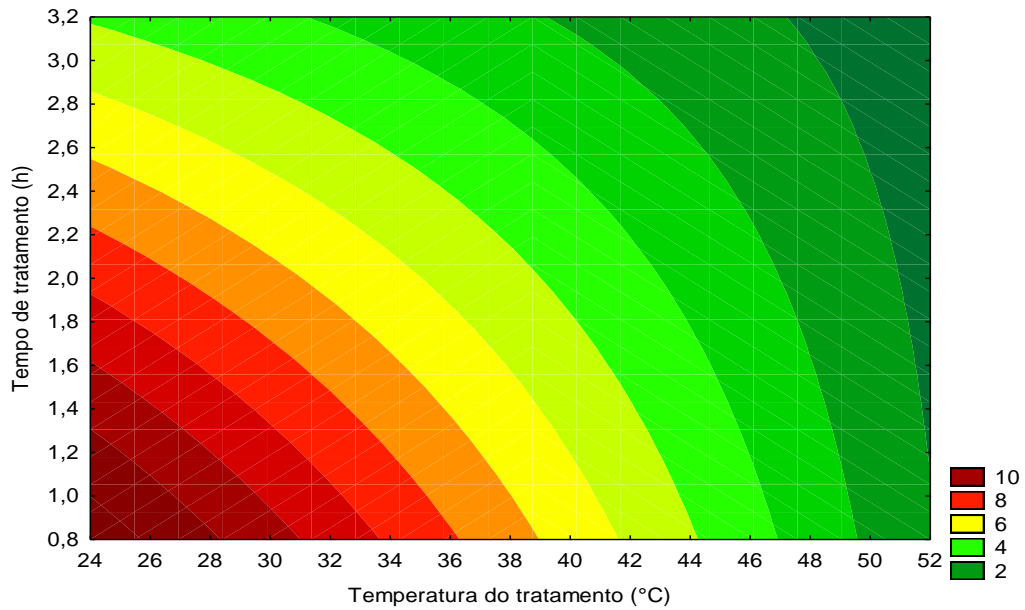
C = Valor da concentração de OTC (mg L^{-1}) no final do tratamento;

T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da água em tratamento;

P = Tempo (h) do tratamento.

Na Figura 28 tem-se as curvas de contorno e o estudo dessas informações permitiu deduzir que a configuração ideal possui temperaturas próximas de 50°C com tempo de execução em torno de 3h.

Figura 28 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC no plano 1 na fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Plano 2**

No plano 2 estudou-se as interferências no desempenho do tratamento ao se utilizar como variáveis o tempo de tratamento e diferentes intensidades de radiação das lâmpadas UV-C. A configuração utilizada a partir do estudo feito no plano 1 foi a aplicação da temperatura de 50 °C em todos os experimentos do plano 2.

Na Tabela 26 estão os dados referentes à aplicação do plano 2. Notou-se que as maiores remoções ocorreram nos experimentos com a maior intensidade de radiação e o experimento com menor eficiência de tratamento foi naquele realizado com a menor intensidade de radiação.

Tabela 26 – Concentração final e remoção da OTC nos experimentos do plano 2 da fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Tempo (h)	Final (mg L ⁻¹)	Removido (%)
1	8,81	1	3,07	80
2	20,90	1	1,14	92
3	8,81	3	2,05	86
4	20,90	3	0,49	97
5 (C)	11,21	2	2,05	86
6 (C)	11,21	2	2,14	86
7 (C)	11,21	2	2,00	87

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O_{2(inicial)} = 178 mg L⁻¹; Temperatura = 50 °C; (C) = Ponto central; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O estudo cinético dos experimentos realizados tem seus dados reunidos na Tabela 27. Verificou-se o predomínio das reações de ordem 1 nos experimentos, reafirmando que a concentração inicial do contaminante possui interferência no resultado do tratamento.

Tabela 27 - Estudo cinético nos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Tempo (h)	Ordem de reação	Const. Cinética (k)
1	8,81	1	1	0,0237 min ⁻¹
2	20,90	1	1	0,041 min ⁻¹
3	8,81	3	2	0,0023 L mg ⁻¹ min ⁻¹
4	20,90	3	1	0,0173 min ⁻¹
5 (C)	11,21	2	0	0,0993 mg L ⁻¹ min ⁻¹
6 (C)	11,21	2	1	0,0137 min ⁻¹
7 (C)	11,21	2	0	0,0982 mg L ⁻¹ min ⁻¹

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O_{2(inicial)} = 178 mg L⁻¹; Temperatura = 50 °C; (C) = Ponto central; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Os resultados da aplicação da ANOVA, dos teste F e da comparação do valor-p com o valor de α (0,05) estão na Tabela 28. Teve-se como resposta um coeficiente de determinação de 0,9975 que se traduz numa capacidade de explicação de 99,75% da variabilidade dos dados, com um nível de significância de 5%. O tratamento aplicado no plano 2 foi exitoso e essa premissa foi fundamentada na condição visualizada do $F_{\text{calculado}}$ (304,09) sendo maior que o F_{tabelado} (19,00) e o valor-P (0,003) sendo menor que o valor de α . Já o modelo gerado não precisa de ajuste por verificar-se que o F_{tabelado} (18,51) foi maior que o $F_{\text{calculado}}$ (6,65) e o valor-p (0,123) sendo maior que o valor de α .

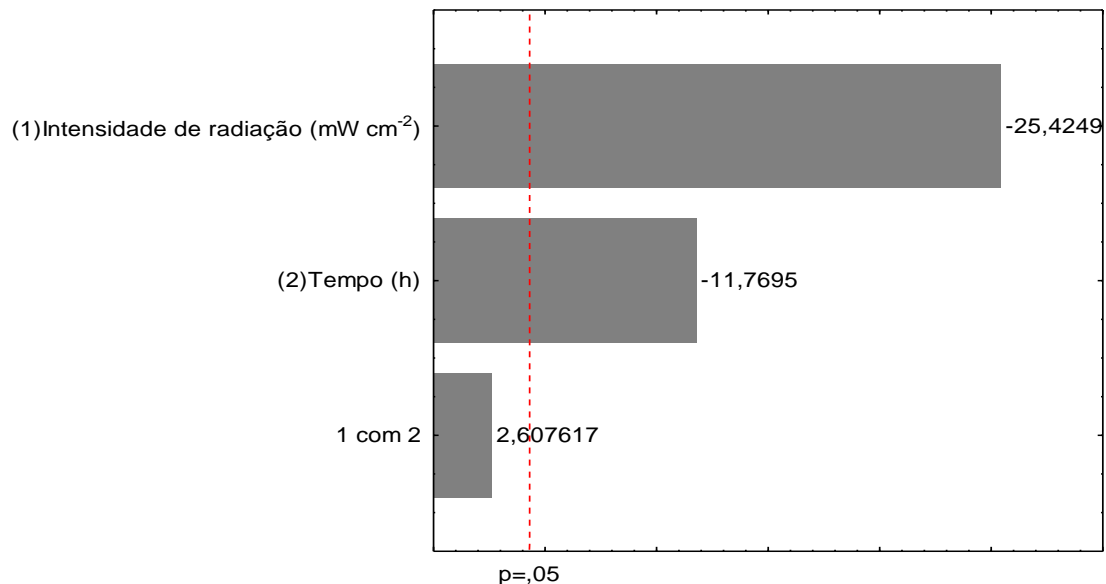
Tabela 28 - ANOVA nos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2

Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	Teste F	valor-p
Regressão	3,9509	2	1,5306	304,09			0,003
Resíduos	0,0101	2	0,0050		19,00	16,0047	
Falta de Ajuste	0,0335	1	0,0335	6,65			0,123
Erro Puro	0,0101	2	0,0101		18,51	0,3593	
Total	4,0287	6					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

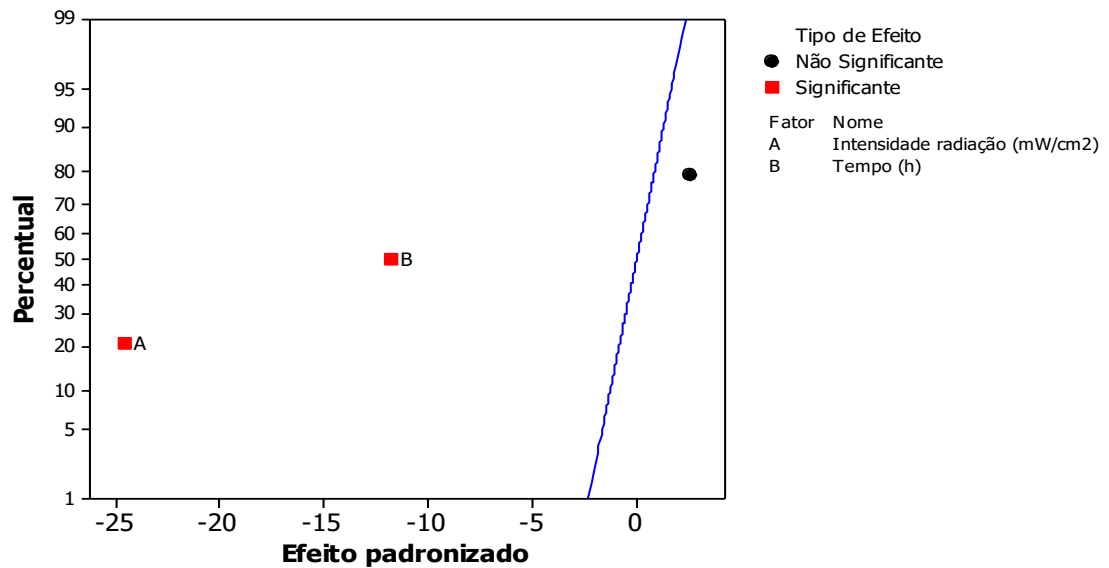
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O conhecimento acerca de qual variável possui maior impacto sobre o tratamento foi obtido ao estudar-se as informações presentes na Figura 29. Nela está o diagrama de Pareto com a representação visual da importância de cada variável nos aspectos individuais e de combinação. Percebeu-se que as duas variáveis individualmente possuem impacto no processo de tratamento, sendo a mais importante a intensidade de radiação. A avaliação dos efeitos padronizados de cada variável foi feita com as informações contidas na Figura 30, viu-se que os efeitos são negativos e que esta condição sugere que o aumento dos valores das variáveis não garantirá maior eficiência do tratamento.

Figura 29 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 30 - Efeitos padronizados das variáveis dos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O conhecimento sobre a importância de cada variável na composição do modelo permite que o referido seja apresentado na Equação 61.

$$C = 5,12120 - 0,174938H - 0,644810P \quad (61)$$

Onde:

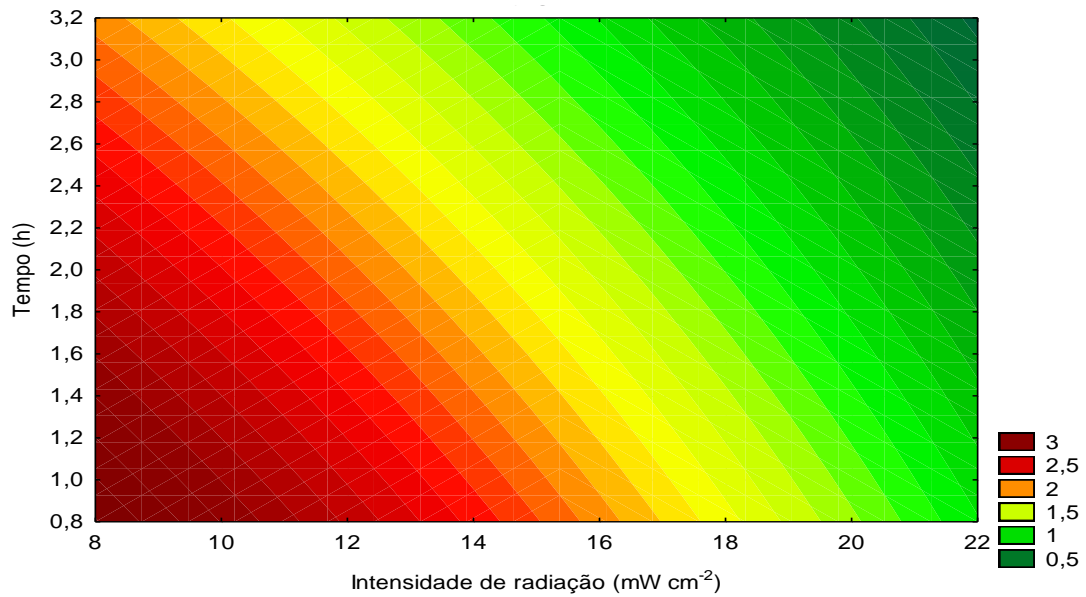
C = Valor da concentração de OTC (mg L⁻¹) no final do tratamento;

H = Intensidade de radiação (mW cm⁻²);

P = Tempo (h) do tratamento.

As curvas de contorno estão presentes na Figura 31. A interpretação das informações resultou na dedução de que a configuração ideal tem como perfil a execução do tratamento por 3h e a utilização de intensidade de radiação que totalize pelo menos 20,90 mW cm⁻².

Figura 31 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC no plano 2 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Plano 3**

O plano 3 teve como meta avaliar a interação das alterações nas variáveis temperatura (°C) e intensidade de radiação (mW cm⁻²). Da execução e análise dos dados do plano 2, escolheu-se como tempo de execução de todos os experimentos do plano 3 o valor de 3h.

Os resultados obtidos com a execução do plano 3 estão presentes na Tabela 29. Uma abordagem geral e objetiva dos dados permite destacar que as maiores remoções aconteceram nos experimentos com o uso de maior intensidade de radiação e nas mais altas temperaturas, tendo-se as menores remoções no oposto dessa configuração.

Tabela 29 - Concentração final e a remoção da OTC nos experimentos do plano 3 da fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Final (mg L ⁻¹)	Removido (%)
1	8,81	26	5,26	66
2	20,90	26	3,66	76
3	8,81	50	2,13	86
4	20,90	50	0,34	98
5 (C)	11,21	38	2,73	82
6 (C)	11,21	38	2,85	81
7 (C)	11,21	38	2,77	82

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O_{2(inicial)} = 178 mg L⁻¹; Tratamento = 3h; (C) = Ponto central; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A Tabela 30 contém os dados da avaliação da cinética dos experimentos executados. Ao fazer-se uma avaliação objetiva percebe-se que há predomínio de ordens de reação que caracterizam reações que sofrem influência da concentração do contaminante que está sendo tratado.

Tabela 30 - Estudo cinético dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2

Experimentos	Intensidade de radiação (mW cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Ordem de reação	Const. Cinética (k)
1	8,81	26	0	0,0453 mg L ⁻¹ min ⁻¹
2	20,90	26	1	0,0074 min ⁻¹
3	8,81	50	2	0,0022 L mg ⁻¹ min ⁻¹
4	20,90	50	1	0,0181 min ⁻¹
5 (C)	11,21	38	0	0,0527 mg L ⁻¹ min ⁻¹
6 (C)	11,21	38	0	0,0429 mg L ⁻¹ min ⁻¹
7 (C)	11,21	38	1	0,0081 min ⁻¹

OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O_{2(inicial)} = 178 mg L⁻¹; Tratamento = 3h; (C) = Ponto central; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Na Tabela 31 estão os dados obtidos com o uso da ANOVA nos dados de concentração final da OTC no plano 3. Teve-se como resposta um coeficiente de determinação de 0,9994 que se traduz numa capacidade de explicação de 99,94% da variabilidade dos dados, com um nível de significância de 5%. A configuração testada no plano 3 apresentou eficiência porque a aplicação do teste F teve como resposta o F_{calculado} (398,21) maior que o F_{tabelado} (19,00) com o valor-p (0,003) sendo menor que o valor de alfa (0,05). Com relação ao ajuste de modelo, ao avaliar-se o modelo gerado pelo teste F percebeu-se a necessidade de ajuste do modelo porque

teve-se um F_{tabelado} (18,51) menor que o $F_{\text{calculado}}$ (131,44) seguido de um valor-p (0,008) menor que o valor de alfa (0,05).

Tabela 31 - ANOVA nos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2

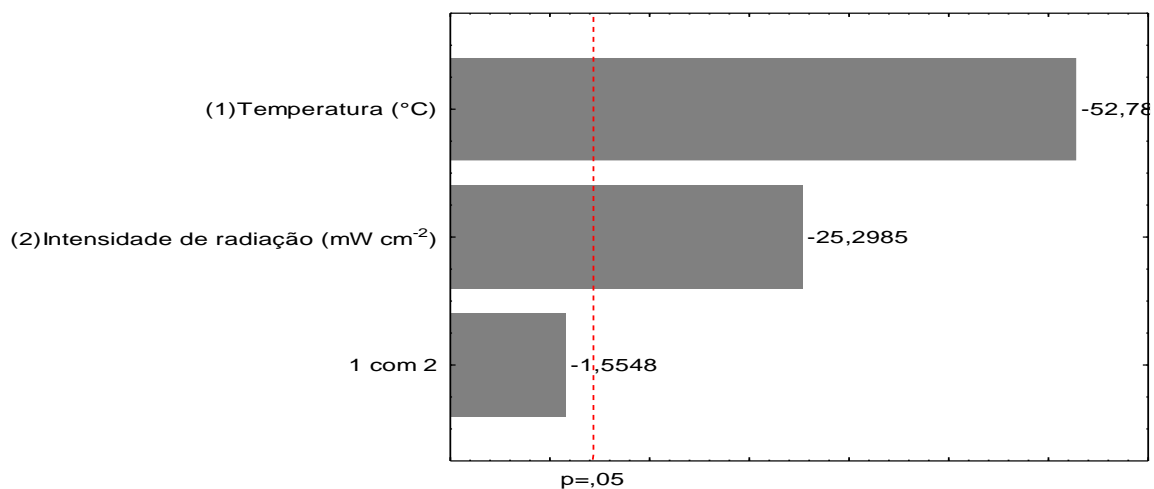
Fonte	SS	GL	QM	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	Teste F	valor-p
Regressão	12,7900	2	1,4866	398,21			
Resíduos	0,0075	2	0,0037		19,00	20,9584	
Falta de Ajuste	0,4907	1	0,4907	131,44			0,008
Erro Puro	0,0075	2	0,0037		18,51	7,1010	
Total	13,2972	6					

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

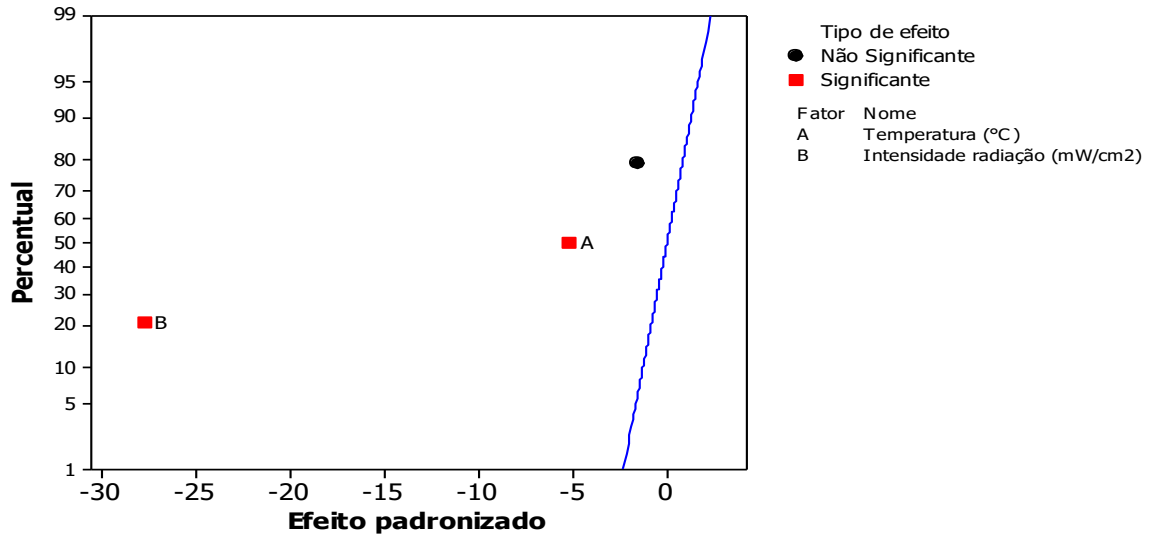
Sabendo-se que o tratamento foi efetivo, a etapa seguinte foi definir-se qual a participação de cada variável no modelo gerado. Estudando-se a Figura 32, que contém a representação visual do diagrama de Pareto, pode-se chegar a essas deduções. A análise da referida Figura gerou como resposta que ambas as variáveis estudadas, no aspecto individual, possuem impacto no tratamento e a variável temperatura foi a que mais contribuiu na eficácia do tratamento. Essas deduções são confirmadas e complementadas com as informações presentes na Figura 33 com as indicações gráficas dos efeitos padronizados, percebendo-se que os efeitos são negativos e que o aumento dos valores das variáveis não é garantia de resultados de maior remoção do antibiótico.

