



Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química - INQUI



O USO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA
NA DEGRADAÇÃO DA FENACETINA E SUA APLICAÇÃO COMO
RECURSO METODOLÓGICO ENVOLVENDO O ENSINO DE QUÍMICA

RICARDO CARDOSO

Orientador: Dr. Silvio César de Oliveira

Coorientador: Dr. Fabio Gozzi

Campo Grande – MS

2023



Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química - INQUI



O USO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA
NA DEGRADAÇÃO DA FENACETINA E SUA APLICAÇÃO COMO
RECURSO METODOLÓGICO ENVOLVENDO O ENSINO DE QUÍMICA

RICARDO CARDOSO

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em química.

Orientador: Dr. Silvio César de Oliveira

Coorientador: Dr. Fabio Gozzi

Campo Grande – MS

2023

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela vida e as oportunidades concedidas, onde todos os dias deu forças para nunca desistir.

Aos meus familiares, em especial à minha mãe Maria e ao meu pai João, que sempre me orientam a agir com dignidade, honestidade, respeito, moderação, justiça e amor ao próximo.

A minha esposa Najla pelo apoio irrestrito e fundamental para a execução desse trabalho, sobretudo em tempos de pandemia. Obrigado amor, por toda a paciência e companheirismo.

A motivação da minha vida, o meu filho Rafael, responsável por todo o meu empenho nesse estudo e determinação de sempre seguir em frente.

Ao professor Dr. Silvio César de Oliveira, muito obrigado pela orientação do trabalho. Você é um exemplo de humildade, compreensão e competência. A sua preocupação vai muito além da simples realização do trabalho, realmente se importa com as pessoas.

Ao Professor Dr. Fabio Gozzi pela disposição em coorientar o trabalho e auxiliar na condução desta pesquisa, com muita paciência, conhecimento e experiência.

A Secretaria de Estado de Educação de Mato Grosso pela concessão da licença para qualificação profissional e apoio financeiro.

Ao professor Dr. Amilcar Machulek Junior pela parceria e contribuição no trabalho.

Ao professor Dr. Gilberto Maia pelo apoio e disponibilidade do laboratório e pelas produtivas conversas nesses tempos difíceis que atravessamos, além da participação na banca de defesa.

Também, aos professores Drs. Lucas de Melo da Silva e Rodrigo Pereira Cavalcante pela disponibilidade em participar das bancas de qualificação e defesa. Obrigado pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Aos colegas do Grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada, Paulo, Kaique e Diego Guelfi.

A Dra. Priscila Sabioni pela grande ajuda na realização dos experimentos e participação na banca de defesa. Obrigado por estar sempre disposta a ajudar.

A doutoranda Beatriz dos Santos Machado pela grande ajuda na coleta do efluente.

Agradecimento especial à Thalita Ferreira, a quem descobri uma grande amiga e companheira de laboratório, agradeço a grande ajuda. Você foi fundamental para o sucesso deste trabalho.

A Universidade Federal de Mato Grosso do Sul que me acolheu e proporcionou um aprendizado de excelente qualidade.

Ao Instituto de Química da UFMS através do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) pelo apoio financeiro, infraestrutura e oportunidades concedidas.

Aos demais professores, servidores do Instituto de Química e demais pessoas ou instituições.

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, com que se sintam humildes.

Leonardo da Vinci.

RESUMO

A poluição das fontes de água devido a bioacumulação de contaminantes persistentes está se tornando cada vez mais grave, e os métodos convencionais de tratamento não são eficazes na remoção desses poluentes. Portanto, este estudo tem como principal objetivo investigar o uso dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), por meio de um delineamento composto central (DCC), com base em metodologia de superfície de resposta (MSR) para planejar e otimizar os parâmetros de tratamento de remoção da fenacetina (FNT), um medicamento usado principalmente como analgésico, empregando três processos: eletro-Fenton (EF), oxidação anódica, com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OA-H₂O₂) e foto eletro-Fenton solar (FEFS). Os processos EF e OA-H₂O₂ foram realizados em um reator de 100 mL, enquanto o FEFS foi executado em um fotorreator solar de 8,0 L, acoplado a uma célula eletroquímica. Eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) ou Pt foram utilizados como ânodo e uma malha de Carbono-PTFE como cátodo. Por meio de planejamento experimental, os efeitos lineares, quadráticos e de interação das variáveis, assim como as condições ideais de operação, foram obtidas usando o software Minitab Statistical. De acordo com os dados obtidos, da análise de variância, dos coeficientes de regressão (R^2) e dos gráficos diagnósticos, o modelo apresenta boa correlação entre os valores observados e os valores preditos. Assim, o processo EF/BDD, sob condições operacionais ótimas (ou seja, [FNT] = 25 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 32,7 mg L⁻¹, $j = 84,7$ mA cm⁻² e 14 min para degradação e 230 min para mineralização), atingiu 81,7% e 78,2% de degradação e mineralização de FNT, respectivamente, em água ultrapura e, 63,2% de degradação de FNT e 66,5% de mineralização da matéria orgânica, em efluente secundário. No processo EF/Pt, em condições ideais ([FNT] = 25 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 25,3 mg L⁻¹, $j = 59,5$ mA cm⁻² e 14 min e 230 min para degradação e mineralização, respectivamente), houve 83,9% e 45,2% de degradação e mineralização de FNT, respectivamente, em água ultrapura, e 68,4% de degradação e 39,4% de mineralização, em efluente. O processo de OA-H₂O₂, realizado em efluente e sob condições ótimas (pH = 7,05, $j = 102$ mA cm⁻² e 13 min para degradação e 214 min para mineralização), atingiu 65,6% de degradação e 51,9% de mineralização. No processo FEFS, executado em efluente e sob condições operacionais ideais ([Fe²⁺] = 16,8 mg L⁻¹, $j = 45,9$ mA cm⁻² e 36 min para degradação e 181 min para mineralização), foram observados 55,9% e 37,1% de degradação e de mineralização, respectivamente, com consumo energético de apenas 0,14 kWh g⁻¹. A toxicidade das soluções tratadas foi avaliada usando dois organismos diferentes. Em *Artemia salina*, os processos EF e OA-H₂O₂ reduziram a toxicidade das soluções, enquanto no processo FEFS reduziu significativamente a toxicidade. Já em *Lactuca sativa*, apenas o processo EF não apresentou toxicidade aguda, enquanto os processos AO-H₂O₂ e FEFS apresentaram uma leve inibição no índice de germinação das sementes. Por fim, foram apresentadas três rotas de degradação, com a identificação de 12 intermediários. Adicionalmente, foi proposto o uso dos PEOAs, como dispositivo experimental, para a aplicação de uma abordagem metodológica ativa baseada em equipes para o ensino de química à alunos da educação básica, a fim de tornar as aulas de química mais envolventes, didáticas e desafiadoras. E a maioria dos estudantes avalia a metodologia baseada em equipes (ABE) de forma positiva porque a considera interessante e atrativa, principalmente quando se trabalha em equipe.

Palavras-chave: Processos eletroquímicos oxidativos avançados, ecotoxicidade, planejamento experimental, aprendizagem baseada em equipes.

ABSTRACT

The pollution of water sources due to the bioaccumulation of persistent contaminants is becoming increasingly serious, and conventional treatment methods are not effective in removing these pollutants. Therefore, the main objective of this study is to investigate the use of electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) through a central composite design (CCD) based on response surface methodology (RSM) to plan and optimize the treatment parameters for the removal of phenacetin (PNT), a drug mainly used as an analgesic, using three processes: electro-Fenton (EF), anodic oxidation with hydrogen peroxide (AO-H₂O₂), and solar photo electro-Fenton (PEFS). The EF and AO-H₂O₂ processes were performed in a 100 mL reactor, while the PEFS was carried out in an 8.0 L solar photoreactor, coupled to an electrochemical cell. Boron-doped diamond (BDD) or Pt electrodes were used as the anode and a carbon-PTFE mesh as the cathode. Through experimental planning, the linear, quadratic, and interaction effects of the variables, as well as the optimum operating conditions, were obtained using Minitab Statistical software. According to the data obtained from the analysis of variance, regression coefficients (R^2), and diagnostic plots, the model shows a good correlation between the observed and predicted values. Thus, the EF/BDD process, under optimal operating conditions (i.e. [PNT] = 25 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 32.7 mg L⁻¹, j = 84.7 mA cm⁻² and 14 min for degradation and 230 min for mineralization), achieved 81.7% and 78.2% degradation and mineralization of PNT, respectively, in ultrapure water and 63.2% degradation of PNT and 66.5% mineralization of organic matter in secondary effluent. In the EF/Pt process, under ideal conditions ([PNT] = 25 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 25.3 mg L⁻¹, j = 59.5 mA cm⁻² and 14 min and 230 min for degradation and mineralization, respectively), there was 83.9% and 45.2% degradation and mineralization of PNT, respectively, in ultrapure water, and 68.4% degradation and 39.4% mineralization in the effluent. The AO-H₂O₂ process carried out in effluent and under optimal conditions (pH = 7.05, j = 102 mA cm⁻² and 13 min for degradation and 214 min for mineralization), achieved 65.6% degradation and 51.9% mineralization. In the PEFS process, carried out in effluent and under ideal operating conditions ([Fe²⁺] = 16.8 mg L⁻¹, j = 45.9 mA cm⁻² and 36 min for degradation and 181 min for mineralization), 55.9% and 37.1% degradation and mineralization were observed, respectively, with an energy consumption of only 0.14 kWh g⁻¹. The toxicity of the treated solutions was evaluated using two different organisms. In *Artemia salina*, the EF and AO-H₂O₂ processes eliminated the toxicity of the solutions, while the PEFS process significantly reduced toxicity. In *Lactuca sativa*, only the EF process showed no acute toxicity, while the AO-H₂O₂ and PEFS processes showed a slight inhibition of seed germination. Finally, three degradation routes were presented, with the identification of 12 intermediates. Additionally, the use of EAOPs as an experimental device was proposed to apply an active team-based methodological approach to teaching chemistry to elementary school students making chemistry classes more engaging, didactic, and challenging. Many students rate team-based learning (TBL) positively because they find it interesting and attractive, especially when working in teams.

Keywords: Advanced oxidative electrochemical processes, ecotoxicity, experimental design, team-based learning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do número de publicações sobre poluentes emergentes e poluentes emergentes farmacêuticos.....	25
Figura 2 – Evolução do número de artigos científicos utilizando os processos a) EF, FEF e FEFS e b) AO.....	35
Figura 3 – Principais reações que ocorrem durante o tratamento envolvendo os PEOAs.....	40
Figura 4 – Ilustração de <i>Artemia salina</i> na fase adulta.....	49
Figura 5 – Morfologia simplificada da <i>Lactuca sativa</i>	50
Figura 6 – Representação da configuração experimental em escala laboratorial utilizado na degradação da FNT.....	54
Figura 7 – Esquema ilustrativo do sistema pré-piloto contendo: a) Fotorreator solar e b) Célula eletroquímica.....	56
Figura 8 – Ilustração simplificada do sistema eletroquímico utilizado na determinação de FNT pelos processos EF e FEFS.....	58
Figura 9 – Principais etapas dos testes de toxicidade em <i>Artemia salina</i> , sendo: a) Incubação dos cistos e b) Exposição dos organismos às soluções tratadas.....	62
Figura 10 – Esquema simplificado para o teste de toxicidade em <i>Lactuca sativa</i> , sendo: a) Adição de sementes e b) Sementes germinadas.....	63
Figura 11 – Voltamogramas de pulso diferencial em concentrações de FNT (0,0898 a 89,6 mg L ⁻¹), realizadas em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹	64
Figura 12 – Principais reações envolvidas na oxidação eletroquímica da FNT.....	65
Figura 13 – Estudos preliminares de evolução da degradação de FNT ao longo do tempo pelos processos EF e AO-H ₂ O ₂ , contendo 50 mg L ⁻¹ de FNT, 0,05 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , 85 mA cm ⁻² de <i>j</i> , pH 3,0 e 25 ° C.....	67
Figura 14 – Cinética de degradação da FNT, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para os 30 min iniciais de reação pelos processos EF e AO-H ₂ O ₂ , contendo 50 mg L ⁻¹ de FNT, 0,05 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , <i>j</i> = 85 mA cm ⁻² , pH 3,0 e 25 ° C.....	68
Figura 15 – Estudos preliminares de evolução da mineralização de FNT durante 240 min de reação pelos processos EF e AO-H ₂ O ₂ , contendo 50 mg L ⁻¹ de FNT, 0,05 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , 85 mA cm ⁻² de <i>j</i> , pH 3,0 e 25 ° C.....	69
Figura 16 – Eletrogeração de H ₂ O ₂ acumulado em função do tempo de reação pelos processos EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS, incluindo 0,05 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , pH 3,0 e 25 ° C, além de <i>j</i> = 85 mA cm ⁻² para EF e AO-H ₂ O ₂ e <i>j</i> = 65 mA cm ⁻² para FEF.....	71

Figura 17 – Gráficos diagnósticos de ajuste do modelo com o processo EF para: a) Degradação (BDD), b) Mineralização (BDD), c) Degradação (Pt) e d) Mineralização (Pt).....	79
Figura 18 – Gráficos de superfície para a interação entre [FNT] e tempo de reação para: a) Degradação e b) Mineralização da FNT pelo processo EF utilizando ânodo de BDD.....	81
Figura 19 – Gráficos de Superfície para a interação entre $[Fe^{2+}]$ e densidade de corrente para a degradação da FNT por EF utilizando ânodos de: a) BDD e b) Pt.....	83
Figura 20 – Gráficos de otimização gerado pelo software estatístico Minitab para os parâmetros estudados na remoção de FNT por EF utilizando BD.....	84
Figura 21 – Gráficos de otimização dos parâmetros utilizados na remoção de FNT por EF com ânodo de Pt.....	85
Figura 22 – Gráficos diagnósticos de ajuste do modelo para: a) Degradação de FNT e b) Mineralização da matéria orgânica pelo processo AO- H_2O_2	91
Figura 23 – Gráfico de superfície da interação entre pH e j para a degradação da FNT pelo processo AO- H_2O_2	92
Figura 24 – Gráfico de superfície da interação entre densidade de corrente e tempo de reação para a degradação da FNT pelo processo AO- H_2O_2	93
Figura 25 – Gráfico de superfície da interação entre pH e tempo para a mineralização da FNT com AO- H_2O_2	93
Figura 26 – Gráficos de otimização gerados pelo Minitab para maximizar a resposta de oxidação da FNT pelo processo AO- H_2O_2 em pH 4,0.....	94
Figura 27 – Gráficos de otimização dos parâmetros para a máxima oxidação de FNT por AO- H_2O_2 em pH 7,05.....	95
Figura 28 – Gráficos diagnósticos de adequação do modelo para a) Degradação de FNT e b) Mineralização da matéria orgânica pelo processo FEFS.....	100
Figura 29 – Gráfico de superfície mostrando os efeitos de interação entre os fatores $[Fe^{2+}]$ e densidade de corrente para o processo de mineralização da matéria orgânica pelo processo FEFS.....	101
Figura 30 – Gráficos de superfície mostrando os efeitos de interação entre os fatores densidade de corrente e tempo de reação para o processo de: a) Degradação e b) Mineralização pelo processo FEFS.....	102
Figura 31 – Gráficos de otimização dos parâmetros estudados para remoção de FNT pelo processo FEFS.....	103
Figura 32 – Evolução normalizada da degradação da FNT pelos métodos EF, AO e FEFS FNT em condições ideais de degradação de EF, AO- H_2O_2 e FEFS.....	105

Figura 33 – Cinética, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para os 30 min iniciais de degradação da FNT em condições ideais de degradação de EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS..	106
Figura 34 – Evolução normalizada da redução de COT em função do tempo em condições ideais de mineralização de EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS.....	107
Figura 35 – Evolução de % ECM em efluente secundário para: a) EF, AO-H ₂ O ₂ e b) FEFS, em função do tempo de reação.....	108
Figura 36 – Evolução do CE em efluente secundário para os processos EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS em função do tempo de reação.....	109
Figura 37 – Esquema representativo das possíveis rotas de degradação da FNT utilizando os processos EF e AO-H ₂ O ₂ em pH 3,0, 25 °C e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$	111
Figura 38 – Toxicidade aguda em <i>Artemia salina</i> em relação à Unidade Tóxica (UT) com os tratamentos realizados em condições ideais de mineralização de EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS.....	113
Figura 39 – Toxicidade de <i>Artemia salina</i> em relação ao número de indivíduos mortos com os tratamentos realizados em condições ideais de mineralização de EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS.....	114
Figura 40 – Toxicidade em relação ao índice de germinação da <i>Lactuca sativa</i> para os tratamentos realizados em condições ideais de mineralização de EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS.....	115
Figura 41 – Ilustração simplificada das etapas ABE utilizadas no estudo.....	131
Figura 42 – Etapas recorrentes da aprendizagem baseada em equipe utilizadas no estudo.....	132
Figura 43 – Satisfação dos alunos com relação à ABE para as questões de 1 a 5 do questionário aplicado, utilizando escala Likert, sendo 1 e 2 – concordo ou concordo totalmente; 3 – neutro e 4 e 5 discordo ou discordo totalmente.....	136
Figura 44 – Percepção dos alunos com relação à ABE para as questões de 6 a 9 do questionário aplicado, utilizando escala Likert, sendo 1 e 2 – concordo ou concordo totalmente; 3 – neutro e 4 e 5 discordo ou discordo totalmente.....	137
Figura 45 – Satisfação dos alunos com relação à ABE para as questões de 10 a 12 do questionário aplicado, utilizando escala Likert, sendo 1 e 2 – concordo ou concordo totalmente; 3 – neutro e 4 e 5 discordo ou discordo totalmente.....	138
Figura 46 – Comparação entre as médias de acertos individuais x acertos da equipe ($N = 5$ alunos).....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades e características da FNT.....	27
Tabela 2 – Revisão bibliográfica com os principais estudos envolvendo a remoção da FNT....	28
Tabela 3 – Classificação dos principais POAs utilizados na remoção de poluentes orgânicos.	31
Tabela 4 – Potenciais padrão de redução de espécies oxidantes comumente empregadas em POAs.....	31
Tabela 5 – Materiais anódicos mais usados em AO-H ₂ O ₂ e seus potenciais de evolução de O ₂ .	36
Tabela 6 – Classificação da toxicidade utilizando o índice de Unidade Tóxica (UT).....	48
Tabela 7 – Características físico-químicas do efluente secundário fornecido pela concessionária responsável pelo tratamento de água e esgoto de Campo Grande, MS, Brasil.....	53
Tabela 8 – Níveis do delineamento composto central 2 ⁴ com os valores das variáveis independentes utilizadas para oxidação de FNT pelo processo EF.....	73
Tabela 9 – Delineamento Composto Central 2 ⁴ com as respostas de degradação e mineralização de FNT em água ultrapura pelo processo EF com ânodos de BDD e Pt.....	74
Tabela 10 – Resultados da ANOVA para degradação e mineralização da FNT com ânodos de: a) BDD e b) Pt.....	78
Tabela 11 – Resultados da oxidação da FNT em condições ideais realizadas em efluente secundário utilizando processo EF.....	86
Tabela 12 – Resultados da degradação de FNT e mineralização da matéria orgânica presente em efluente secundário pelo processo FEF realizado em condições ideais obtidas pelo processo EF.....	87
Tabela 13 – Níveis do delineamento composto central 2 ³ com os valores das variáveis utilizadas na remoção de FNT pelo processo de AO-H ₂ O ₂	88
Tabela 14 – Respostas do delineamento composto central para a degradação e mineralização de FNT pelo processo de AO-H ₂ O ₂	89
Tabela 15 – Resultados da ANOVA para a degradação de FNT e a mineralização da matéria orgânica presente no efluente pelo processo AO-H ₂ O ₂	91
Tabela 16 – Validação dos resultados para os parâmetros otimizados do processo AO-H ₂ O ₂ para remoção da FNT e seus respectivos CE e ECM.....	96
Tabela 17 – Níveis do delineamento composto central 2 ³ , baseado em metodologia de superfície de resposta para o processo FEFS.....	97
Tabela 18 – Planejamento DCC com as respostas para degradação da FNT e mineralização da matéria orgânica do efluente pelo processo FEFS.....	98

Tabela 19 – Análise de variância para a degradação e mineralização da FNT para o processo FEFS.....	99
Tabela 20 – Validação dos resultados preditos em condições otimizadas de oxidação de FNT pelo processo FEFS em pH 3,0 e 25 °C.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABE	Aprendizagem Baseada em Equipes
ANOVA	Análise de Variância
BDD	Diamante Dopado com Boro (Boron Doped Diamond)
DCC	Delineamento Composto Central
CE	Consumo Energético
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado a Espectrometria de Massas
CL ₅₀	Concentração Letal Média
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPC	Coletores Parabólicos Composto
C-PTFE	Carbono-Politetrafluoroetileno
CRA	Comprimento Médio da Radícula na Amostra
CRC	Comprimento Médio da Radícula no Controle
DOE	Planejamento de Experimentos
ECM	Eficiência de Corrente de Mineralização
EF	Eletro-Fenton
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FEF	Fotoeletro-Fenton
FEFS	Fotoeletro-Fenton solar
FNT	Fenacetina
h	Horas
IG	Índice de Germinação
<i>J</i>	Densidade de Corrente
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
min	Minutos
MIN	Mineralização
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NDIR	Detector de Absorção de Infravermelho Não Dispersiva
NPOC	Carbono Orgânico Não Purgável
AO	Oxidação Anódica

AO-H ₂ O ₂	Oxidação Anódica com Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio
PEOAs	Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada
POAs	Processos Oxidativos Avançados
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pt	Platina
SGA	Número de Sementes Germinadas na Amostra
SGC	Número de Sementes Germinadas no Controle
TALE	Termo de Assentimento Livre e Esclarecido
TCLE	Termo de Consentimento Livre e Esclarecido
Tpe	Teste de Prontidão de equipe
TPi	Teste de Prontidão individual
UT	Unidade Tóxica
UV	Radiação Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