Figura 32 - Diagrama de Pareto dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 33 - Efeito padronizado dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Com a definição da influência de cada variável na dinâmica do tratamento, pode-se apresentar o modelo gerado no plano 3 na Equação 62.

$$C = 9,66676 - 0,124648H - 0,115316P \quad (62)$$

Onde:

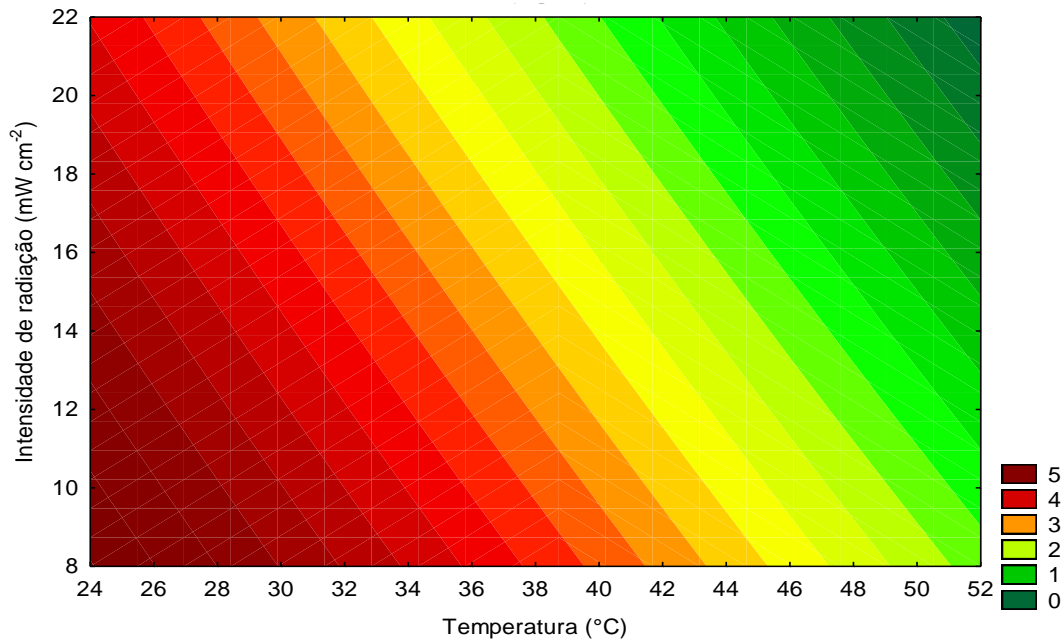
C = Valor da concentração de OTC (mg L⁻¹) no final do tratamento;

H = Temperatura (°C) do tratamento;

P = Intensidade de radiação (mW cm⁻²).

A análise dos dados e a aplicação do modelo gerado permite a composição das curvas de contorno presentes na Figura 34. O estudo das informações permitiu a dedução de que a configuração mais otimizada das variáveis em estudo foi com os tratamentos aplicados com temperaturas próximas de 50 °C e utilizando-se intensidade de radiação próximas de 20,90 mW cm⁻².

Figura 34 - Curvas de contorno dos dados de concentração final da OTC no plano 3 da fase 2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Configuração Ideal: Valores Críticos (VC)**

A execução dos três planos de planejamento experimental permitiu determinar-se a configuração ideal teórica para se obter eficiência elevada de remoção da OTC no fotoreator da fase 2. Obteve-se como resposta que deve ser utilizada a temperatura de 50 °C, tempo de tratamento de 3h e lâmpadas que resultem em intensidade de radiação com valores próximos de 20,90 mW cm⁻².

Na Tabela 32 há as informações referentes aos testes reais dessas configurações ideais teóricas. Obteve-se como respostas os valores de remoções do contaminante acima de 90%, com uma máxima de 97%, e com todos os experimentos com reações de ordem 1 que confirmaram a influência da concentração inicial do contaminante no êxito do tratamento aplicado. Assim, em aplicações reais de tratamento com concentração inicial de OTC superior a 15 mg L⁻¹, deve-se seguir a recomendação de Liu et al. (2016a) de realização de testes de ajuste de configuração do tratamento para garantia de remoção elevada.

Tabela 32 – Concentração final e remoção da OTC com a configuração VC na fase 2

Experimentos	Final (mg L ⁻¹)	Removido (%)	Ordem da reação	Const. cinética (k)
VC 1	0,67	96	1	0,0150 min ⁻¹
VC 2	0,44	97	1	0,0141 min ⁻¹
VC 3	0,67	96	1	0,0163 min ⁻¹
Média	0,59			

VC = Valores críticos; OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O₂(inicial) = 178 mg L⁻¹; Tratamento = 3h; pH = 6; Temperatura = 50 °C; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **Discussão dos resultados de todas as etapas**

A obtenção e testagem real dos valores críticos representam o fechamento dos testes de remoção de OTC no fotoreator automatizado. Com isso, pode-se iniciar a etapa de comparação dos resultados com outros trabalhos científicos e uma discussão geral dos resultados. Uma informação que merece destaque é a utilização, em todos os trabalhos de pesquisa citados, de OTC com alto grau de pureza que é conhecida pela sigla PA. Já o presente estudo fez uso de uma formulação comercial de OTC veterinária que é comumente utilizada pelos empreendedores da avicultura, cujos componentes do excipiente não são explicitados no rótulo do produto. Assim, a presente pesquisa tem características próximas de um tratamento de água contaminada em escala real.

A etapa preliminar utilizada pode ser considerada como uma triagem de verificação rápida da eficiência de sistemas de tratamento. A realização de testes de triagem de eficiência da remoção da OTC aplicando-se fotólise e/ou peroxidação, também é conduta aplicada em pesquisas de outros autores. Podendo-se exemplificar citando-se: a) A pesquisa realizada por Liu et al. (2016b) efetuou testes aplicando apenas a UV-C e observaram que foi oxidada um percentual próximo de 18%; b) Markic et al. (2018) fizeram testes de comparação de sistemas de tratamento, dentre eles utilizando apenas a UV-C e obtiveram como resposta uma remoção de 18%; c) Han et al. (2020a) obtiveram remoções próximas de 13% usando a peroxidação (utilizando-se a concentração mínima escolhida no referido estudo) e valores em torno de 19,2% com fotólise; d) O estudo de Stankov et al. (2021) testou a eficiência de tratamento com fotólise e obteve valores de 12% de remoção; e) Zhou et al. (2021) realizaram estudo de comparação de eficiências de tratamento, ao realizar experimentos com radiação UV-C obtiveram dados de remoção de 0,21%. Na presente pesquisa foi obtido uma remoção máxima de 3,66% com fotólise e 24,1% com peroxidação.

O percentual de remoção máxima do contaminante obtida nos experimentos dos valores críticos na presente pesquisa foi de 97%. Esta condição permite comparar a eficiência de remoção com estudos publicados por outros autores que também aplicaram o sistema $H_2O_2/UV-C$ na remoção de OTC. Podendo-se elencar os seguintes trabalhos, com seus autores e respectivos resultados de remoção, cujos rendimentos foram inferiores ou iguais a da presente pesquisa: a) Liu et al. (2016b) com 80%; b) Rahmah et al. (2017) que obtiveram 94,65%; c) Giler-Molina et al. (2020) com 97%; d) Han et al. (2020a) com 59,9%; e) O estudo de Stankov et al. (2021) teve como resposta valores percentuais de 40%; f) Zhou et al. (2021) obtiveram dados de remoção de 11,2%. Já aqueles com rendimento superior ao do presente estudo foram: 1) Markic et al. (2018) com 100%; 2) Espíndola et al. (2019) com 99%; 3) Rahmah et al. (2021) com 100%.

Os resultados da etapa preliminar e das fases 1 e 2 seguiram o mesmo comportamento dos trabalhos citados, pois os experimentos executados no planejamento experimental e naqueles com as configurações ideais (valores críticos) foram significativamente mais eficientes do que aqueles realizados na etapa preliminar. Uma possível razão para esse comportamento seja a presença das substâncias que compõem o excipiente do produto utilizado nos experimentos. Como foi utilizado uma formulação veterinária vendida nas farmácias destinadas ao comércio de produtos animais, sabe-se que o princípio ativo OTC foi acrescido à água deionizada junto com os demais componentes da fórmula, cujas informações qualitativas e quantitativas do excipiente da formulação não estão presentes. Os testes de fotólise foram os que tiveram menor remoção e uma possível razão seja decorrente da interação com o excipiente da fórmula, porque essas substâncias podem atuar como competidoras e absorver a energia luminosa fornecida pelas lâmpadas UV-C e diminuir a oxidação do princípio ativo em estudo. Se tivesse ocorrido uma remoção expressiva da OTC poder-se-ia supor a presença de substâncias que aceleram a degradação de antibióticos e que são denominadas de fotossensibilizantes, tais como: NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e NaCl. Com relação a molécula da OTC, a fotólise age através do mecanismo da hidroxilação (LIAO e GUROL, 1995; KHAN et al., 2013; ZHAO-JUN et al., 2019).

O H_2O_2 é um agente oxidante com potencial redox de 1,80 eV e por esta razão se realizou, no presente estudo, testes de remoção de OTC para se verificar a ação dessa substância de forma isolada. Verificou-se uma eficiência maior do que a fotólise e menor quando comparado com o sistema $H_2O_2/UV-C$. O trabalho realizado por Chen et al. (2017) avaliou o mecanismo de tratamento dos antibióticos do grupo das tetraciclinas com o uso exclusivo do H_2O_2 , os pesquisadores obtiveram resultados percentuais de remoção a partir de

40% e elaboraram a premissa de que ocorrem reações moleculares diretas entre o antibiótico e o H_2O_2 . Os estudiosos também propuseram que os principais eventos componentes das reações no tratamento consistiram em desidratação, adição de hidrogênio ao grupo funcional carbonila, desprotonação do grupo funcional dimetil amina e reação de alquilação.

Os experimentos das fases 1 e 2 avaliaram o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$. De acordo com as Equações 44 e 46, existe a possibilidade de ações individualizadas dos referidos fatores nos processos de degradação avaliados na etapa preliminar, mas o protagonista da remoção da OTC será o radical hidroxila que tem sua formação iniciada pela interação descrita na Equação 32 com posterior ação no contaminante como descrito na Equação 43 (LIU et al., 2016a; ESPÍNDOLA et al., 2019). A ocorrência da reação da Equação 32 foi confirmada pela informação de Gupta et al. (2006) que afirmam a prevalência da citada reação em valor de pH menor que 7, cuja condição foi encontrada como ideal no presente estudo.

Foi observado que ocorreram diferentes tipos de ordem de reação nas etapas 1 e 2, sendo a exceção a ordem de reação dos experimentos com a configuração dos valores críticos que permaneceu uniforme. A temperatura é a variável com importante influência na velocidade e estabilidade das reações químicas no tratamento dos contaminantes (ATKINS, 1998).

Na etapa 1 não se realizou monitoramento e controle de temperatura, observando-se que na câmara fotocatalítica houve aquecimento no ambiente interno na câmara e possivelmente houve transferência de energia térmica para o efluente em tratamento com consequente interferência na ordem de reação. Na etapa 2 foi realizado o monitoramento e controle, verificando-se que houve transferência de energia térmica para o efluente em tratamento. Ocorreu o controle automático da temperatura com o sistema eletrônico na plataforma Arduino, havendo ajuste satisfatório nos experimentos com os valores críticos que resultaram na mesma ordem de reação para todos.

6.4 Peróxido de hidrogênio

As concentrações de H_2O_2 foram monitoradas em todos os experimentos de degradação do Glifosato e da OTC, em ambas as fases, para se verificar a quantidade consumida e a que permaneceu ao final do tratamento.

- **Glifosato: fases 1 e 2**

Os valores de consumo de H_2O_2 nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 1 estão na Tabela 33. A análise das informações permite perceber que o consumo maior ocorreu nos experimentos 7 (53%), 8 (30%) e 10 (31%) que representam uma concentração de 42, 30 e 31 $mg L^{-1}$, respectivamente. Já o experimento com menor consumo de H_2O_2 foi o 9 (16%) que se referiu a uma concentração de 23 $mg L^{-1}$. Esses resultados permitem a reflexão de que apenas o ajuste das variáveis pH e a concentração inicial de H_2O_2 no momento anterior ao início do tratamento, não resulta numa relação direta ou condicional entre o maior consumo de H_2O_2 e a maior eficiência de remoção do Glifosato, pois apenas no experimento 8 é que ocorreu um maior consumo de H_2O_2 concomitante a uma maior remoção do agrotóxico. Esse comportamento ficou evidenciado nos experimentos com os VC realizados em triplicata, onde ocorreram remoções de concentrações parecidas de contaminantes com consumos bem distintos de H_2O_2 entre os experimentos.

Os dados de remoção do H_2O_2 na fase 2 do estudo estão na Tabela 34. Na fase 2 ocorreram intervenções de controle das variáveis pH e temperatura nas etapas de pré-tratamento e durante o tratamento aplicado em todos os experimentos. Com relação ao plano 1, percebeu-se que a utilização da intensidade de radiação máxima resultou num consumo acima de 80% do H_2O_2 . Avaliando-se o plano 2, viu-se que o menor consumo de H_2O_2 e a menor remoção do contaminante aconteceram nos experimentos em que foi utilizada a menor intensidade de radiação. Analisando-se o plano 3, deduziu-se que nas condições de menor temperatura e intensidade de radiação é que se obtiveram os menores consumos de H_2O_2 e de remoção do contaminante.

Em suma, averiguou-se que não há uma relação direta entre o maior consumo e a maior remoção do Glifosato. Essa premissa se justifica pelos resultados obtidos nos experimentos realizados com as condições ótimas da fase 2 presentes na Tabela 35, visto que ocorreu remoção máxima do contaminante sem haver o consumo total do H_2O_2 .

Tabela 33 - Consumo (%) de H₂O₂ nos dados de degradação com Glifosato na fase 1

Experimentos	pH	Inicial (mg L ⁻¹)	Consumo (%)	Final (%)	Remoção de Glifosato (%)
1	5,00	100,00	24	76	28
2	5,00	200,00	24	76	28
3	8,00	100,00	27	73	32
4	8,00	200,00	24	76	41
5 (A)	4,37	150,00	23	77	31
6 (A)	8,62	150,00	26	74	35
7 (A)	6,50	79,28	53	47	28
8 (A)	6,50	220,71	30	70	41
9 (C)	6,50	150,00	16	84	28
10 (C)	6,50	150,00	31	69	27
11 (C)	6,50	150,00	24	76	26
12 (VC)	5,80	131,00	24	76	22
13 (VC)	5,80	131,00	33	67	19
14 (VC)	5,80	131,00	16	84	19

(A) = Ponto Axial; (C) = Ponto central; (VC) = Ponto de valor crítico; Tratamento = 1h;
Intensidade de radiação = 5,44 mW cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 34 - Consumo (%) de H₂O₂ e remoção (%) de Glifosato na fase 2

Experimentos	Planos experimentais					
	1		2		3	
	Consumo	Remoção	Consumo	Remoção	Consumo	Remoção
1	85	68	89	64	66	60
2	92	100	92	100	85	68
3	93	77	100	69	89	64
4	84	100	84	100	92	100
5 (C)	86	82	98	75	83	73
6 (C)	95	82	97	76	74	71
7 (C)	96	81	96	76	61	73

(C) = Ponto central; Glifosato_(inicial) = 0,5 mg L⁻¹; H₂O₂ _(inicial) = 240 mg L⁻¹; pH = 9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 35 - Consumo (%) de H₂O₂ e remoção (%) de Glifosato com a configuração de VC da fase 2

Experimentos	Final H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Final H ₂ O ₂ (%)	Consumo	Remoção
1	43	17	83	100
2	27	11	89	100
3	24	10	90	100

VC = Valores críticos; Tratamento = 1h; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²; Temperatura = 50 °C; Glifosato (inicial) = 0,5 mg L⁻¹; H₂O₂ (inicial) = 240 mg L⁻¹; pH = 9

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

- **OTC: fases 1 e 2**

Os resultados de consumo de H₂O₂ nos experimentos de oxidação da OTC na fase 1 estão na Tabela 36. Os experimentos do planejamento experimental com os maiores valores de consumo foram 7 (13%) e 8 (15%) e o de menor consumo foi o 4 (2%).

A formulação utilizada na presente pesquisa, em ambas as fases, foi na forma de pó de coloração amarela e formação de solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de cor levemente amarela. Na diluição e composição dos efluentes sintéticos na fase 1 se obtiveram soluções incolores a olho nu. Em todos os experimentos houve desenvolvimento de coloração amarela após os 10 primeiros minutos de execução, fato este mais evidente nos experimentos realizados em pH acima de 7. Essa coloração sempre permaneceu até os 50 minutos de todos os experimentos e nos momentos próximos dos 60 minutos o efluente voltava a ficar incolor a olho nu. Possivelmente, essas substâncias formadas são aquelas sugeridas no trabalho de Liu et al. (2016b), cujas fórmulas moleculares são: a) C₂₂H₂₄N₂O₁₃; b) C₂₂H₂₂N₂O₁₀; c) C₂₁H₂₂N₂O₉; d) C₂₁H₂₄N₂O₈; e) C₂₂H₂₂N₂O₈. Ressaltando-se que, no presente trabalho, não se realizaram procedimentos metodológicos de identificação e quantificação desses subprodutos provavelmente formados ao longo do tratamento.

Foi percebido com as medições de H₂O₂, ao longo do tempo de operação do tratamento, que em alguns experimentos ocorreram valores de concentrações acima da inicial em amostras após os primeiros 10 minutos. Alterações que foram coexistentes com os aumentos das intensidades de cor das águas em tratamento. Percebendo-se que em concomitância com o desaparecimento da cor após os 50 minutos, existiram medidas coerentes de concentração do H₂O₂ em relação à concentração inicial.

O trabalho de Liu et al. (2016b) serviu de balizamento para se determinar o comprometimento da exatidão das medições, pois no referido estudo ocorreram experimentos

com consumos próximos de 20% de H₂O₂. Assim, deduziu-se na fase 1 houve interferência negativa e comprometimento da exatidão naqueles experimentos com valores menores que 10% no final do tratamento.

Tabela 36 - Consumo (%) de H₂O₂ e remoção (%) de OTC na fase 1

Experimentos	pH	Inicial (mg L ⁻¹)	Consumo (%)	Final (%)	Remoção OTC (%)
1	5,00	100,00	3	97	66
2	5,00	200,00	10	90	88
3	8,00	100,00	3	97	72
4	8,00	200,00	2	98	86
5 (A)	4,37	150,00	7	93	93
6 (A)	8,62	150,00	5	95	78
7 (A)	6,50	79,28	13	87	60
8 (A)	6,50	220,71	15	85	92
9 (C)	6,50	150,00	11	89	93
10 (C)	6,50	150,00	3	97	97
11 (C)	6,50	150,00	11	89	93
12 (VC)	6,00	178,00	11	89	92
13 (VC)	6,00	178,00	13	87	96
14 (VC)	6,00	178,00	9	91	91

(A) = Ponto Axial; (C) = Ponto central; (VC) = Ponto de valor crítico; Tempo de tratamento = 1h; Intensidade de radiação = 5,44 mW cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Na Tabela 37 estão as informações referentes ao consumo do H₂O₂ nos experimentos realizados na fase 2. Na referida fase fez-se controle das variáveis pH e temperatura antes e durante o tratamento executado em todos os experimentos. Observando-se os dados do plano 1, percebeu-se que o maior consumo ocorreu nos experimentos com maior tempo de duração e que, com exceção dos experimentos 2 e 3, houve maior consumo de H₂O₂ quando se aplicou maiores valores de temperatura. Analisando-se as informações do plano 2, verificou-se que o consumo aumentou com o maior tempo de tratamento e que, com exceção dos experimentos 2 e 3, há aumento de consumo quando se eleva a intensidade de radiação no tratamento. Estudando-se as informações do plano 3, viu-se que os maiores consumos aconteceram nos experimentos com maiores temperaturas de operação.

Na Tabela 38 tem-se as informações relacionadas ao consumo de H₂O₂ e a remoção da OTC, ambos em porcentagem. Percebeu-se também que não há uma relação proporcional entre o maior consumo de H₂O₂ e a remoção da OTC, visto que na configuração ideal houve

consumo dentro do intervalo [81, 85] para remoções acima de 90% de OTC. E ao comparar com os dados da Tabela 37, na linha do experimento 2 (planos 1 e 2), viu-se que ocorreu remoção acima de 90% de OTC com apenas 34% de consumo de H₂O₂.

Tabela 37 - Consumo (%) de H₂O₂ e remoção (%) de OTC da fase 2

Experimentos	Planos experimentais					
	1		2		3	
	Consumo	Remoção	Consumo	Remoção	Consumo	Remoção
1	49	33	10	80	79	66
2	34	91	34	91	61	86
3	82	75	61	86	82	75
4	86	98	86	98	86	98
5 (C)	75	68	73	86	50	82
6 (C)	78	66	73	86	67	81
7 (C)	73	68	68	87	59	82

(C) = Ponto central; OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O₂_(inicial) = 178 mg L⁻¹; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

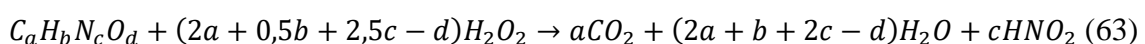
Tabela 38 - Consumo (%) de H₂O₂ e remoção (%) de OTC com a configuração de VC

Experimentos	Final H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Final H ₂ O ₂ (%)	Consumo	Remoção
VC 1	26	15	85	96
VC 2	33	19	81	97
VC 3	26	15	85	96

VC = Valores críticos; Tempo de tratamento = 3h; Intensidade de radiação = 20,90 mW cm⁻²; Temperatura = 50 °C; OTC_(inicial) = 15 mg L⁻¹; H₂O₂_(inicial) = 178 mg L⁻¹; pH = 6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A quantidade ideal de uso do H₂O₂ em experimentos realizados com contaminantes não PA e/ou em águas não deionizadas será determinada com estudos que avaliem diferentes valores de concentração. A necessidade desse procedimento se justifica porque a fotólise, a peroxidação e o radical hidroxila formado no sistema H₂O₂/UV-C não são seletivos. Assim, a relação teórica ou estequiométrica vista na Equação 63 (1 mol de C_aH_bN_cO_d requer 1 mol de H₂O₂) só terá total aplicabilidade quando se realizar a remoção de contaminante do tipo PA em água deionizada pelo fato de, apenas nessas condições, não existirem substâncias que possam exercer papel de competidores nas reações de oxidação do contaminante (Glifosato ou OTC) (WANG e ZHUAN, 2019; NASSEH et al., 2019; QI et al., 2019).



6.5 Dados do controle automático de pH e temperatura

No decorrer dos experimentos da fase 2 foram feitos os controles e registros dos valores de pH e de temperatura nos experimentos de degradação do Glifosato e da OTC. Ao longo de todos os experimentos foram realizados ajustes automáticos das referidas variáveis para que os valores pré-determinados (setpoints) fossem executados na prática, todos os códigos computacionais utilizados estão descritos no anexo 4. A eficiência dessa compensação automática foi avaliada com a aplicação da ANOVA (1 fator), seguida da avaliação dos valores de F, comparação do valor-p com o valor de α (0,05), tendo-se como critério de análise a necessidade de ajuste de modelo. Posteriormente, fazendo-se uso do teste de Tukey se visualizou em quais experimentos ocorreram médias estatisticamente divergentes.

6.5.1 Glifosato

As análises dos dados de pH estão concatenadas nas Tabelas 39 e 40. Na Tabela 39 tem-se os resultados da aplicação da ANOVA com os valores de F e do valor-p, podendo-se perceber que apenas nos experimentos com a execução dos valores críticos resultaram em modelo sem necessidade de ajuste, visto que tiveram o F_{tabelado} (3,04) maior que o $F_{\text{calculado}}$ (1,70) e o valor-p (0,18) maior que o valor de α . Na Tabela 40 estão os dados com a execução do teste de Tukey, com ele foi possível reafirmar a igualdade estatística das médias obtidas nos experimentos VC e também em quais experimentos nos diferentes planos ocorreram as divergências. Assim, visualmente verificou-se que os experimentos com as médias com semelhanças estatísticas foram: a) Plano 1: 1 e 6; 2, 6 e 7; 3, 4 e 5; b) Plano 2: 1 e 3; 2, 4 e 5; 4, 5, 6 e 7; c) Plano 3: 1 e 2; 5, 6 e 7; 4, 5, 6 e 7; havendo o experimento 3 sem nenhuma combinação.

Tabela 39 - ANOVA nos dados de compensação automática do pH nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2

Plano	Fonte	SS	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado}	valor-p
1	Fator	1,0758	6	0,1793	30,7397	2,1093	1,83 . 10 ⁻³³
	Erro	4,8998	840	0,0058			
	Total	5,9756	846				
2	Fator	6,6762	6	1,1127	74,1584	2,1093	3,14 . 10 ⁻⁷⁴
	Erro	12,6038	840	0,0150			
	Total	19,2801	846				
3	Fator	2,6152	6	0,4358	29,9946	2,1201	6,15 . 10 ⁻³⁰
	Erro	6,1032	420	0,0145			
	Total	8,7185	426				
VC	Fator	0,0210	2	0,0105	1,7019	3,0461	0,1852
	Erro	1,1154	180	0,0062			
	Total	1,1365	182				

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio; VC = Ponto de valor crítico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 40 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de pH nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2

Plano	Experimento	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Grupamento			
					A	B	C	D
1	1	9,0098	0,0943	1,0466	X			
	2	8,9426	0,1360	1,5208		X		
	3	8,9061	0,0240	0,2695			X	
	4	8,9061	0,0473	0,5311			X	
	5	8,8967	0,0785	0,8824			X	
	6	8,9777	0,0890	0,9913	X	X		
	7	8,9529	0,0941	1,0511		X		
2	1	9,1836	0,0800	0,8711	X			
	2	9,0033	0,1125	1,2495		X		
	3	9,1315	0,1348	1,4762	X			
	4	8,9541	0,1213	1,3547		X	X	
	5	8,9521	0,0776	0,8668		X	X	
	6	8,9388	0,1526	1,7072			X	
	7	8,9405	0,1301	1,4552			X	
3	1	8,9574	0,1102	1,2303		X	X	
	2	9,0098	0,0943	1,0466		X		
	3	9,1836	0,0800	0,8711	X			
	4	8,9426	0,1360	1,5208			X	
	5	8,9541	0,1026	1,1458		X	X	
	6	8,9738	0,1836	2,0460		X	X	
	7	8,9656	0,1078	1,2024		X	X	
VC	1	8,9721	0,0985	1,0978	X			
	2	8,9836	0,0610	0,6790	X			
	3	8,9574	0,0718	0,8016	X			

VC = Ponto de valor crítico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

As análises dos dados de temperatura estão reunidas nas Tabelas 41 e 42. Na Tabela 41 tem-se os resultados da aplicação da ANOVA com os valores de F e do valor-p, podendo-se perceber que nos experimentos do plano 2 e naqueles com a execução dos VC obtiveram-se modelos sem necessidade de ajuste. No plano 2, foi obtido o F_{tabelado} (2,10) maior que o $F_{\text{calculado}}$ (1,86) e o valor-p (0,08) maior que o valor de α . Nos VC o F_{tabelado} (3,04) foi maior que o $F_{\text{calculado}}$ (0,06) e o valor-p (0,94) foi maior que o valor de α . Na Tabela 42 estão os dados com a execução do teste de Tukey, com ele foi possível reafirmar a semelhança estatística das médias obtidas nos experimentos do plano 2 e aqueles dos VC. Nos planos 1 e 3 ocorreram as divergências estatísticas nas médias e os experimentos com as médias com semelhanças estatísticas foram: a) Plano 1: 2 e 4; 5, 6 e 7; os experimentos totalmente divergentes foram 1 e 3; b) Plano 3: 1 e 2; 3 e 4; 5, 6 e 7.

Tabela 41 - ANOVA nos dados de compensação automática de temperatura nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2

Plano	Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	valor-p
1	Fator	68733,29	6	11455,55	325869,3	2,1093	0
	Erro	29,52921	840	0,035154			
	Total	68762,82	846				
2	Fator	0,6448	6	0,1074	1,8665	2,1093	0,0838
	Erro	48,3642	840	0,0575			
	Total	49,0090	846				
3	Fator	34839,7	6	5806,617	193715,2	2,1201	0
	Erro	12,5895	420	0,02997			
	Total	34852,29	426				
VC	Fator	0,0066	2	0,0033	0,0600	3,0461	0,9417
	Erro	9,9855	180	0,0554			
	Total	9,9922	182				

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio; VC = Ponto de valor crítico
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 42 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de temperatura nos experimentos de degradação do Glifosato na fase 2

Plano	Experimento	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Grupamento			
					A	B	C	D
1	1	26,0672	0,193	0,7404				X
	2	49,9426	0,231	0,4625	X			
	3	26,1530	0,216	0,8259			X	
	4	49,9724	0,236	0,4723	X			
	5	37,9909	0,106	0,2790		X		
	6	37,9702	0,144	0,3792		X		
	7	38,0273	0,124	0,3261		X		
2	1	49,9377	0,225	0,4506	X			
	2	49,9246	0,232	0,4647	X			
	3	49,9674	0,245	0,4903	X			
	4	50,0182	0,238	0,4758	X			
	5	49,9554	0,247	0,4944	X			
	6	49,9785	0,245	0,4902	X			
	7	49,9645	0,234	0,4683	X			
3	1	26,0033	0,125	0,4807			X	
	2	26,0672	0,193	0,7404			X	
	3	49,9246	0,232	0,4647	X			
	4	49,9426	0,231	0,4625	X			
	5	37,9115	0,114	0,3007		X		
	6	37,9475	0,103	0,2714		X		
	7	37,8967	0,162	0,4275		X		
VC	1	49,9623	0,248	0,4964	X			
	2	49,9541	0,235	0,4704	X			
	3	49,9689	0,223	0,4463	X			

VC = Ponto de valor crítico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6.5.2 Oxitetraciclina

As análises dos dados de pH estão reunidas nas Tabelas 43 e 44. Na Tabela 43 tem-se os resultados da aplicação da ANOVA com os valores de F e do valor-p, podendo-se perceber que apenas nos experimentos dos VC obtive-se um modelo sem necessidade de ajuste. Sendo justificado por ter-se obtido o F_{tabelado} (3,01) maior que o $F_{\text{calculado}}$ (0,01) e o valor-p (0,98) maior que o valor de α . Na Tabela 44 estão os dados com a execução do teste de Tukey e foi possível reafirmar a semelhança estatística das médias obtidas nos experimentos dos VC. Nos planos 1, 2 e 3 ocorreram as divergências estatísticas nas médias dos resultados dos experimentos. Verificou-se que os experimentos com as médias com semelhanças estatísticas foram: a) Plano 1: 3 e 4; 5, 6 e 7; ocorrendo os experimentos 1 e 2 sem nenhuma semelhança entre si ou com os demais; b) Plano 2: 3 e 6; 5 e 3; havendo os experimentos 1, 2 e 4 sem

nenhuma semelhança entre si ou com os demais experimentos; Plano 3: 2 e 5; 3, 5, 6 e 7; existindo os experimentos 1 e 4 sem semelhanças entre si e com os demais experimentos.

Tabela 43 - ANOVA nos dados de compensação automática de pH nos experimentos de degradação da OTC na fase 2

Plano	Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	valor-p
1	Fator	4,7166	6	0,7861	169,6753	2,1093	$4,2 \cdot 10^{-141}$
	Erro	3,8917	840	0,0046			
	Total	8,6083	846				
2	Fator	4,8649	6	0,8108	64,7731	2,1093	$3,91 \cdot 10^{-66}$
	Erro	10,5150	840	0,0125			
	Total	15,38	846				
3	Fator	2,2983	6	0,3830	43,5942	2,1057	$1,47 \cdot 10^{-48}$
	Erro	11,0713	1260	0,0087			
	Total	13,3697	1266				
VC	Fator	0,00015	2	$7,37 \cdot 10^{-5}$	0,0117	3,0124	0,9883
	Erro	3,38740	540	0,0062			
	Total	3,38755	542				

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio; VC = Ponto de valor crítico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 44 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de pH nos experimentos de degradação da OTC na fase 2

Plano	Experimento	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Grupamento				
					A	B	C	D	E
1	1	6,0098	0,0943	1,5691		X			
	2	5,9426	0,1360	2,2886			X		
	3	5,9033	0,0180	0,3049				X	
	4	5,9061	0,0473	0,8009				X	
	5	6,0777	0,0842	1,3854	X				
	6	6,0537	0,0696	1,1497	X				
	7	6,0570	0,0545	0,8998	X				
2	1	6,1836	0,0800	1,2937	X				
	2	6,0033	0,1125	1,8740				X	
	3	6,1304	0,1330	2,1695		X			
	4	5,9541	0,1213	2,0372					X
	5	6,0669	0,1281	2,1114			X		
	6	6,1471	0,0984	1,6008		X			
	7	6,0744	0,0585	0,9631			X		
3	1	5,9779	0,0904	1,5122			X		
	2	6,0088	0,0770	1,2814		X			
	3	6,0486	0,1315	2,1741	X				
	4	5,9376	0,1136	1,9132				X	
	5	6,0365	0,0937	1,5522	X	X			
	6	6,0608	0,0602	0,9933	X				
	7	6,0558	0,0694	1,1460	X				
VC	1	5,9707	0,0794	1,3298	X				
	2	5,9718	0,0791	1,3246	X				
	3	5,9718	0,0791	1,3246	X				

VC = Ponto de valor crítico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

As análises dos dados de temperatura estão reunidas nas Tabelas 45 e 46. Na Tabela 45 tem-se os resultados da aplicação da ANOVA com os valores de F e do valor-p. Constatou-se que apenas nos experimentos dos VC obtive-se um modelo sem necessidade de ajuste. Sendo justificado por ter-se obtido o F_{tabelado} (3,01) maior que o $F_{\text{calculado}}$ (0,72) e o valor-p (0,48) maior que o valor de α . Na Tabela 46 estão os dados com a execução do teste de Tukey e foi possível reafirmar a semelhança estatística das médias obtidas nos experimentos dos VC. Nos planos 1, 2 e 3 ocorreram as divergências estatísticas nas médias dos resultados dos experimentos. Observou-se que os experimentos com as médias com semelhanças estatísticas foram: a) Plano 1: 1 e 3; 5, 6 e 7; ocorrendo os experimentos 2 e 4 sem nenhuma semelhança entre si ou com os demais; b) Plano 2: 1 e 3; 4 e 5; 4, 6 e 7; havendo o experimento 2 sem nenhuma semelhança com os demais experimentos; Plano 3: 1 e 2; 5, 6 e 7; existindo os experimentos 3 e 4 sem semelhanças entre si e com os demais experimentos.

Tabela 45 - ANOVA nos dados de compensação automática de temperatura nos experimentos de degradação da OTC na fase 2

Plano	Fonte	SS	GL	QM	F calculado	F tabelado	valor-p
1	Fator	69505,46	6	11584,24	426657	2,1093	0
	Erro	22,807	840	0,0271			
	Total	69528,27	846				
2	Fator	18,2901	6	3,0483	93,4248	2,1093	8,1 . 10 ⁻⁹⁰
	Erro	27,4082	840	0,0326			
	Total	45,6983	846				
3	Fator	105130,2	6	17521,71	692485,4	2,1058	0
	Erro	31,8813	1260	0,0253			
	Total	105162,1	1266				
VC	Fator	2,4903	2	1,2451	0,7234	3,0124	0,4855
	Erro	929,4364	540	1,7218			
	Total	931,9267	542				

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM = Quadrado Médio; VC = Ponto de valor crítico
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 46 - Teste de Tukey nos dados de compensação automática dos valores de temperatura nos experimentos de degradação da OTC na fase 2

Plano	Experimento	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	Grupamento			
					A	B	C	D
1	1	26,0033	0,287	1,1037				X
	2	50,0639	0,199	0,3975	X			
	3	25,9669	0,158	0,6085				X
	4	49,9022	0,203	0,4068		X		
	5	37,9405	0,101	0,2662			X	
	6	37,9603	0,085	0,2239			X	
	7	37,9752	0,111	0,2923			X	
2	1	50,1770	0,156	0,3109	X			
	2	50,0754	0,087	0,1737		X		
	3	50,2287	0,157	0,3126	X			
	4	49,9022	0,203	0,4068			X	X
	5	49,9612	0,195	0,3903			X	
	6	49,8430	0,197	0,3952				X
	7	49,8826	0,193	0,3869				X
3	1	25,9669	0,156	0,6008				X
	2	25,9669	0,158	0,6085				X
	3	50,2287	0,157	0,3126	X			
	4	49,9022	0,203	0,4068		X		
	5	37,8619	0,143	0,3777			X	
	6	37,8801	0,156	0,4118			X	
	7	37,8906	0,132	0,3484			X	
VC	1	49,8801	0,210	0,4210	X			
	2	49,8823	0,196	0,3929	X			
	3	49,7376	2,254	4,5318	X			

VC = Ponto de valor crítico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

6.5.3 Discussão geral dos dados de controle de pH e temperatura

O controle de pH e temperatura de forma automatizada foi realizado pela interação direta entre sensores (pH e temperatura) e atuadores (relés ligados ao aquecedor elétrico ou as microbombas) com aplicação na plataforma Arduino. Toda essa dinâmica foi regida por códigos computacionais que determinavam tempos de ligamento e desligamento dos atuadores. É importante ressaltar que o primeiro experimento executado, de acordo com a randomização do programa estatístico, foi com a temperatura no valor de 50°C. Assim, realizou-se a calibração de tempo no código computacional para o ligamento e desligamento do aquecedor elétrico e da microbomba para circulação de água fria no trocador de calor para essa condição de temperatura, posteriormente fez-se a calibração do código computacional para os ajustes de pH para os valores 6 e 9 com a temperatura das soluções com os contaminantes na temperatura de 50°C. Essas configurações foram aplicadas em todos os demais experimentos para ambos os contaminantes testados.

A observação dos dados nas tabelas com os testes de Tukey permitiu perceber que a precisão no controle das variáveis foi atingida na maioria dos experimentos com configuração de pontos centrais e em todos aqueles com os valores críticos. Nos demais experimentos com valores diferentes de 50°C, houve perda da capacidade de reprodutibilidade do ajuste automático de pH e temperatura. Haja vista que os valores dos desvios padrões da variável temperatura foram majoritariamente superiores àqueles relacionados com o pH. Esse tipo de limitação é característico de sistemas de ajuste denominados ON/OFF e uma estratégia para amenizar as perdas de precisão no sistema é a utilização de comandos que possibilitem a fluidez do código, possibilitando que sejam executadas mais de uma função ao mesmo tempo. Na linguagem C/C++ pode-se utilizar a função *millis* para essa finalidade, mas existe a possibilidade de a leitura do código ficar muito rápida ao ponto de alguns comandos dos atuadores ficarem com execução comprometida. Essa realidade ocorreu no presente estudo, por isso no código de controle da temperatura se utilizou apenas a função *delay* e no de controle de pH foi necessário inserir a função *delay* entre os comandos dos atuadores para que todos funcionassem corretamente.

Os trabalhos sobre processos de automação relacionados as pesquisas na área de matrizes ambientais estão com importante crescimento. Percebeu-se que um dos principais temas presentes nas pesquisas é a avaliação da capacidade de reprodutibilidade e precisão dos dados advindos da automação. Por isso, há prevalência de abordagem de estatística descritiva

nos dados dos experimentos e de etapas de calibração. Um dado que permitiu a comparação da presente pesquisa com os demais trabalhos, foi a avaliação dos valores de desvio padrão e dos coeficientes de variação (%) que permitem perceber se os componentes eletrônicos utilizados em concomitância com os códigos computacionais resultaram numa ferramenta de medição com precisão confiável.

Ao fazer-se uma visualização geral dos dados referentes à automação de ambos os contaminantes, os maiores valores em experimentos isolados ocorreram no tratamento do contaminante OTC. Com relação ao pH, obteve-se um desvio padrão máximo de 0,13 e um coeficiente de variação máximo de 2,28 no experimento 2 do plano 1. Já com relação a temperatura, os valores máximos de desvio padrão (2,25) e de coeficiente de variação (4,53%) ocorreram na terceira repetição do VC. Na pesquisa realizada por Supriyanto e Fathurrahmani (2019) ocorreram experimentos de monitoramento de pH e temperatura em sistema de hidroponia utilizando sensores na plataforma Arduino, obtiveram como resposta do sistema montado leituras de pH com desvio padrão de 0,5 e valores de temperatura com desvio padrão de 0,34. No conjunto de dados da presente pesquisa, a aplicação do código de controle da temperatura apresentou apenas 1 experimento (VC3 da OTC) com desvio padrão superior a 0,34, nos demais experimentos os valores foram inferiores. Com relação aos dados de pH, todos os experimentos do presente estudo apresentaram valores de desvio padrão inferiores a 0,5. O trabalho realizado por Hong et al. (2021) obteve resultados de monitoramento de pH e de temperatura com valores de desvio padrão de 5,17 e 0,98, respectivamente. Os pesquisadores Pratami et al. (2020) conduziram estudos de avaliação da precisão de leituras de pH em diferentes temperaturas, obtendo como resposta um desvio padrão máximo de 0,08 e um coeficiente de variação máximo de 3,54% a 40°C. A pesquisa efetuada por Irawan et al. (2021) realizou estudo com medidor de pH na plataforma Arduino e verificou que o seu arranjo experimental resultou num coeficiente de variação de 0,58%. O trabalho de Truong (2021) implementou um sistema de monitoramento com os sensores para pH e temperatura, conseguindo resultados de coeficiente de variação de 0,02 e 0,005% além de desvios padrões de 0,025 e 0,15 para pH e temperatura, respectivamente. O estudo executado por Supriadi et al. (2019) obteve como resultados um valor máximo de desvio padrão de 0,20 para pH e de 0,38 para valores de temperatura.