BDD(HO [•])	HO [•] na superfície do BDD	M(HO [•])	HO [•] na superfície do ânodo
°C	Graus Celsius	mL	Mililitro
C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	Fórmula química da fenacetina	mmol	milimolar
CO ₂	Dióxido de Carbono	mmHg	Milímetro de Mercúrio.
CFO	Catalisador	MnO ₄ ⁻	Íon permanganato
Co ₃ O ₂ @BCC	Catalisador	Na ₂ HPO ₄	Hidrogenofosfato dissódico
CrPO ₄ @	Catalisador	NaH ₂ PO ₄	DiHidrogenofosfato sódico
CuCO ₂ O ₄ @	Catalisador	NaOH	Hidróxido de Sódio
CO ₂	Dióxido de carbono	Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
CuO	Óxido de cobre	ng	Nanograma
Fe ²⁺	Íon Ferroso	NH ₄ ⁺	Íon amônio
Fe ³⁺	Íon Férrico	NH ₄ VO ₃	Metavanadato de Amônio
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico	NO ₃ ⁻	Íon nitrato
FeSO ₄	Sulfato de ferro	NO ₂ ⁻	Íon nitrito
Fe(OOCR) ³⁺	Complexo de ferro III	O ₃	Ozônio
Kg	Quilograma	PbO ₂	Dióxido de chumbo
Hg	Mercúrio	RuO ₂	Dióxido de rutênio
HO [•]	Radical Hidroxila	SnO ₂	Dióxido de estanho
HO ₂ [•]	Radical Hidroperoxila	SO ₄ [•]	Radical Sulfato
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio	SO ₄ ²⁻	Íon sulfato
HOCl	Ácido hipocloroso	TiO ₂	Dióxido de titânio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico	μg	Micrograma
IrO ₂	Dióxido de irídio	μmol	MicroMolar
mA	Miliampere	Ω	Ohm
mg	Miligramas	λ _{max}	Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	20
CAPÍTULO 1 – DEGRADAÇÃO DE FENACETINA A PARTIR DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA: OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS, EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE E INTERMEDIÁRIOS	22
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1.1 A água e seus poluentes.....	23
1.1.2 Poluentes emergentes.....	24
1.1.3 Fenacetina.....	26
1.1.4 Processos convencionais no tratamento de águas residuais.....	29
1.1.5 Processos oxidativos avançados.....	30
1.1.6 Processos eletroquímicos de oxidação avançada.....	34
1.1.6.1 Oxidação Anódica.....	35
1.1.6.2 Eletro-Fenton.....	38
1.1.6.3 Fotoeletro-Fenton e fotoeletro-Fenton Solar.....	39
1.1.6.4 Revisão de literatura sobre a aplicação de PEOAs em produtos farmacêuticos.....	42
1.1.7 Testes de toxicidade.....	47
1.1.7.1 <i>Artemia salina</i>	49
1.1.7.2 <i>Lactuca sativa</i>	49
1.1.8 Planejamento experimental	50
1.2 OBJETIVO GERAL	52
1.2.1 Objetivos específicos.....	52
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
1.3.1 Principais reagentes empregados nos experimentos eletroquímicos.....	52
1.3.2 Coleta do efluente secundário.....	53
1.3.3 Experimentos de degradação eletroquímica.....	53
1.3.3.1 Configuração do reator em escala de laboratório.....	54
1.3.3.2 Configuração do reator em escala pré-piloto.....	55
1.3.4 Planejamento Experimental.....	56
1.3.5 Métodos Analíticos.....	57
1.3.5.1 Monitoramento do H ₂ O ₂ produzido.....	57
1.3.5.2 Determinação de FNT.....	58
1.3.5.3 Determinação do Carbono Orgânico Não-Purgável.....	59

1.3.5.4	Eficiência de Corrente de Mineralização e Consumo Energético.....	60
1.3.5.5	Determinação dos intermediários de degradação da FNT.....	61
1.3.5.6	Outros métodos analíticos	61
1.3.6	Actinometria Química	61
1.3.7	Ensaio de toxicidade.....	62
1.3.7.1	Toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i>	62
1.3.7.2	Toxicidade aguda em <i>Lactuca sativa</i>	63
1.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
1.4.1	Análises voltamétricas, ensaios preliminares e avaliação de eletrogeração de H ₂ O ₂ ...64	
1.4.1.1	Análises voltamétricas para determinação de degradação da FNT.....	64
1.4.1.2	Ensaio preliminar de degradação da FNT.....	65
1.4.1.3	Eletrogeração de H ₂ O ₂ no sistema eletrolítico.....	70
1.4.2	Planejamento experimental para os processos EF, AO e FEFS.....	72
1.4.2.1	Delineamento Composto Central (DCC) 2 ⁴ para o processo EF em água ultrapura....	72
1.4.2.1.1	Análise estatística para degradação e mineralização da FNT.....	72
1.4.2.1.2	Análise de ajuste do modelo estatístico.....	76
1.4.2.1.3	Efeito dos parâmetros operacionais na remoção da FNT pelo processo EF.....	80
1.4.2.1.4	Otimização dos parâmetros operacionais e validação do modelo estatístico.....	84
1.4.2.2	Planejamento Composto Central 2 ³ para o processo AO-H ₂ O ₂ aplicado em efluente secundário.....	88
1.4.2.2.1	Análise estatística com as respostas de remoção da FNT por AO-H ₂ O ₂	88
1.4.2.2.2	Avaliação de adequação do modelo para o processo AO-H ₂ O ₂	90
1.4.2.2.3	Efeito dos parâmetros no processo AO-H ₂ O ₂	92
1.4.2.2.4	Otimização dos parâmetros operacionais e validação do modelo para AO -H ₂ O ₂	94
1.4.2.3	Delineamento Composto Central 2 ³ para o processo FEFS em escala pré-piloto aplicado em efluente real.....	96
1.4.2.3.1	Análise estatística para o processo FEFS.....	97
1.4.2.3.2	Análise de ajuste do modelo para o processo FEFS.....	99
1.4.2.3.3	Efeito dos parâmetros operacionais no processo FEFS.....	100
1.4.2.3.4	Otimização dos parâmetros operacionais na remoção eletroquímica da FNT pelo processo FEFS e validação do modelo estatístico.....	103
1.4.3	Evolução da degradação, da mineralização, do CE e do ECM a partir dos processos EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS ao longo do tempo de reação.....	104
1.4.3.1	Decaimento da concentração de FNT e estudo cinético em função do tempo.....	104

1.4.3.2	Decaimento do Carbono Orgânico Total em função do tempo de reação.....	106
1.4.3.3	Evolução do Consumo Energético e da Eficiência de Corrente de Mineralização em função do tempo.....	108
1.4.4	Evolução de intermediários de oxidação e possível rota de degradação da FNT.....	110
1.4.5	Toxicidade aguda para os processos EF, AO-H ₂ O ₂ e FEFS.....	112
1.4.5.1	Toxicidade em <i>Artemia salina</i>	112
1.4.5.2	Toxicidade em <i>Lactuca sativa</i>	114
1.5	SÍNTESE DOS RESULTADOS MAIS RELEVANTES, DESAFIOS, LIMITAÇÕES DO ESTUDO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	116
1.6	CONCLUSÕES.....	117
CAPÍTULO 2 – O USO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO RECURSO PARA A APRENDIZAGEM ATIVA DE QUÍMICA NO ENSINO BÁSICO: UM ESTUDO PILOTO.....		
2.1	INTRODUÇÃO.....	121
2.1.1	Metodologia tradicional de ensino baseado em aulas teóricas.....	121
2.1.2	Metodologias ativas de aprendizagem.....	122
2.1.3	Aprendizagem Baseada em Equipes.....	124
2.1.4	Revisão de literatura sobre aplicação de metodologias ativas de aprendizagem.....	125
2.2	OBJETIVO GERAL.....	130
2.2.1	Objetivos específicos.....	130
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	130
2.3.1	Ética em pesquisa.....	130
2.3.2	Participantes e local de pesquisa.....	131
2.3.3	Etapas recorrentes da Aprendizagem baseada em equipes.....	131
2.3.4	Configuração do Procedimento experimental.....	133
2.3.5	Processo de Avaliação.....	133
2.3.6	Análise da percepção e satisfação dos alunos em relação à ABE.....	133
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	134
2.4.1	Dinâmica de aplicação da metodologia ABE.....	134
2.4.2	Análise da percepção e satisfação dos participantes.....	135
2.5	DESAFIOS, LIMITAÇÕES DO ESTUDO PEDAGÓGICO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	139
2.6	CONCLUSÕES.....	140
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE	141

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142
APÊNDICES.....	173

PREFÁCIO

Esse trabalho apresenta, como objetivo principal, a possibilidade de uso dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) na degradação do fármaco fenacetina (FNT). Os processos utilizados foram em um reator de bancada e um reator pré-piloto, equipados com diamante dopado com boro (BDD) ou Pt, como ânodo, e com carbono-politetrafluoretileno (Carbono-PTFE), como cátodo. De forma complementar, o estudo considera o uso experimental dos PEOAs como estratégia para aprimorar o ensino de química, por meio da aplicação de uma metodologia ativa de aprendizagem para alunos da educação básica, com a finalidade de tornar o ensino de química mais atraente e significativo.

Neste contexto, este trabalho está dividido em dois capítulos.

O primeiro capítulo, tem como objetivo principal apresentar o processo de remoção da FNT, em água ultrapura e, também, em efluente secundário por diferentes PEOAs. Inicialmente, a introdução apresenta a fundamentação teórica do trabalho, com os principais temas relacionados aos riscos de poluentes emergentes, seguidos dos princípios básicos dos processos de tratamento convencionais e dos processos avançados de oxidação. Em seguida, aparecem os objetivos do trabalho e a metodologia utilizada. Os resultados e discussão enfocam, principalmente, os processos de degradação e mineralização da FNT, aplicando três PEOAs (EF, AO-H₂O₂ e FEFS). Posteriormente, são mostrados os parâmetros de toxicidade das soluções tratadas, os intermediários gerados, e os caminhos de degradação e, por fim, a conclusão do estudo.

O segundo capítulo, apresenta uma proposta metodológica ativa, aliada ao uso experimental dos PEOAs no tratamento de poluentes, como tema de ensino de química para alunos do ensino básico. A introdução fornece uma visão geral dos principais conceitos das metodologias de aprendizagem tradicional e ativa, com uma revisão de literatura sobre os principais estudos envolvendo a aplicação de metodologias ativas. Em seguida, é apresentada uma metodologia de aprendizagem baseada em equipes (ABE) para aplicação no ensino médio. Os resultados e discussão descrevem todo o processo de implementação da metodologia pedagógica, seguida dos desafios do estudo e, finalmente, a conclusão.

A química está em tudo o que fazemos, então por que tantos alunos têm aversão em aprendê-la? Um dos maiores desafios na aprendizagem de química é a incapacidade dos alunos de relacionar os conceitos investigados com a sua realidade cotidiana. Como professor de química do ensino básico, tenho observado que os alunos atuais pouco se interessam pelo assunto, se apenas os métodos tradicionais, baseados em aulas expositivas, forem usados. Nesta

metodologia, o aprendizado ocorre, principalmente, através da repetição e memorização de fórmulas, datas e eventos, e tem sido um dos fatores que mais contribui para os altos índices de reprovação e evasão escolar, o que reforça a importância de repensar tal prática. Os métodos tradicionais de ensino são certamente muito importantes, mas aprender por meio da pesquisa e experimentação pode ser mais significativo e intenso. Assim, é preciso considerar novos métodos de ensino que estimulem o interesse, a curiosidade e o senso crítico do aluno.

E a integração da abordagem pedagógica nesta tese é importante, pois ajuda a aproximar o contexto universitário aos alunos do ensino básico, o que aumenta sua curiosidade pela pesquisa, pois são eles os futuros pesquisadores do país.

INTRODUÇÃO GERAL

A água é um bem necessário à vida, ao desenvolvimento social, à qualidade de vida e à proteção do meio ambiente (SHEHU et al., 2022). Por outro lado, a poluição dos recursos hídricos, sobretudo por contaminantes emergentes, é um problema mundial e afeta milhões de pessoas diariamente (NIDHEESH et al., 2023^a). Esses contaminantes incluem muitos tipos, incluindo, pesticidas (BROVINI et al., 2023), fármacos e produtos de higiene pessoal (HAWASH et al., 2023), corantes (AL-TOHAMY et al., 2022), entre outros. Destes, os produtos farmacêuticos são de particular interesse porque são produzidos para prevenir ou tratar doenças, e sua ação a longo prazo no meio ambiente ainda não são totalmente compreendidos. São antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, etc (DAUGHTON; TERNES, 1999; CAI et al., 2022).

A fenacetina, um fármaco classificado como analgésico e antipirético, foi amplamente utilizada no mundo até a década de 1970, quando foi proibida na maioria dos países devido ao seu potencial risco carcinogênico (LANE, 2022; SAHU et al., 2019; SHIBATA et al., 1995). No entanto, em muitas regiões, ainda é largamente utilizada em associação a outros fármacos (MCLAUGHLIN et al., 1998).

O maior problema associado a esses contaminantes emergentes é a incapacidade dos processos tradicionais de tratamento de água e efluentes de removê-los com eficácia (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023).

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como tecnologias promissoras para remover, de forma eficiente, esses contaminantes do meio ambiente (NIDHEESH et al., 2023^a). Dentre os POAs, uma classe especial se destaca, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs). Os PEOAs são tecnologias baseadas na produção de espécies reativas, principalmente o radical hidroxila (HO[•]), que atacam e degradam os poluentes orgânicos (DENG et al., 2023; LEE et al., 2022), reduzindo, assim, a toxicidade do efluente a níveis seguros para a vida e o meio ambiente (LE et al. 2017).

Portanto, o objetivo principal deste estudo é investigar a remoção de FNT em água ultrapura e efluente real utilizando PEOAs em experimentos de bancada (AO-H₂O₂ e EF) e em uma unidade pré-piloto (FEFS). A metodologia de planejamento experimental foi adotada para analisar os efeitos simultâneos de vários fatores que influenciam os processos, tais como: concentração inicial de FNT, concentração inicial de Fe²⁺, densidade de corrente, pH e tempo de reação, bem como obter as condições ótimas de tratamento. Os intermediários foram identificados e uma possível rota de degradação foi proposta.

Além da aplicação dos PEOAs para a degradação da FNT, esta tese avaliou, por meio de um estudo piloto, a satisfação dos alunos do ensino básico com o uso de uma metodologia ativa baseada em equipes, em conjunto com uma prática experimental de química utilizando PEOAs.

A aprendizagem baseada em equipes (ABE) é uma estratégia de ensino baseada em uma abordagem colaborativa que delega aos alunos maior responsabilidade na busca e construção do conhecimento. A ABE é uma metodologia ativa muito promissora porque é empregada a partir de uma série de atividades bem planejadas, incluindo trabalho individual e em grupo, trabalho entre os grupos e feedback imediato (PARMELEE et al., 2012; ROOSIEN et al., 2022)

Em conclusão, essa tese trouxe importantes contribuições para a comunidade científica e para a sociedade em geral, pois promoveu a remoção do fármaco FNT em configurações operacionais não relatadas anteriormente, como o uso de ânodo de BDD e Pt e cátodo de carbono-PTFE por meio de um planejamento experimental, além de uma aplicação educacional dos PEOAs, até então, não descrita na literatura.

CAPÍTULO 1

DEGRADAÇÃO DE FENACETINA A PARTIR DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA: OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS, EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE E INTERMEDIÁRIOS

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 A água e seus poluentes

A água é indiscutivelmente a substância mais importante e valiosa do nosso planeta, atingindo cerca de 71% da superfície terrestre, sendo essencial para a sustentabilidade de todas as formas de vida. De toda a água disponível, 97,2% se trata de água salgada imprópria para o consumo direto e apenas 2,8% é água doce, da qual 2,15% estão contidos em geleiras, restando apenas 0,65% para o uso direto pelos seres vivos (OTURAN; AARON, 2014; RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016; SHEHU, et al., 2022).

O desenvolvimento econômico, associado ao crescimento demográfico, quase sempre sem planejamento, e ao aumento da produção agrícola, tem estimulado a descoberta de novos materiais, dentre os quais destaca-se a produção de fármacos, pesticidas, etc., trazendo inúmeros benefícios à sociedade quanto à melhoria do bem-estar e ao aumento da expectativa de vida das pessoas (NOGUEIRA et al., 2007; THEODORIDIS, 2006).

Por outro lado, muitos desses compostos são liberados em águas residuais diariamente por meio de atividades agrícolas, industriais e de uso pessoal (SHEHU et al., 2022). Essas práticas são responsáveis pela produção de diversos contaminantes e pelas alterações no ciclo da água, causando impacto direto ao meio ambiente (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023).

Esses contaminantes incluem agroquímicos, elementos metálicos, produtos químicos industriais, hidrocarbonetos aromáticos e produtos de higiene pessoal (GRANDCLÉMENT et al., 2017). Grande parte desses poluentes são produtos químicos não regulamentados, logo seus efeitos, de médio a longo prazo, ainda são desconhecidos (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011) e, em virtude da sua persistência em águas residuais, representam uma ameaça real à saúde pública e ao meio ambiente (ACERO et al, 2010).

Portanto, é imprescindível a existência de instrumentos legais para garantir o controle do descarte de resíduos químicos. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o responsável por estabelecer critérios e padrões de qualidade ambiental. A Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005 (posteriormente suplementada pelas Resoluções n.º 410/2009 e n.º 430/2011) destaca-se entre as resoluções elaboradas pelo CONAMA, definindo condições mínimas e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com o CONAMA, o efluente de qualquer fonte só poderá ser lançado em corpos receptores após o devido tratamento e obedecendo aos níveis e condições dispostas nessa resolução (BRASIL, 2005).

1.1.2 Poluentes emergentes

Os poluentes emergentes referem-se a quaisquer compostos que não possuem legislação regulatória e, portanto, não são rotineiramente monitorados, mas que têm o potencial de causar danos à saúde humana e ao meio ambiente (LA FARRÉ et al., 2008; NIDHEESH et al., 2023^a).

Muitas vezes, o termo emergente tem sido aplicado apenas para compostos que acabaram de ser inseridos no meio ambiente, mas o termo também inclui contaminantes mais antigos, que, há muito tempo, estão presentes no meio ambiente, mas, devido aos avanços tecnológicos, somente agora os efeitos estão sendo totalmente elucidados (DAUGHTON, 2004; RANJAN; SINGH; MAURYA, 2022). Esses poluentes abrangem uma ampla variedade de compostos, como produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, pesticidas, herbicidas, inseticidas, microplásticos, produtos veterinários, aditivos alimentares, corantes, compostos aromáticos, entre outros, que são indispensáveis à vida moderna (AHMAD et al., 2022; BOGDANOWICS, 2022; LAPWORTH et al., 2012).

Nas últimas décadas, a atenção sobre o impacto da poluição por contaminantes emergentes ficou quase exclusivamente voltada para os poluentes convencionais, como os agroquímicos, os surfactantes, os aditivos alimentares, os metais pesados, especialmente os mais tóxicos e persistentes (DAUGHTON, 2004; GONDI et al., 2022; TANG et al., 2019).

No entanto, outro grupo de substâncias químicas potencialmente perigosas é alvo de intensa investigação; os produtos farmacêuticos. São compostos usados em grande quantidade em todo o mundo e continuamente introduzidos no ambiente como misturas complexas. Os produtos farmacêuticos são substâncias usadas no diagnóstico, na prevenção ou no tratamento de doenças e podem ser classificados em vários grupos. Com base em suas propriedades e aplicações, tais como: antibióticos, hormônios, analgésicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, sedativos, antiepiléticos, reguladores de lipídios, betabloqueadores, meios de contraste e medicamentos citostáticos. A maior preocupação com esses poluentes e seus metabólitos não são os efeitos agudos que podem causar, pois geralmente se encontram em baixas concentrações, mas sim as interações individuais entre esses contaminantes ou os efeitos individuais ao longo do tempo, antes que ocorram mudanças significativas e irreversíveis (CAI et al., 2022; DAUGHTON; TERNES, 1999; SAMAL; MAHAPATRA; ALI, 2022).

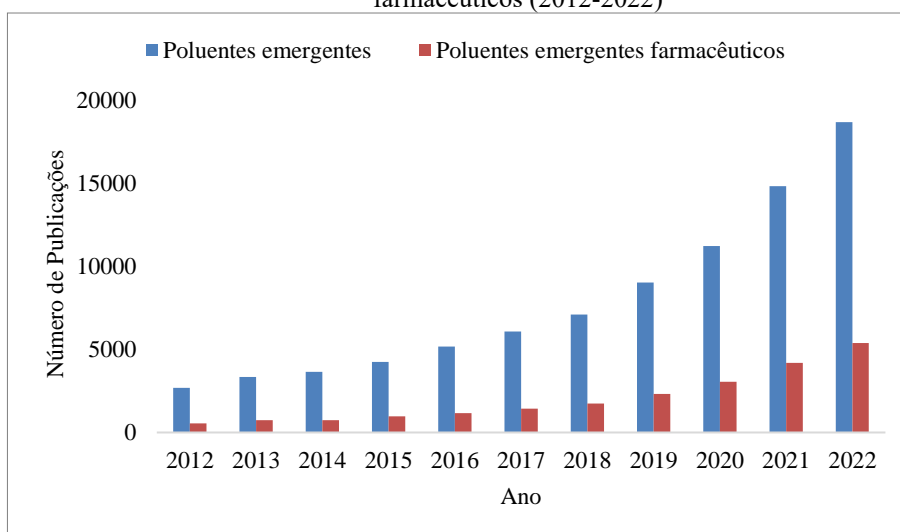
Esses compostos são continuamente liberados no ambiente por várias rotas, incluindo excreção humana, eliminação de resíduos domésticos, descarte de medicamentos com data de validade expirada, resíduos hospitalares e efluentes domésticos e industriais (DAUGHTON; RUHOY, 2013; GOGOI et al., 2018; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012).

As águas residuais configuram uma das principais vias de introdução dessas substâncias na natureza. Vários estudos já relataram a presença de diferentes classes desses compostos, incluindo antidepressivo, como o dimetilcitalopram, em concentração de até 364 ng L⁻¹ em estação de tratamento de efluente (ETE) (PAÍGA et al., 2019), antibióticos, como a eritromicina, em até 278 ng L⁻¹ em águas residuais (PHONSIRI et al., 2019), analgésico, como o paracetamol, em concentração de 50 µg L⁻¹ em águas residuais de ETE (BOTERO-COY., 2018), psicoativo, como o 1,7-dimetilxantina, em concentração média de 13,96 µg L⁻¹ em efluente secundário (RAMÍREZ-MORALES et al., 2020) e anti-inflamatório, como o naproxeno, em concentração máxima de 4880 ng L⁻¹ em águas superficiais (RIVERA-JAIMES et al., 2018).

Esses poluentes, muitas vezes persistentes, podem causar consequências adversas graves à saúde de pessoas e animais. Os efeitos principais incluem câncer, lesões ao sistema nervoso central, alterações reprodutivas e distúrbios do sistema imunológico. Na maioria dos casos, a exposição a esses contaminantes vem da ingestão de água ou de alimentos como peixes, carnes ou laticínios, mas também pode ocorrer por absorção cutânea ou inalação (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010).

A grande preocupação com os possíveis impactos dos poluentes emergentes, nos seres vivos e no meio ambiente, reflete-se no crescente número de publicações realizadas nos últimos anos. A Figura 1 apresenta o número de publicações sobre contaminantes emergentes e contaminantes emergentes farmacêuticos no período 2012 – 2022, disponível no banco de dados da ScienceDirect utilizando as seguintes palavras-chave: “*pollutants emerging*” e “*pharmaceutical emerging pollutants*”.

Figura 1 – Evolução do número de publicações sobre poluentes emergentes e poluentes emergentes farmacêuticos (2012-2022)



Fonte: sciencedirect.com

1.1.3 Fenacetina

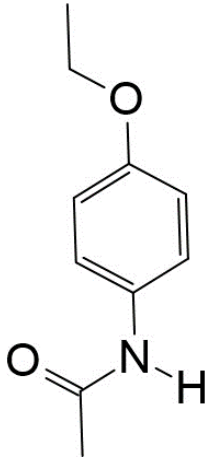
A fenacetina (FNT), de nome IUPAC N-(4-Etoxifenil) acetamida, código CAS: 62-44-2, é um analgésico, sem ação anti-inflamatória, sendo a primeira droga sintetizada com sucesso, como antipirético em 1887 (SHIBATA et al., 1995) e proibida em muitos países industrializados a partir da década de 70, em decorrência dos seus fortes efeitos colaterais e potenciais riscos de carcinogenicidade (DAUGHTON; RUHOY, 2013; FOKKENS, 1979; LANE, 2022; SAHU et al., 2019).