6.6 Produtos gerados da pesquisa

A presente pesquisa já possui produtos decorrentes da sua execução, sendo eles: a) Um artigo científico já publicado em revista; b) Duas patentes registradas com o tema relacionado ao fotoreator automatizado e ao programa computacional para controle automático de pH no fotoreator.

O artigo científico produzido foi publicado na revista *Águas Subterrâneas* e possui a seguinte referência bibliográfica:

PASCOAL, S. A.; FERREIRA, M. D. D.; PEREIRA, J. P. V.; CAVALCANTE, G. G.; MEDEIROS, K. M. & LIMA, C. A. P. **Remoção de oxitetraciclina veterinária pelo sistema H₂O₂/UV**. Revista *Águas Subterrâneas*. v. 36. n. 1. p. 1-15. 2022. Doi: <https://doi.org/10.14295/ras.v36i1.30106>

As patentes obtidas possuem as seguintes especificações:

- **Título:** Software para controle e monitoramento de um foto-reator destinado ao tratamento de efluentes contaminados com Oxitetraciclina ou Glifosato. **Processo N°:** BR512022000456-9
- **Título:** Reator fotocatalítico automatizado: método de controle e seus usos. **Processo N°:** BR1020220122270

7 CONCLUSÃO

As informações obtidas com a implementação da presente pesquisa permitiram deduzir que todos os parâmetros testados exerceram interferências na eficiência do tratamento, pois foram observados diferentes valores de concentrações finais para ambos os contaminantes.

Os sistemas de automação para monitoramento e controle das variáveis pH e temperatura foram implementados com sucesso, visto que na aplicação dos valores críticos obteve-se boa reprodutibilidade dos valores da configuração ideal determinada.

O reator fotocatalítico chicanado com automação é capaz de tratar uma matriz hídrica que esteja contaminada com Glifosato comercial e oxitetraciclina veterinária.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Instrução Normativa N° 51 de 19 de dezembro de 2019. Brasília, 2019. **Estabelece a lista de limites máximos de resíduos (LMR), ingestão diária aceitável (IDA) e dose de referência aguda (DRFA) para insumos farmacêuticos ativos (IFA) de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal.** Publicada no Diário Oficial da União N° 249 de 26 de dezembro de 2019.

AGOSTINI, L. P.; DETTOGNI, R. S.; REIS, R. S.; STUR, E.; SANTOS, E. V. W.; VENTORIM, D. P.; GARCIA, F. M.; CARDOSO, R. C.; GRACELI, J. B. & LOURO, I. D. **Effects of glyphosate exposure on human health: insights from epidemiological and in vitro studies.** Science of the Total Environment. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135808>

AHMED, I. & KASRAIAN, K. **Pharmaceutical challenges in veterinary product development.** Advanced Drug Delivery Reviews. v. 54. p. 871-882. 2002. PII: S0169-409X(02)00074-1

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S. & XU, J. **Progress in the biological and chemical treatment Technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review.** Journal of Hazardous Materials. v. 323. Part A. p. 274-298. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>

AL-EKABI, H. & SERPONE, N. **Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix.** Journal Physical Chemistry. v. 92. n. 20. p. 5726-5731. 1988. Doi: <https://doi.org/10.1021/j100331a036>

ALEXY, R.; SCHÖLL, A.; KÜMPEL, T. & KÜMMERER, K. **What do we know about antibiotics in the environment?** In: KÜMMERER, K., ed. Pharmaceuticals in the environment. 2.ed. Berlin, Springer-Verlag. p. 209-221. 2004. Doi: https://doi.org/10.1007/978-3-662-09259-0_17

ALMEIDA, R. **Ponte H com bootstrap para acionamento de motores DC.** 2014. Disponível em: <https://www.embarcados.com.br/ponte-h-bootstrap-acionamento-motores=dc/>
Acesso em 12/06/2021

ANTIER, C.; KUDSK, P.; REBOUD, X.; ULBER, L.; BARET, P. V. & MESSÉAN, A. **Glyphosate use in the European agricultural sector and framework for its further monitoring.** Sustainability. v. 12. p. 1-22. 2020. Doi: <https://doi.org/10.3390/su12145682>

ARKEMA SA. **Hydrogen peroxide: brighten your future with us.** Disponível em: <http://www.arkemagroup.com.br//> Acesso em 16/02/2019

ASHFAQ, M.; LI, Y.; REHMAN, M. S. U.; ZUBAIR, M.; MUSTAFA, G.; NAZAR, M. F.; YU, C.-P. & SUN, Q. **Occurrence, spatial variation and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater, canal surface water, and their sediments: A case study of Lahore, Pakistan.** Science of the Total Environment. v. 688. p. 653-663. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.285>

ASPERGER, S. **Chemical kinetics and reaction mechanisms.** In: Chemical Kinetics and Inorganic Reaction Mechanism. Springer. Boston. MA. 2003. Doi: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9276-5_2

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry.** 6 ed. Oxford University Press. 1998.

BAI, Y.; RUAN, X.; XIE, X. & YAN, Z. **Antibiotic resistome profile based on metagenomics in raw surface drinking water source and the influence of environmental factor: a case study in Huaihe river basin, China.** Journal of Environmental Pollution. n. 248. p. 438-447. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.057>

BAIRD, C. **Química ambiental.** 2 ed. Bookman. Porto Alegre. 622 p. 2002.

BASTOS, M. C.; SANTOS, D. R.; LABANOWSKI, J.; LAURENT, É.; GUET, T. & MONDAMENT, L. **Contaminação do solo e da água com medicamentos veterinários.** Capítulo 3. pp. 53-76. in: Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais o sul do Brasil: Impacto das atividades agropecuárias na contaminação do solo e da água. Organizador Tales Tiecher. Frederico Westphalen. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. ISBN: 978-85-7796-202-0. p. 181. 2017.

Baú da Eletrônica. **Módulo Relé 5V – 2 canais**. 2020. Disponível em:

<https://www.baudaeletronica.com.br/modulo-rele-5v-2-canais.html> Acesso em 06/02/2021

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F. & ACEDO, B. **Advanced oxidation of atrazine in water – II. Ozonation combined with ultraviolet radiation**. Water Research. v. 28. n. 10. p. 2165-2174. 1994. Doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90028-0)

BELTRÁN, F. J.; OVEJERO, G.; GARCIA-ARAYA, J. F. & RIVAS, J. **Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. uv radiation and ozonation in the presence of uv radiation**. Industrial & Engineering Chemistry Research. v. 34. n. 5. p. 1607-1615. 1995. Doi: <https://doi.org/10.1021/ie00044a013>

BEN, Y.; HU, M.; ZHANG, X.; WU, S.; WONG, M. H.; WANG, M.; ANDREWS, C. B. & ZHENG, C. **Efficient detection and assessment of human exposure to trace antibiotic residues in drinking water**. Water Research. v. 175. p. 1-11. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115699>

BENACHOUR, N.; SIPAHUTAR, H.; MOSLEMI, S.; GASNIER, C.; TRAVERT, C. & SERALINI, G. E. **Time -and dose-dependent effects of Roundup on human embryonic and placental cells**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. v. 53. p. 126-133. 2007. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00244-006-0154-8>

BENBROOK, C. M. **Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally**. Environmental Sciences Europe. v. 28. n. 3. p. 1-15. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0070-0>

BIROŠOVÁ, L.; MACKULAK, T.; BODÍK, I.; RYBA, J.; ŠKUBÁK, J. & GRABIC R. **Pilot study of seasonal occurrence and distribution of antibiotics and drug resistant bacteria in wastewater treatment plants in Slovakia**. Science Total Environment. v. 490. p. 440–444. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.030>

BREWHEADSHOP. **Chiller de 20 placas**. 2021. Disponível em:

<https://brewheadshop.com.br/chiller-de-20-placas> Acesso em 08/12/2021

BUTHIYAPPAN, A. & RAMAN, A. A. A. **Energy intensified integrated advanced oxidation technology for the treatment of recalcitrant industrial wastewater.** Journal of Cleaner Production. v. 206. p. 1025-1040. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.234>

CARDINAL, K. M.; KIPPER, M. & RIBEIRO, A. M. L. **Withdrawal of antibiotic growth promoters from broiler diets: performance indexes and economic impact.** Poultry Science. 2019. Doi: <https://dx.doi.org/10.3382/ps/pez536>

CARLES, L.; GARDON, H.; JOSEPH, L.; SANCHÍS, J.; FARRÉ, M. & ARTIGAS, J. **Meta-analysis of glyphosate contamination in surface Waters and dissipation by biofilms.** Environmental International. v. 124. p. 284-293. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.064>

CHEN, Y.-Y.; MA, T.-L.; YANG, J.; WANG, L.-Q.; LV, J.-M. & REN, C.-J. **Aqueous tetracycline degradation by H₂O₂ alone: removal and transformation pathway.** Chemical Engineering Journal. v. 307. p. 15-23. 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.046>

CHEN, Y.; XIE, Q.; WAN, J.; YANG, S.; WANG, Y. & FAN, H. **Occurrence and risk assessment of antibiotics in multifunctional reservoirs in Dongguan, China.** Environmental Science and Pollution Research. v. 27. n. 12. p. 13565-13574. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07436-5>

CHOI, S.; WOOHYUNG, S.; JANG, D.; YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; WOO, J. S.; KIM, Y. M.; & LEE, Y. **Antibiotics in coastal aquaculture Waters: occurrence and elimination efficiency in oxidative water treatment process.** Journal of Hazardous Materials. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2020.122585>

CHOPRA, I. **Tetracyclines.** p. 344-355. Chapter 30. 2010. in: Antibiotic and Chemotherapy. 9 th edition. 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-4064-1.00030-0>

CHRISTIAN, T.; SCHNEIDER, R. J.; FÄRBER, H. A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M. T. & GOLDBACH, H. E. **Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters.** Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. v. 31. p. 36-44. 2003. Doi: <https://doi.org/10.1002/aheh.200390014>

CLASEN, B.; MURUSSI, C. R.; FORGIARINI, F. R. & BAGGIOTTO, C. **Atividades agropecuárias e a contaminação da água e peixes com agrotóxicos**. Capítulo 2. p. 35-52. in: Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais o sul do Brasil: Impacto das atividades agropecuárias na contaminação do solo e da água. Organizador Tales Tiecher. Frederico Westphalen. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. ISBN: 978-85-7796-202-0. p. 181. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Glifosato**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia humana e saúde ambiental. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/07/> Acesso em 14/08/2020

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. Brasília, 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Publicada no Diário Oficial da União N° 053 de 18 de março de 2005.

COX, C. **Glyphosate (roundup)**. Journal of Pesticide Reform. v. 18. n. 3. p. 3-17. 1998. Disponível em: <https://www.wolf.sk/dok/pesticidy/glyphosate.pdf> Acesso em 01/06/2019

DANIEL, L. A. **Desinfecção com agentes físicos**. In: Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Projeto PROSAB. Rima, ABES. Rio de Janeiro. p. 45-67. 2001.

DENG, N.; LUO, F.; WU, F.; XIAO, M. & WU, X. **Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system**. Water Research. v. 34. n. 8. p. 2408-2411. 2000. Doi: [https://doi.org/10.1016/50043-1354\(00\)00099-3](https://doi.org/10.1016/50043-1354(00)00099-3)

DENG, Y. & ZHAO, R. **Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment**. Journal Current Pollution Report. v. 1. p. 167-176. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>

DEWIL, R.; MANTZAVIONS, D.; POULIOS, I. & RODRIGO, M. A. **New perspectives for advanced oxidation processes.** Journal of Environmental Management. v. 195. p. 93-99. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>

DFROBOT. **Sensor de pH industrial DFRobot pro V2.** 2019. Disponível em: <https://www.dfrobot.com/product-2069.html> Acesso em 07/05/2021

DÍAZ-CRUZ, M. S.; DE ALDA, M. J. L. & BARCELÓ, D. **Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge.** TRAC-Trends in Analytical Chemistry. v. 22. p. 340-351. 2003. Doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4)

DING, H.; WU, Y.; ZHANG, W.; ZHONG, J. LOU, Q.; YANG, P. & FANG, Y. **Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in the surface water of Poyang Lake, the largest freshwater lake in China.** Chemosphere. v. 184. p. 137-147. 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.148>

ELETROGATE. **Mini bomba de água motor 12V DC – RS – 385.** 2021. Disponível em: <https://www.eletrogate.com/mini-bomba-de-agua-motor-dc-rs-385> Acesso em 07/05/2021

ESPÍNDOLA, J. C.; CRISTÓVÃO, R. O.; MAYER, D. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B. & VILAR, V. J. P. **Overcoming limitations in photochemical UVC/H₂O₂ systems using a mili-photoreactor (NETmix): oxytetracycline oxidation.** Science of the Total Environment. v. 660. p. 982-992. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.20219.01.012>

FENG, W. & NANSHENG, D. **Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview.** Chemosphere. v. 41. n. 8. p. 1137-1147. 2000. Doi: [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)0024-2](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)0024-2)

FENG, L.; CHENG, Y.; ZHANG, Y.; LI, Z.; YU, Y.; FENG, L.; ZHANG, S. & XU, L. **Distribution and human health risk assessment of antibiotic residues in large-scale drinking water sources in Chongqing area of the Yangtze River.** Journal of Environmental Research. v. 185. p. 1-7. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109386>

FILIPEFLOP. **Driver motor ponte H L298n**. 2021. Disponível em:
<https://www.filipeflop.com/produto/driver-motor-ponte-h-l298n/> Acesso em 06/05/2021

GIGER, W.; ALDER, A. C.; GOLET, E. M.; KOHLER, H-P. E.; McARDELL, C. S.; MOLNAR, E.; SIEGRIST, H. & SUTER, M. J-F. **Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters**. *Chimia*. v. 57. p. 485-491. 2003. Doi: <https://doi.org/10.2533/000942903777679064>

GILER-MOLINA, J. M.; ZAMBRANO-INTRIAGO, L. A.; QUEIROZ-FERNÁNDEZ, L. S.; NAPOLEÃO, D. C.; VIEIRA, J. S.; OLIVEIRA, N. S. & RODRÍGUEZ-DIAZ J. M. **Degradation of oxytetracycline in aqueous solutions: application of homogeneous and heterogeneous advanced oxidative processes**. *Sustainability*. v. 12. p. 1-19. 2020. Doi: <https://doi.org/10.3390/su12218807>

GLAZE, W. H.; BELTRAN, F. J.; TUHKANEN, T. & KANG, J. W. **Chemical models of advanced oxidation processes**. *Water Pollution Research Journal of Canada*. v. 27. n. 1. p. 23–42. 1992. Doi: <https://doi.org/10.2166/wqrj.1992.002>

GOGATE, P. R. & PANDIT, A. B. **A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. *Advanced in Environmental Research* 8. n. 8. p. 501-551. 2004. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)

GONZALEZ, M. C. & BRAUN, A. M. **VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite**. *Research Chemical Intermediates*. v. 21. p. 837–859. 1995. Doi: <https://doi.org/10.1163/156856795X00512>

GRESS, S.; LEMOINE, S.; SÉRALINI, G. E. & PUDDU, P. E. **Glyphosate-based herbicides potentially affect cardiovascular system in mammals: Review of the literature**. *Cardiovascular Toxicology*. v. 15. p. 117–126. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1007/s12012-014-9282-y>

GRUNDITZ, C. & DALHAMMAR, G. **Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter**. *Water Research*. v. 35 p. 433–440. 2001. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00312-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00312-2)

GUARDO, A. D. & FINIZIO, A. **A new methodology to identify surface water bodies at risk by using pesticide monitoring data: the glyphosate case study in Lombardy region (Italy)**. *Science of the Total Environment*. v. 610. p. 421-429. 2018. Doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.049>

GUPTA, V. K., ALI, I., & SAINI, V. K. **Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 299 n. 2. p. 556–563. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.017>

HAN, C. H.; PARK, H. D.; KIM, S. B.; YARGEAU, V.; CHOI, J. W.; LEE, S. H. & PARK, J. A. **Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment**. *Water Research*. v. 172. p. 1-10. 2020a. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115514>

HAN, Q. F.; ZHAO, S.; ZHANG, X. R.; WANG, X. L.; SONG, C. & WANG, S. G. **Distribution, contained pollution and risk assessment of antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding the yellow sea, North China**. *Journal Environment International*. v. 138. p. 1-12. 2020b. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105551>

HASEGAWA, E.; TAKIZAWA, S.; SEIDA, T.; YAMAGUCHI, A.; YAMAGUCHI, N.; CHIBA, N. & AKIYAMA, K. **Photoinduced electron-transfer systems consisting of electron-donating pyrenes or anthracenes and benzimidazolines for reductive transformation of carbonyl compounds**. *Tetrahedron*. v. 62. n. 27. p. 6581-6588. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.03.061>

HONG, B.; LIN, Q.; YU, S.; CHEN, Y.; CHEN, Y. & CHIANG, P. **Urbanization gradient of selected pharmaceuticals in surface water at a watershed scale**. *Journal of Science of the Total Environment*. v. 634. p. 448-458. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.392>

HONG, W. J.; SHAMSUDDIN, N.; ABAS, E.; APONG, R. A.; MASRI, Z.; SUHAIMI, H.; GÖDEKE, S. H. & NOH, M. N. A. **Water quality monitoring with Arduino based sensors**. v. 8. n. 6. p. 1-15. 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/environments8010006>

HUANG, C. P.; DONG, C. & TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** Waste Management. v. 13. p. 361-377. 1993. Doi: [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)

HUANG, M. H.; YANG, Y. D.; CHEN, D.H.; CHEN. L. & GUO, H. D. **Removal mechanism of trace oxytetracycline by aerobic sludge.** Process Safety Environmental. v. 90. p. 141–146. 2012.

HUSSAIN, S.; NAEEM, M. & CHAUDHRY, M. N. **Estimation of residual antibiotics in soil and underground water of areas affected by pharmaceutical wastewater in Lahore.** Journal of Water and Technology. v. 39. n. 1. p. 56-60. 2017. ISSN 1063-455X. Doi: <https://doi.org/10.3103/S1063455X1701009X>

HWANG, T.-M.; NAM, S.-H.; LEE, J.; KOO, J.-W.; KIM, E. & KWON, M. **Hydroxyl radical scavenging factor measurement using a fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis in ultraviolet advanced oxidation processes.** Chemosphere. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127396>

IMC. **Resistência para esquentar água: tudo sobre o ebulidor e como ele funciona.** 2021. Disponível em: <https://imcresistencias.com.br/blog/resistencia-para-esquentar-agua-tudo-sobre-o-ebulidor-e-como-ele-funciona/> Acesso em 07/12/2021

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS (IBAMA). **Boletins anuais de produção, importação e vendas de agrotóxicos no Brasil.** 2020. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#> Acesso em 07/09/2021

INSTITUTO RAMAZZINI. **How much glyphosate is used worldwide?** Global Glyphosate Study. Disponível em: https://glyphostatstudy.org/hrf_faq/how-much-glyphosate-is-used-worldwide/ Acesso em 21/12/2021

IRAWAN, Y.; FEBRIANI, A.; WAHYUNI, R. & DEVIS, Y. **Water quality measurement and filtering tools using Arduino uno, pH sensor and TDS meter sensor.** Journal of Robotics and Control (JRC). v. 2. n. 5. 2021. ISSN: 2715-5072. Doi: <https://doi.org/10.18196/jrc.25107>

JARDIM, W. F. & CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos.** Caderno temático 1. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. Campinas. 2004.

JAYASUMANA, C.; GUNATILAKE, S. & SENANAYAKE, P. **Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka?** International Journal Environmental Research Public Health. v. 11. p. 2125-2147. 2014. Doi: <https://dx.doi.org/10.3390/ijerph110202125>

JOHN, J. & LIU, H. **Glyphosate monitoring in water, foods, and urine reveals an association between urinary glyphosate and tea drinking: A pilot study.** International Journal of Environmental Health Engineering. v. 7. n. 1. p 1-5. 2018. Doi: https://doi.org/10.4103/ijehe.ijehe_5_17

JÖNSSON, K. **Occurrence of nitrification inhibition in Swedish municipal wastewaters.** Water Research. v. 34. p. 2455-2462. 2000. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00420-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00420-0)

JUNGES, C. M.; VIDAL, E. E.; ATTADEMO, A. M.; MARIANI, M. L.; CARDELL, L.; NEGRO, A. C. & ZALAZAR, C. S. **Effectiveness evaluation of glyphosate oxidation employing the H₂O₂/UVC process: toxicity assays with *Vibrio fischeri* and *Rhinella arenarum tadpoles*.** Journal of Environmental Science and Health Part 642 B. v. 48. n. 3. p. 163-170. 2013. Doi: <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.730011>

KHAN, J. A.; HE, X.; KHAN, H. M.; SHAH, N. S. & DIONYSIOU, D. D. **Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ and UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ processes: a comparative study.** Chemical Engineering Journal. v. 15. p. 376-383. 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055>

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J. & SNYDER, S. A. **Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters.** Water Research. v. 41. p. 1013-1021. 2007. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>

KNOPP, G.; PRASSE, C.; TERNES, T. A. & CORNEL, P. **Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters.** Water Research. v. 100. p. 580-592. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.069>

KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M.; LEE, E. A.; MEYER, M. T.; FURLONG, E. T. & GLASSMEYER, S. T. **Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to stream in the United States.** Science of the Total Environment. v. 354. p. 191-197. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>

KOPPENOL, W. H. **Hydrogen peroxide, from Wieland to sies.** Journal Archives of Biochemistry and Biophysics. v. 595. p. 9-12. 2016. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.abb.2015.09.025>

KUDZIN, M. H.; ZYLLA, R.; MROZINSKA, Z. & URBANIAK, P. **P NMR investigations on roundup degradation by AOP procedures.** Water. v. 11. n. 331. p. 2-16. 2019. Doi: <https://doi.org/10.3390/w11020331>

LA CECILIA, D.; TANG, F. H. M.; COLEMAN, N. V.; CONOLEY, C.; VERVOORT, R. W. & MAGGI, F. **Glyphosate dispersion, degradation, and aquifer contamination in vineyards and wheat Fields in the Po Valley, Italy.** Water Research. v. 146. p. 37-54. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.008>

LAILER, K. J. **Chemical Kinetics.** Pearson Education Inc. Third Edition. p. 531. 1987. ISBN 987-81-317-0972-6.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E. & BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** Chemical Reviews. v. 93. n. 2. p. 671-698. 1993. Doi: <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>

LI, M. H.; RUAN, L. Y.; ZHOU, J. W.; FU, Y. H.; JIANG, L.; ZHAO, H. & WANG, J. S. **Metabolic profiling of goldfish (Carassius auratis) after long-term glyphosate based herbicide exposure.** Aquatic Toxicology. v. 188. p. 159–169. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.05.004>

LI, Y.; FANG, J.; YUAN, X.; CHEN, Y.; YANG, H. & FEI, X. **Distribution characteristics and ecological risk assessment of tetracyclines pollution in the Weihe river, China.**

International Journal of Environmental Research and Public Health. v. 15. n. 9. p. 1-11. 2018.

Doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph15091803>

LIAO, C. H. & GUROL, M. D. **Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide.**

Environmental Science & Technology. v. 29. p. 3007-3014. 1995. Doi:

<https://doi.org/10.1021/es00012a018>

LIU, Y.; HE, X.; FU, Y. & DIONYSIOS, D. D. **Quantitative assessment on the contribution of direct photolysis and radical oxidation in photochemical degradation of 4-chlorophenol and oxytetracycline.**

Environmental Science Pollution Research. v. 23. p.

14307-14315. 2016a. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6561-0>

LIU, Y.; HE, X.; FU, Y. & DIONYSIOS, D. D. **Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes.**

Chemical Engineering Journal. v. 284. p. 1317-1327. 2016b. Doi:

<https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.034>

LOCATELLI, C. **Como utilizar o DS18B20.** 2021. Disponível em:

<https://www.curtocircuito.com.br/blog/Categoria%20Arduino/como-utilizar-o-ds18b20>

Acesso em 25/05/2021

LÓPEZ, A.; COLL, A.; LESCANO, M. & ZALAZAR, C. **Advanced oxidation of commercial herbicides mixture: experimental design and phytotoxicity evaluation.**

Journal Environmental Science Pollution Research. v 25. n. 22. p. 21393-21402. 2018. Doi:

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9041-2>

LU, G. H.; HUA, X. M.; CHENG, J.; ZHU, Y. L.; WANG, G. H.; PANG, Y. J.; YANG, R. W.; ZHANG, L.; SHOU, H.; WANG, X. M.; QI, J. & YANG, Y. H. **Impact of glyphosate on the Rhizosphere microbial communities of an EPSPS-Transgenic soybean line ZUTS 31 by metagenome sequencing.**

Current Genomics. v. 19. p. 36-49. 2018. Doi:

<https://doi.org/10.2174/1389202918666170705162405>

LUTRI, V. F.; MATTEODA, E.; BLARASIN, M.; APARICIO, V.; GIACOBONE, D.; MALDONADO, L.; QUINODOZ, F. B.; CABRESA, A. & ALBO, J. G. **Hydrogeological features affecting spatial distribution of glyphosate and AMPA in ground water and surface water in an agroecosystem. Córdoba, Argentina.** Science of the Total Environment. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.14557>

MA, X. & NING, S. **Shikimic acid promotes estrogen receptor(ER)-positive breast cancer cells proliferation via activation of NF-Kb signaling.** Toxicology Letters. v. 312. p. 65–71. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2019.04.030>

MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. & CAMPOS, A. **Optimizing solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding inorganic oxidizing species; application to the recycling of pesticide containers.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 28. p. 163-174. 2000. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00175-2)

MANASSERO, A.; PASSALIA, C.; NEGRO, A. C.; CASSANO, A. E. & ZALAZAR, C. S. **Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process.** Water Research. v. 44. p. 3875-3882. 2010. Doi: <https://doi:10.1016/j.watres.2010.05.004>

MARKIC, M.; CVETNIC, M.; UKIC, S.; KUSIC, H.; BOLANCA, T. & BOZIC, A. L. **Influence of process parameters on the effectiveness of photooxidative treatment of pharmaceuticals.** Journal of Environmental Science and Health. Part A. v. 53. n. 4. p. 338-351. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401394>

MASIOL, M.; GIANNI, B. & PRETE, M. **Herbicides in river water across the northeastern Italy: occurrence and spatial patterns of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium.** Environmental Science and Pollution Research. v. 25. n. 24. p. 24368-24378. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2511-3>

MATTHEWS, R. W. **Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. v. 80. p. 457-471. 1984. Doi: <https://doi.org/10.1039/F19848000457>

MEFTAUL, I. M.; VENKATESWARLU, K.; DHARMARAJAN, R.; ANNAMALAI, P.; ASADUZZAMAN, M.; PARVEN, A. & MEGHARAJ, M. **Controversies over human health and ecological impacts of glyphosate: is it to be banned in modern agriculture?** Journal of Environmental Pollution. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114372>

MESNAGE, R.; TEIXEIRA, M.; MANDRIOLI, D.; FALCIONI, L.; DUCARMON, Q. R.; ZWITTINK, R. D.; MAZZACUVA, F.; CALDWELL, A.; HALKET, J.; AMIEL, C.; PANOFF, J. M.; BELPOGGI, F. & ANTONIOU, M. N. **Use of shotgun metagenomics and metabolomics to evaluate the impact of glyphosate or Roundup Mon 52276 on the gut microbiota and serum metabolome of sprague-dawley rats.** Environmental Health Perspectives. v. 129. n. 1. p. 1-15. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1289/EHP6990>

MONK, S. **Programação com Arduino: começando com sketches.** Bookman. 2. Ed. p. 200. 2017. ISBN 9788582604472

MORENO, N. C.; SOFIA, S. H. & MARTINEZ, C. B. R. **Genotoxic effects of the herbicide Roundup Transorb® and its active ingredient glyphosate on the fish Prochilodus lineatus.** Environmental. Toxicology and Pharmacology. v. 37. p. 448–454. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2013.12.012>

NASSEH, N.; TAGHAVI, L.; BARIKBIN, B.; NASSEN, M. A. & ALLAHRESANI, A. **FeNi₃/SiO₂ magnetic nanocomposite as an efficient and recyclable heterogeneous Fenton-like catalyst for the oxidation of metronidazole in neutral environments: Adsorption and degradation studies.** Composites Part B: Engineering. v. 166. p. 328-340. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.112>

NETTO, P. T.; ARAÚJO, D. S.; MARCHI, M. R. R.; LOURENCETTI, C.; TEIXEIRA, J. O. J. **Antimicrobianos Veterinários: Uso na Avicultura e Ocorrência em Cama de Frango.** Revista Brasileira Multidisciplinar. v. 17. n. 2. p. 9-22. 2014. Doi: <https://doi.org/10.25061/2527-2675/ReBraM/2014.v17i2.21>

NOSCHANG, J. P.; MORAES, R. E.; CARPINELLI, N. A.; SCHMIDT, P. I.; OLIVEIRA, V. D.; SILVEIRA, R. F. & SILVEIRA, D. B. I. **Promotores de crescimento (antibióticos) na alimentação de suínos: Revisão de literatura.** Revista Eletrônica de Veterinária. n. 9. v. 18. p. 1-12. 2017. ISSN 1695-7504. Disponível em: <https://www.veterinaria.org/revistas/redvet/n090917.html> Acesso em 11/05/2021

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C. & PATERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** Talanta. v. 66. p. 86-91. 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>

OKADA, E.; ALLINSON, M.; BARRAL, M. P.; CLARKE, B. & ALLINSON, G. **Glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) are commonly found in urban streams and wetlands of Melbourne, Australia.** Water Research. v. 168. p. 1-8. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115139>

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M. & ITAYA, A. **Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder.** Bulletin of the Chemical Society of Japan. v. 58. n. 7. p. 2015-2022. 1985. Doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2015>

OLIVEIRA, E. **Como usar com Arduino – módulo relé 5V 1 canal.** 2018. Disponível em: <https://blogmasterwalkershop.com.br/arduino/como-usar-com-arduino-modulo-rele-5v-1-canal> Acesso em 12/03/2021

OLIVEIRA, E. **Como usar com Arduino – Módulo relé 5V de 2 canais.** 2020. Disponível em: <https://www.blogmasterwalkershop.com.br/arduino/como-usar-com-arduino-modulo-5v-de-2-canais> Acesso em 09/03/2021

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J. & MARGALLO, M. **Advanced oxidative and catalytic processes.** Chapter 6 in: Journal Sustainable Water and Wastewater Processing. p. 161-202. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816170-8.00006-5>

OSTEN, J. R.-V. & DZUL-CAAMAL, R. **Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico.** International Journal of Environmental Research and Public Health. v. 14. n. 595. p. 1-13. 2017. Doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph14060595>

PARMON, V.; EMELINE, A. V. & SERPONE, N. **Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis.** International Journal Photoenergy. v. 4. p. 91-31. 2002. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00659-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00659-1)

PEDZIWIATR, P.; MIKOLAJCZYK, F.; ZAWADZKI, D.; MIKOTAJCZYK, K. & OKTAN, A. B. S. K. N. **Decomposition of hydrogen peroxide – kinetics and review of chosen catalysts.** Acta Innovations. ISSN 2300-5599. v. 45. n. 26. p. 45-52. 2018. Doi: <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.26.5>

PETERSON, D. E.; THOMPSON, C. R.; REGEHR, D. L. & AL-KHATIB, K. **Herbicide mode of action.** Kansas State University. p. 24. 2001.

POIGER, T.; KELLER, M.; BUERGE, I. J. & BALMER, M. E. **Behavior of glyphosate in wastewater treatment plants.** Chemistry and the Environment. v. 74. n. 3. p. 156-160. 2020. Doi: <https://doi.org/10.2533/chimia.2020.156>

POYATOS, J. M.; MUNIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C. & OSORIO, F. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art.** Water, Air, and Soil Pollution. v. 205. n. 187. 2010. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>

PRATA, F. & LAVORENTI, A. **Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica.** Revista Biociência. v. 6. n. 2. p. 17-22. 2000. Disponível em: <https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/disciplinas5523/matologia5547/comp-herb-mo.pdf> Acesso em 13/11/2021

PRATAMI, L. W. D.; ARISWATI, H. G. & TITISARI, D. **Effect of temperature on pH meter based on Arduino uno with internal calibration.** Journal of Electronics, Electromedical, and Medical Informatics. v. 2. n. 1. p. 23-27. 2020. Doi: <https://doi.org/10.35882/jeeemi.v2i1.5>

PRIMOST, J. E.; MARINO, D. J. G.; APARICIO, V. C.; COSTA, J. L. & CARRIQUIRIBORDE, P. **Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina.** Environmental Pollution. v. 229. p. 771-779. 2017. Doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.006>

PROSSER, R. S.; RODRIGUEZ-GIL, J. L.; SOLOMON, K. R.; SIBLEY, P. K. & POIRIER, D. G. **Effects of the herbicide surfactant MON 0818 on oviposition and viability of eggs of the Ramshorn snail (*Planorbella pilsbryi*)**. Environmental Toxicology Chemistry. v. 36. n. 2. p. 522–531. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1002/etc.3571>

QI, Y.; MEI, Y. Q.; LI, J. Q.; YAO, T. J.; YANG, Y.; JIA, W. J.; TONG, X.; WU, J. & XIN, B. F. **Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation of metacycline using pine-needle-like CuCo_2O_4 nanocatalyst**. Chemical Engineering Journal. v. 373. p. 1158-1167. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.097>

QUEVEDO, A.; BARROS, É. & ALMEIDA, M. **Medicação via água de bebida: conheça mais sobre esse método**. A revista do AviSite: produção animal avicultura. n. 69. p. 12-16. 2013. ISSN 1983-0017.

RAHMAH, A. U.; HARIMURTI, S. & MURUGESAN, T. **Experimental investigation on the effect of wastewater matrix on oxytetracycline mineralization using UV/ H_2O_2 system**. International Journal of Environmental Science and Technology. v. 14. p. 1225-1233. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1226-6>

RAHMAH, A. U.; HARIMURTI, S.; KURNIA, K. A.; OMAR, A. A. & MURUGESAN, T. **Oxytetracycline mineralization inside a UV/ H_2O_2 system of advanced oxidation processes: Inorganic by-product**. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. v. 16. n. 2. p. 302-309. 2021. Doi: <https://doi.org/10.9767/bcrec.16.2.10308.302-309>

RAMBO, W. **Filtro de média móvel e serial plotter**. 2017. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=cxPQ0AMQ5bo> Acesso em: 21/09/2021

RELYEA, R. A. **The lethal impact of Roundup on aquatic and terrestrial amphibians**. Ecological Applications. v. 15. n. 4. p. 1118-1124. 2005.

RISSOLI, R. Z.; ABDALLA, F. C.; COSTA, M. J.; RANTIN, F. T.; MCKENZIE, D. J. & KALININ, A. L. **Effects of glyphosate and the glyphosate based herbicides Roundup Original® and Roundup Transorb® on respiratory morphophysiology of bullfrog tadpoles**. Chemosphere. v. 156. p. 37–44. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.083>

ROBOBUILDERS. **Módulo ponte H dupla (2 canais) L298n pic**. 2021. Disponível em: <https://www.robobuilders.com.br/modulo-ponte-h-2-canais-l298n-pic> Acesso em 16/01/2022

ROMDHANE, S.; SPOR, A.; BUSSET, H.; FALCHETTO, L.; MARTIN, J.; BIZOUARD, F.; BRU, D.; BREUIL, M. C.; PHILIPPOT, L. & CORDEAU, S. **Cover crop management practices rather than composition of cover crop mixtures affect bacterial communities in No-Till agroecosystems**. *Frontiers in Microbiology*. v. 10. p. 1-11. 2019. Doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01618>

ROSS, M. A. & CHILDS, D. J. **Herbicide mode-of-action summary**. Cooperative extension service publication WS-23, Department of Botany and Plant Pathology, Purdue University. 1996. Disponível em: <https://www.extension.purdue.edu/extmedia/ws/ws-23-w.pdf> Acesso em 07/05/2021

RUFINO, J. L.; FERNANDES, F. C. B.; RUY, M. S.; PEZZA, H. R. & PEZZA, L. **A simple spectrophotometric method for the determination of tetracycline and doxycycline in pharmaceutical formulations using chloramine-T**. *Revista Eclética Química*. v. 35. n. 4. p. 139-145. 2010. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400018>

SAMSEL, A. & SENEFF, S. **Glyphosate, pathways to modern diseases III: manganese, neurological diseases, and associated pathologies**. *Surgical Neurology International*. v. 6. p. 45-70. 2015. Doi: <https://dx.doi.org/10.4103/2152-7806.153876>

SANTOS, D. B.; SANTANA, G. S.; AZEVEDO, D. O.; SILVA, A. J. P. & SILVA NETO, M. D. **Captação de água de chuva para fins agropecuários no semiárido**. In: Recursos hídricos em regiões semiáridas. GHEYI, H. R.; PAZ, V. P. S.; MEDEIROS, S. S. & GALVÃO, C. O. Instituto Nacional do Semiárido (INSA). Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. 258p. 2012. ISBN 978-85-64265-03-5. CDD 333.91

SIEDLEWICZ, G.; BIALK-BIELINSKA, A.; BORECKA, M.; WINOGRADOW, A.; STEPNOWSKI, P. & PAZDRO, K. **Presence, concentrations and risk assessment of selected antibiotic residues in sediments and near-bottom Waters collected from the Polish coastal zone in the southern Baltic Sea – summary of 3 years of studies**. *Journal Marine Pollution Bulletin*. 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.075>

SIEDLEWICZ, G.; ZAK, A.; SHARMA, L.; KOSAKOWSKA, A. & PAZDRO, K. **Effects of oxytetracycline on growth and chlorophyll a fluorescence in green algae (*Chlorella vulgaris*), diatom (*Phaeodactylum tricorutum*) and cyanobacteria (*Microcystis aeruginosa* and *Nodularia spumigena*)**. Journal Oceanologia. v. 62. p. 214-225. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2019.12.002>

SIIMES, K.; RÄMÖ, S.; WELLING, L.; NIKUNEN, U. & LAITINEN, P. **Comparison of the behavior of three herbicides in a field experiment under bare soil conditions**. Agricultural Water Management. v. 84. n. 1-2. p. 53-64. 2006.

SILVA-MADERA, R. J.; SALAZAR-FLORES, J.; PEREGRINA-LUCANO, A.; MENDOZA-MICHEL, J.; CEJA-GÁLVEZ, H. R.; ROJAS-BRAVO, D.; REYNA-VILLELA, M. Z. & TORRES-SÁNCHEZ, E. D. **Pesticide contamination in drinking and surface water in the Cienega, Jalisco, Mexico**. Water Air Soil Pollution. v. 232. n. 2. p. 1-13. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-021-04990-y>

SILVEIRA, A. L. M. **Arduino, internet das coisas e computação vestível**. 2018. Disponível em: <https://www.um.pro.br/arduino/index.php?c=ArduinoUno> Acesso em 17/01/2020

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P. & NAMBI, I. M. **Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater**. Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 6. p. 3656-3663. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.004>

SKANES, B.; HO, J.; WARRINER, K & PROSSER, R. S. **Degradation of boscalid, pyraclostrobin, fenbuconazole, and glyphosate residues by an advanced oxidative process utilizing ultraviolet light and hydrogen peroxide**. BioRxiv the preprint server for biology. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1101/2020.11.13.382440>

SMARTKITS. **Módulo regulador de tensão step-down lm2596 com display**. 2021. Disponível em: https://www.smartkits.com.br/modulo-regulador-de-tensao-step-down-lm2596-com-display?gclid=Cj0KCQjwgMqSBhDCARIsAIIVN1WpzoLka1o0PLIUkzS0RbAszy12KYEQPji7m_avMy2M9MKc498YN_MaAvK1EALw_wcB Acesso em 10/02/2021

SOUSTELLE, M. **Na introduction to chemical kinetics**. British Library Cataloguing-in-Publication Data. p. 448. 2011. ISBN 978-1-84821-302-9.

SOUSA, S. G.; SILVA, M. L. G.; SILVA, I. S.; ALENCAR, F. H. H. & ALENCAR, G. S. S. **Impacto do uso de agrotóxico sobre a saúde dos trabalhadores do semiárido nordestino**. Trabalho EV064 dos Anais do 1º Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido. 2016. Disponível em: <https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/23881//> Acesso em 07/05/2021

SPINOSA, H. D. & TÁRRAGA, K. M. **Considerações gerais sobre os antimicrobianos**. In: **Farmacologia aplicada à medicina veterinária**. Editora Guanabara Koogan. 6ª edição. Capítulo 33. p. 1420. 2017. ISBN 978-85-277-3133-1

STANKOV, V.; STANKOV, M. N.; CVETNIC, M.; BURES, M. S.; UKIC, S.; GRGIC, D. K.; BOZIC, A. L.; KUSIC, H. & BOLANCA, T. **Environmental aspects of UV-C-based processes for the treatment of oxytetracycline in water**. Environmental Pollution. v. 277. p. 1-11. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116797>

STEPHENSON, G. R.; FERRIS, I. G.; HOLLAND, P. T. & NORDBERG, M. **Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 2006)**. Pure and Applied Chemistry. v. 78. n. 11. p. 2075-2154. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1351/pac200678112075>

SUHANKO, D. **Data logger shield com Arduino**. 2017. Disponível em: <https://www.dobitaobyte.com.br/data-logger-shield-com-arduino/> Acesso em 18/07/2021

SUPRIADI, O.; SUNARDI, A.; BASKARA, H. A. & SAFEI, A. **Controlling pH and temperature aquaponics use proportional control with Arduino and raspberry**. IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering. v. 550. p. 1-8. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/550/1/012016>

SUPRIYANTO, A. & FATHURRAHMANI, F. **The prototype of the Greenhouse Smart Control and Monitoring System in Hydroponic Plants**. Jurnal Teknologi Informasi & Komunikasi Digital Zone. v. 10. n. 2. p. 131-143. 2019. Doi: <https://doi.org/10.31849/digitalzone.v10i2.3265>

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. **Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances.** Journal of Environmental Science and Health. Part A. v. 39. n. 11-12. p. 3029-3081. 2004. Doi: <https://doi.org/10.1081/LESA-200034939>

TEIXEIRA, C. P. A. B. & JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Caderno temático 3.** Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. Campinas. 2004.