Com o tempo, a FNT foi substituída gradativamente pelo acetaminofeno, conhecido como paracetamol, seu principal metabólito, responsável pelos seus efeitos, e, também, pelo ibuprofeno (ABBOTT; HELLEMANS, 2000; MENG et al., 2022). No entanto, apesar de uma série de estudos indicando seus efeitos nocivos (SAHU et al., 2019; SHIRAZIAN; STARAKIEWICZ; LATCHA, 2021), ainda continua liberada em muitas regiões do mundo associada a outros fármacos, principalmente em países asiáticos (MCLAUGHLIN et al., 1998; QI; CHU; XU, 2015). Além disso, devido a sua ação psicoativa, propriedades analgésicas e baixo custo, a FNT é usada como um dos principais adulterantes de drogas ilícitas no mundo como cocaína e heroína (BROSÉUS et al., 2015; DA SILVA; DE ARAUJO; PAIXÃO, 2018; DI TRANA et al., 2022; GAMEIRO et al. 2019; LAPOSCHAN; KRANENBURG; VAN ASTEN, 2022), representando, em alguns casos, até 50% da composição do entorpecente (ABIN-CARRIQUIRY et al., 2018; EVRARD; LEGLEYE; CADET-TAIROU, 2010).

No Brasil, apesar de proibida, a FNT é frequentemente relatada como um dos principais adulterantes de cocaína, sendo, portanto, em último caso, liberada em fontes de águas residuais. Botelho et al. (2014) traçaram o perfil químico de 210 amostras de cocaína apreendidas no Brasil no período 2009-2012. Os resultados revelaram que a pureza da droga foi de 12 a 93% e, dentre os adulterantes identificados, a FNT foi a mais abundante, presente em 30% das amostras. Da Silva G. et al. (2018) determinaram a concentração de adulterantes em 728 amostras de cocaína apreendidas pela polícia estadual de alguns Estados no Brasil, em 2014 e 2015. A FNT foi detectada em 44% das amostras avaliadas, com concentração máxima de 54,1%. Sant'ana et al. (2019) observaram a presença de FNT em cinquenta e duas amostras de cocaína apreendidas no Estado do Rio de Janeiro entre 2016 e 2017, com teor entre 11,9% e 43,9%. Lapachinske et al. (2015) analisaram 54 amostras de cocaína apreendidas pela polícia federal no aeroporto internacional de São Paulo e encontraram FNT em 9,2% das amostras, com concentração entre 5,6% e 12,1%. LÓPES; CAMPOS; CASSELLA (2022) avaliaram a presença de cocaína e seus principais adulterantes em 158 cédulas de papel-moeda de diferentes

valores no Brasil. A FNT foi encontrada em mais de 90% das cédulas, com concentração máxima de 4,2%. Assim, embora proibido como fármaco, a forte presença de FNT no Brasil por meio de fontes ilícitas é evidente e requer estudos avançados de degradação do fármaco, pois os tratamentos usuais geralmente são ineficazes. A Tabela 1 apresenta as principais informações e propriedades da FNT.

Tabela 1 – Principais propriedades e características da FNT

Nome usual: Fenacetina (FNT)	Nome oficial: N-(4-Etoxifenil) Acetamida	
Fórmula estrutural	Propriedades	
	Categoria	Fármaco
	Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂
	Massa molar	179,22 g mol ⁻¹
	Solubilidade em água	766 mg L ⁻¹ (20 °C)
	Toxicidade em humanos	74 mg Kg ⁻¹
	Ponto de fusão	137,5 °C
	Ponto de ebulição	243,5 °C
	Principais Características	Sólido cristalino branco, inodoro e amargo
Situação de registro no Brasil	Proibido	

Fonte: PUBCHEM, 2020.

No mundo, a presença de FNT é relatada com frequência e representa um risco potencial para a natureza e a saúde dos seres vivos. Como em um estudo em estações de purificação de água potável no Japão, onde Simazaki et al. (2015) revelaram a presença de até 44 ng L⁻¹ de FNT. Em outra pesquisa, Gumbi et al. (2017) relataram a concentração de até 68,3 µg L⁻¹ de FNT em amostras de águas superficiais na África. E, por fim, Bo et al. (2015) observaram concentrações entre 0,075 e 7,01 µg L⁻¹ de FNT em 4 estações de tratamento de águas residuais na China.

Considerando que a exposição prolongada à FNT pode trazer sérios riscos à saúde humana (FOKKENS, 1979; TAN et al., 2021), e o fato de sua eliminação por tratamentos convencionais não ser eficaz (BRADLEY et al., 2014; ZHOU et al., 2023), muitos estudos são realizados no desenvolvimento de métodos eficazes buscando eliminar a FNT dos espaços ambientais (WU et al., 2022). A Tabela 2 apresenta uma breve revisão de literatura com as principais pesquisas realizadas na última década para a remoção da FNT.

Tabela 2 – Revisão bibliográfica com os principais estudos envolvendo a remoção da FNT

Tratamento	Principais parâmetros operacionais	Resultados	Fonte
Peroximonossulfato/ Fe ²⁺ (PMS/Fe ²⁺) com dissulfeto de molibdênio (MoS ₂)	A oxidação da FNT foi executada pelo processo PMS/Fe ²⁺ na presença de catalisador em condições ideais de operação de: [Fe ²⁺] = 25 µmol L ⁻¹ , pH 3,0, [PMS] = 125 µmol L ⁻¹ e MoS ₂ = 0,1 g L ⁻¹ .	Deg = 94,3% em 15 min.	GAO et al., 2021a
UV/Persulfato (UV/PS)	Foi executado em um fotorreator com lâmpadas de Hg/4W nas seguintes condições. [FNT] = 0,025 mmol L ⁻¹ , [OS] = 1,5 mmol L ⁻¹ e pH 7,0.	Deg = 96,3% em 30 min.	GAO et al., 2021b.
Peroxidissulfato (PDS)/ biocarvão de palha de arroz-CuO	O tratamento de 100 mL de FNT foi realizado por PDS/biocarvão de palha de arroz-CuO nas seguintes condições. [FNT] = 10 mg L ⁻¹ , [PDS] = 50 mg L ⁻¹ e pH = 4,26.	Deg = 100% e COT = 64,5% em 30 min.	LI et al., 2020.
Peroximonossulfato catalisado por CuCO ₂ O ₄ @caulim/	Solução contendo 100 mL de FNT e PMS/CuCO ₂ O ₄ @caulim com os seguintes parâmetros: [PMS] = 1 mM L ⁻¹ , [CuCO ₂ O ₄ @caulim] = 0,1 g L ⁻¹ e pH = 7.	Deg = 100% em 15 min.	LIU et al., 2020.
Peroximonossulfato catalisado por CrPO ₄ @CO ₃ O ₄ /	Foi conduzido em um agitador de banho para tratar 100 mL de solução de FNT em condições de: [FNT] = 10 mg L ⁻¹ , [PMS] = 0,5Mm L ⁻¹ , [CrPO ₄ @CO ₃ O ₄] = 0,1 g L ⁻¹ e pH = 7.	Deg. = 98% em 15min e COT = 66% em 30min.	LIU et al., 2022.
Ozonização	O sistema consistia em uma coluna de vidro para o tratamento nas seguintes condições operacionais: [FNT] = 0,2 mmol L ⁻¹ , [O ₃] = 0,36 mg L ⁻¹ e vazão de 1,0 L min ⁻¹ .	Deg = 95% em 30 min e COT = 60% em 30 min.	QI; CHU; XU, 2015.
Ozonização/ CuFe ₂ O ₄	O tratamento foi realizado em parâmetros de: [FNT] = 0,2 mmol, [CuFe ₂ O ₄] = 2,0 g L ⁻¹ e pH = 7,7. Posterior aplicação em efluente.	Deg = 95% em 30min e COT = 90% em 3 h.	QI; CHU; XU, 2016.
Fotólise de PS/ LED-UV365	Um reator composto de 9 lâmpadas UV foi utilizado para degradar 100 solução em condições de: [FNT] = 10 µmol L ⁻¹ , [PS] = 2,0 mmol L ⁻¹ e pH 5,5, 7,0 e 8,5. Aplicado posteriormente em efluente.	Deg = 100% em 60 min.	TAN et al., 2021a.
Persulfato/ solar	Um reator foi utilizado pelo processo PS sob irradiação solar em para tratar 50 ml de solução em	Deg = 100% em 10 min.	TAN et al., 2021b.

	condições operacionais de: [FNT] = $1 \mu\text{mol L}^{-1}$, [PS] = $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH = 5,5		
Oxicloreto de ferro dopado com cobalto (Co-FeOCl) /Fenton heterogêneo	Foi realizado o tratamento de 250 mL de efluente nos seguintes parâmetros: [FNT] = $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, [H ₂ O ₂], [Co-FeOCl] = $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 7.	Deg = 76% em 60 min.	TAN et al., 2021c
Persulfato ativado por ferro de valência zero (nZVI)/Fenton	A remoção de FNT em água residual foi realizada utilizando PS ativado por ferro de valência zero/Fenton. Os parâmetros foram os seguintes: [PS] = 1 mmol L^{-1} , [H ₂ O ₂] = $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, [nZVI] = $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 6,8.	Deg = 77% e COT = 15% em 30 min.	WU et al., 2020.
Persulfato ativado por alumínio de valência zero (ZVI)	A remoção de FNT pelo processo PS ativado por alumínio de valência zero foi executado nas seguintes condições: [FNT] = $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, [PS] = $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$, [nZVI] = $0,2 \text{ g L}^{-1}$ em pH 6,8.	Deg. = 90% em 4 h.	WU et al., 2022
Oxidação eletrocatalítica	O reator é composto de um ânodo de grafite e um cátodo contendo Fe ₂ O ₃ para tratar 250 mL de FNT em condições de: [FNT] = 200 mg L^{-1} , $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH = 9.	Deg = 90% em 4 h.	XIAO; Zhang, 2016.
Peroximonossulfato catalisado por Co ₃ O ₂ @BCC/	A degradação de FNT foi realizada pelo processo PMS ativado por biocarvão derivado de quitosana (Co ₃ O ₄ @BCC). As seguintes condições foram descritas: [FNT] = 10 mg L^{-1} , [Co ₃ O ₂ @BCC] = $0,05 \text{ g L}^{-1}$. [PMS] = $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 7,0.	Deg. = 99% em 15 min	ZHOU et al., 2023.
UV/Cloro	A remoção de FNT foi promovida em um reator equipado com lâmpadas UV LP Hg por meio do processo UV/Cloro. As condições utilizadas foram: [FNT] = $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, [cloro] = $300 \mu\text{mol L}^{-1}$, taxa de fluência de UV = $0,059 \text{ mW/cm}^2$ e pH = 7,2.	Deg. = 95,7% em 20 min	ZHU et al., 2018.

1.1.4 Processos convencionais no tratamento de águas residuais

A maioria das estações de tratamento de água no mundo costuma utilizar processos convencionais de tratamento, como coagulação/floculação, decantação, filtração e cloração, com o objetivo de reduzir a turbidez, diminuir os nutrientes, melhorar os aspectos de odor e

paladar e eliminar o maior número de patógenos (BENNER et al., 2013; HASAN; MUHAMMAD; ISMAIL, 2020). Esses métodos convencionais de tratamento têm solucionado muitos problemas no tratamento de águas residuais (AHMED et al., 2022). No entanto, muitas dessas tecnologias não são capazes de degradar todos os poluentes, principalmente os mais complexos e persistentes, e, quando fazem, acabam gerando, muitas vezes, subprodutos mais tóxicos do que o composto original (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; NAVEEN et al., 2017).

Além disso, o surgimento de poluentes emergentes, como fármacos, pesticidas e produtos de higiene pessoal, que, muitas vezes, persistem no meio ambiente e são pouco biodegradáveis, representa uma grande ameaça à saúde pública (GRANDCLÉMENT et al., 2017; NIDHEESH et al., 2023a). Cabe destacar que não se trata de produtos essencialmente novos, mas somente agora a sua existência e definição estão sendo investigadas de forma mais abrangente e detalhada (BESHA et al., 2017). Diante disso, é necessário o desenvolvimento de métodos avançados de recuperação dos recursos hídricos contaminados, utilizando um número limitado de produtos químicos e priorizando processos que sejam econômicos, sustentáveis e de baixo impacto ambiental (BRILLAS, 2023).

1.1.5 Processos Oxidativos Avançados

A crescente preocupação ambiental tem levado a um aumento significativo no número de estudos relacionados ao tratamento de efluentes industriais e domésticos. Considerando que grande parte desses resíduos são tóxicos, causam danos ao meio ambiente (BRILLAS, 2020) e não são biodegradáveis, cujas propriedades tornam a aplicação de técnicas convencionais de tratamento insuficiente (OTURAN; AARON, 2014), é necessário o desenvolvimento de métodos eficientes, seguros e de fácil operação (WANG, J.; WANG, S., 2018).

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs), destacam-se como tecnologias de tratamento capazes de promover a remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes presentes em águas residuais (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

Enquanto a maioria dos processos convencionais baseia-se apenas na transferência de fase dos resíduos, os POAs se concentram em degradá-los a CO₂, H₂O e íons inorgânicos (PACHECO-ÁLVAREZ et al., 2022). São processos promissores e intensamente investigados nos últimos anos devido a sua variedade de técnicas, alta eficiência de tratamento de poluentes persistentes e uso de materiais relativamente inofensivos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DENG; BRILLAS, 2023). A Tabela 3 apresenta os POAs mais comumente usados na degradação de compostos orgânicos.

Tabela 3 – Classificação dos principais POAs utilizados na remoção de poluentes orgânicos

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Ultrassom
	H ₂ O ₂ /Ultrassom
UV/Ultrassom	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)	
Sistemas Heterogêneos	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /HO [•]
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
fotoeleto-Fenton*	
fotoeleto-Fenton solar*	
Sistemas Heterogêneos	Sem irradiação
	Oxidação anódica*
	Eleto-Fenton*
	Sonoeleto-Fenton

Fonte: BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; MIKLOS et al., 2018.

*Processos oxidativos avançados utilizados na tese.

Os POAs podem ser definidos como métodos de oxidação baseados na formação de espécies reativas com elevada capacidade redox. Essas espécies reagem rapidamente com compostos orgânicos, levando à sua degradação ou mineralização a CO₂, H₂O e íons inorgânicos (LEE et al., 2022; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Na Tabela 4 são ilustradas as espécies reativas mais utilizados e seu poder de redução.

Tabela 4 – Potenciais padrão de redução de espécies oxidantes comumente empregadas em POAs

Agente Oxidante	E° (V)
Flúor (F ₂)	3,0
Radical hidroxila (HO [•])	2,86
Radical Sulfato (SO ₄ [•])	2,5-3,1
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Permanganato MnO ₄ ⁻	1,68
Ácido hipocloroso HOCl	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio molecular (O ₂)	1,23

Fonte: MURUGANANDHAM et al., 2014; WANG, J.; WANG, S., 2018.

O flúor é a espécie oxidante mais potente, porém é o radical hidroxila (HO•) que tem atraído o maior interesse em POAs. Comparado a outras espécies reativas, o HO• apresenta várias características, como facilidade de produção, rápida taxa de reação, não seletividade e degradação da maioria dos poluentes orgânicos (BRILLAS, 2022; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; SIRÉS; BRILLAS, 2021; MURUGANANDHAM et al., 2014), com redução considerável da toxicidade (LUO et al., 2023; YAO et al., 2022).

A principal rota de formação desse radical é a decomposição do H₂O₂ na presença de um catalisador. Um desses métodos amplamente utilizado é o reagente de Fenton, em que o peróxido de hidrogênio se decompõe em contato com os íons ferrosos para formar o radical HO• (Equação 1) (BRILLAS, 2021; BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020; PIGNATELLO; LIU; HUSTON, 1999).



O radical HO• é um oxidante altamente reativo e de meia-vida curta, que pode destruir a maioria dos poluentes orgânicos e convertê-los em subprodutos inofensivos. As principais reações que ocorrem no meio reacional, para a remoção da maioria dos compostos orgânicos, são: i) abstração do hidrogênio (Equação 2), ii) adição de HO• em duplas ligações e compostos aromáticos (Equação 3) e iii) transferência de elétrons (Equação 4) (BRILLAS, 2023; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; SIRÉS et al., 2014).



Outras reações podem ocorrer durante o processo de degradação (Equações 5 e 6), mas são consideradas reações secundárias que consomem radicais HO• e reduzem a eficiência do processo, portanto indesejáveis (BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020; NOGUEIRA et al., 2007).



Os processos baseados em reações Fenton são amplamente investigados (BEHROUZEH et al., 2022; FAREED et al., 2021; ZHAOBO et al., 2023). São métodos que envolvem a geração de espécies altamente reativas (Equação 1), que atacam e destroem o poluente-alvo (PACHECO-ÁLVAREZ et al., 2022; PIGNATELLO; LIU; HUSTON, 1999).

A reação de Fenton apresenta diversas vantagens em relação a outros processos oxidativos, como facilidade de aplicação, eficácia do método e alta disponibilidade de seus reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) (HUANG; DONG; TANG, 1993; MUNOZ et al., 2015).

Existem vários parâmetros que afetam o desempenho da reação de Fenton, incluindo pH, composição do meio reacional e concentração dos reagentes (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; SIRÉS; BRILLAS, 2021). O pH é um dos aspectos mais importantes de controle no processo Fenton. Em geral, em valores reduzidos de pH, há maior formação de espécies reativas e, portanto, maior a degradação do contaminante. Em pH elevado, ocorre a precipitação de hidróxido de ferro, que afeta o desempenho da reação (BRILLAS, 2023).

Quanto ao H_2O_2 , as concentrações crescentes normalmente otimizam a degradação do contaminante, mas o excesso pode levar à diminuição na eficácia do processo, uma vez que há uma disputa pela captura de radicais HO^{\bullet} entre o contaminante e o H_2O_2 , conforme indicado na Equação 6 (SIRÉS et al., 2014).

Como o Fe^{2+} contribui para a decomposição do H_2O_2 , aumentar a sua concentração pode acelerar o rendimento da reação, mas o uso excessivo pode levar ao consumo de radicais HO^{\bullet} (AHMADI; RAMAVANDI; SAHEBI, 2015), além da formação excessiva de lodo no final do tratamento (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

A oxidação baseada em reações do tipo Fenton é extensamente explorada para o tratamento de águas residuais altamente poluídas contendo: lixiviados (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; JEGADEESAN; SOMANATHAN; JEYAKUMAR, 2023), águas residuais (CAVALHERI et al., 2023), papel e celulose (RIBEIRO et al., 2023), fármacos (VAN et al., 2020; YAO et al., 2023), óleo de palma (GAMARALALAGE; SAWAI; NUNOURA, 2019), galvanoplastia (ZHU, S. et al., 2020), coque (VERMA; CHAUDHARI, 2020), tolueno (LIMA; RODRIGUES; MADEIRA 2020), corantes (AYED, et al., 2023; KUMAR et al., 2023), pesticidas (NAYAK et al., 2023; WANG et al., 2020), entre outros.

No entanto, embora o processo Fenton tenha se mostrado eficaz na remoção de diversos poluentes, ele apresenta várias desvantagens que dificultam a sua aplicação em escala real de tratamento, como o alto risco de transporte de H_2O_2 , a grande quantidade de formação de lodo, o consumo excessivo de catalisador, a potencial formação de intermediários tóxicos e a necessidade constante de ajuste de pH (MUNOZ et al., 2015; SIRÉS et al., 2014).

Nesse contexto, surgiu uma nova classe de procedimentos: os processos eletroquímicos de oxidação avançada.

1.1.6 Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) despertam interesse da comunidade científica, devido à sua alta capacidade de degradar e mineralizar contaminantes orgânicos presentes em efluentes urbanos e industriais, mostrando ser promissores para o tratamento de contaminantes emergentes (DENG et al., 2023; LEE et al., 2022; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Esses processos apresentam uma série de vantagens em relação a outros tratamentos, como flexibilidade e eficiência, além de serem ambientalmente mais favoráveis (RAJESHWAR; IBANEZ; SWAIN, 1994).

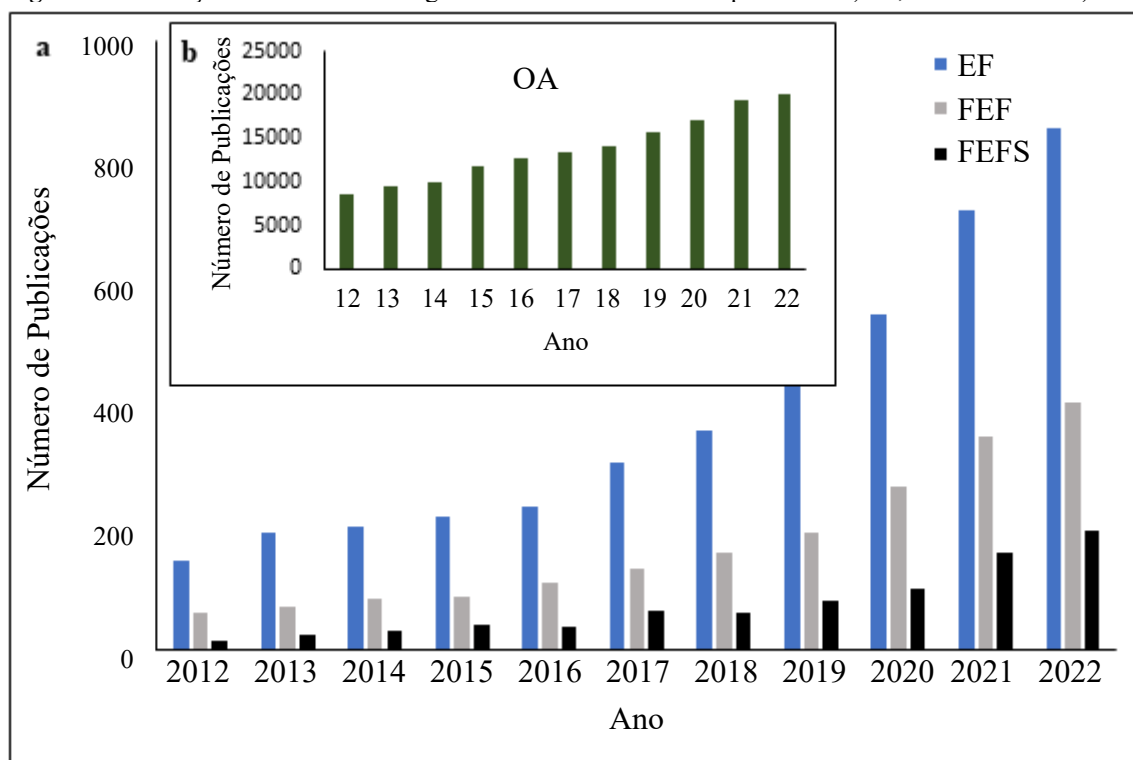
De acordo com a produção de radicais HO^{*}, os PEOAs podem ser divididos em dois grandes grupos: processos diretos e indiretos. No método direto, os radicais HO^{*} são gerados na superfície do ânodo, levando à degradação de compostos orgânicos à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. A grande vantagem desse método é a produção in situ dos principais reagentes necessários para a geração de espécies reativas durante o tratamento (LEE et al., 2022; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

No método indireto, a geração dos radicais ocorre pela mediação de outras espécies, como o reagente de Fenton. Entre os intermediários comumente utilizados nesse processo, podemos citar os metais Ag (II), Ce (IV), Co (III), Fe (II), Fe (III) e Mn (III) ou os oxidantes fortes, como cloro ativo, O₃, H₂O₂, persulfato, percarbonato e perfosfato (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Nos últimos anos, os PEOAs têm sido constantemente explorados como métodos robustos e eficientes no tratamento de diversos tipos de poluentes (FENG et al., 2023; SANDOVAL et al., 2022; WEI; LIU; WU, 2023). Dentre os PEOAs, alguns dos mais relevantes atualmente em estudo são: oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e sistemas foto-assistidos, como fotoeletro-Fenton (FEF) (SIRÉS et al., 2014) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS) (CANDIA-ONFRAY et al., 2018; SIRÉS; BRILLAS, 2021).

A Figura 2 ilustra o número de artigos científicos presentes no banco de dados da ScienceDirect nos últimos 10 anos (2012–2022) para os seguintes termos: *anodic oxidation*, *electro-Fenton*, *photo electro-Fenton* e *photo electro-Fenton solar*. A maior parte das pesquisas é dedicada à OA, com quase 30 mil publicações em 2022, enquanto apenas 403 estudos foram realizados com o processo FEFS, no mesmo período.

Figura 2 – Evolução do número de artigos científicos utilizando os processos a) EF, FEF e FEFS e b) OA.



Fonte: www.science.com. Acesso: fevereiro de 2023.

*Palavras-chave: *anodic oxidation; electro-Fenton; photo electro-Fenton e photo electro-Fenton solar*

1.1.6.1 Oxidação anódica

O PEOA mais simples e popular, como demonstrado na Figura 2b, é a oxidação anódica (OA). Neste processo, os compostos orgânicos retidos em uma célula podem ser degradados ou mineralizados de duas maneiras principais: i) oxidação direta, em que os contaminantes são adsorvidos na superfície do ânodo e degradados por transferência de elétrons, sendo possível a eficiência do tratamento desde que o potencial aplicado esteja abaixo daquele de evolução do O_2 , e ii) oxidação indireta, que ocorre por meio da formação de espécies reativas produzidas eletroquimicamente no ânodo, as quais reagem em solução para degradar os poluentes orgânicos (FU et al., 2022; PANIZZA; CERISOLA, 2009; TUFAIL; PRICE; HAI, 2020).

Quando o processo OA é realizada em conjunto com a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o processo é chamado de oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OA- H_2O_2) (BRILLAS et al., 2003). Neste processo, muitos fatores afetam o mecanismo de degradação, como densidade de corrente, composição do efluente, pH, etc. Na prática, porém, o fator mais determinante para a eficiência do processo é a seleção adequada do material anódico (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; TUFAIL; PRICE; HAI, 2020).

Como regra geral, costuma-se considerar a existência de dois tipos de materiais anódicos: os ativos e os não ativos. Os chamados ânodos ativos são aqueles com baixo sobrepotencial de O_2 , em que os átomos de oxigênio estão fortemente conectados por meio de ligação covalente à superfície do ânodo, impedindo que os radicais HO^\bullet sejam formados e, conseqüentemente, propiciando apenas uma oxidação parcial dos poluentes orgânicos. Por outro lado, os ânodos não ativos, com altos sobrepotenciais de O_2 , são tão fracamente adsorvidos na superfície do ânodo que podem reagir com poluentes orgânicos, promovendo altas taxas de mineralização (COMNINELLIS, 1994; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; PANIZZA; CERISOLA, 2009). A Tabela 5 apresenta alguns materiais anódicos mais empregados em OA- H_2O_2 e seu potencial para evolução de O_2 .

Tabela 5 – Materiais anódicos mais usados em OA- H_2O_2 e seus potenciais de evolução de O_2

Material anódico	Potencial para evolução de O_2 (V)
RuO ₂	1,4-1,7
IrO ₂	1,5-1,8
Pt	1,7-1,9
PbO ₂	1,8-2,0
SnO ₂	1,9-2,2
BDD	2,2-2,6

Fonte: COMNINELLIS et al., 2008.

Um dos ânodos ativos mais importantes é a platina, devido à sua alta condutividade e estabilidade química. Seu potencial para evolução de oxigênio não é muito alto, o que permite uma degradação parcial do poluente (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023; PANIZZA; CERISOLA, 2009), por consequência, é extensivamente utilizado em PEOAs para remover diversos tipos de contaminantes orgânicos. Como no estudo de Köktaş e Gökkuş (2022) que por meio de um processo EF, em condições ideais de operação ($[FNT] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH} = 3,0$), revelaram a superioridade do ânodo de Pt em relação ao aço inoxidável na remoção do ácido salicílico, com degradação de 69,5% e 51,2%, respectivamente, em 200 min de reação. E Ghanbari e Martinez-Huitle (2019) que utilizaram o processo FEF/PMS com ânodo de Pt e sob condições operacionais ideais (ou seja, $\text{pH} = 5,0$, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{PMS} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$) e constataram 97,1% de mineralização em 180 minutos de tratamento de águas cinzas. Também Gamarra-Guere et al. (2022) relataram que foram necessários apenas 10 min, sob condições otimizadas ($\text{Fe}^{2+} = 4 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$), para remover completamente o metilparabeno da água de torneira pelo processo EF equipado com Pt. E finalmente, Görmez et al. (2019) que usando o processo EF com Pt, feltro de carbono como cátodo e grafeno- Fe_3O_4 como catalisador heterogêneo no tratamento de soluções contendo

antibióticos, observaram 86% de mineralização após 5 h de reação.

Dentre os materiais anódicos não ativos, o diamante dopado com boro (BDD) é um dos mais promissores para o tratamento de compostos orgânicos, pois, devido ao maior potencial de evolução de O₂, pode produzir maiores quantidades de espécies reativas (BDD(HO[•])), não ligadas covalentemente à superfície anódica (Equação 7), tornando-o um poderoso gerador de HO[•], que acelera a mineralização dos poluentes orgânicos. À vista disso, os ânodos não ativos são mais extensamente utilizados no processo de OA (FU et al., 2022; LEE et al., 2022; OTURAN, 2021; SIRÉS et al., 2007).



A superioridade do ânodo de BDD já foi comprovada em diversos trabalhos. Como o estudo de Guelfi e colaboradores (2019a), que, comparando os eletrodos de Pt e BDD em processo de OA-H₂O₂ sob condições ideais (ou seja, $j = 16,6 \text{ mA cm}^{-2}$, pH = 3,0 e 0,025 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0,035 mol L⁻¹ NaCl), observaram enorme diferença na mineralização do herbicida bentazon, com 23,6% e 46,8% de decaimento, respectivamente, após 360 min. Em outro trabalho, Sirés et al. (2008) usando uma célula de fluxo eletroquímico equipada com cátodo de aço inoxidável e densidade de corrente constante de 0,5 mA cm⁻², constataram que o herbicida mecoprop foi totalmente mineralizado pelo DBB em 4 h de reação, enquanto o dióxido de chumbo levou 12,5 h. Por fim, Karaoğlu et al. (2023) avaliaram a degradação do paracetamol usando um processo híbrido de OA-H₂O₂ e ultrassom. O reator consistiu em três tipos de ânodos (BDD, Ti/Pt, Ti/PbO₂) e uma placa de aço inoxidável como cátodo, para processar 800 mL de solução. Em condições ideais ([Paracetamol] = 100 mg L⁻¹, pH = 6,0 e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$), o BDD foi mais eficiente, com mais de 90% de degradação em 120 minutos.

Com relação ao material catódico, os materiais carbonáceos são amplamente estudados, e sua eficácia deve-se principalmente à sua ampla faixa de redução de O₂ e à baixa decomposição de H₂O₂ (DENG; BRILLAS, 2023; PANIZZA; CERISOLA, 2005). Além disso, a porosidade do material facilita a passagem de gás O₂ de uma fonte externa, aumentando a geração de H₂O₂ (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Nesse contexto, o feltro de carbono tem sido um dos cátodos mais investigados para degradação de poluentes orgânicos (DUNG et al., 2022; GAO et al., 2022), no entanto, devido a sua hidrofobicidade, cinética ruim (LE; BECHELANY; CRETIN, 2017), e corrosão catódica (LU et al., 2022) suas aplicações são limitadas (NAIR; KUMARAVEL; PILLAI, 2021). Por outro lado, o carbono-PTFE alimentados com ar ou oxigênio puro tem se mostrado altamente promissor nos PEOAs, pois

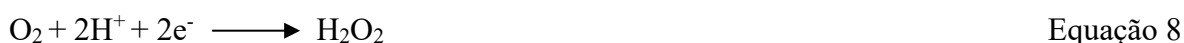
possibilitam maior produção de H_2O_2 e possui elevada resistência mecânica, química e térmica (SIRÉS et al., 2007; RUIZ et al., 2011; SIRÉS; BRILLAS, 2021).

Apesar de sua popularidade, o principal problema da OA- H_2O_2 é a diminuição da atividade catalítica causada pela formação de uma película na superfície do ânodo, cujo fenômeno é chamado de efeito de envenenamento ou desativação. Como resultado, outros métodos de oxidação mais eficientes, como EF e FEF, têm recebido atenção crescente da comunidade científica (BRILLAS, 2023; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

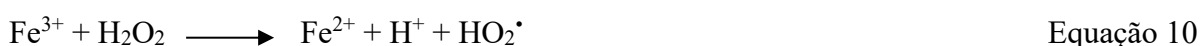
1.1.6.2 Eletro-Fenton

Embora as reações convencionais do tipo Fenton contribuam para o avanço na remoção de poluentes orgânicos, elas ainda são consideradas significativamente lentas e de alto custo, pois necessitam de adição externa de reagentes e consumo excessivo de catalisadores (MUNOZ et al., 2015; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Diante disso, um método mais eficiente, chamado processo Eletro-Fenton (EF), foi desenvolvido. O EF é um método indireto baseado na produção in situ de H_2O_2 , em pH ácido, contendo íons ferrosos a partir da redução de dois elétrons de O_2 no cátodo (Equação 8) (BRILLAS, 2023; OTURAN, 2000; SIRÉS et al., 2014).



A degradação dos compostos é resultado da ação dos radicais HO^\bullet formados a partir da decomposição do H_2O_2 pelo clássico processo Fenton (Equação 1). E a reação se mantém constante a partir da redução de íons férricos no cátodo (Equação 9). A reação entre H_2O_2 e Fe^{3+} (Equação 10) também regenera Fe^{2+} , porém é mais lenta e gera o hidroperóxil, um radical menos eficiente. É preciso destacar que sem a recuperação eficiente de Fe^{2+} , a reação 1 torna-se limitante, como ocorre no processo convencional de Fenton. Portanto, essa é uma etapa crucial no processo EF. (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DENG et al., 2023; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).



É importante ressaltar que, além do processo EF, também ocorre a oxidação anódica na

superfície do ânodo, que gera radicais HO[•] por meio da oxidação da água (Equação 11) (BOYE; DIENG; BRILLAS, 2002; DIAW, et al., 2017).



A remoção do poluente, pelo processo EF, é, portanto, atingida pela ação combinada destes dois sistemas: formação homogênea de HO[•] no meio reacional e formação de M(HO[•]) na superfície do ânodo (PANIZZA; CERISOLA, 2005; SIRÉS; BRILLAS, 2021).

O processo EF é o PEOA mais simples, baseado na reação Fenton, e destaca-se como uma das tecnologias mais promissoras para a remoção de poluentes orgânicos. É um método altamente eficaz e tem sido largamente empregado pela comunidade científica no tratamento de contaminantes persistentes e não biodegradáveis, como medicamentos (ZHAO, L. et al., 2023; ZHU, Y. et al., 2020), pesticidas (YU et al., 2023; GUELFY et al., 2019a), corantes (BERHE et al., 2023; SALAZAR et al., 2019), resíduos de petróleo (AMBAYE et al., 2023), lixiviado (SINGA et al., 2023), efluentes de esgoto (SALMERÓN; OLLER; MALATO, 2020; SALMERÓN et al., 2021), efluente de abatedouro (PARAMO-VARGAS et al., 2015), efluente de destilaria (ASAITHAMBI et al., 2023) e efluente hospitalar (GHJAIR; ABBAR, 2023).

No entanto, o processo EF só costuma ser eficaz em pH ácido, entre 2,8 e 3,0, com precipitação de Fe(OH)₃ em pH > 4 (AHMADI; RAMAVANDI; SAHEBI, 2015; DENG; BRILLAS, 2023). Além disso, em pH neutro, a produção eletrolítica de H₂O₂ pode ser bastante difícil, uma vez que o próton é fundamental para a redução de dois elétrons de oxigênio (NIDHEESH et al., 2023b).

1.1.6.3 Fotoeletro-Fenton e fotoeletro-Fenton solar

Embora o processo EF seja amplamente investigado e se mostre eficaz no tratamento de poluentes orgânicos, a formação de complexos de ferro ainda limita seu uso. Para superar esse problema e favorecer a formação de HO[•] adicionais, essa técnica é aperfeiçoada usando radiação UV-A gerada por lâmpadas, cuja técnica é conhecida como fotoeletro-Fenton (FEF) (PACHECO-ÁLVAREZ et al., 2022; PANIZZA; CERISOLA, 2005).

A radiação UV-A contribui para o aumento da remoção de compostos orgânicos, pois possibilita a imediata regeneração dos íons ferrosos, além de promover a geração de radicais HO[•] com base na fotorredução de Fe(OH)²⁺ (Equação 12) e fotólise de complexos de Fe (III) (Equação 13) (BRILLAS, 2022; OTURAN; AARON, 2014).



Apesar de sua eficácia, a grande desvantagem do processo FEF está relacionada ao uso de lâmpadas artificiais, o que encarece o processo. Nesse caso, uma alternativa viável é a utilização do processo FEFS, técnica que utiliza a luz solar como fonte de radiação UV-A, energia limpa e de baixo custo (BRILLAS, 2022).

No campo dos processos foto-eletriquímicos, o FEFS é uma das alternativas mais promissoras atualmente, principalmente quando se usam sistemas baseados em painéis solares e energia fotovoltaica, pois utiliza uma fonte de energia inesgotável e limpa (BRILLAS, 2020; SIRÉS et al., 2014). Nesse sentido, destaca-se o Brasil, cujo território é continental e grande parte de sua extensão apresenta os climas tropical e subtropical e alta disponibilidade de radiação solar durante todo o ano. (INPE, 2017). A Figura 3 apresenta de maneira sucinta as principais reações que ocorrem nos PEOAs para a remoção de contaminantes orgânicos.

Figura 3 – Principais reações que ocorrem durante o tratamento envolvendo os PEOAs

OA	<p>Reação de OA</p> $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}(\text{HO}^{\bullet}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$
OA-H ₂ O ₂	<p>(Reação de OA) + (OA-H₂O₂)</p> $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
EF	<p>(Reação de OA) + (OA-H₂O₂) + (EF)</p> $\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} &\longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^{\bullet} \\ \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- &\longrightarrow \text{Fe}^{2+} \end{aligned}$
FEF e FEFS	<p>(Reação de OA) + (OA-H₂O₂) + (EF) + (FEF ou FEFS)</p> $\begin{aligned} \text{Fe(OH)}^{2+} + h\nu &\longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^{\bullet} \\ \text{Fe(L)}_n + h\nu &\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{L})_{n-1} + \text{L}^{\bullet}_{(\text{ox})} \end{aligned}$

Fonte: Moreira et al., 2017.

A eficácia dos PEOAs já foi apresentada em inúmeros estudos, em que foram caracterizados como métodos promissores para o tratamento de diversos efluentes contaminados com poluentes perigosos. Na última década (2012–2022), o número de publicações, nessa área de pesquisa, cresceu exponencialmente, cuja afirmação pôde ser comprovada, a título de exemplo, por uma consulta ao banco de dados da Science Direct, usando o termo *Advanced Oxidation Electrochemical Process*, em que se registrou um aumento de 644% nas publicações nesse período (SCIENCEDIRECT, 2023a).

Além disso, uma série de revisões bibliográficas foram realizadas, cujo objetivo é coletar e ampliar as informações sobre essas tecnologias. Sirés et al. (2014), por exemplo, apresentaram uma visão geral do uso de PEOAs para a remoção de compostos orgânicos em ambientes aquáticos, comparando vários métodos, discutindo suas vantagens e desvantagens, além de destacar os desafios que devem ser superados para a aplicabilidade dessa tecnologia em ambiente real. Em outro estudo, Oturan e Aaron (2014) descreveram uma revisão de literatura sobre os PEOAs, abrangendo o período de 1990 a 2012, com base em reações químicas, fotoquímicas, sonoquímicas e eletroquímicas, abordando seus aspectos mais importantes, como desempenho, vantagens, desvantagens e aplicações no tratamento de águas residuais. Também, Brillas (2020) produziu um artigo de revisão, que contemplou o tratamento de águas residuais por processo FEF, usando radiação artificial ou solar, entre os anos 2010 e 2019. Foi discutida a eficácia dessa técnica na degradação e mineralização de soluções sintéticas, utilizando produtos químicos, pesticidas, corantes, fármacos e efluentes. E mais recentemente, Martínez-Huitle et al. (2023) expuseram uma revisão crítica sobre as inovações recentes e desafios futuros em técnicas eletroquímicas para degradação de contaminantes orgânicos presentes em águas residuais.

Apesar dos inúmeros artigos científicos sobre os PEOAs e dos excelentes resultados observados, a maioria desses trabalhos ainda são realizados em escala de laboratório e em água ultrapura. Segundo Ribeiro et al. (2019), até 2018, apenas 10% dos artigos publicados nos principais bancos de dados eram referentes ao tratamento de efluentes reais. Em 2023, esse índice melhorou ligeiramente, mas ainda longe do ideal, pois uma pesquisa usando as palavras-chave: *Advanced Oxidative Processes* e *Advanced Oxidative Processes Wastewater*, em dois grandes bancos de dados científicos (ScienceDirect e Taylor e Francis Online), revelou que somente 19,9% e 12,0%, respectivamente, das publicações sobre o uso de POAs foram aplicadas em águas residuais (SCIENCEDIRECT, 2023b; TANDFONLINE, 2023).

1.1.6.4 Revisão de literatura sobre a aplicação de PEOAs em produtos farmacêuticos

A seguir é apresentada uma breve revisão de literatura com alguns estudos que serviram de referência para esta tese, bem como as principais condições operacionais e os resultados mais relevantes obtidos na degradação de diversos produtos farmacêuticos por meio dos PEOAs.

Os resíduos da indústria farmacêutica são tipicamente tóxicos e persistentes e representam um sério problema ambiental, pois não são eliminados adequadamente pelos métodos convencionais de tratamento. Nesse sentido, Da Silva L. et al. (2018) avaliaram a degradação da 4-aminoantipirina, um metabólito persistente da dipirona, utilizando o ânodo de BDD e o cátodo de Carbono-PTFE com difusão de ar. Aplicando o planejamento composto central quatro variáveis independentes: a concentração inicial do metabólito, o pH, o tempo de eletrólise e a corrente aplicada para encontrar as condições experimentais ideais. Todos os fatores foram significativos para a degradação e mineralização do composto. Nas melhores condições experimentais ($[4\text{-aminoantipirina}] = 62,5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$ e $j = 77,5 \text{ mA cm}^{-2}$), ocorreu 99% de degradação em 7 min e 91% de mineralização em 510 min. Ao contrário da solução inicialmente tóxica, a solução tratada por 7 min não apresentou toxicidade para *Artêmia salina*, confirmando a eficácia do tratamento.

Jiménez-Bambague et al. (2023) avaliaram o desempenho dos processos foto-Fenton e EF na degradação de diversos tipos de fármacos, tais como, antiepilépticos, analgésicos, anti-inflamatórios e tranquilizantes em águas residuais, e empregando MSR. Os processos foram realizados em pH natural do efluente, concentração residual de ferro e sem adição de eletrólito. Os resultados mostraram que o processo EF foi muito superior ao foto-Fenton, com remoção média de 81% dos compostos. No entanto, o maior inconveniente do processo EF está relacionado ao alto consumo de energia, com média de 53 kWh m^{-3} .

Zavala et al. (2020) avaliaram a degradação do acetaminofeno (paracetamol) e de seus metabólitos por meio de um processo de oxidação eletroquímica. O dispositivo experimental consistiu em uma célula eletroquímica de 200 mL de capacidade com eletrodos de aço inoxidável. A remoção do fármaco e de seus metabólitos foi mais rápida em densidade de corrente mais alta de $20,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 3, com remoção completa em 2,5 min de tratamento. Porém, em condições moderadas de $16,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH 5, os resultados também foram satisfatórios, levando 7,5 min para degradar 100% do composto. Esses resultados demonstram que o tratamento proposto é naturalmente aplicável em escala real, pois pequenas alterações, nas condições experimentais, seriam suficientes para tratar, de forma eficaz, a maioria dos efluentes contaminados com esse fármaco. A principal desvantagem é a rápida deterioração dos

eletrodos, mas isso pode ser resolvido trocando o material, que costuma ser de baixo custo.

Hai e colaboradores (2020) avaliaram a remoção do fármaco sulfametazol por meio de um processo de oxidação eletroquímica. Os experimentos foram executados em um reator com capacidade para 350 mL, equipados com BDD e aço inoxidável como ânodo e cátodo, respectivamente. A densidade de corrente, o pH, o eletrólito de suporte e a concentração da matéria orgânica natural foram os fatores analisados. Em condições ótimas (ou seja, $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$), o composto foi completamente eliminado após 3 h. Além disso, a taxa de remoção do carbono orgânico dissolvido foi de 65,6% e a eficiência de corrente de mineralização foi de 40,1% em 3h. A degradação obteve melhores rendimentos em pH neutro, sendo influenciada tanto pela geração de radicais HO^\bullet no sistema eletroquímico quanto pela produção dos oxidantes ativos Cl^\bullet e $\text{SO}_4^{2\bullet}$. Por outro lado, o NO_3^- e o ácido húmico inibiram o processo de oxidação, pois promovem reações parasitárias que competem com os radicais HO^\bullet presentes em solução. Os testes indicaram que, após 2 h de tratamento, a toxicidade foi reduzida para 10% e, depois de 4 h, a redução foi completa.

Murillo-Sierra et al. (2018) também estudaram a mineralização do antibiótico sulfametazol. Além da oxidação eletroquímica, eles utilizaram os processos EF e FEFS. As análises foram realizadas em uma planta piloto solar, que consiste em um reator de célula tipo filtro-prensa, com um ânodo de BDD e um cátodo de Carbono-PTFE. O sistema foi acoplado a um reator parabólico projetado para operar com 3 tubos de vidro com capacidade total de 20 litros. Foram adicionados $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como eletrólito de suporte, além de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} para as reações Fenton. Uma metodologia de superfície de resposta combinada com o projeto Box-Behnken apontou as condições ideais para o tratamento FEFS como: 571 L h^{-1} de vazão, densidade de corrente de 47 mA cm^{-2} e temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, com previsão de 90,23% de remoção de COT. Nessas condições, o FEFS teve 90% de mineralização em 360 min e um consumo máximo de energia de $0,80 \text{ kWh g}^{-1}$. Os resultados mostraram que o planejamento experimental foi altamente preciso na definição das melhores condições experimentais. Isso ajudou a diminuir a quantidade de testes e, conseqüentemente, a reduzir os custos do processo.