TEIXEIRA, J. M. S.; LIMA, V. S.; MOURA, F. R.; MARISCO, P. C.; SINHORIN, A. P. & SINHORIN, V. D. G. **Acute toxicity and effects of roundup original® on pintado da Amazônia.** Journal of Environmental Science and Pollution Research. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2630-x>

TERAN, F. J. C.; CUBA, R. M. F. & FERREIRA FILHO, V. M. **Removal of commercial formulation of glyphosate in synthetic effluent through combined H₂O₂/UV process.** Brazilian Journal of Development. v. 6. n. 2. p. 5728-5737. 2020. ISSN 2525-8761. Doi: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n2-030>

TORRES, R. N. S.; DREHER, A. & SIMIONI, T. A. **Uso de antibióticos como promotor de crescimento e seus possíveis substitutos ao seu uso em frangos de corte.** Revista Eletrônica NutriTime. v. 12. n. 6. p. 4348-4358. 2015. ISSN: 1983-9006

TRUONG, L. P. **Cost-effective evaluation, monitoring, and warning system for water quality based on internet of things.** Sensors and Materials. v. 33. n. 2. p. 575-583. 2021. Doi: <https://doi.org/10.18494/SAM.2021.2442>

TSUI, M. T. K. & CHU, T. L. M. **Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors.** Chemosphere. v. 52. n. 7. p. 1189-1197. 2003. Doi: [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(03\)00306-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(03)00306-0)

TUFAIL, A.; PRICE, W. E. & HAI, F. I. **A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: a voyage from individual to integrated processes.** Journal Chemosphere. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127460>

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). **Determination of phosphorus by semi-automated colorimetry.** Method 365.1. Rev. 2.0. Office of Research and Development of US-EPA, Cincinnati. OH. 1993.

USINAINFO. **Mini bomba de água peristáltica 12V CKP-DC-S08 90ml/min.** 2021. Disponível em: <https://www.usinainfo.com.br/bombinha-de-agua-e-ar/mini-bomba-de-agua-peristaltica-12v-ckp-s08-90mlmin-3804.html> Acesso em 20/01/2022

VAGI, M. C. & PETSAS, A. S. **Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007-2018).** Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102940>

VIDAL, E.; NEGRO, A.; CASSANO, A. & ZALAZAR, C. **Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H₂O₂ process.** Journal Photochemical & Photobiological Sciences. v. 14. p. 366-377. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1039/c4pp00248b>

ZACARIAS, V. H. R.; MACHUCA, M. A. V.; SOTO, J. L. M.; EQUIHUA, J. L. P.; CARDONA, A. A. V.; CALVILLO, M. D. L. & GONZALEZ, J. V. **Hidroquímica y contaminantes emergentes em agua residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México.** Revista Internacional de Contaminación Ambiental. n. 33. v. 2. p. 221-235. 2017. Doi: <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.02.04>

ZHANG, X.; LI, Y.; LIU, B.; WANG, J.; FENG, C.; GAO, M. & WANG, L. **Prevalence of veterinary antibiotics and antibiotic-resistant *Escherichia coli* in the surface water of a livestock production region in northern China.** Plos One. v. 9. n. 11. p. 1-11. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111026>

ZHANG, S.; XU, J.; KUANG, X.; LI, S.; LI, X.; CHEN, D.; ZHAO, X. & FENG, X. **Biological impacts of glyphosate on morphology, embryo biomechanics and larval behavior in zebrafish (*Danio rerio*)**. *Chemosphere*. v. 181. p. 270–280. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.094>

ZHAO-JUN, L.; WEI-NING, Q.; YAO, F.; YUAN-WANG, L.; SHEHATA, E. & JIAN, L. **Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment**. *Journal of Integrative Agriculture*. v. 18. n. 9. p. 1953-1960. 2019. Doi: [https://10.1016/S2095-3119\(18\)62121-5](https://10.1016/S2095-3119(18)62121-5)

ZHOU, Y.; FENG, S.; DUAN, X.; ZHENG, W.; SHAO, C.; WU, W.; JIANG, Z. & LAI, W. **MnO₂/UIO-66 improves the catalyzed degradation of oxytetracycline under UV/H₂O₂/PMS system**. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 300. p. 1-14. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122231>

ZOETIS, I. P. V. L. **Terramicinas® pó solúvel com antigerm 77**. Registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: 1486 em 10/07/1959. 2016. Disponível em: <https://www.bulario.vet.br/2016/06/bula-terramicina-po-soluvel-com.html> Acesso em 04/04/2021

ZWART, N.; JONKER, W.; BROEK, R. T.; BOER, J.; SOMSEN, G.; KOOL, J.; HAMERS, T.; HOUTMAN, J. C. & LAMOREE, M. H. **Identification of mutagenic and endocrine disrupting compounds in surface water and wastewater treatment plant effluents using high-resolution effect-directed analysis**. v. 168. p. 1-9. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115204>

YAZICI, E. Y. **Improvement of stability of hydrogen peroxide using ethylene glycol**. *Journal of Science and Engineering*. v. 19. n. 57. p. 938-949. 2017. Doi: <https://doi.org/10.21205/deufmd.2017195782>

WALLING, C. **Fenton's reagent revisited**. *Accounts of Chemical Research*. v. 8. n. 4. p. 125-131. 1975. Doi: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>

WANG, F.; HALEM, D. V.; LIU, G.; LEKKERKERKER-TEUNISSEN & HOEK. J. P. V. D. **Effect of residual H₂O₂ from advanced oxidation processes on subsequent biological water treatment: a laboratory batch study.** Journal of Chemosphere. v. 185. p. 637-646. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.073>

WANG, J. & ZHUAN, R. **Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview.** Journal Science of the Total Environment. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>

WANG, Z.; CHEN, Q.; ZHANG, J.; DONG, J.; YAN, H.; CHEN, C. & FENG, R. **Characterization and source identification of tetracycline antibiotics in the drinking water sources of the lower Yangtze River.** Journal of Environmental Management. v. 244. p. 13-22. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.070>

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J. & COSTANZO, S. D. **Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling.** Water Research. v. 41. p. 4164-4176. 2007. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>

WILEY-VCW VERLAG GMBH & CO. KGaA. **Basic Principles of Chemical Kinetics.** Fourth Edition. A. Comish-Bowden. Chapter 1. p. 1-24. 2012. Disponível em: https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527330747_c01.pdf Acesso em 01/02/2022

WILKENS, A. L. L.; VALGAS, A. A. N. & OLIVEIRA, G. T. **Effects of ecologically relevant concentrations of boral[®] 500 sc, glifosato[®] biocarb, and a blend of both herbicides on markers of metabolism, stress, and nutritional condition factors in bullfrog tadpoles.** Journal of Environmental Science and Pollution Research. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05533-z>

ANEXO 1

a) Mensuração do Glifosato

A medição do Glifosato foi realizada utilizando-se o Método de USEPA (1993). Essa metodologia faz a mensuração indireta do Glifosato com a quantificação do ortofosfato (PO_4^{3-}), visto que essa substância é um dos produtos da degradação do Glifosato. Portanto, à medida que aumenta a concentração do ortofosfato em solução há maior degradação do Glifosato.

A utilização dessa metodologia não permite utilizar o Glifosato das formulações comerciais para elaboração de curvas de calibração de ortofosfato, pois essas moléculas não estão livres em solução. Por isso que se faz necessário o preparo de curvas de calibração utilizando-se outra substância com Pureza Analítica (PA) que contenham o ortofosfato e o libere em solução aquosa.

A metodologia consiste nos procedimentos e o uso dos reagentes descritos:

- **Reagentes**

1-Fosfato monopotássico (KH_2PO_4): Foi a substância utilizada para se preparar a solução estoque que permitiu a construção das curvas de calibração. Uma determinada quantidade da substância foi secada, em estufa por no mínimo 2h, e esfriada em dessecador de vidro até temperatura ambiente, posteriormente fez-se a pesagem da quantidade de substância para se fazer a solução estoque. Os cálculos foram feitos em termos de PO_4^{2-} referenciando-se na massa molar do fosfato monopotássico, no presente trabalho utilizou-se uma solução estoque de $1000\text{mg PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ que foi preparada com a pesagem de 1,4316 g de KH_2PO_4 e posterior diluição em 1 L de água destilada.

2-Solução de H_2SO_4 (5 N): Medir 68mL de $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{conc}}$ e diluir em 500 mL de água destilada.

3-Solução de tartarato de potássio e antimônio ($8,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$): Pesado e dissolvido a massa de 2,74 g em 500 mL de água destilada e armazenado a 4°C em frasco de vidro.

4-Solução de molibdato de amônio ($0,032 \text{ M}$): Pesado e dissolvido a massa de 3,95 g em 100 mL de água destilada e armazenado em frasco plástico a 4°C .

5-Solução de ácido ascórbico ($0,1 \text{ M}$): Pesado e dissolvido a massa de 1,76 g em 100 mL de água destilada e armazenado a 4°C por 1 semana.

6-Reagente Combinado: Misturar os reagentes acima nas proporções para a preparação de 100 mL da solução: 50 mL de H_2SO_4 + 5 mL da solução de tartarato de antimônio e potássio + 15 mL da solução de molibdato de amônio + 30 mL da solução de ácido ascórbico. Todos os reagentes devem estar à temperatura ambiente e essa solução ficou estável por aproximadamente 4 horas. Para armazenamento temporário, uma solução estável pode ser preparada ao não incluir o ácido ascórbico no reagente combinado.

7-Glifosato comercial: Utilizou-se o Roundup Original®DI na forma líquida do fabricante Monsanto, cuja composição é de 445 g L^{-1} (44,5% m v^{-1}) de Glifosato na forma de sal.

- **Método**

As medições foram realizadas no comprimento de onda de 880 nm com a seguinte sequência de eventos:

I-Ajuste do pH ($7 \pm 0,2$) das amostras utilizando soluções de NaOH e H_2SO_4 , ambas de 1 M;

II-Em tubo de vidro (10 mL) acrescentou-se 3 mL da amostra (com pH $7 \pm 0,2$), com 1,5 mL do reagente combinado e completou-se com água destilada (5,5 mL). Formou-se um composto de cor azul proporcional a concentração do ortofosfato. Fez-se a leitura no intervalo de 20 a 30 minutos após a adição de todos os componentes.

- **Sinopse das reações**

Em meio ácido condicionado pelo H_2SO_4 ocorre a reação entre o molibdato de amônio com o ortofosfato, tendo-se como catalisador o tartarato de antimônio e potássio. Essas interações químicas resultam no composto fosfomolibdato de amônio que será reduzido pelo ácido ascórbico para formar um complexo de cor azul com intensidade proporcional à concentração do ortofosfato presente em solução.

- **Cuidados com a vidraria**

Os detergentes possuem em sua constituição o fosfato e este pode alterar as medições ao utilizar-se a presente metodologia. Assim, a vidraria utilizada foi lavada apenas com água e colocada em solução de HCl 1% (10 mL de HCl em 1000 mL de água destilada) por 2h. Posteriormente fez-se o enxague abundante com água destilada e a secagem ocorreu em estufa.

b) Mensuração da OTC

O método escolhido foi o proposto por Rufino et al. (2010) que originalmente é aplicado para a mensuração da Tetraciclina. Como a OTC é um dos constituintes do grande grupo das tetraciclinas, se fez necessária apenas a determinação de qual comprimento de onda se tem o maior valor de absorbância com a utilização dos mesmos componentes químicos da metodologia original. Assim, verificou-se que o comprimento de onda a ser utilizado era de 363 nm.

- **Reagentes**

1-Solução de Na₂CO₃ (1% m v⁻¹): Pesou-se 1 g do sólido e diluiu-se em 100 mL com água deionizada.

2-Solução de cloramina-T trihidratada (6% m v⁻¹): Pesou-se 6 g do sólido e diluiu-se em 100 mL com água deionizada (fazendo-se leve aquecimento). Mantendo-se sob refrigeração a 4 °C por no máximo 1 semana.

3-OTC veterinária comercial: Fez-se uso do produto veterinário em forma de pó solúvel da fabricante Desvet com composição de 82,5 g de OTC (cloridrato) em 100 g de massa do produto, ressaltando-se que os excipientes não possuem sua composição explicitada no rótulo.

- **Método**

Utilizando-se um volume final de 10 mL em tubo, acrescentou-se 6,8 mL da amostra com 0,7 mL de Na₂CO₃ e 2,5 mL de cloramina-T. Após 15 minutos de mistura de todos os componentes, fez-se a leitura em 363 nm e a cor desenvolvida foi proporcional à concentração da OTC e ficou estável por 50 minutos.

- **Sinopse das reações**

Em meio alcalino, condicionado pelo Na₂CO₃, ocorre uma reação de oxidação entre a cloramina-T e a OTC, formando um composto de coloração vermelha com intensidade proporcional à concentração do antibiótico em solução.

c) Mensuração de H₂O₂

Foi aplicado no presente trabalho o método validado por Nogueira et al. (2005).

- **Reagentes**

1-Ácido sulfúrico (9 M): Mediu-se 48,9 mL em proveta e diluiu-se em 100 mL de água destilada.

2-Solução de metavanadato (NH₄VO₃): Pesou-se e dissolveu-se 1,17 g de NH₄VO₃ em 5,56 mL de H₂SO₄ (9 M) e completou-se o volume de 100 mL em balão volumétrico com água destilada (sem aquecimento).

- **Método**

As medições foram feitas em comprimento de onda de 450 nm, após a adição em balão volumétrico ou tubo de 10 mL a alíquota de 5 mL da amostra com 1 mL de metavanadato e 4 mL de água destilada. As medições devem ser realizadas logo em seguida à adição de todos os componentes químicos.

- **Sinopse das reações**

Em meio ácido condicionado pelo H₂SO₄ da solução de metavanadato, haverá a reação entre o H₂O₂ e o metavanadato com a formação do cátion peroxovanadio que confere ao meio coloração vermelho-laranja proporcional à concentração do H₂O₂ em solução.

ANEXO 2

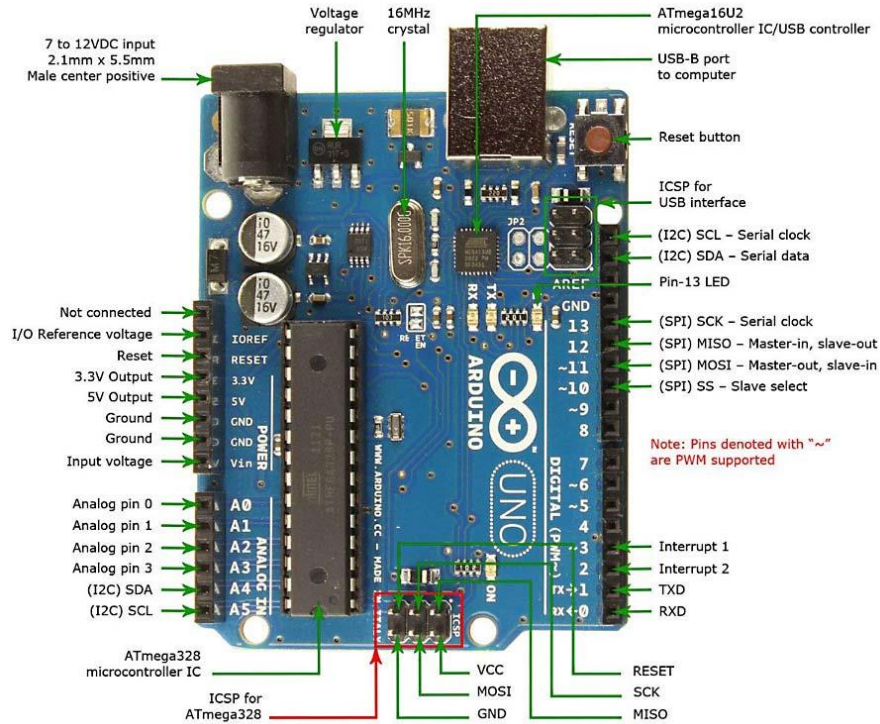
- a) Arduino UNO: É uma das placas com maior usabilidade na contemporaneidade, especialmente com aqueles que começam a lidar com o universo da automação, tendo como característica principal a presença do microcontrolador ATmega328 (MONK, 2017). Na Tabela 47 estão listados os principais aspectos técnicos da placa Arduino UNO e na Figura 35 uma representação da placa.

Tabela 47 - Principais especificações técnicas do Arduino UNO

	Características
Microcontrolador	ATmega328
Tensão de operação	5 V
Tensão de alimentação (recomendada)	7 – 12 V
Tensão de alimentação (limite)	6 – 20 V
Entradas e saídas digitais	14 (6 PWM)
Entradas analógicas	6
Corrente contínua por pino de I/O	40 mA
Corrente contínua para o pino 3,3 V	50 mA
Memória Flash	32 Kb
Memória SRAM	2 Kb
EEPROM	1 Kb
Velocidade do Clock	16 MHz
Dimensões	68,58 mm x 53,34 mm
Peso	50 g

Fonte: Monk (2017).

Figura 35 - Visão geral do Arduino UNO



Fonte: Silveira (2018).

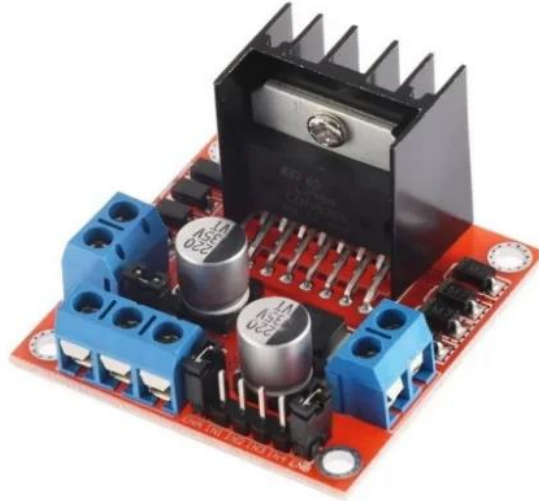
b) Módulo ponte H dupla (2 canais) L298n: É uma placa de circuito baseado no chip L298N, consistindo num arranjo de chaves em forma de H que atua invertendo a polaridade de uma carga sem a necessidade de uma fonte simétrica. O principal uso é para controles de velocidade e sentidos de rotação de motores de corrente contínua (ALMEIDA, 2014). Na Tabela 48 estão as principais especificações da Ponte H dupla L298n e na Figura 36 a sua representação visual.

Tabela 48 - Principais especificações técnicas da Ponte H dupla L298n

	Características
Chip	ST L298N
Tensão de operação	6 – 35 V
Corrente de operação máxima	2 A por canal ou 4 A máximo
Tensão lógica	5 V
Corrente lógica	0 – 36 mA
Limites de temperatura	-20 a 135 °C
Potência Máxima	25 W

Fonte: Filipeflop (2021).

Figura 36 - Visão geral da Ponte H dupla L298n



Fonte: Robobuilders (2021).

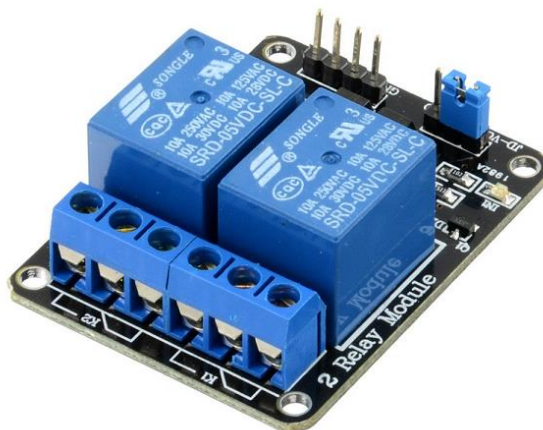
- c) Módulo Relé 5 V de 2 canais: Componente eletromecânico capaz de controlar circuitos externos de grandes correntes a partir da placa Arduino (OLIVEIRA, 2020). Na Tabela 49 estão as principais especificações do módulo relé de 2 canais e na Figura 37 a sua representação visual.

Tabela 49 - Principais especificações técnicas do Módulo Relé 5 V 2 canais

	Características
Tensão de operação	5 V DC
Controle de cargas	Até 220 V AC
Corrente nominal	71,4 mA
Pinagem	Normal aberto, Normal fechado e comum
Tensão de saída	28 V DC a 10 A ou 250 V AC a 10 A
Tempo de resposta	5 a 10 ms
Canais	2

Fonte: Oliveira (2020).

Figura 37 - Visão geral do Módulo Relé 5 V de 2 canais



Fonte: Baú da Eletrônica (2020).