Lima et al. (2020) relataram a degradação da ciprofloxacina, um antibiótico usado na inibição do crescimento bacteriano, por meio de processos oxidativos avançados UV, OA, OA- H_2O_2 , EF e FEF. Os procedimentos experimentais foram realizados em uma célula eletroquímica de 250 mL, utilizando um eletrodo de difusão de gás para a geração de H_2O_2 e uma placa de titânio como contra eletrodo. Para a análise de degradação, a solução foi submetida a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com adição de $0,1 \text{ mmol}$ de Fe^{2+} para as reações Fenton e inclusão de uma lâmpada de mercúrio monocromática de 254 nm

para FEF. Essa densidade de corrente foi considerada a mais eficiente, pois produziu 755,2 mg L⁻¹ de H₂O₂ em condições ideais. O processo FEF foi considerado o melhor tratamento, pois teve a capacidade de degradar completamente o antibiótico e atingir 84,6% de mineralização em 360 min, com um consumo médio de energia de 9808,2 kWh kg⁻¹.

A degradação do antibiótico ciprofloxacina também foi investigada por Shoorangiz e colaboradores (2019) por meio do processo EF. Os experimentos foram realizados em um recipiente não dividido de 150 mL, com uma lâmina de feltro de grafite e uma placa de aço inoxidável, como cátodo e ânodo, respectivamente. O aço inoxidável foi utilizado como eletrodo de sacrifício para gerar íons Fe²⁺. A metodologia de superfície de resposta mostrou que todas as variáveis independentes tiveram efeito significativo na eliminação do fármaco. Os resultados revelaram que, nas melhores condições experimentais ($j = 75 \text{ mA cm}^{-2}$, [ciprofloxacina] = 45 mg L⁻¹ e pH = 5,0), houve 95,1% de degradação e 57,4% de carbono orgânico dissolvido em 20 min. Além disso, os testes com *Daphnia magna* mostraram que o processo foi capaz de reduzir consideravelmente a toxicidade da solução tratada, em UT, de 5,55 para 1,42. A vantagem dessa metodologia é que nenhum precipitado de ferro visível foi observado. A menor intensidade de corrente necessária para a remoção e o tempo de resposta mais rápido resultaram em menor consumo de energia em comparação com outros métodos semelhantes.

A configuração mais comum para processos oxidativos envolvendo EF é o uso de cátodos carbonáceos. À vista disso, Garza-Campos e colaboradores (2018) desenvolveram três tipos de eletrodos à base de carbono mesoporoso de difusão de ar para a eletrogeração de H₂O₂ e seu posterior uso em processos EF e FEFS. De acordo com os resultados, os eletrodos apresentaram excelente estabilidade mecânica e bom desempenho eletroquímico quando aplicado em conjunto com o ânodo de BDD na remoção da amoxicilina. Para a degradação desse composto, foi adicionado, como catalisador, 0,3 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ a uma densidade de corrente de 150 mA cm⁻², sendo o FEFS realizado a uma irradiância média de UV de 48 W m⁻². Nesse sistema, a eletrogeração de H₂O₂ se manteve constante durante todo o processo, permitindo a completa degradação do fármaco, e 85% de mineralização após 240 min. O desenvolvimento desse tipo de eletrodo oferece uma alternativa viável aos processos eletroquímicos de oxidação para a remoção de poluentes orgânicos.

A redução dos custos operacionais é atualmente um dos grandes objetivos nos processos eletroquímicos de oxidação avançada. Diante disso, Zhang e colaboradores (2020) desenvolveram um sistema EF usando ânodo duplo constituído de Pt e ferro e cátodo de grafite, além de paládio/CeO₂ como catalisador. Esse dispositivo foi utilizado na degradação do

antibiótico sulfadiazina, uma sulfonamida encontrada com frequência nas águas residuárias de criação de gado e aves. Os resultados mostraram que, em condições ideais (ou seja, $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, [paládio/CeO₂ = 0,1 g L⁻¹ e pH = 3,0), 96,5% de degradação e 73,3% de mineralização foram obtidos em 150 min. A grande vantagem dessa metodologia é a produção in situ dos principais reagentes requeridos durante o tratamento, H₂O₂ e Fe²⁺, reduzindo riscos e custos de operação.

Os dispositivos catódicos mais comumente usados em processos de oxidação são baseados em carbono, principalmente devido ao seu baixo custo e à eficácia na remoção de uma ampla gama de contaminantes. Nesse estudo, Zhu Y. et al. (2020) avaliaram a degradação do antibiótico sulfatiazol usando processo EF. Os ensaios foram conduzidos em uma célula indivisível de 100 mL, contendo eletrodos dopados com nitrogênio como cátodo e BDD como ânodo. De acordo com os resultados, o tratamento alcançou 98,25% de degradação e 70,57% de mineralização em 180 min. Os estudos de inibição de luminescência de bactérias marinhas mostraram um aumento gradual da toxicidade da solução antes dos 90 min, devido à formação de intermediários aromáticos cíclicos, mas, entre 90 e 180 min, a mineralização desses subprodutos levou à redução significativa do nível de toxicidade. Esse trabalho apresentou novas propostas para melhorar o processo de redução de oxigênio e formação de espécies reativas, visando às melhorias no processo de EF na remoção de fármacos.

Montenegro-Ayo et al. (2023) elaboraram um reator pré-piloto para degradação do antibiótico ciprofloxacina por oxidação eletroquímica, com um ânodo BDD e cátodo de aço inoxidável. O software COMSOL Multiphysics foi usado para simular o fluxo turbulento e a modelagem de distribuição de corrente para avaliar a efetividade do reator e, também, a eletrogeração de radicais BDD(HO[•]). Em condições ideais de operação ([ciprofloxacina] = 10 mg L⁻¹, $j = 45 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH = 7,0) houve 99% de degradação em 300 min. Essas condições operacionais, então, foram utilizadas para avaliar a degradação do antibiótico em efluente de torneira e urina sintética, obtendo 95% e 85% de degradação, respectivamente, em 300 min. Em meio cloreto a remoção foi acelerada através da presença de cloro ativo. Por outro lado, houve redução da degradação em meio carbonático devido a sua ação sequestrante.

O ano de 2019 foi marcado pelo início de uma das maiores pandemias já sofridas pela humanidade, causando a síndrome respiratória aguda grave, o coronavírus (SARS-CoV-2), também conhecida como covid-19. Enquanto uma possível vacina era desenvolvida, diversos fármacos foram analisados para reduzir as complicações causadas pelo vírus, em que a cloroquina foi a droga mais comumente testada, um medicamento genérico amplamente utilizado no combate da malária. Diante do pânico causado por essa doença e da desinformação

de pessoas e dos governos, o uso desse medicamento disparou de forma anormal, resultando em enormes quantidades de resíduos, que acabaram sendo lançados nos centros de tratamento (LAI-HUNG et al., 2020; TOURET; DE LAMBALLERIE, 2020). Em virtude disso, Midassi e colaboradores (2020) avaliaram a degradação da cloroquina pelo processo EF. Os tratamentos foram realizados em uma célula eletroquímica indivisível, com taxa de fluxo constante de 80 mL min⁻¹ com ânodos de Pt ou BDD e cátodos de aço inoxidável ou feltro de carbono. O processo EF-BDD foi mais eficiente que EF-Pt e OA-H₂O₂, removendo totalmente e mineralizando 92% após 180 min. A análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, acoplado à Espectrometria de massas confirmou a formação de vários intermediários durante a oxidação, principalmente aromáticos e ácidos carboxílicos.

Em outro estudo, Bensalah et al. (2020) investigaram a degradação de um derivado da cloroquina: a hidroxicloroquina pelo processo OA-H₂O₂, incluindo sua combinação com radiação UV e sonicação. A configuração experimental consistiu em uma célula eletroquímica de compartimento único, contendo eletrodo de BDD e aço inoxidável, como ânodo e cátodo, respectivamente. Os resultados mostraram que a combinação do processo OA-H₂O₂ com radiação UV ou sonicação resultou em respostas mais rápidas e eficientes. Isso possivelmente se deve à formação de espécies reativas em solução, que auxiliam os radicais HO[•] no processo de degradação. Nesse sistema, o processo OA-H₂O₂/UV, em condições operacionais de 20 mA cm⁻², 250 mg L⁻¹ de hidroxicloroquina e pH = 7,0, foi o mais eficaz, com degradação total em 60 min e 90% de mineralização em 3 h.

É consenso, na comunidade científica, que os PEOAs são processos muito promissores na eliminação de poluentes orgânicos, no entanto, para a sua aplicação em escala real, algumas limitações precisam ser sanadas, como a ampliação da faixa de pH, o controle e a recuperação do catalisador, além do uso de eletrodos mais estáveis (DENG; BRILLAS, 2023; SIRÉS et al., 2014). Diante disso, Droguett e colaboradores (2020) realizaram o tratamento do antibiótico cefalexina por meio de processos eletroquímicos à base de Fenton, usando calcopirita como catalisador sustentável. As soluções com 100 mL do composto na concentração de 50 mg L⁻¹ com 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, 1g L⁻¹ de calcopirita e 50 mA cm⁻² foram tratadas em uma célula de compartimento único, munido com cátodo de Carbono-PTFE com difusão de ar, disposto em um suporte de polipropileno e ânodo dimensionalmente estável de IrO₂. O processo FEF, provida com uma lâmpada fluorescente Philips de 6 W, promoveu a remoção completa do antibiótico em apenas 15 min, enquanto o EF levou 30 min, nas mesmas condições operacionais. Essa superioridade pode estar associada à produção adicional de radicais HO[•] por meio da fotólise da espécie Fe³⁺, a partir da ação de radiação UV-A.

Liu et al. (2018) também utilizaram um processo EF, mas dessa vez para a degradação do anti-inflamatório ibuprofeno. O aparato experimental consistiu em um reator cilíndrico sem divisão, com um ânodo de RuO₂/Ti e um cátodo de citrato férrico suportado por fibras de carbono ativadas. A degradação máxima de ibuprofeno foi de 97%, em 120 min, a pH 6,8. A redução de COT também foi analisada nas mesmas condições, para avaliar a mineralização do processo, atingindo 46%, com um consumo específico de energia de 0,88 kWh g⁻¹. O desempenho do processo, com baixa formação de lodo, tolerância a uma ampla faixa de pH e eficiência energética, torna essa tecnologia muito promissora para o tratamento de ambientes contaminados por produtos farmacêuticos.

1.1.7 Testes de toxicidade

Os PEOAs têm sido amplamente utilizados para degradar vários tipos de poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais e urbanos. Infelizmente, esses processos, em alguns casos, produzem intermediários mais prejudiciais do que o composto inicial (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). Nesse contexto, é importante a utilização de bioensaios para determinar a toxicidade das soluções tratadas, a fim de avaliar a eficácia do método proposto (RIZZO et al, 2009).

Assim, os estudos com foco na remoção de compostos orgânicos empregando os POAs, estão se voltando, cada vez mais, para os ensaios de toxicidade, visando corroborar seus resultados e conseqüentemente verificar o tempo reacional adequado para o fim do tratamento, mesmo não atingindo total mineralização do contaminante, pois a matéria orgânica residual pode ser eliminada por um subseqüente tratamento biológico convencional. Como o descrito por Le et al. (2017), que relataram 86,9% de mineralização do fármaco paracetamol após 8 h de tratamento em condições ideais ($j = 500 \text{ mA cm}^{-2}$ e Fe^{2+} de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) por meio do processo EF, com redução total de toxicidade em testes em Microtox[®] após 120 min de reação. Da mesma forma, Ouarda et al. (2018) integraram um biorreator de membrana em um processo de OA-H₂O₂ para remover quatro compostos farmacêuticos (carbamazepina, ibuprofeno, estradiol e venlafaxina) e verificaram 97% de degradação em 40 minutos de reação. Essa integração gerou um efluente não tóxico para *Daphnia magna*, exceto a 100% v/v. E Tang et al. (2021) que investigaram a remoção do fármaco anticancerígeno capecitabina por três processos oxidativos avançados (ozonização, UV/H₂O₂ e OA-H₂O₂). O processo mais eficiente foi a OA-H₂O₂ com 99% de degradação em 12 min e 91,7% mineralização em 60 min, reduzindo em mais de 90% a citotoxicidade da solução em *Escherichia coli*. Por fim, Dos Santos et al. (2023)

utilizaram um planejamento experimental no tratamento de águas cinzas por três processos eletroquímicos (OA-H₂O₂, FEF e FEFS). As taxas de mineralização para OA-H₂O₂ e FEF foram de 52,4% e 78,3, respectivamente, em 120 min, e de 55% em FEFS após 240 min. A toxicidade da solução em *Artêmia salina* foi reduzida em aproximadamente 99% após tratamento FEF, e 60% em OA-H₂O₂ e FEFS.

Os testes de toxicidade são realizados mediante a exposição de determinados organismos (microrganismos, plantas, invertebrados e peixes) a contaminantes, avaliando os resultados em relação aos controles, que são comumente apresentados na forma de: i) dose letal média, em que a dose de amostra causa a mortandade em 50% dos organismos; ii) concentração letal média (CL₅₀), em que a concentração em uma amostra causa a mortandade de 50% dos organismos; iii) concentração efetiva média, em que a concentração em uma amostra produz um efeito agudo em 50% dos organismos; iv) concentração de efeito observado, em que a menor concentração do agente tóxico é capaz de afetar os organismos e; v) concentração de efeito não observado, em que a maior concentração do agente tóxico que não causa efeito significativo nos organismos. Esses testes são normalmente executados durante um curto tempo de exposição de 24 a 96 h (COSTA et al., 2008; MICHELETTO et al., 2020; SOBRERO; RONCO, 2004).

Os resultados também podem ser expressos quanto à Unidade Tóxica (UT), calculada de acordo com a Equação 14, sendo classificada em 5 categorias (Tabela 6), conforme seus níveis de toxicidade (PERSOONE et al., 2003).

$$UT = \frac{1}{CL_{50}} 100 \quad \text{Equação 14}$$

Em que, UT é a unidade tóxica e CL₅₀ é a concentração que causa a mortandade de 50% dos organismos testados.

Tabela 6 – Classificação da toxicidade utilizando o índice de Unidade Tóxica (UT)

Unidade Tóxica (UT)		Toxicidade
< 0,4	Classe I	Sem toxicidade aguda
0,4 < UT < 1	Classe II	Toxicidade aguda leve
1 < UT < 10	Classe III	Toxicidade aguda
10 < UT < 100	Classe IV	Toxicidade aguda alta
UT > 100	Classe V	Toxicidade aguda muito alta

Fonte: PERSOONE et al., 2003.

1.1.7.1 Toxicidade em *Artemia salina*

A *Artemia salina* é um invertebrado presente em ecossistemas marinhos em todo o mundo e tem uma forte adaptabilidade a ambientes altamente salinos, tornando-o um organismo ideal para testes de toxicidade relacionados aos tratamentos eletroquímicos. Outras características que tornam essa espécie adequada para a ecotoxicologia são: fácil manuseio e manutenção em laboratório; alta fecundidade; tamanho corporal pequeno, podendo ser acomodada em pequenas placas; adaptável a uma variedade de recursos nutricionais e ciclo de vida curto, as quais possibilitam que os testes sejam de curta duração (24 a 96 h) (NUNES et al., 2006; CAMARA, 2020). A Figura 4 mostra uma imagem da *Artemia salina* na fase adulta.

Figura 4 – Ilustração de *Artemia salina* na fase adulta



Fonte: MUNTEANU; DUMITRAȘCU, 2011.

1.1.7.2 Toxicidade em *Lactuca sativa*

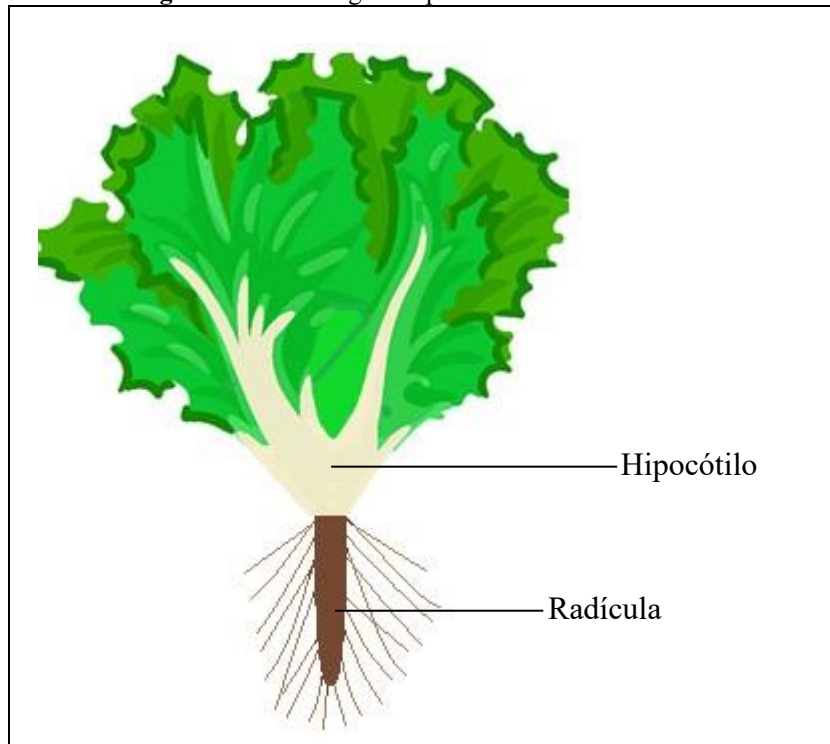
Os ensaios de toxicidade com *Lactuca sativa* são testes de toxicidade aguda, em que são avaliados os efeitos fitotóxicos do composto por um período de 120 h, considerando dois estágios de desenvolvimento da planta (SOBRERO; RONCO, 2004).

Estágio 1 – durante a fase inicial de crescimento, avalia-se a germinação das sementes e o desenvolvimento das mudas.

Estágio 2 – na fase final, analisa-se tanto a inibição da germinação quanto a inibição e o alongamento da radícula.

Essa metodologia é muito utilizada, pois tem se mostrado uma técnica simples, rápida, confiável e que não requer equipamentos sofisticados para a sua realização (BIRUK et al., 2017). A Figura 5 apresenta a morfologia da *Lactuca sativa*.

Figura 5 – Morfologia simplificada da *Lactuca sativa*



Fonte: CHENG et al., 2023.

1.1.8 Planejamento experimental

Tradicionalmente, a forma mais comum de se encontrar a melhor condição de pesquisa, durante uma análise experimental, é manter o valor de um componente constante e variar o outro até que uma situação de máximo desempenho seja encontrada, sendo conhecido como método univariado (BAŞ; BOYACI, 2007). E embora seja a metodologia mais empregada, não é necessariamente a mais assertiva, pois não leva em consideração as interações entre as variáveis. O método mais apropriado, então, é aplicar um planejamento experimental em que todos os fatores variam simultaneamente até que um valor ótimo seja encontrado (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2001; KARIMIFARD; MOGHADDAM, 2018).

O planejamento experimental ou Design of Experiments (DOE) é uma técnica desenvolvida para determinar quais variáveis representam maior influência no comportamento da pesquisa. Em suma, o que se procura é encontrar um modelo matemático adequado para reproduzir, com sucesso, um determinado fenômeno. São várias as vantagens obtidas na aplicação de um planejamento experimental, tais como: número de ensaios reduzidos, melhoria

no rendimento do processo, maior consistência dos resultados e redução dos custos operacionais (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Dentre os métodos multivariados baseados em DOE, a metodologia de superfície de resposta (MSR) tem recebido muita atenção na modelagem e otimização de experimentos (KARIMIFARD; MOGHADDAM, 2018).

A MSR baseia-se em um conjunto de métodos matemáticos e estatísticos empregados em determinado processo para encontrar a perfeita relação entre a resposta de interesse e um número definido de variáveis de controle. Essa técnica apresenta uma série de vantagens em relação aos métodos tradicionais, pois fornece uma grande quantidade de informações a partir de um número limitado de ensaios, tornando o processo rápido e de baixo custo. Além disso, é possível analisar o papel que a interação entre os fatores exerce sobre a resposta (BAŞ; BOYACI, 2007; HASSAN et al., 2020; KHURI; MUKHOPADHYAY, 2010).

A otimização do processo baseado em MSR se apoia em seis etapas: (1) estudos preliminares para determinar os fatores e seus níveis. Esse é um passo essencial para o sucesso do projeto, pois o erro na escolha dos níveis pode resultar em fracasso na otimização; (2) seleção do modelo experimental; (3) aplicação dos experimentos e obtenção dos resultados; (4) ajuste do modelo matemático aos resultados obtidos; (5) validação do modelo estabelecido por meio de gráficos e análise de variância e (6) determinação de condições ideais para o modelo (BAŞ; BOYACI, 2007; KARIMIFARD; MOGHADDAM, 2018).

O principal objetivo da MSR é determinar um polinômio que descreva adequadamente a relação entre as diferentes variáveis independentes e a variável resposta. Um polinômio de segunda ordem então é necessário (Equação 15) (LUNDSTEDT et al., 1998).

$$Y = b_o + \sum_{i=1}^K b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^K b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^K b_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad \text{Equação 15}$$

Em que, Y representa a resposta prevista; b_o atua como coeficiente constante; b_i corresponde aos coeficientes lineares; b_{ii} representa os coeficientes quadráticos e b_{ij} são os coeficientes de interação. Além disso, x_i e x_j são as variáveis independentes, k é o número de fatores e ε é o resíduo (GHAFOORI; MEHRVAR; CHAN, 2012; LUNDSTEDT et al., 1998; BHATTACHARYA, 2021).

Nos últimos anos, diversos estudos são realizados usando a MSR no tratamento de águas residuais, contendo, corante (DA ROCHA S. et al., 2023), lixiviado (PATEL; NAIR; MAKWANA, 2023), águas cinzas (DOS SANTOS et al., 2023), resíduos de petróleo (BARATI et al., 2023), surfactante (ARSLAN et al., 2018), medicamento (ZHAO, J.; SONG; ELE, 2023), hidrocarboneto aromático (ABD MANAN et al., 2019), fenol (DENG et al., 2020), inseticida

(AMIRI et al., 2018), herbicida (KERMANI; MEHRALIPOUR; KAKAVANDI, 2019), etilenoglicol (JARDAK et al., 2017), brometo de etídio (ZHANG et al., 2012), ácido benzóico (SENNAOUI et al., 2019), entre muitos outros.

1.2 OBJETIVO GERAL

Investigar a remoção de FNT utilizando os seguintes PEOAs: oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OA-H₂O₂) e eletro-Fenton (EF), em escala laboratorial e fotoeletro-Fenton solar (FEFS) em uma planta pré-piloto.

1.2.1 Objetivos específicos

- Otimizar os parâmetros de desempenho para a degradação e a mineralização de FNT por meio de um delineamento composto central, baseado em metodologia de superfície de resposta para os processos OA-H₂O₂, EF e FEFS.
- Investigar a toxicidade das soluções tratadas com *Artemia salina* e *Lactuca sativa* para avaliar a eficácia dos processos de oxidação.
- Analisar a formação dos intermediários e propor uma possível rota de degradação da FNT.
- Avaliar o custo energético e a eficiência de corrente de mineralização na remoção da FNT pelos tratamentos OA-H₂O₂, EF e FEFS.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Principais reagentes empregados nos experimentos eletroquímicos

Foram utilizados padrão FNT (Sigma-Aldrich, 98%); sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄, Vetec, 99,5%) para o preparo da solução eletrolítica; sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec, 99,5%), como fonte de Fe²⁺; ácido sulfúrico (H₂SO₄, Vetec, 98%) ou hidróxido de sódio (NaOH) para o ajuste do pH; metavanadato de amônio (NH₄VO₃, Vetec 99%) para avaliar a concentração de peróxido de hidrogênio; nitrato férrico (Fe(NO₃)₃, Vetec, 99,5%); o-fenantrolina (C₁₂H₈N₂, Vetec 99,5%) e ácido oxálico (C₂H₂O₄, Vetec, 99,5%), para a determinação da actinometria; acetonitrila (grau analítico, Vetec) para a CLAE; hidrogenofosfato de dissódico (Na₂HPO₄, Vetec, 99%) e dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄, Vetec, 99%) para o preparo de tampão fosfato. Os demais reagentes empregados foram de grau

analítico. As amostras foram preparadas com água deionizada, obtida a partir de um purificador de água com osmose reversa Gehaka OS50 LX, com resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.2 Coleta do efluente secundário

As amostras de efluente secundário foram coletadas de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) localizada na cidade de Campo Grande, Mato Grosso do Sul (MS), Brasil, com latitude $20^\circ 39' 27.27''\text{S}$ e longitude $54^\circ 50' 52.36''\text{O}$. Essa estação de tratamento opera com um reator anaeróbio de fluxo ascendente, com capacidade de operação de 1100 L s^{-1} , que recebe lixiviado de um aterro público com vazão média de $5,05 \text{ L s}^{-1}$. Os parâmetros físico-químicos do efluente, fornecido pela concessionária responsável, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Características físico-químicas do efluente secundário fornecido pela concessionária responsável pelo tratamento de água e esgoto de Campo Grande, MS, Brasil.

Parâmetros	Resultados
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$27,2 \pm 4,40$
pH	$7,05 \pm 0,07$
Turbidez (NTU)	$45,0 \pm 2,50$
Cloretos (mg L^{-1})	$68,1 \pm 0,43$
DBO (mg L^{-1})	$95,0 \pm 8,60$
DQO (mg L^{-1})	$229,5 \pm 59,73$
Nitrito (mg L^{-1})	$< 0,02 \pm 0,02$
Nitrato (mg L^{-1})	$1,4 \pm 1,13$
Nitrogênio Amoniacal (mg L^{-1})	$49,1 \pm 9,51$
Nitrogênio total (mg L^{-1})	$71,2 \pm 11,60$
Fósforo (mg L^{-1})	$5,1 \pm 1,17$
Sólidos totais (mg L^{-1})	$447,5 \pm 56,70$
COT (mg L^{-1}) *	$154 \pm 1,80$
Condutividade (mS cm^{-1})*	$0,9 \pm 0,20$

*Análise realizada no Instituto de Química, UFMS (LP6).

1.3.3 Experimentos de degradação eletroquímica

A metodologia de degradação eletroquímica foi baseada em estudos já realizados pelo grupo de pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada, do Instituto de Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, amplamente publicados em revistas científicas (DA SILVA L. et al., 2018; DA SILVA et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2023; GOZZI et al., 2017; GOZZI et al., 2018; GUELFY et al., 2018; GUELFY et al., 2019b).

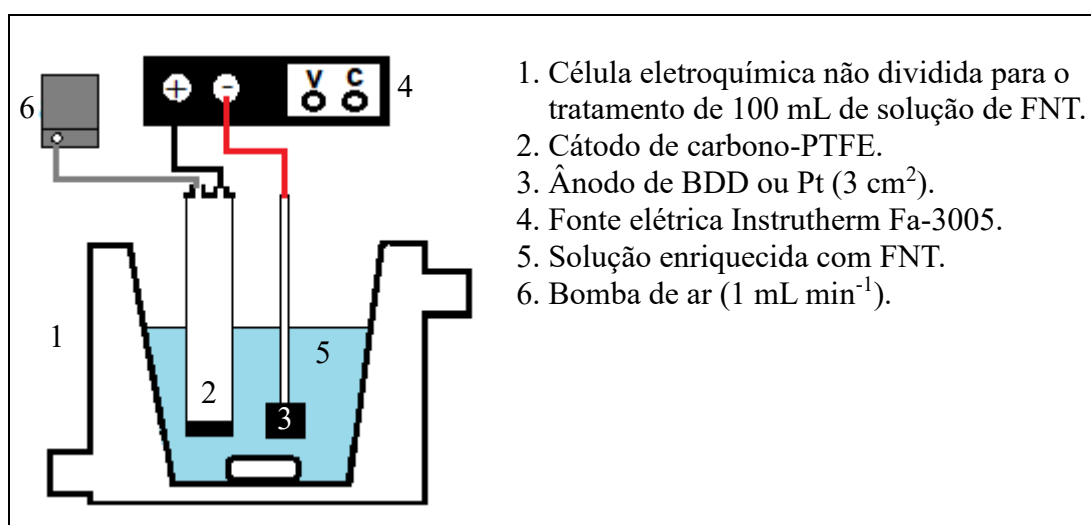
1.3.3.1 Configuração do reator em escala de laboratório

Soluções de 100 mL de FNT, contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, foram tratadas com agitação constante em uma célula eletroquímica, não dividida, equipada com uma bomba para recirculação de água. Um eletrodo de malha de carbono-PTFE, com difusão de ar (E-TEK, USA), foi usado como cátodo, em um fluxo constante de ar de 1 mL min^{-1} . Os ânodos utilizados foram eletrodos de Pt (SEMPSA, Espanha, $\geq 99\%$) ou eletrodos de diamante dopados com boro (BDD), de filme fino, produzido por meio de deposição de vapor sobre placas de silício monocristal (NeoCoat®, Suíça). Os eletrodos foram projetados com 3 cm^2 de área e separados por uma distância média de 1 cm. Os tratamentos foram realizados a uma densidade de corrente constante por meio de uma fonte elétrica Instrutherm Fa-3005. No procedimento FEF, uma lâmpada de fluorescência (Philips TL/4W/08 $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$), colocada a cerca de 6 cm da superfície da solução, foi acoplada ao reator eletroquímico como fonte de radiação.

Antes do início de qualquer procedimento experimental, foi realizada a limpeza da superfície dos eletrodos. Para isso, utilizou-se uma solução de sulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3, durante 60 min, com aplicação de 100 mA cm^{-2} de densidade de corrente.

A Figura 6 apresenta um esquema ilustrativo simplificado do sistema eletrolítico em escala laboratorial utilizado no tratamento da FNT, onde são descritos os componentes mais importantes do dispositivo experimental.

Figura 6 – Representação da configuração experimental em escala laboratorial utilizado na degradação da FNT



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

1.3.3.2 Configuração do reator em escala pré-piloto

A unidade pré-piloto é composta de dois dispositivos: um fotorreator solar e uma célula eletroquímica do tipo filtro-prensa, conectados para realizar o processo de oxidação.

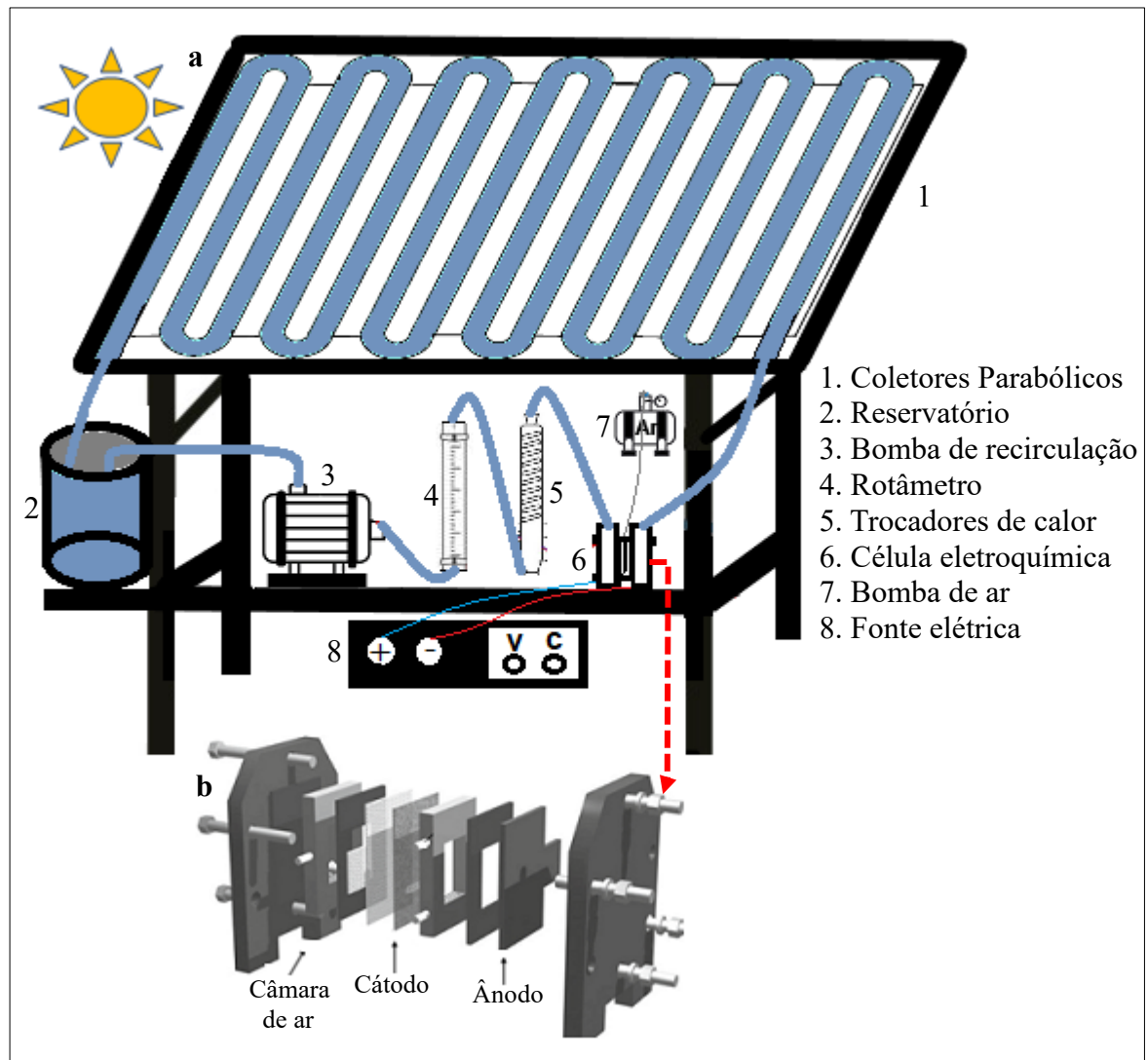
O fotorreator solar é constituído de coletores parabólicos compostos, projetado, nesse estudo, para operar com 3 tubos de vidro borossilicato com diâmetro interno de 2,8 cm e comprimento de 85 cm, acoplados em série por conexões de polipropileno, montados sobre uma plataforma de alumínio com inclinação de 15°. A montagem experimental está localizada próximo ao laboratório de pesquisa 6 (LP6) do Instituto de Química, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, cidade de Campo Grande, Brasil (20°30'20.6"S 54°37'02.1"W) (DOS SANTOS et al., 2023). O dispositivo consiste em um sistema contendo tanque de armazenamento, bomba de circulação, medidor de vazão e trocadores de calor. Nesse estudo, foram utilizados 8 L de solução de FNT em cada experimento, que foi recirculada continuamente por meio da célula eletroquímica a uma vazão de 150 L h⁻¹.

A célula eletroquímica do tipo filtro-prensa é equipada com uma placa fina de Pt (SEMPSA, Suíça) e um eletrodo de difusão de ar de carbono-PTFE (E-TEK, USA), como ânodo e cátodo, respectivamente, ambos com 20 cm². A superfície interna do cátodo operou em contato com uma câmara de gás na qual um fluxo de ar de 1 mL min⁻¹ foi continuamente injetado para a eletrogeração de H₂O₂.

Os ensaios foram realizados com densidade de corrente fornecida por uma fonte de alimentação Instrutherm Fa-3005. As análises foram efetuadas entre os meses de agosto e outubro de 2022, em dias ensolarados, a partir das 11h, sendo o pH previamente ajustado para 3,0 com H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) e a temperatura da solução controlada em 30 °C (± 2 °C).

Antes do início de qualquer procedimento experimental foi efetuado a limpeza do fotorreator solar e da célula eletroquímica. Para isso, utilizou-se uma solução de sulfato de sódio 0,05 mol L⁻¹ a pH 3 e 25 °C, durante 60 min, com aplicação de 60 mA cm⁻² de densidade de corrente. Uma ilustração simplificada da planta pré-piloto é exibida na Figura 7.

Figura 7 – Esquema ilustrativo do sistema pré-piloto contendo: a) Fotorreator solar e b) Célula eletroquímica



Fonte: a) Elaborado pelo autor, 2023; b) SIRÉS et al., 2014.

1.3.4 Planejamento Experimental

A fim de investigar e otimizar as variáveis independentes aplicadas no tratamento da FNT em relação à variável resposta (% degradação e % mineralização da FNT), foi empregado um delineamento composto central (DCC). O DCC, um modelo MSR de segunda ordem, foi o planejamento selecionado para avaliar os efeitos lineares, quadráticos e de interação das variáveis independentes, pois esse modelo possui mais graus de liberdade, se comparado a outras técnicas, o que resulta em um modelo simples e confiável (BAŞ; BOYACI, 2007).

Três delineamentos experimentais foram realizados: i) Planejamento 2^4 para o tratamento EF com as seguintes variáveis independentes: concentração de FNT (mg L^{-1}), concentração de Fe^{2+} (mg L^{-1}), densidade de corrente (mA cm^{-2}) e tempo (min); ii) planejamento 2^3 para o processo OA- H_2O_2 , contendo as variáveis: pH, densidade de corrente (mA cm^{-2}) e

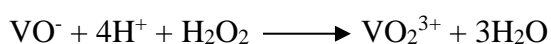
tempo (min), e iii) planejamento 2^3 para o processo FEFS, com as variáveis: concentração de Fe^{2+} (mg L^{-1}), densidade de corrente (mA cm^{-2}) e tempo (min).

É importante salientar que houve a utilização de dois intervalos de tempo diferentes para avaliar os processos de degradação e mineralização da FNT. Os experimentos foram randomizados e os resultados analisados usando o programa estatístico Minitab Statistical Software 19, versão de teste. O software inclui análise de variância, valor-p de probabilidade, coeficiente de determinação (R^2), que mede o ajuste do modelo, e gráficos de superfície, que ilustram a relação entre as variáveis independentes e as respostas. As variáveis e seus respectivos níveis correspondentes estão dispostos, de forma detalhada, na sessão de resultados e discussão.

1.3.5 Métodos analíticos

1.3.5.1 Monitoramento do H_2O_2 produzido

Antes dos experimentos de degradação, foram realizados estudos para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em diferentes condições experimentais, utilizando 100 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH 3 e densidade de corrente de 85 mA cm^{-2} para EF e OA- H_2O_2 e 65 mA cm^{-2} para FEFS durante 360 min. Para as reações baseadas em Fenton, foram adicionados 30 mg L^{-1} de Fe^{2+} , com a utilização de um cátodo de carbono-PTFE com difusão de ar e ânodos de BDD ou Pt com 3 cm^2 de área. Com base em metodologia proposta por Nogueira et al. (2005), a concentração de H_2O_2 foi determinada por análises colorimétricas, aplicando o método de complexação por metavanadato. A reação de H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) é apresentada na Equação 16. Uma curva padrão foi previamente construída em várias concentrações de H_2O_2 ($0,31 \text{ mmol L}^{-1}$ a 60 mmol L^{-1}), sendo a equação: $\text{ABS} = 0,0266[\text{H}_2\text{O}_2] + 0,0109$, com $R^2 = 0,998$, $\text{LD} = 0,1163 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 1,320 \text{ mmol L}^{-1}$. A investigação foi realizada mediante a adição de 2 mL da amostra e 3 mL de metavanadato de amônio $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$ e completado o volume para 10 mL com água ultrapura. A concentração de H_2O_2 foi medida espectrofotometricamente em um comprimento de onda de 450 nm. Todos os ensaios foram executados em um espectrofotômetro UV/Vis T70/T80, Kasuaki Instruments.

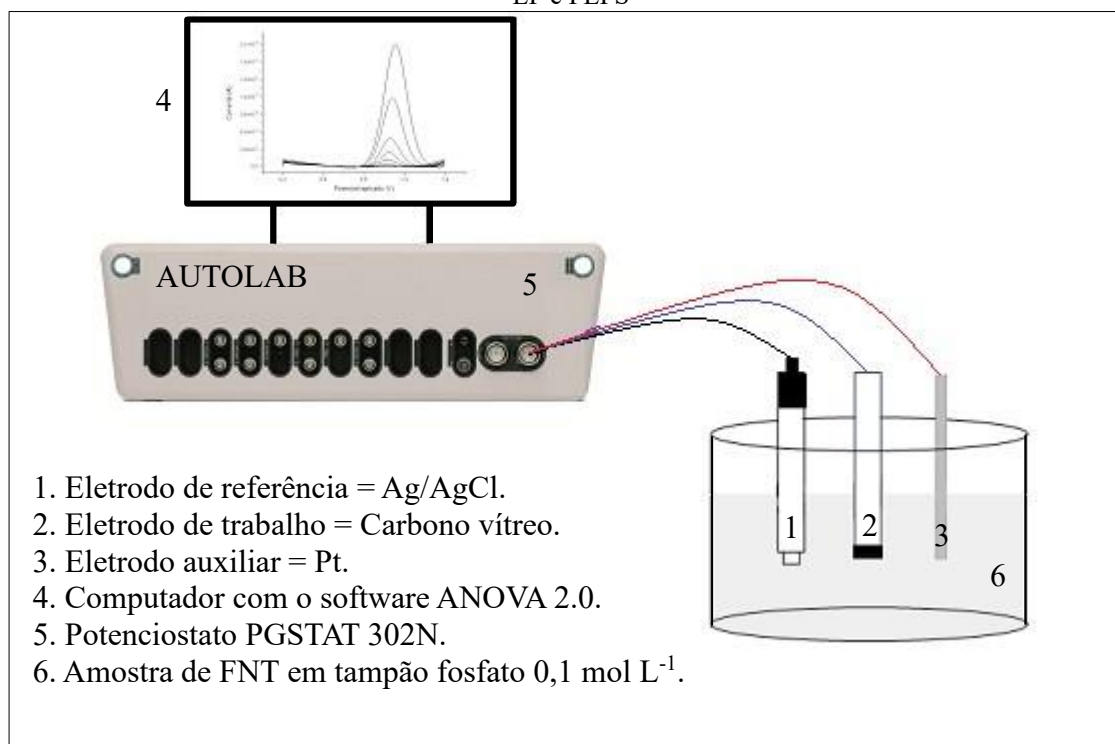


Equação 16

1.3.5.2 Determinação da FNT

As concentrações de FNT foram determinadas usando dois métodos diferentes. Para os processos EF e FEFS, foi adaptado um método eletroquímico proposto por Yin et al. (2012). Nesse sistema, os ensaios eletroquímicos foram realizados com uma célula convencional de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado carbono vítreo, com área geométrica de $1,10 \text{ cm}^2$. Ag/AgCl e Pt foram usados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Aliquotas de 2 mL de FNT, coletadas em diferentes tempos experimentais, foram adicionadas em balão volumétrico e completado o volume para 10 mL com solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, em seguida, introduzidas no sistema eletroquímico. O sistema foi então conectado a um potenciostato Autolab PGSTAT 302N, da Metrohm, e as leituras foram realizadas usando o software ANOVA 2.0. A voltametria de pulso diferencial foi feita de acordo com os seguintes parâmetros: potencial de incremento = $0,004 \text{ V}$, amplitude de pulso = $0,05 \text{ V}$, largura de pulso = $0,05 \text{ s}$, largura da amostra = $0,0167 \text{ s}$, período de pulso = $0,2 \text{ s}$ e tempo de silêncio = 2 s . Uma curva padrão foi construída em diferentes concentrações de FNT ($0,0898$ a $89,6 \text{ mg L}^{-1}$), com LD = $0,0880 \text{ mg L}^{-1}$ e LQ = $0,264 \text{ mg L}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$). Um esquema simplificado do sistema eletroquímico de três eletrodos está representado na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração simplificada do sistema eletroquímico utilizado na determinação de FNT pelos processos EF e FEFS



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Para o processo OA-H₂O₂, o decaimento de FNT foi monitorado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um comprimento de onda de 240 nm, usando um cromatógrafo Shimadzu SPD-M20A com coluna C18 e detector de arranjo de diodo. A fase móvel foi composta por acetonitrila/água (0,1% ácido fórmico), em uma proporção de volume 60:40 com vazão de 0,8 mL/min (LI et al., 2020). Uma curva padrão foi obtida com diferentes concentrações de FNT (0,0582 a 140 mg L⁻¹), com LD = 0,0582 mg L⁻¹ e LQ = 0,1745 mg L⁻¹ ($R^2 = 0,999$).

Os resultados dos experimentos de decaimento foram utilizados para estudos cinéticos baseados na constante de pseudo-primeira ordem para o decaimento da FNT, segundo a Equação 17 (PACHECO-ÁLVAREZ et al., 2023).

$$k = \frac{\ln [FNT]_0 / [FNT]_t}{t} \quad \text{Equação 17}$$

Em que, k é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem para a degradação da FNT, t é o tempo de reação, $[FNT]_0$ é a concentração inicial de FNT e $[FNT]_t$ a concentração final de FNT.

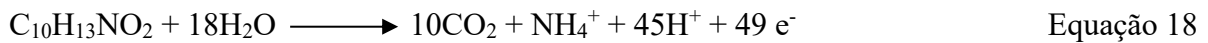
1.3.5.3 Determinação do Carbono Orgânico Não-Purgável

A mineralização da FNT foi monitorada por análise de carbono orgânico não purgável, em inglês, Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC). O método NPOC consiste na determinação direta do carbono orgânico total, desconsiderando a fração de carbono inorgânico presente na amostra. Isso é possível por meio da acidificação da amostra, que converte o carbono inorgânico em CO₂. Após a acidificação, a amostra (sem carbono inorgânico) é injetada no forno de combustão catalítico a 680 °C, onde toda a matéria orgânica é oxidada a CO₂. A quantificação é realizada por um detector de absorção de infravermelha não dispersiva (NDIR), que produz um sinal equivalente à medida de carbono total. A mineralização foi, então, monitorada com um analisador Shimadzu TOC-V CPN, equipado com um auto-amostrador. Os resultados foram obtidos a partir de uma curva de calibração na faixa de 2 – 100 mg L⁻¹, com hidrogenofalato de potássio - C₈H₅O₄K, mostrando LQ = 0,180 mg/L⁻¹ e LD = 0,053 mg/L⁻¹ ($R^2 = 0,999$).