- d) Minibomba peristáltica dosadora: Bomba composta por 3 Rollers que impulsionam o líquido que estiver passando pela mangueira (USINAINFO, 2021). Na Tabela 50 estão as principais especificações da minibomba peristáltica dosadora e na Figura 38 a sua representação visual.

Tabela 50 - Principais especificações técnicas da minibomba peristáltica

	Características
Alimentação	12 V DC
Corrente de operação	Aproximadamente 500 mA
Potência máxima	5 W
Temperatura de trabalho	0 – 40 °C
Faixa de fluxo	5,2 a 90 mL min ⁻¹
Diâmetro externo da mangueira	4,5 mm
Diâmetro interno da mangueira	2,5 mm

Fonte: Usinainfo (2021).

Figura 38 - Visão geral da minibomba peristáltica dosadora



Fonte: Usinainfo (2021).

- e) Regulador de tensão LM2596: Módulo conversor DC-DC de modo step-down que fornece tensão de saída menor que a tensão de entrada (SMARTKITS, 2021). Na Tabela 51 estão as principais especificações do módulo regulador de tensão e na Figura 39 a sua representação visual.

Tabela 51 - Principais especificações técnicas do regulador de tensão LM2596

	Características
Tensão de entrada	3,2 – 40 V
Tensão ajustável de saída	1,5 – 35 V
Tensão suspensa mínima	1,5 V
Corrente de saída	2 A
Corrente nominal máxima	3 A
Eficiência de conversão	Até 92%
Velocidade de comutação	Até 150 KHz
Circuito de proteção	SS36
Temperatura de operação	-40 até 85 °C
Regulação de carga	0,5%

Fonte: Smartkits (2021).

Figura 39 - Visão geral do regulador de tensão LM2596



Fonte: Smartkits (2021).

- f) Sensor de Temperatura DS18B20: É um sensor digital capaz de ser utilizados em ambiente seco, úmido ou submerso com precisão de $\pm 0,5$ °C (LOCATELLI, 2021). Na Tabela 52 estão as principais especificações do sensor de temperatura DS18B20 e na Figura 40 a sua representação visual.

Tabela 52 - Principais especificações técnicas do sensor de temperatura DS18B20

	Características
Faixa de alimentação de energia	3 a 5,5 V
Faixa de temperatura operacional	-55 a 125 °C
Amplitude térmica de armazenamento	-55 a 125 °C
Precisão na faixa de -10 a 85 °C	$\pm 0,5$ °C
Tamanho do revestimento	6 por 50 mm
Conector	RJ11/RJ12, 3P-2510, USB
Definição dos pinos	Vermelho: VCC; Amarelo: Dado; Preto: GND
Comprimento do cabo	1 m

Fonte: Locatelli (2021).

Figura 40 - Visão geral do sensor de temperatura DS18B20



Fonte: Locatelli (2021).

- g) Sensor de pH DFRobot Kit V2: Sistema formado por módulo e eletrodo de uso industrial que se destina ao uso com placas de automação, sendo capaz de medir o pH da solução através de valores de voltagem (DFROBOT, 2019). Na Tabela 53 estão as principais especificações do Sensor de pH DFRobot Kit V2 e na Figura 41 a sua representação visual.

Tabela 53 - Principais especificações técnicas do sensor de pH DFRobot Kit V2

	Características
Tensão de alimentação	3,3 – 5,5 V
Tensão de saída	0 – 3 V
Conector de sonda	BNC
Conector de sinal	PH2.0-3P
Precisão de medição	±0,1 a 25 °C
Tipo de sonda	Grau industrial
Faixa de detecção	0 – 14
Faixa de temperatura	0 – 60 °C
Tempo de resposta	< 1 min
Vida útil da sonda	7*24 horas > 0,5 anos
Comprimento do cabo	500 cm

Fonte: DFRobot (2019).

Figura 41 - Visão geral do sensor de pH DFRobot Kit V2

Fonte: DFRobot (2019).

- h) Aquecedor elétrico: Conhecido popularmente como agulhão, o aquecedor elétrico consiste numa resistência isolada em forma de alça de metal finalizada em formato de espiral. Atua no aquecimento da água e deve ser utilizado sob total imersão (IMC, 2021). Na Tabela 54 estão as principais especificações do aquecedor elétrico e na Figura 42 a sua representação visual.

Tabela 54 - Principais especificações técnicas do aquecedor elétrico

	Características
Tipo de alimentação	Elétrica
Tipo de ignição	Elétrica
Tipo de controle	Com perilla
Potência	1000 W
Voltagem	220 V

Fonte: IMC (2021).

Figura 42 - Visão geral do aquecedor elétrico



Fonte: IMC (2021).

- i) Shield Datalogger: Módulo eletrônico com slot para cartão de memória (cartão SD), um slot para pilha do tipo CR1220 e um circuito RTC DS1307 para registro de tempo (SUHANKO, 2017). Na Tabela 55 estão as principais especificações do Shield Datalogger e na Figura 43 a sua representação visual.

Tabela 55 - Principais especificações técnicas do Shield Datalogger

	Características
Slot cartão	SD
SD formato	FAT16 ou FAT32
Relógio de tempo real	RTC DS1307
Regulador de tensão	3,3 V
Suporte para bateria	CR1220 3 V

Fonte: Suhanko (2017).

Figura 43 - Visão geral do Shield Datalogger

Fonte: Suhanko (2017).

- j) Bomba de recirculação: Foi utilizada a mini bomba de água modelo RS385 de 12V que possui aplicação voltada para projetos de prototipagem (ELETROGATE, 2021). Na Tabela 56 estão as principais especificações da mini bomba e na Figura 44 a sua representação visual.

Tabela 56 - Principais especificações técnicas da mini bomba RS385

	Características
Vazão por hora	90 – 120 L
Tensão de funcionamento	DC 12 V
Voltagem adequada	DC 9 a 15 V
Corrente sem carga	0,6 A
Corrente em máxima eficiência	2 A
Corrente de trabalho	0,5 – 0,7 A
Diâmetro de saída	Interno 6 mm e externo 9 mm
Trânsito	1,5 – 2 L, sucção máxima de 2 metros
Lift	Vertical até 3 metros
Vida útil	Até 2500 horas
Temperatura da água	Até 80 °C

Fonte: Eletrogate (2021).

Figura 44 - Visão geral da mini bomba RS385



Fonte: Eletrogate (2021).

- h) Trocador de calor: Foi utilizado um chiller de placas brasado em cobre formado por canais que permitem a troca de calor de dois líquidos, mas sem a mistura deles (BREWHEADSHOP, 2021). Na Tabela 57 estão as principais especificações do chiller de placas e na Figura 45 a sua representação visual.

Tabela 57 - Principais especificações do chiller de placas

	Características
Dimensões	19 cm x 7 cm x 7 cm
Entrada/saída do mostro	Rosca paralela macho (BSPP) de 1/2"
Entrada/saída da água	Rosca paralela macho (BSPP) de 3/4"
Pressão máxima de trabalho	145 PSI
Material de solda	99,9% de cobre
Material das placas	Inox 304
Número de placas	20

Fonte: Brewheadshop (2021).

Figura 45 - Visão geral do chiller de placas



Fonte: Brewheadshop (2021).

ANEXO 3

a) Glifosato

Tabela 58 – Curva de calibração para Glifosato na etapa preliminar

Condição	Exp	Conc. de Glifosato (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5		
Fotólise	1	0,031	0,057	0,080	0,097	0,110	0,9816	4,9574x - 0,0718
	2	0,031	0,057	0,080	0,097	0,110	0,9816	4,9574x - 0,0718
	3	0,031	0,057	0,080	0,097	0,110	0,9816	4,9574x - 0,0718
Peroxidação	1	0,031	0,057	0,080	0,097	0,110	0,9816	4,9574x - 0,0718
	2	0,031	0,057	0,080	0,097	0,110	0,9816	4,9574x - 0,0718
	3	0,031	0,057	0,080	0,097	0,110	0,9816	4,9574x - 0,0718

Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 59 – Curva de calibração para Glifosato na fase 1

Experimentos	Conc. de Glifosato (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
	0,040	0,080	0,120	0,160	0,200		
1	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
2	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
3	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
4	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
5 (A)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
6 (A)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
7 (A)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
8 (A)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
9 (C)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
10 (C)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041
11 (C)	0,015	0,021	0,027	0,034	0,043	0,9919	5,75x - 0,041

(A) = Ponto axial; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 60 – Curva de calibração para Glifosato na fase 2

Plano	Exp	Conc. de Glifosato (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5		
1	1	0,013	0,017	0,021	0,027	0,031	0,9944	21,617x – 0,1712
	2	0,014	0,019	0,025	0,030	0,036	0,9990	18,164x – 0,1505
	3	0,014	0,018	0,024	0,030	0,036	0,9949	17,766x – 0,1133
	4	0,015	0,021	0,028	0,035	0,040	0,9971	15,579x – 0,1331
	5 (C)	0,017	0,022	0,029	0,036	0,043	0,9963	15,096x – 0,1438
	6 (C)	0,016	0,023	0,028	0,033	0,038	0,9945	18,417x – 0,2083
	7 (C)	0,016	0,023	0,028	0,033	0,038	0,9945	18,417x – 0,2083
2	1	0,016	0,022	0,029	0,033	0,038	0,9912	18,021x – 0,1974
	2	0,014	0,019	0,025	0,030	0,036	0,9990	18,164x – 0,1505
	3	0,016	0,022	0,029	0,033	0,038	0,9912	18,021x – 0,1974
	4	0,015	0,021	0,028	0,035	0,040	0,9971	15,579x – 0,1331
	5 (C)	0,010	0,020	0,026	0,034	0,040	0,9920	13,406x – 0,0486
	6 (C)	0,010	0,020	0,026	0,034	0,040	0,9920	13,406x – 0,0486
	7 (C)	0,010	0,020	0,026	0,034	0,040	0,9920	13,406x – 0,0486
3	1	0,016	0,024	0,030	0,037	0,043	0,9976	14,889x – 0,1467
	2	0,013	0,017	0,021	0,027	0,031	0,9944	21,617x – 0,1712
	3	0,016	0,022	0,029	0,033	0,038	0,9912	18,021x – 0,1974
	4	0,014	0,019	0,025	0,030	0,036	0,9990	18,164x – 0,1505
	5 (C)	0,016	0,024	0,030	0,037	0,043	0,9976	14,889x – 0,1467
	6 (C)	0,018	0,022	0,028	0,035	0,040	0,9930	14,421x – 0,1982
	7 (C)	0,015	0,022	0,028	0,035	0,040	0,9972	15,829x – 0,1432
VC	1	0,015	0,022	0,028	0,035	0,040	0,9972	15,829x – 0,1432
	2	0,016	0,022	0,030	0,035	0,040	0,9917	16,258x – 0,1650
	3	0,016	0,022	0,030	0,035	0,040	0,9917	16,258x – 0,1650

VC = Valor crítico; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

b) Oxitetraciclina

Tabela 61 – Curva de calibração para oxitetraciclina na etapa preliminar

Condição	Exp	Conc. de OTC (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
		3	6	9	12	15		
Fotólise	1	0,047	0,061	0,080	0,090	0,110	0,9923	192,05x - 5,9034
	2	0,047	0,061	0,080	0,090	0,110	0,9923	192,05x - 5,9034
	3	0,047	0,061	0,080	0,090	0,110	0,9923	192,05x - 5,9034
Peroxidação	1	0,047	0,061	0,080	0,090	0,110	0,9923	192,05x - 5,9034
	2	0,047	0,061	0,080	0,090	0,110	0,9923	192,05x - 5,9034
	3	0,047	0,061	0,080	0,090	0,110	0,9923	192,05x - 5,9034

Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 62 – Curva de calibração para oxitetraciclina na fase 1

Exp	Conc. de OTC (mg L ⁻¹)					R ²	Equação
	3	6	9	12	15		
1	0,019	0,036	0,052	0,069	0,082	0,9980	188,3x - 0,7162
2	0,019	0,036	0,052	0,069	0,082	0,9980	188,3x - 0,7162
3	0,019	0,036	0,052	0,069	0,082	0,9980	188,3x - 0,7162
4	0,019	0,036	0,052	0,069	0,082	0,9980	188,3x - 0,7162
5 (A)	0,017	0,024	0,041	0,055	0,070	0,9872	216,18x + 0,0502
6 (A)	0,017	0,024	0,041	0,055	0,070	0,9872	216,18x + 0,0503
7 (A)	0,017	0,031	0,046	0,062	0,074	0,9983	206,55x - 0,5014
8 (A)	0,017	0,031	0,046	0,062	0,074	0,9983	206,55x - 0,5014
9 (C)	0,013	0,018	0,029	0,043	0,060	0,9639	242,99x + 1,0785
10 (C)	0,017	0,024	0,041	0,055	0,070	0,9872	216,18x + 0,0502
11 (C)	0,013	0,018	0,029	0,043	0,060	0,9639	242,99x + 1,0785
VC 1	0,014	0,029	0,037	0,054	0,067	0,9915	227,06x - 0,1279
VC 2	0,016	0,024	0,037	0,055	0,067	0,9856	222,31x + 0,1521
VC 3	0,015	0,024	0,038	0,053	0,067	0,9931	224,01x + 0,1742

(A) = Ponto axial; (C) = Ponto central; VC = Valor crítico; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 63 – Curva de calibração para oxitetraciclina na fase 2

Plano	Exp	Conc. de oxitetraciclina (mg L ⁻¹) e Abs.						R ²	Equação
		1	3	6	9	12	15		
1	1	0,035	0,050	0,074	0,095	0,115	0,133	0,9975	141,52x – 4,1735
	2	0,031	0,044	0,063	0,083	0,098	0,115	0,9978	165,98x – 4,3393
	3	0,036	0,053	0,074	0,086	0,106	0,130	0,9921	155,13x – 4,8734
	4	0,031	0,040	0,054	0,072	0,087	0,108	0,9952	182,49x – 4,2560
	5 (C)	0,034	0,051	0,069	0,089	0,100	0,121	0,9920	165,41x – 5,1247
	6 (C)	0,033	0,046	0,061	0,086	0,113	0,130	0,9927	139,32x – 3,2235
	7 (C)	0,033	0,052	0,071	0,094	0,115	0,130	0,9948	143,15x – 4,1436
2	1	0,027	0,032	0,048	0,074	0,085	0,104	0,9869	172,44x – 2,9669
	2	0,031	0,044	0,063	0,083	0,098	0,115	0,9978	165,98x – 4,3393
	3	0,031	0,042	0,067	0,078	0,098	0,117	0,9937	163,27x – 4,1161
	4	0,031	0,040	0,054	0,072	0,087	0,108	0,9952	182,49x – 4,2560
	5 (C)	0,032	0,046	0,065	0,086	0,107	0,127	0,9998	147,23x – 3,6948
	6 (C)	0,028	0,040	0,061	0,078	0,100	0,126	0,9957	144,69x – 2,7752
	7 (C)	0,028	0,046	0,065	0,084	0,110	0,132	0,9975	136,55x – 2,9160
3	1	0,038	0,050	0,067	0,084	0,102	0,127	0,9948	160,75x – 4,8716
	2	0,036	0,053	0,074	0,086	0,106	0,130	0,9921	155,13x – 4,8734
	3	0,031	0,042	0,067	0,078	0,098	0,117	0,9937	163,27x – 4,1161
	4	0,031	0,040	0,054	0,072	0,087	0,108	0,9952	182,49x – 4,2560
	5 (C)	0,032	0,048	0,068	0,091	0,108	0,133	0,9983	141,11x – 3,6220
	6 (C)	0,031	0,053	0,070	0,095	0,114	0,133	0,9942	138,98x – 3,8227
	7 (C)	0,035	0,051	0,070	0,085	0,107	0,133	0,9937	147,7x – 4,1743
VC	1	0,030	0,045	0,060	0,079	0,098	0,124	0,9938	153,27x – 3,4710
	2	0,034	0,049	0,062	0,081	0,098	0,119	0,9965	168,7x – 4,7889
	3	0,038	0,051	0,070	0,081	0,099	0,119	0,9948	177,86x – 5,9099

VC = Valor crítico; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

c) Peróxido de hidrogênio: dados nos experimentos com Glifosato

Tabela 64 – Curva de calibração para H₂O₂ na etapa preliminar: Glifosato

Condição	Exp	Conc. de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
		20	60	100	140	180		
Peroxidação	1	0,218	0,382	0,503	0,665	0,848	0,9958	258,14x – 35,059
	2	0,218	0,382	0,503	0,665	0,848	0,9958	258,14x – 35,059
	3	0,218	0,382	0,503	0,665	0,848	0,9958	258,14x – 35,059

Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 65 – Curva de calibração para H₂O₂ na fase 1: Glifosato

Exp	Conc. de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)											R ²	Equação	
	20	30	40	60	80	90	100	120	150	160	200			
1	0,115		0,190	0,268	0,365		0,421						0,9951	252,9x – 8,7374
2			0,189		0,349			0,506		0,660	0,834		0,9996	249,74x – 6,7688
3	0,115		0,190	0,268	0,365		0,421						0,9951	252,9x – 8,7374
4			0,189		0,349			0,506		0,660	0,834		0,9996	249,74x – 6,7688
5 (A)		0,149		0,270		0,389		0,510	0,638				0,9998	246,26x – 6,3375
6 (A)		0,149		0,270		0,389		0,510	0,638				0,9998	246,26x – 6,3375
7 (A)			0,189		0,349			0,506		0,660	0,834		0,9996	249,74x – 6,7688
8 (A)			0,189		0,349			0,506		0,660	0,834		0,9996	249,74x – 6,7688
9 (C)		0,149		0,270		0,389		0,510	0,638				0,9998	246,26x – 6,3375
10 (C)		0,149		0,270		0,389		0,510	0,638				0,9998	246,26x – 6,3375
11 (C)		0,149		0,270		0,389		0,510	0,638				0,9998	246,26x – 6,3375

(A) = Ponto axial; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 66 – Curva de calibração para H₂O₂ na fase 2: Glifosato

Plano	Exp	Conc. de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e Abs.							R ²	Equação
		20	60	100	140	180	200	240		
1	1	0,042	0,115	0,156	0,241	0,289	0,313	0,365	0,9935	674,41 – 12,2530
	2	0,031	0,093	0,141	0,202	0,260	0,290	0,345	0,9994	700,96 – 2,1018
	3	0,102	0,270	0,440	0,603	0,740	0,849	1,011	0,9991	243,8x – 5,5519
	4	0,029	0,107	0,175	0,233	0,286	0,333	0,389	0,9969	619,39x – 3,0418
	5 (C)	0,072	0,133	0,220	0,334	0,421	0,498	0,552	0,9913	427,86x – 2,0175
	6 (C)	0,063	0,123	0,210	0,289	0,341	0,388	0,477	0,996	534,62x – 10,139
	7 (C)	0,063	0,123	0,210	0,289	0,341	0,388	0,498	0,9915	515,77x – 6,5923
2	1	0,106	0,281	0,457	0,613	0,733	0,843	1,018	0,9974	246,25x – 8,2202
	2	0,031	0,093	0,141	0,202	0,260	0,290	0,345	0,9994	700,96x – 2,1018
	3	0,106	0,281	0,457	0,613	0,733	0,843	1,018	0,9974	246,25x – 8,2202
	4	0,029	0,107	0,175	0,233	0,286	0,333	0,389	0,9969	619,39x – 3,0418
	5 (C)	0,062	0,138	0,256	0,324	0,396	0,453	0,545	0,9958	458,19x – 8,016
	6 (C)	0,062	0,138	0,256	0,324	0,396	0,453	0,537	0,996	463,08x – 9,0037
	7 (C)	0,062	0,138	0,256	0,324	0,396	0,453	0,573	0,9925	440,59x – 4,3119
3	1	0,098	0,174	0,287	0,423	0,566	0,634	0,717	0,9923	331,73x – 3,0975
	2	0,042	0,115	0,156	0,241	0,289	0,313	0,365	0,9935	674,41x – 12,253
	3	0,106	0,281	0,457	0,613	0,733	0,843	1,018	0,9974	246,25x – 8,2202
	4	0,031	0,093	0,141	0,202	0,260	0,290	0,345	0,9994	700,96x – 2,1018
	5 (C)	0,098	0,174	0,287	0,423	0,566	0,634	0,717	0,9923	331,73x – 3,0975
	6 (C)	0,074	0,184	0,263	0,365	0,487	0,558	0,613	0,9933	392,09x – 8,2123
	7 (C)	0,070	0,161	0,221	0,292	0,349	0,377	0,478	0,9929	567,44x – 23,625
VC	1	0,070	0,161	0,221	0,292	0,349	0,377	0,478	0,9929	567,44x – 23,625
	2	0,044	0,069	0,113	0,150	0,174	0,199	0,235	0,9955	1137,7x – 25,637
	3	0,062	0,090	0,115	0,158	0,185	0,201	0,244	0,9938	1211,8x – 48,352