1.3.5.4 Eficiência de Corrente de Mineralização e Consumo Energético

Durante a mineralização, a FNT é convertida, em último estágio, em CO₂, H₂O e íons nitrogenados. Então, para avaliar a eficiência da corrente de mineralização (ECM), é necessário identificar qual é o íon predominante durante a oxidação de FNT. Assim, uma solução contendo 100 mg L⁻¹ de FNT, 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e pH 3, foi tratada a uma densidade de corrente de 85 mA cm⁻², resultando em 95% de mineralização após 600 minutos de reação.

O estudo do íon nitrito (NO₂⁻) foi determinado pelo método SM 23^a Ed. 4500 NO₂ B e apresentou 0,0022 mmol L⁻¹. O íon nitrato (NO₃⁻) foi realizado pelo método TC-PS-055 e apontou 0,098 mmol L⁻¹. O íon amônio (NH₄⁺) foi realizado pelo método SM 2120 C e exibiu 0,51 mmol L⁻¹. Um relatório com os dados encontra-se no apêndice A. Com base nesses resultados, uma reação de mineralização da FNT foi proposta (Equação 18), considerando a predominância do íon NH₄⁺.



Portanto, é possível estimar a eficiência da corrente de mineralização (% ECM) na remoção da FNT, de acordo com a equação 19 (SKOUMAL et al., 2008).

$$\% \text{ ECM} = \frac{nFV_s\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}}{4,32 \times 10^7 mIt} 100 \quad \text{Equação 19}$$

Em que, F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹); V_s é o volume da solução (L); Δ(COT)_{exp} é o decaimento experimental de COT (mg L⁻¹); 4,32 x 10⁷ é o fator de correção (3600 s h⁻¹ x 12000 mg mol⁻¹); m é o número de átomos de carbono em cada molécula de FNT (10 átomos); I é a corrente aplicada (A); t é o tempo de eletrólise (h) e n é o número de elétrons com base na total mineralização da FNT (49 e⁻).

O Consumo Energético (CE) por unidade de massa (kWh g⁻¹ COT) foi calculado por meio da Equação 20 (FLOX et al., 2007).

$$\text{CE} = \frac{E_{\text{cel}} It}{V_s \Delta(\text{COT})_{\text{exp}}} \quad \text{Equação 20}$$

Em que, E_{cel} é a tensão média da célula (V); I é a corrente aplicada (A), t é o tempo de eletrólise (h), V_s é o volume da solução tratada (L) e Δ(COT)_{exp}, a variação do COT (mg L⁻¹).

1.3.5.5 Determinação dos intermediários de degradação da FNT

A identificação dos intermediários formados, durante a degradação da FNT, foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, acoplado à Espectrometria de massas (CLAE-MS), operado por um sistema cromatográfico provido de uma bomba Shimadzu LC-20AD, coluna Kinetex-C18 (2,6 μm , 150 mm \times 2,2 mm) a 50 $^{\circ}\text{C}$, acoplado a um espectrômetro de massas Bruker Daltonics Microtof-QIII, com fonte de ionização do tipo elétron, detector quadropolo-triplo e tempo de voo operando em modo positivo e negativo. A fase móvel consistiu em um gradiente linear de água e acetonitrila, contendo 1% de ácido acético a uma vazão de 0,3 mL min^{-1} . Os espectros foram adquiridos na faixa m/z 120 – 600. As amostras para análise CLAE-MS foram obtidas a partir do tratamento de 100 mL de solução com 50 mg L^{-1} de FNT, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , em pH 3 e 85 mA cm^{-2} de densidade de corrente em 5, 11 e 30 min de reação. Para EF, foi adicionado 30 mg L^{-1} de Fe^{2+} . O apêndice B apresenta os espectros de massa de intermediários de degradação da FNT.

1.3.5.6 Outros métodos analíticos

O pH foi medido antes e após cada tratamento a partir de um pHmetro Crison 2000. A condutividade do efluente foi medido usando um condutivímetro PHOX C1200.

1.3.6 Actinometria Química

A actinometria química é uma técnica largamente utilizada em processos oxidativos avançados que utilizam radiação, cujo principal objetivo é medir a incidência de fótons emitidos por uma lâmpada em um sistema fotoquímico. A metodologia utilizada neste trabalho baseia-se na preparação de uma solução complexante de 1,10-fenantrolina (0,01 mol L^{-1}) em uma solução tampão de acetato de sódio 0,5 mol L^{-1} (BRAUN; MAURETTE; OLIVEIROS., 1991; HATCHARD; PARKER, 1956; MACHULEK et al., 2007), sendo 10 mL dessa solução transferidos para tubos protegidos da luz. Uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol L^{-1} foi, então, preparada e transferida para o dispositivo eletroquímico com a lâmpada ligada. As amostras foram coletadas inicialmente (antes de ligar a lâmpada) e em intervalos de 30 segundos, durante 10 min de processamento. As amostras foram adicionadas em tubos contendo a solução complexante e mantidas em repouso no escuro por 1 h. Após esse período, foi avaliada a absorbância, em 510 nm, do complexo formado tris (1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} ($[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$)

(MACHULEK JUNIOR et al., 2007). Assim, a intensidade de fótons incidente pela lâmpada de fluorescência de luz negra Philips TL/4W/08 utilizada no processo FEF foi igual a $7,41 \times 10^3$ eins s^{-1} .

1.3.7 Ensaios de toxicidade

1.3.7.1 Toxicidade aguda com *Artemia salina*

Os testes de toxicidade foram realizados em neonatos de *Artemia salina*, incubados durante 24 a 48 h em solução de sal marinho (32 g L^{-1}), sob iluminação e aeração constantes. Os microcrustáceos com vida útil máxima de 48 h foram dispostos em soluções pré-tratadas (3 mL para cada teste), com concentrações de 70%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25% (v/v) (DA SILVA L. et al., 2018), além de um controle negativo contendo apenas solução salina em pH 8–9. Uma solução de dicromato de potássio a 1% foi usada como controle positivo. Os experimentos foram realizados em triplicata (5 indivíduos por réplica), por 72 h ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e sob um período de 16 h em claro e 8 h no escuro. O H_2O_2 residual foi removido com solução de catalase bovina ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), antes dos testes (MOREIRA et al., 2015). As larvas mortas foram contadas e a concentração letal média (CL_{50}) foi calculada (DA SILVA L. et al., 2018). Os resultados foram transformados em Unidades Tóxicas, usando a fórmula $\text{UT} = (1/\text{CL}_{50}) \times 100$ (PERSOONE et al., 2003). A figura 9 ilustra as duas principais etapas do teste de toxicidade com *Artemia salina*.

Figura 9 – Principais etapas dos testes de toxicidade em *Artemia salina*, sendo: a) Incubação dos cistos e b) Exposição dos organismos às soluções tratadas

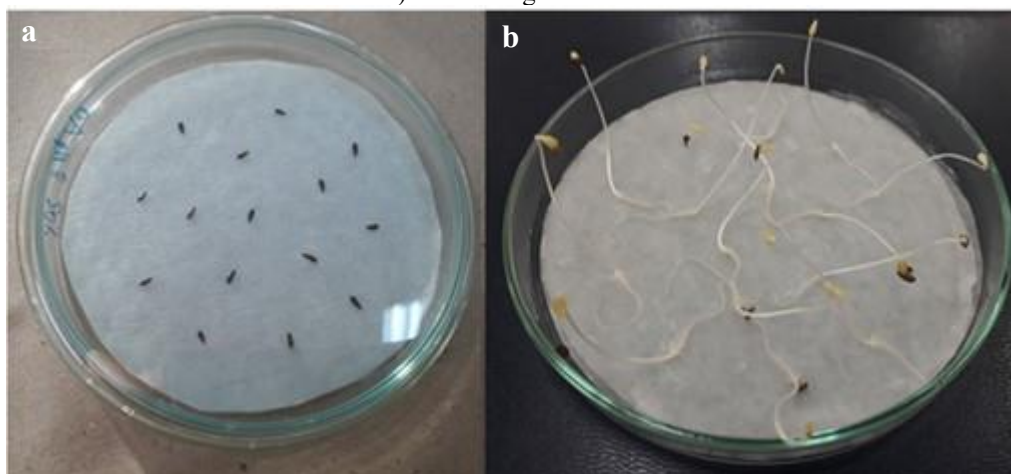


Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

1.3.7.2 Toxicidade aguda com *Lactuca Sativa*

Nesse estudo, foram avaliados os efeitos do tratamento da FNT no processo de germinação de sementes de alface mimosa (*Lactuca sativa*). As sementes de alface foram adquiridas de uma empresa comercial (marca ISLA). Em uma placa de Petri, foram utilizadas 15 sementes em papel de germinação, embebido em 4 mL de solução tratada nas seguintes diluições: 70%, 50%, 25% e 12,5% (v/v) (DA SILVA L. et al., 2018). O controle negativo foi realizado com água destilada e o controle positivo com nitrato de zinco a 1%. O H₂O₂ residual foi removido com solução de catalase bovina (0,1 g L⁻¹), antes dos testes (MOREIRA et al., 2015). O armazenamento foi feito no escuro, a 24 °C, por 120 h. Após esse período, verificou-se o número total de sementes germinadas e realizada a medição do comprimento da radícula (SANTOS et al., 2020). A figura 10 apresenta as principais etapas do teste.

Figura 10 – Esquema simplificado para o teste de toxicidade em *Lactuca sativa*, sendo: a) Adição de sementes e b) Sementes germinadas



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

O índice de germinação foi calculado a partir da Equação 21.

$$\% IG = \frac{SGA \cdot CRA}{SGC \cdot CRC} 100 \quad \text{Equação 21}$$

Em que, IG é o índice de germinação; SGA é o número de sementes germinadas nas amostras; CRA é o comprimento médio da radícula na amostra; SGC é o número de sementes germinadas no controle e CRC é o comprimento médio da radícula no controle. Os valores de IG, entre 0% e 40%, indicam inibição severa; entre 40% e 80%, inibição leve; entre 80% e 120%, sem efeito significativo, e acima de 120%, são considerados estimuladores de crescimento (CESARO et al., 2015).

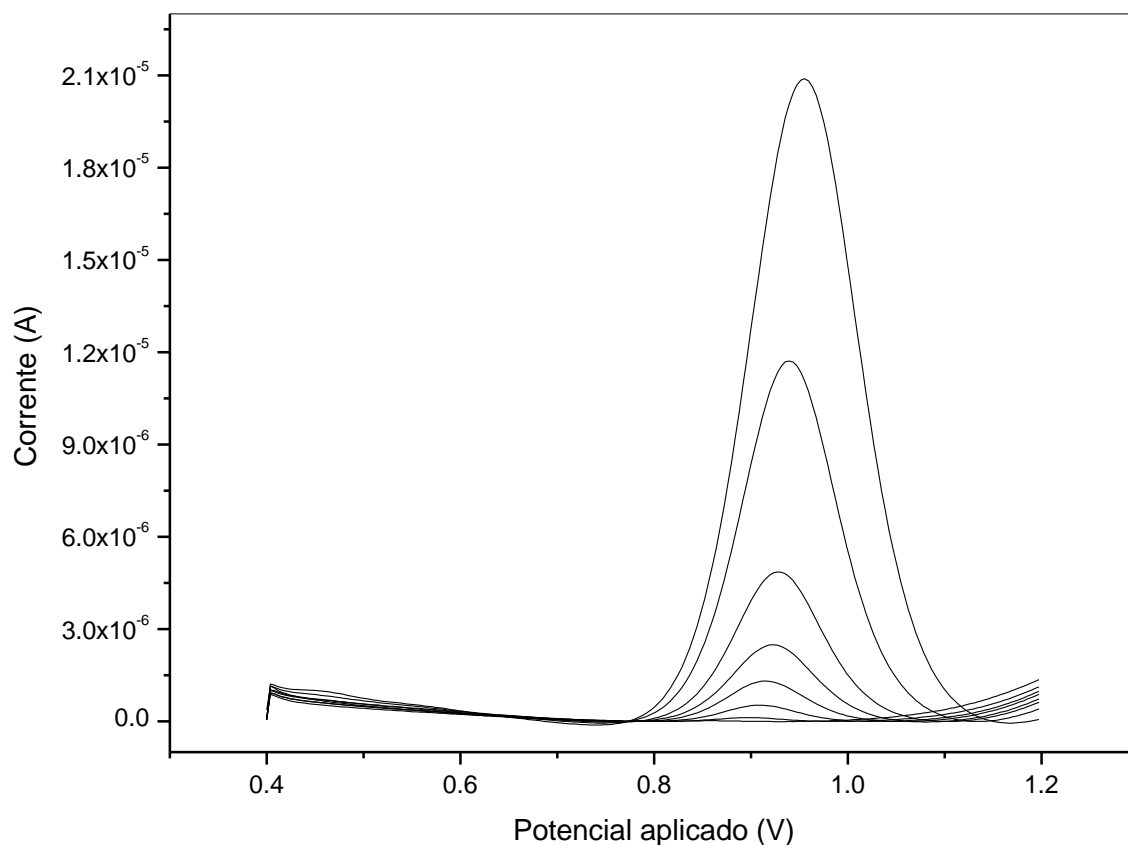
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Análises voltamétricas, ensaios preliminares e avaliação de eletrogeração de H₂O₂

1.4.1.1 Análises voltamétricas para determinação de degradação da FNT

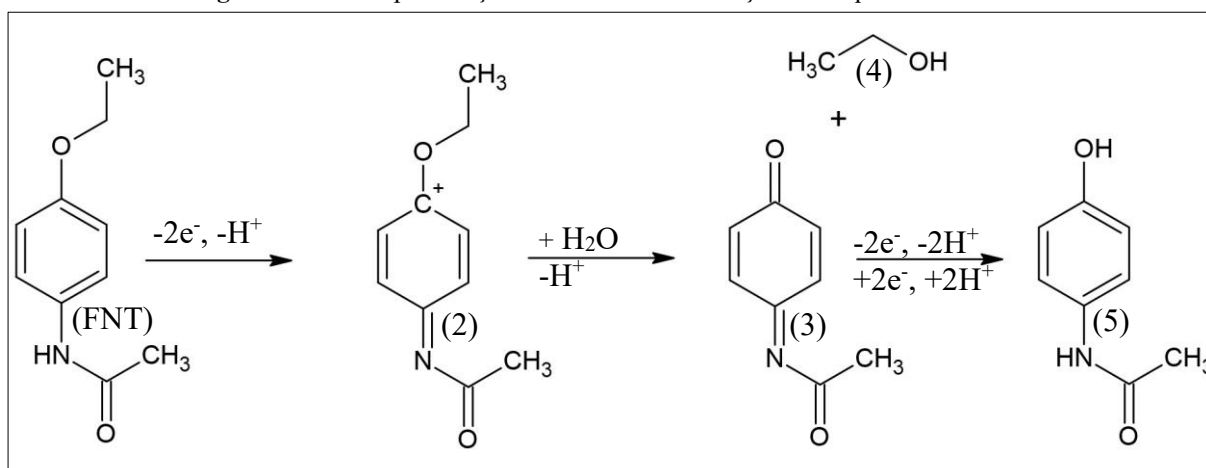
Para os processos EF e FEFS os experimentos eletroquímicos para determinação da concentração de FNT foram realizados usando uma célula convencional de três eletrodos. A Figura 11 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial em diferentes concentrações de FNT realizadas em tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹). De acordo com os resultados, os valores de corrente de oxidação da FNT apresentaram uma ótima relação linear com a concentração de FNT, na faixa de 0,0898 a 89,6 mg L⁻¹, com pico de oxidação bem definido observado em 0,940 V, com LD = 0,0880 mg L⁻¹ e LQ = 0,264 mg L⁻¹ ($R^2 = 0,999$). Portanto, o método apresenta boa reprodutibilidade e excelente desempenho para determinar a concentração de FNT.

Figura 11 - Voltamogramas de pulso diferencial em concentrações de FNT (0,0898 a 89,6 mg L⁻¹), realizadas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹



O comportamento eletroquímico da FNT é conhecido e descrito na literatura. A FNT pode sofrer várias reações que levam à formação de diferentes produtos. Na primeira etapa ocorre a abstração de elétron, seguida de uma reação de desprotonação da FNT, levando a formação de um carbocátion (2). Este, por sua vez, sofre ataque nucleofílico da água, gerando o N-acetil-p-benzoquinona imina (3) e um álcool (4). Finalmente, o subproduto formado, através da abstração de elétrons e rearranjo molecular, produz o acetaminofeno (paracetamol) (5) (BUSSY et al., 2013; NOURI-NIGJEH et al., 2011). A Figura 12 mostra a principal rota de oxidação eletroquímica da FNT.

Figura 12 – Principais reações envolvidas na oxidação eletroquímica da FNT



Fonte: BUSSY et al., 2013.

1.4.1.2 Ensaios preliminares de degradação da FNT

A primeira série de experimentos foi realizada para avaliar a estabilidade da FNT em radiação UV-A. Para isso, testes foram realizados em uma célula com 100 mL de solução, contendo 50 mg L⁻¹ de FNT, 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e pH 3,0 em 30 min de reação, sem corrente elétrica e com uma lâmpada de fluorescência (Philips TL/4W/08, λ_{max} = 360 nm). Foi constatado que a FNT não sofreu fotólise direta significativa na presença de radiação UV-A, com apenas 1,8% (± 0,3) de degradação em 30 min. Conclusões semelhantes foram relatadas anteriormente para a degradação da FNT por fotólise (GAO et al., 2021b; TAN et al., 2021a; ZHU et al., 2018).

A avaliação da degradação preliminar da FNT foi realizada por meio de ensaios laboratoriais de bancada utilizando-se dois processos eletroquímicos: EF e OA-H₂O₂. Nesses processos, diversos parâmetros operacionais influenciam a eficiência do tratamento (SIRÉS et al., 2014).

Portanto, após amplo levantamento bibliográfico, os seguintes fatores foram considerados mais relevantes e aplicados ao estudo: concentração inicial de FNT, densidade de corrente, tempo de reação e, concentração de Fe^{2+} , para as reações baseadas em Fenton, além do pH para OA- H_2O_2 . (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DA SILVA et al., 2016; DA SILVA L. et al., 2018; GOZZI et al., 2017; GUELFY et al., 2018; GUELFY et al., 2019b; SIRÉS et al., 2007; SIRÉS et al., 2014). Sulfato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH igual a 3,0, para as reações baseadas em processos Fenton, frequentemente relatados como ideais (BRILLAS, 2023; NIDHEESH et al., 2023b; OTURAN, 2009; SIRÉS et al., 2014) foram definidos como parâmetros constantes.

Os experimentos preliminares foram conduzidos em uma célula eletroquímica, contendo 100 mL de solução sob agitação constante, com cátodo de Carbono-PTFE, alimentado com um fluxo de ar e ânodos de BDD ou Pt, sob as seguintes condições experimentais: 50 mg L^{-1} de FNT, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de corrente de 85 mA cm^{-2} , além de pH 3,0 para as reações baseadas em processos Fenton.

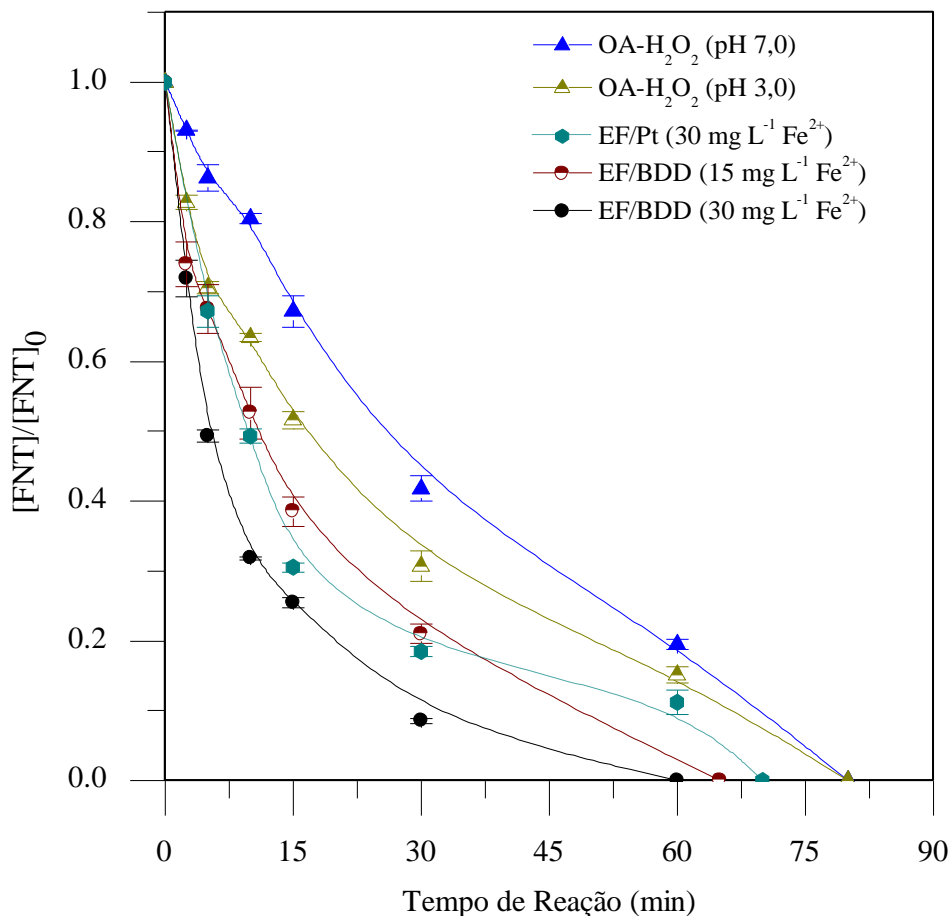
As seguintes condições operacionais foram testadas: concentração de Fe^{2+} (15 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1}) para EF, pH (3,0 e 7,0) para OA- H_2O_2 , além do tempo de reação para todos os processos. Os resultados são ilustrados na Figura 13.

De acordo com os resultados, o processo EF com ânodo de BDD, nas concentrações de 30 mg L^{-1} e 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} , apresentaram 69,0% e 47,0% de degradação, respectivamente, em 10 min de reação. E 100% de degradação, em 60 e 65 min de reação, respectivamente. Portanto, embora o processo tenha se mostrado mais eficiente em concentrações mais elevadas de Fe^{2+} , o aumento da eficiência não foi proporcional ao aumento da concentração de íons ferrosos.

Para o processo OA- H_2O_2 , os 10 minutos iniciais de reação indicaram um rendimento mais elevado em pH 3,0, com degradação de 37%, em comparação com pH 7, que rendeu apenas 20,0%. Contudo, em ambos os valores de pH, a degradação completa ocorreu em 80 minutos. Portanto, nesses ensaios iniciais, o pH não desempenhou um papel tão significativo na degradação da FNT.

Com relação ao material anódico, apesar do BDD apresentar maior eficácia para o processo EF, uma vez que a degradação completa da FNT ocorreu em apenas 60 min, a Pt, também foi consideravelmente eficaz, pois demandou 70 min para degradar totalmente a FNT. Assim, a significativa superioridade do BDD se deve à sua capacidade de formar radicais HO^\bullet adicionais em sua superfície ($\text{BDD}(\text{HO}^\bullet)$), além daqueles já gerados na solução (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; NIDHEESH et al., 2023b).