VC = Valor crítico; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

d) Peróxido de hidrogênio: dados nos experimentos com oxitetraciclina

Tabela 67 – Curva de calibração para H₂O₂ na etapa preliminar: oxitetraciclina

Condição	Exp	Conc. de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
		20	60	100	140	180		
Peroxidação	1	0,113	0,275	0,446	0,608	0,770	0,9999	242,84x – 7,4342
	2	0,113	0,275	0,446	0,608	0,770	0,9999	242,84x – 7,4342
	3	0,113	0,275	0,446	0,608	0,770	0,9999	242,84x – 7,4342

Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 68 – Curva de calibração para H₂O₂ na fase 1: oxitetraciclina

Exp	Conc. de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e Abs.						R ²	Equação
	40	80	120	160	200	220		
1	0,165	0,326	0,524	0,678	0,835	-	0,9981	235,96x + 0,699
2	0,165	0,326	0,524	0,678	0,835	-	0,9981	235,96x + 0,699
3	0,165	0,326	0,524	0,678	0,835	-	0,9981	235,96x + 0,699
4	0,165	0,326	0,524	0,678	0,835	-	0,9981	235,96x + 0,699
5 (A)	0,170	0,336	0,513	0,673	0,840	-	0,9998	238,47x - 0,7629
6 (A)	0,170	0,336	0,513	0,673	0,840	-	0,9998	238,47x - 0,7629
7 (A)	0,179	0,352	0,530	0,694	0,874	0,956	0,9999	231,43x - 1,6149
8 (A)	0,179	0,352	0,530	0,694	0,874	0,956	0,9999	231,43x - 1,6149
9 (C)	0,178	0,346	0,522	0,696	0,876	-	0,9999	229,07x + 0,0614
10 (C)	0,170	0,336	0,513	0,673	0,840	-	0,9998	238,47x - 0,7629
11 (C)	0,178	0,346	0,522	0,696	0,876	-	0,9999	229,07x + 0,0614

(A) = Ponto axial; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 69 – Curva de calibração para H₂O₂ na fase 2: oxitetraciclina

Plano	Exp	Conc. de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e Abs.					R ²	Equação
		20	60	100	140	178		
1	1	0,243	0,476	0,663	0,819	0,980	0,9936	216,45x – 38,106
	2	0,179	0,437	0,604	0,752	0,900	0,9856	221,99x – 29,913
	3	0,220	0,410	0,570	0,715	0,871	0,9978	245,85x – 37,388
	4	0,236	0,366	0,460	0,570	0,670	0,9978	368,55x – 70,079
	5 (C)	0,227	0,393	0,523	0,677	0,770	0,994	287,1x – 49,12
	6 (C)	0,216	0,410	0,534	0,685	0,794	0,9919	274,34x – 45,194
	7 (C)	0,201	0,427	0,569	0,724	0,859	0,9909	243,14x – 35,586
2	1	0,195	0,458	0,621	0,783	0,936	0,9877	216,33x – 29,893
	2	0,179	0,437	0,604	0,752	0,900	0,9856	221,99x – 27,913
	3	0,249	0,471	0,611	0,766	0,900	0,9915	245,73x – 47,688
	4	0,236	0,366	0,460	0,570	0,670	0,9978	368,55x – 70,079
	5 (C)	0,187	0,370	0,505	0,639	0,751	0,9931	281,36x – 38,378
	6 (C)	0,199	0,380	0,501	0,638	0,757	0,9946	286,55x – 42,243
	7 (C)	0,210	0,420	0,613	0,758	0,917	0,995	224,8x – 31,593
3	1	0,229	0,430	0,590	0,729	0,846	0,9906	255,71x – 44,825
	2	0,220	0,410	0,570	0,715	0,871	0,9978	245,85x – 37,388
	3	0,249	0,471	0,611	0,766	0,900	0,9915	245,73x – 47,688
	4	0,236	0,366	0,460	0,570	0,670	0,9978	368,55x – 70,079
	5 (C)	0,179	0,367	0,542	0,677	0,793	0,9913	255,05x – 30,885
	6 (C)	0,209	0,431	0,609	0,798	0,928	0,9942	217,97x – 30,091
	7 (C)	0,178	0,410	0,593	0,760	0,893	0,9912	220,34x – 25,291
VC	1	0,222	0,395	0,533	0,652	0,758	0,9917	295,31x – 51,601
	2	0,204	0,362	0,497	0,619	0,715	0,9933	307,33x – 47,734
	3	0,233	0,411	0,547	0,674	0,789	0,9937	286,04x – 52,232

VC = Valor crítico; (C) = Ponto central; Exp = Experimentos; Conc. = Concentração; Abs. = Absorbância; R² = coeficiente de determinação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

ANEXO 4

Códigos computacionais

No presente estudo foram implementados três códigos computacionais, sendo eles: a) Coleta de amostras; b) Ajuste de valor de pH da solução em tratamento; c) Ajuste de valor de temperatura da solução em tratamento.

- **Coleta das amostras**

O código aplicado na coleta das amostras foi o seguinte:

```
//Início do código
//Conexões no Arduino UNO do IN1 e IN2 da Ponte H
int Bomba_amostragem1 = 2; //Pino digital (2 do arduino) de conexão com IN1
int Bomba_amostragem2 = 3; //Pino digital (3 do arduino) de conexão com IN2

//Dados do push button
const int pino_Botao = 5; // Pino digital 5 de conexão no Arduino
int estado_Botao = 0; //Variável para controlar o estado do botão (ligado / desligado)

void setup() {
  pinMode(Bomba_amostragem1, OUTPUT);
  digitalWrite(Bomba_amostragem1, LOW); //Inicia desligado
  pinMode(Bomba_amostragem2, OUTPUT);
  digitalWrite(Bomba_amostragem2, LOW);
  pinMode(pino_Botao, INPUT_PULLUP); //Dispensa uso de resistor na protoboard
}

void loop() {
  estado_Botao = digitalRead(pino_Botao); // Lê o estado do botão (Low ou High)
  if (estado_Botao == LOW) { //Ao se utilizar o Pullup a lógica é igual a de rele => LOW //é
    ligado ou botão apertado
    digitalWrite(Bomba_amostragem1, HIGH);
  }
}
```

```

digitalWrite(Bomba_amostragem2, LOW);
delay(10000); //Enche por 10s
digitalWrite(Bomba_amostragem1, LOW); //Bomba com freio por 2s
digitalWrite(Bomba_amostragem2, LOW);
delay(2000);
digitalWrite(Bomba_amostragem1, LOW); //Bomba funciona em sentido inverso para
//esvaziar a mangueira
digitalWrite(Bomba_amostragem2, HIGH);
delay(10000);
digitalWrite(Bomba_amostragem1, LOW); //Bomba com freio
digitalWrite(Bomba_amostragem2, LOW);
delay(2000);
} else {
digitalWrite(Bomba_amostragem1, LOW); //Bomba com freio
digitalWrite(Bomba_amostragem2, LOW);
}
}
//Final do código

```

- **Ajuste de Temperatura**

O ajuste da temperatura durante os tratamentos empregados consistiu em comandos para resfriamento e aquecimento da solução com o contaminante. O código utilizado nos experimentos foi:

```

//Início do código
//Código para controlar a temperatura da água com ebulidor elétrico e caixa com água //fria
(com gelo nos experimentos com 26°C)
//Utiliza relé com fotoacoplador: retirar jumper e ligar fonte externa no JD-VCC e GND
//OBSERVAÇÃO: Não usar os pinos 10, 11, 12, 13 por serem do datalogger

//Incluindo bibliotecas
//Sensor de temperatura
#include <OneWire.h>

```



```

#include <DallasTemperature.h>

const int PINO_ONEWIRE = 6; //Define pino do sensor de temperatura
const int Agulhao_RELE = 9; //Informa pino do rele com ebulidor elétrico (agulhão),
//ligação IN1
const int Gelo_RELE = 8; //Informa pino do rele com a bomba para recirculação da //água fria
no trocador de calor, ligação IN2
OneWire oneWire(PINO_ONEWIRE); //Cria um objeto OneWire
DallasTemperature sensor(&oneWire); //Informa as referências da biblioteca dallas
//temperature para biblioteca onewire
DeviceAddress endereco_temp; //Cria um endereço temporário da leitura do sensor
//DataLogger
#include "RTCLib.h"
#include <SPI.h>
#include <SD.h>

RTC_DS1307 rtc;
File file;
byte cs_pin = 10;
int start_time = 0;
int timeout = 0;

void setup() {
  Serial.begin(9600); //Inicia a porta serial
  Serial.println("Medindo temperatura"); //Imprime a mensagem inicial
  sensor.begin(); //Inicia o sensor
  pinMode(Agulhao_RELE, OUTPUT); //Ebulidor elétrico (Agulhão)
  digitalWrite(Agulhao_RELE, HIGH); //Inicia desligado
  pinMode(Gelo_RELE, OUTPUT); //Bomba para resfriamento
  digitalWrite(Gelo_RELE, HIGH); //desligado

  //Datalogger
  start_time = millis();
  Serial.println("Starting SD card...");

```

```

if (!SD.begin(cs_pin)){
  Serial.println("Failed!");
  return;
}
Serial.println("SD card started.");
Serial.println();
//valida a inicialização
if (!rtc.begin()){
  Serial.println("RTC not found!");
  while(1); //fica aqui pra sempre
}
if (!rtc.isrunning()){
  Serial.println("RTC is not working!");
  rtc.adjust(DateTime(F(__DATE__), F(__TIME__))); //Ajuste de data e hora na
//compilação, pela substituição das macros
}
}

void loop(){
  //leitura do sensor de temperatura
  Temperatura();

  //relacionado ao datalogger
  timeout = millis() - start_time;
  if (timeout > 10000){
    log("gravando dados...\n");
    start_time = millis();
  }
}

void Temperatura(){
  sensor.requestTemperatures(); //Envia comandos para realizar uma conversão de
//temperatura

```

```

if (!sensor.getAddress(endereco_temp,0)){ //Encontra o endereço de um determinado //sinal
no barramento
  Serial.println("SENSOR NAO CONECTADO"); //Sensor não conectado imprime
mensagem de erro
} else {
  float temperatura = sensor.getTempC(endereco_temp);
  Serial.print("Temperatura (°C) = "); //Sensor reconhecido apresenta as informações
  Serial.println(temperatura, 1);

//Acionamento Agulhão
if (temperatura < 49.8){//26°C = 25.8; 38°C = 37.8
  digitalWrite(Agulhao_RELE, LOW);//Rele LOW=LIGADO; Rele HIGH = //Desligado
  delay(3000);
  digitalWrite(Agulhao_RELE, HIGH);
  delay(500);
}

//Acionamento da bomba para o reservatório com água fria e para utilização do trocador //de
calor
if (temperatura > 50.2){//26° = 26.2; 38°C = 38.2
  digitalWrite(Gelo_RELE, LOW);//Rele LOW=LIGADO; Rele HIGH = Desligado
  delay(2000);
  digitalWrite(Gelo_RELE, HIGH);
  delay(2000);
}
}
}

//Armazenamento das informações no SDcard
void log(char *msg){
  //Serial.println("Loggin..");
  file = SD.open("data.log", FILE_WRITE);
  float temperatura = sensor.getTempC(endereco_temp);
  Serial.print("Temperatura (°C) = "); //Sensor reconhecido apresenta as informações
  Serial.println(temperatura, 1);
}

```

```

DateTime now = rtc.now();
file.print(now.day(), DEC);
file.print('/');
file.print(now.month(), DEC);
file.print('/');
file.print(now.year(), DEC);
file.print(' ');
file.print(now.hour(), DEC);
file.print(':');
file.print(now.minute(), DEC);
file.print(':');
file.print(now.second(), DEC);
file.print(';');
file.print("Temperatura (°C) = ");
file.println(temperatura, 1);
file.print(' ');
file.print(msg);
file.close();
delay(50);
Serial.println("Done.");
}
//Fim do código

```

- **Ajuste de pH**

A compensação automática de pH durante os experimentos foi obtida ao se utilizar o seguinte código:

```

//Início do código
//Remoção de Glifosato em pH 9 e de OTC pH 6
//Bomba de recirculação é acionada por Ponte H funcionando todo o tempo
//Ponte H 2 = Retirar o jumper só do motor A para controlar velocidade de recirculação
//Utiliza relé com fotoacoplador, retirar jumper e ligar fonte externa no JD-VCC e GND
//OBSERVAÇÃO 1: Não usar os pinos 10, 11, 12, 13 por serem do datalogger

```

```

//OBSERVAÇÃO 2: Ao término do tratamento é necessário desconectar o eletrodo do
//módulo, caso contrário, em um novo experimento há risco de instabilidade de leituras //de
pH
//Usando a função MILLIS no acionamento das bombas, sendo necessário pequenos //tempos
com Delay, evitando que o código fique muito rápido e algumas das bombas //não funcione
corretamente
// --- Mapeamento de Hardware ---
const int pH = A0;    //Sensor de pH na entrada analógica 0

// --- Constantes Auxiliares ---
#define    N    20    //número de pontos da média móvel

// --- Protótipo da Função ---
long moving_average();    //Função para filtro de média móvel

// --- Variáveis Globais ---
int    sensorValue,    //recebe o valor de AN0
        filtrado;    //recebe o valor original filtrado

int    numbers[N];    //vetor com os valores para média móvel

//Modificações pH
float pHValue;
float calibracao = (15.3-0.3); //Antes de cada experimento aferir o valor de pH com //pHmetro
de bancada, se necessário, ajustar esse fator de calibração pra ajustar a //exatidão do sensor do
arduino

//Micro-bombas com ACIDO e BASE
//Ligar no IN1 e IN2 do Relé nas portas 8 e 9 do arduino
int Bomba_ACIDO = 8;
int Bomba_BASE = 9;

//Configurações MILLIS para acionar bombas com ácido e base
unsigned long TimeReleAcido = 0;

```

```

unsigned long TimeReleBase = 0;
unsigned long TimeReleTanque = 0;
unsigned long Time_pH = 0;

//Recirculação
//Bomba de recirculação ligar no IN1 e IN2 da Segunda Ponte H e no pino 3 e 2 PWM //do
arduino
int Bomba_RECIRCULACAO1 = 3;
int Bomba_RECIRCULACAO2 = 2;
#define vel_Bomba_RECIRCULACAO 5 //Utiliza porta 5. Retirar o jumper do motor //A da
segunda ponte H, utilizando controle de velocidade

//Bomba para encher e esvaziar o tanque auxiliar
//Bomba de recirculação ligar no IN3 e IN4 da Ponte H e no pino 6 e 7 PWM do //arduino
//Não retirar jumper do motor B porque não se controlará a velocidade
int Bomba_Tanque_aux1 = 6;
int Bomba_Tanque_aux2 = 7;

//DataLogger
#include "RTClib.h"
#include <SPI.h>
#include <SD.h>

RTC_DS1307 rtc;
File file;

byte cs_pin = 10;
int start_time = 0;
int timeout = 0;

void setup() {
  // Inicia a comunicação serial para se usar o monitor serial:
  Serial.begin(9600);
  pinMode(pH, INPUT); //configura a entrada do sensor de pH

```

```

pinMode(Bomba_ACIDO, OUTPUT);
digitalWrite(Bomba_ACIDO, HIGH); //Rele desligado
pinMode(Bomba_BASE, OUTPUT);
digitalWrite(Bomba_BASE, HIGH); //Rele desligado
pinMode(vel_Bomba_RECIRCULACAO, OUTPUT);
pinMode(Bomba_RECIRCULACAO1, OUTPUT);
analogWrite(vel_Bomba_RECIRCULACAO, 250);
digitalWrite(Bomba_RECIRCULACAO1, HIGH); //Inicia ligado => Ponte H
pinMode(Bomba_RECIRCULACAO2, OUTPUT);
digitalWrite(Bomba_RECIRCULACAO2, LOW); //Inicia desligado
pinMode(Bomba_Tanque_aux1, OUTPUT);
digitalWrite(Bomba_Tanque_aux1, LOW); //Inicia desligado
pinMode(Bomba_Tanque_aux2, OUTPUT);
digitalWrite(Bomba_Tanque_aux2, LOW); //Inicia desligado

//Datalogger
start_time = millis();

Serial.println("Starting SD card...");
if (!SD.begin(cs_pin)){
  Serial.println("Failed!");
  return;
}
Serial.println("SD card started.");
Serial.println();
//valida a inicialização
if (!rtc.begin()){
  Serial.println("RTC not found!");
  while (1); //fica aqui pra sempre
}
if (!rtc.isrunning()){
  Serial.println("RTC is not working!");
  rtc.adjust(DateTime(F(__DATE__), F(__TIME__))); //Ajuste de data e hora na
//compilação, pela substituição das macros

```

```

    }
}
void loop() {

    //Acionamento da bomba para encher tanque auxiliar
    Tanque_aux();

    //Leitura de pH e ajuste com as bombas com ácido e base
    Leitura_pH();

    //relacionado ao datalogger
    timeout = millis() - start_time;
    if (timeout > 10000){
        log("gravando dados...\n");
        start_time = millis();
    }
}

void Tanque_aux(){

    if((millis() - TimeReleTanque) <= 90000){//Enche o tanque por 1,5 min
        digitalWrite(Bomba_Tanque_aux1, HIGH);
        digitalWrite(Bomba_Tanque_aux2, LOW);
    }

    if((millis() - TimeReleTanque) > 90000){//Esvazia o tanque por 1,5 min
        digitalWrite(Bomba_Tanque_aux1, LOW);
        digitalWrite(Bomba_Tanque_aux2, HIGH);
    }

    if((millis() - TimeReleTanque) >= 180000){//tempo total 3 minutos
        TimeReleTanque = millis();
    }

    delay(100);//Necessário pra evitar que alguma das bombas pare
}

```



```

void Leitura_pH(){
  // Leitura de entrada no pin analogico A0:
  sensorValue = analogRead(pH);
  filtrado = moving_average();

  //Converte a leitura analógica (0 - 1023) para Voltagem (0 - 5V):
  float voltagem = (filtrado*5.0)/1023;
  float pHValue = (-5*voltagem)+calibracao;
  Serial.print("Voltagem = ");
  Serial.println(voltagem, 2);
  Serial.print("pH = ");
  Serial.println(pHValue, 1);

  //Ajuste de pH para 9,0 com variação de 0,1 ou pH 6 com variação de 0,1
  if((pHValue >= 8.9)&&(pHValue <= 9.1)){// Para OTC usar pHValue >= 5.9 e
    //pHValue <= 6.1
    digitalWrite(Bomba_ACIDO, HIGH);
    digitalWrite(Bomba_BASE, HIGH);
    delay(200);//Necessário pra evitar que alguma das bombas pare
  }

  if(pHValue < 8.9){//Aciona o Rele da Base; Para OTC usar pHValue < 5.9
    if((millis() - TimeReleBase) <= 7800){//Injeta 10 mL
      digitalWrite(Bomba_BASE, LOW);
    }
    if((millis() - TimeReleBase) > 7800){//Desliga tudo
      digitalWrite(Bomba_BASE, HIGH);
    }
    if((millis() - TimeReleBase) >= 120000){//Para por 2 minutos, Testar ==
      TimeReleBase = millis();
      delay(200);//Necessário pra evitar que alguma das bombas pare
    }
  }
}

```

```

if(pHValue > 9.1){//Aciona o Rele do Ácido; Para OTC usar pHValue > 6.1
  if((millis() - TimeReleAcido) <= 8900){//Injeta 10 mL
    digitalWrite(Bomba_ACIDO, LOW);
  }
  if((millis() - TimeReleAcido) > 8900){//Desliga tudo
    digitalWrite(Bomba_ACIDO, HIGH);
  }
  if((millis() - TimeReleAcido) >= 120000){//Para por 2 minutos
    TimeReleAcido = millis();
    delay(100);//Necessário pra evitar que alguma das bombas pare
  }
}
}
}

// --- Desenvolvimento da Função de média móvel---
long moving_average()
{
  //desloca os elementos do vetor de média móvel
  for(int i= N-1; i>0; i--) numbers[i] = numbers[i-1];
  numbers[0] = sensorValue; //posição inicial do vetor recebe a leitura original
  long acc = 0; //acumulador para somar os pontos da média móvel
  for(int i=0; i<N; i++) acc += numbers[i]; //faz a somatória do número de pontos
  return acc/N; //retorna a média móvel
} //end moving_average

//Gravação de dados no SDcard
void log(char *msg){
  Serial.println("Loggin..");
  file = SD.open("data.log", FILE_WRITE);
  float voltagem = (filtrado*5.0)/1023;
  float pHValue = (-5*voltagem)+calibracao;
  DateTime now = rtc.now();

```

```
file.print(now.day(), DEC);
file.print('/');
file.print(now.month(), DEC);
file.print('/');
file.print(now.year(), DEC);
file.print(' ');
file.print(now.hour(), DEC);
file.print(':');
file.print(now.minute(), DEC);
file.print(':');
file.print(now.second(), DEC);
file.print(';');
file.print("pH = "); //Grava os dados do sensor
file.println(pHValue, 1); //Grava os dados do sensor
file.print(' ');
file.print(msg);
file.close();
delay(50);
Serial.println("Done.");
}
//Fim do código
```