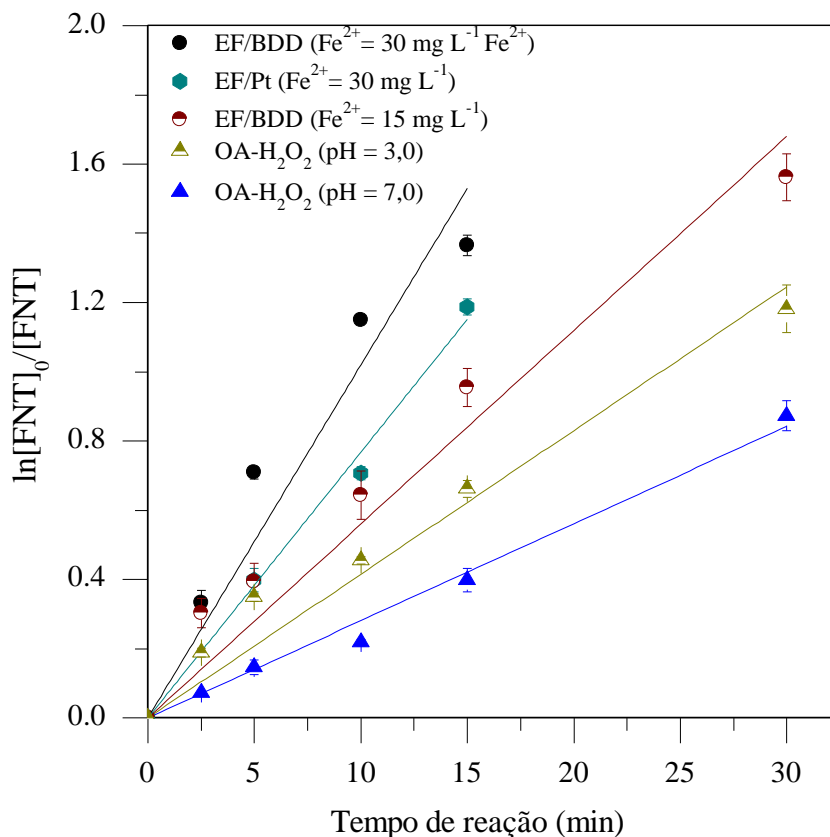
Figura 13 – Estudos preliminares de evolução da degradação de FNT ao longo do tempo pelos processos EF e OA-H₂O₂, contendo 50 mg L⁻¹ de FNT, 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, 85 mA cm⁻² de *j*, pH 3,0 e 25 ° C



A figura 14 retrata a cinética de reação para os 30 minutos iniciais de degradação de FNT. Para o processo EF, os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem indicam, nos 30 min iniciais de reação, a seguinte ordem de eficiência: EF/BDD (30 mg L⁻¹ Fe²⁺, $k = 0,102$ e $R^2 = 0,970$) > EF/Pt (30 mg L⁻¹ Fe²⁺, $k = 0,0767$ e $R^2 = 0,996$) > EF/BDD (15 mg L⁻¹ Fe²⁺, $k = 0,0560$ e $R^2 = 0,978$). Esses resultados indicam que o ânodo de BDD é mais eficiente que o ânodo de Pt para a degradação da FNT. Além disso, a concentração de Fe²⁺ é um fator determinante para o rendimento do processo.

Para o processo OA-H₂O₂ a seguinte ordem de eficácia é observada: OA-H₂O₂ (pH = 3,0, $k = 0,0415$ e $R^2 = 0,981$) > OA-H₂O₂ (pH = 7,0, $k = 0,0281$ e $R^2 = 0,993$).

Figura 14 – Cinética de degradação da FNT, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para os 30 min iniciais de reação pelos processos EF e OA-H₂O₂, contendo 50 mg L⁻¹ de FNT, 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, $j = 85$ mA cm⁻², pH 3,0 e 25 °C



Os resultados da análise preliminar para a mineralização da FNT são ilustrados na figura 15. De acordo com os resultados, é possível observar que o processo EF é ligeiramente superior à OA-H₂O₂, visto que o processo EF/BDD, com 30 mg L⁻¹ de Fe²⁺, apresentou 67,0% de mineralização, enquanto a OA-H₂O₂, em pH 3,0, exibiu 56%.

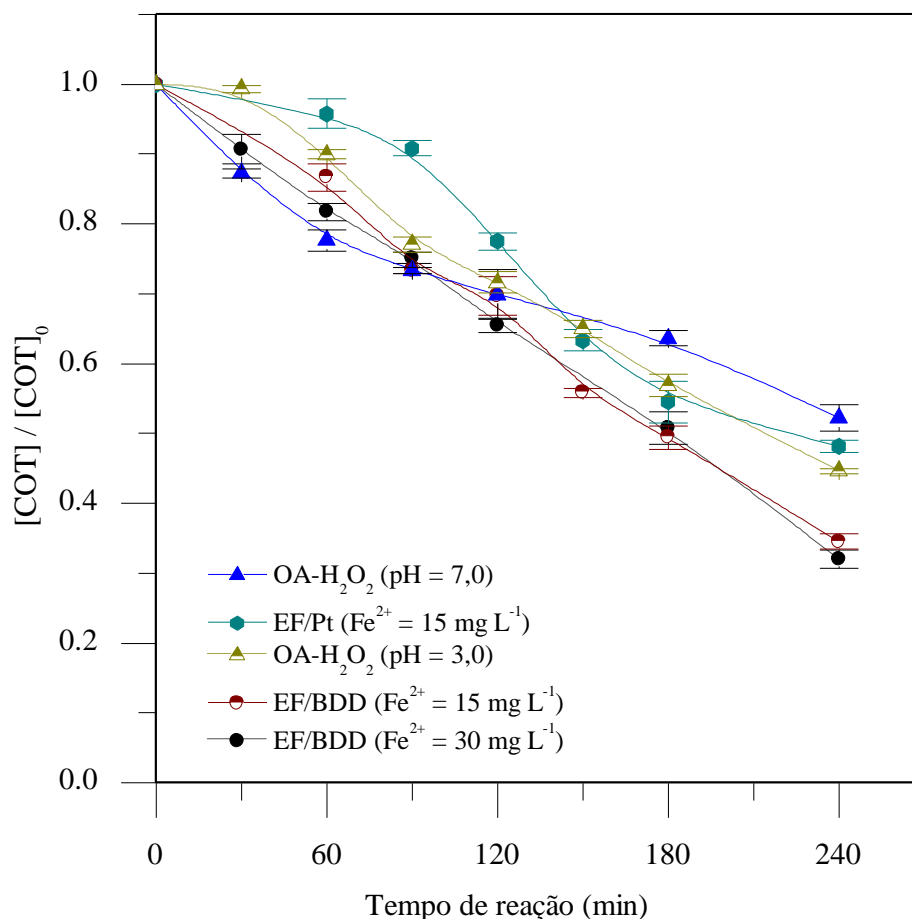
E, como já mencionado no processo de degradação, para a mineralização da FNT, a seleção do material anódico é fundamental para alcançar a máxima eficiência do processo, sendo o BDD significativamente superior, visto que, em condições semelhantes (ou seja, EF e Fe²⁺ = 15 mg L⁻¹), houve 65,5% e 51,8% de mineralização com os ânodos de BDD e Pt, respectivamente. Outros estudos também relataram maior eficácia do BDD, se comparado à Pt, para degradação de poluentes orgânicos (GUELFÍ et al., 2019a; KARAOĞLU et al. 2023; SIRÉS et al., 2007). Isso ocorre porque o BDD é capaz de produzir maiores quantidades de espécies reativas em sua superfície BDD(HO[•]) (Equação 7), responsáveis pela degradação do contaminante (NIDHEESH et al., 2023a).

Diversos elementos influenciam o rendimento do processo, como o pH do meio reacional. Assim, o tratamento de OA-H₂O₂, em pH 3,0, alcançou o melhor resultado, com 55,4% de mineralização em 240 min. Isso ocorre porque a produção eletrolítica de H₂O₂ é facilitada,

uma vez que o próton é fundamental para a redução de elétrons de oxigênio no cátodo (NIDHEESH et al., 2023b). Embora, em pH 7,0, tenha ocorrido uma boa taxa de mineralização de 47,8%. Portanto, como a maioria dos efluentes possui pH básico ou próximo do neutro (GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018), esses dois níveis serão avaliados.

Em relação ao tempo de reação, é possível observar comportamentos bem distintos de degradação e mineralização. A degradação ocorre em curtos períodos, em torno de 60 a 80 min, enquanto a mineralização ocorre em períodos mais longos, acima de 240 min. Por consequência, no planejamento experimental, será preciso estabelecer intervalos de tempos diferentes para a degradação e mineralização da FNT.

Figura 15 – Estudos preliminares de evolução da mineralização de FNT durante 240 min de reação pelos processos EF e OA-H₂O₂, contendo 50 mg L⁻¹ de FNT, 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, 85 mA cm⁻² de *j*, pH 3,0 e 25 °C



A concentração de Fe²⁺ é um dos fatores determinantes da eficiência do tratamento de oxidação envolvendo PEOAs, pois reage com H₂O₂ disponível no meio reacional para formar o radical HO• (Equação 1) (BRILLAS, 2021; BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020). E, em geral, o aumento na concentração de íons ferrosos costuma acelerar o processo. Assim, concentrações de Fe²⁺ da ordem de 58 mg L⁻¹ (KADJI et al., 2021), 170 mg L⁻¹ (RAI; SINHA,

2023) e 500 mg L^{-1} (BEHROUZEH et al., 2022) para o processo EF já foram relatados. Nos estudos preliminares para a degradação (Figura 13) e mineralização da FNT (Figura 15) é possível observar que para o processo EF equipado com BDD, o aumento na concentração de Fe^{2+} de 15 mg L^{-1} para 30 mg L^{-1} não é predominante para a eficiência do processo, quando a densidade de corrente é mantida constante em 85 mA cm^{-2} . Portanto, a concentração de 15 mg L^{-1} foi adotada como um dos níveis do ponto de cubo no planejamento experimental EF, considerando o valor mínimo de 1 mg L^{-1} de Fe^{2+} para o ponto axial -2.

É importante ressaltar que esses testes preliminares são conduzidos com o objetivo de obter uma visão geral do desempenho do sistema e do comportamento das variáveis. No entanto, é preciso entender que esses experimentos apresentam limitações devido ao reduzido número de ensaios realizados. E quanto maior a variabilidade no valor dos fatores, mais diversos serão os resultados. Um exemplo é a densidade de corrente, mantida constante nestes experimentos iniciais, cuja variação pode afetar significativamente a capacidade de remoção de FNT, pois ele é responsável direto pela produção de H_2O_2 (GHJAIR; ABBAR, 2023; SIRÉS et al., 2014).

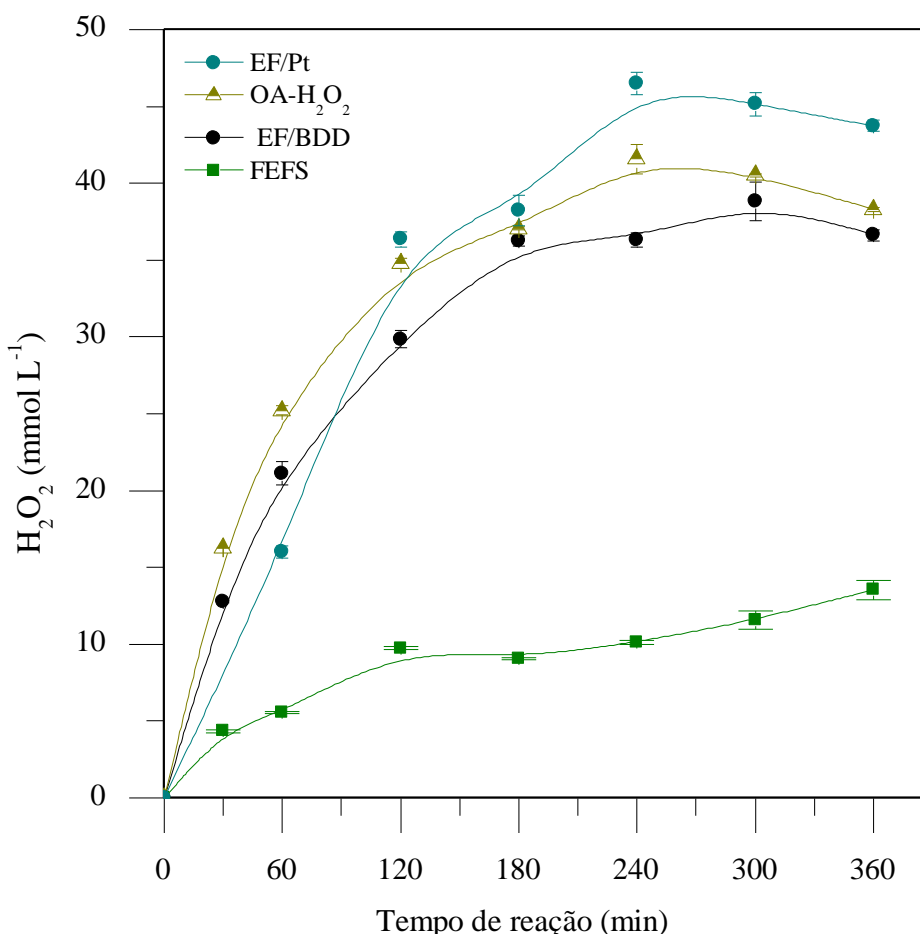
1.4.1.3 Eletrogeração de H_2O_2 no sistema eletrolítico

A figura 16 apresenta a avaliação da concentração de H_2O_2 acumulada durante a eletrólise de FNT. Para os processos EF e OA- H_2O_2 os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica indivisível, contendo cátodo de carbono-PTFE com difusão de ar e ânodo de BDD para tratar 100 mL de solução. Para o sistema FEFS, os ensaios foram realizados em um fotorreator solar, conectado a uma célula eletroquímica, dispendo de cátodo de carbono-PTFE e ânodo de Pt para tratar 8 L de solução. As condições operacionais ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito de suporte, $\text{Fe}^{2+} = 30 \text{ mg L}^{-1}$ para as reações Fenton, $\text{pH} = 3,0$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$), foram consideradas para todos os processos. Densidade de corrente de 85 mA cm^{-2} foram aplicados para os processos EF e OA- H_2O_2 e 65 mA cm^{-2} para FEFS. A partir da figura 16, pode-se observar um pequeno desvio padrão dos resultados, indicando que os dados são adequados e reprodutíveis para todos esses métodos. A quantificação de H_2O_2 é essencial, uma vez que é um dos fatores decisivos para a efetividade dos procedimentos eletroquímicos (SIRÉS et al., 2014). Os resultados mostram que o aumento da corrente favorece a produção de H_2O_2 , com concentração de 43,8, 36,6, 38,3 e $13,6 \text{ mmol L}^{-1}$, para os processos EF/Pt, EF/BDD, OA- H_2O_2 e FEFS, respectivamente, em 360 min de reação. Para os processos EF e OA- H_2O_2 , há aumento gradual de peróxido, via redução de gás oxigênio na superfície do cátodo até 240 min. Após esse tempo, a concentração de H_2O_2 se estabiliza, devido ao equilíbrio químico do

sistema, pois o H_2O_2 se decompõe de várias formas: i) oxidação (Equação 22), ii) redução (Equação 23), iii) degradação no meio reacional (Equação 24) (AGLADZE et al., 2007) ou iv) pela formação de reação parasitária (Equação 6) (BRILLAS, 2023; SIRÉS; OTURAN, 2009). Brillas; Calpe; Casado (2000), Gozzi (2014) e Guelfi (2019) observaram concentrações ainda maiores de peróxido de hidrogênio de 70, 110 e 80 mmol L^{-1} H_2O_2 , respectivamente, em um sistema eletroquímico semelhante.



Figura 16 - Eletrogeração de H_2O_2 acumulado em função do tempo de reação pelos processos EF, OA- H_2O_2 e FEFS, incluindo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH 3,0 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, além de $j = 85 \text{ mA cm}^{-2}$ para EF e OA- H_2O_2 e $j = 65 \text{ mA cm}^{-2}$ para FEFS



É importante destacar, que a produção de H_2O_2 no processo FEFS é sempre inferior, isso ocorre devido às condições operacionais mais severas neste sistema, pois, enquanto os processos EF e OA- H_2O_2 são realizados em bancada, com 100 mL de solução e a uma densidade

de corrente de 85 mA cm^{-2} , o processo FEFS foi realizado em uma planta pré-piloto, com 8 L de solução, vazão constante de 150 L h^{-1} e 65 mA cm^{-2} . No entanto, a taxa de H_2O_2 produzida no sistema FEFS é suficiente para obter níveis satisfatórios de degradação da FNT.

1.4.2 Planejamento experimental para os processos EF, OA- H_2O_2 e FEFS

Neste estudo, a eficiência de remoção da FNT foi avaliada a partir de três PEOAs: EF, OA- H_2O_2 e FEFS. Os processos EF e OA- H_2O_2 foram realizados em escala laboratorial com 100 mL de solução, enquanto o processo FEFS foi realizado em uma planta pré-piloto, acoplado a uma célula eletroquímica do tipo filtro-prensa, usando 8,0 L de solução. O processo EF foi executado em água ultrapura, conforme planejamento experimental 2⁴, cujos parâmetros operacionais foram otimizados e, em seguida, aplicados em efluente. Os tratamentos OA- H_2O_2 e FEFS foram realizados diretamente em efluente secundário, de acordo com um delineamento experimental 2³. Sendo assim, essa seção de resultados está dividida em três tópicos principais que apresentam os principais resultados sobre a degradação e a mineralização de FNT para o processo EF (Tópico 1.4.2.1), OA- H_2O_2 (Tópico 1.4.2.2) e FEFS (Tópico 1.4.2.3), assim como o consumo energético (CE) e a eficiência de corrente de mineralização (ECM), para as reações otimizadas. As Equações 25 e 26 foram utilizadas para calcular as eficiências de degradação e de mineralização de FNT, respectivamente (DE SOUZA et al., 2023).

$$\% \text{ Degradação} = 1 - \frac{[\text{FNT}]}{[\text{FNT}]_o} 100 \quad \text{Equação 25}$$

$$\% \text{ Mineralização} = 1 - \frac{[\text{COT}]}{[\text{COT}]_o} 100 \quad \text{Equação 26}$$

1.4.2.1 Delineamento Composto Central (DCC) 2⁴ para o processo EF em água ultrapura

Para o tratamento de 100 mL de FNT, pelo processo EF, um reator eletroquímico composto por um cátodo de C-PTFE e ânodos de BDD ou Pt, com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , foi utilizado. O planejamento experimental foi realizado em água ultrapura, os parâmetros otimizados e posteriormente aplicados em efluente secundário.

1.4.2.1.1 Análise estatística para degradação e mineralização da FNT

O processo EF foi realizado usando quatro variáveis independentes: concentração de FNT (mg L^{-1}), concentração de Fe^{2+} (mg L^{-1}), densidade de corrente (j) (mA cm^{-2}) e tempo (min), mantendo constantes o pH em 3,0 e a temperatura em 25 °C. As variáveis e seus respectivos níveis são apresentados na Tabela 8. Um total de 30 experimentos, gerados aleatoriamente pelo software estatístico Minitab, para cada ânodo (BDD e Pt), foram realizados, usando 16 pontos de cubo (níveis +1 e -1), 6 réplicas no ponto central (nível 0) e 8 pontos axiais (níveis +2 e -2).

Tabela 8 – Níveis do delineamento composto central 2^4 com os valores das variáveis independentes utilizadas para oxidação de FNT pelo processo EF

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
Concentração inicial de fenacetina [FNT] (mg L^{-1})	25	50	75	100	125
Concentração inicial de ferro [Fe^{2+}] (mg L^{-1})	1	15	29	43	57
Densidade de corrente (j) (mA cm^{-2})	10	35	60	85	110
Tempo de degradação da FNT (min)	2	5	8	11	14
Tempo de mineralização da FNT (min)	30	80	130	180	230

A Tabela 9 mostra as respostas para, % de degradação e % de mineralização, obtidas no software estatístico Minitab. De acordo com os resultados, os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo apresentam boa concordância, com baixo nível residual, indicando um bom ajuste da metodologia proposta. Esta é a primeira evidência que o modelo estatístico se apresenta bem ajustado.

Em uma análise preliminar pode-se constatar que, para ambos os ânodos, o experimento de melhor desempenho foi o ensaio 4, com 59,9% e 64,6% de degradação, em 8 min, para BDD e Pt, respectivamente, e 61,2% e 35,2% de mineralização para BDD e Pt, respectivamente, em 130 min, nas condições operacionais de: 25 mg L^{-1} [FNT], 29 mg L^{-1} [Fe^{2+}] e $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$. Já o ensaio 12 apresentou apenas 13,3% e 8,7% de degradação, em 5 min, para BDD e Pt, respectivamente e 12,1% e 5,3% de mineralização, para BDD e Pt, respectivamente, em 80 min, nas condições de: 100 mg L^{-1} [FNT], 15 mg L^{-1} de [Fe^{2+}] e $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$. Logo, o método EF apresenta maior eficácia em concentrações reduzidas de FNT e longos tempos de reação.

É relatado com frequência na literatura que o ânodo de BDD apresenta maior eficiência de degradação (GUELFÍ et al., 2019a; KARAOĞLU et al., 2023). Porém, neste estudo, para o processo EF, a Pt apresentou uma ligeira superioridade, com 64,6% de degradação, em comparação com 59,9% para o BDD (reação 4). Esta vantagem pode ser devido à maior quantidade de H_2O_2 produzida (Figura 16), que por sua vez gera o radical HO^\bullet , responsável pela degradação indireta de FNT (FU et al., 2022; TUFAIL; PRICE; HAI, 2020).

Tabela 9 – Delineamento Composto Central 2⁴ com as respostas de degradação e mineralização de FNT em água ultrapura pelo processo EF com ânodos de BDD e Pt

Ensaio	Variáveis					BDD				Pt			
						Degradação (%)		Mineralização (%)		Degradação (%)		Mineralização (%)	
	[FNT] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	<i>j</i> (mA cm ⁻²)	Tempo (min) (Degradação)	Tempo (min) (Mineralização)	Observ.	Pred.	Observ.	Pred.	Observ.	Pred.	Observ.	Pred.
1	75	29	60	8	130	33,5	33,4	40,0	40,9	27,2	28,0	22,8	23,4
2	75	29	60	14	230	45,9	43,2	53,0	54,0	45,0	42,2	25,9	26,3
3	75	1	60	8	130	22,0	22,4	28,2	25,0	16,0	14,5	9,8	12,1
4	25	29	60	8	130	59,9	56,1	61,2	57,1	64,6	62,1	35,2	37,5
5	75	29	60	2	30	19,6	18,3	16,9	13,5	11,3	14,2	5,9	5,5
6	75	29	110	8	130	32,0	27,3	45,8	42,5	26,5	24,9	11,0	9,1
7	125	29	60	8	130	18,9	18,8	29,0	30,7	20,8	23,4	11,7	9,4
8	75	29	60	8	130	32,7	33,4	42,8	40,9	29,2	28,0	23,8	23,4
9	75	29	10	8	130	16,7	17,4	17,3	18,2	16,0	17,7	12,5	14,3
10	75	57	60	8	130	33,0	28,7	27,4	28,1	25,0	26,6	29,0	26,6
11	75	29	60	8	130	34,6	33,4	41,9	40,9	29,2	28,4	26,8	24,5
12	100	15	35	5	80	13,3	13,0	12,1	12,9	8,7	8,2	5,3	5,1
13	100	43	85	5	80	21,6	23,3	25,2	27,7	24,0	21,0	9,0	10,6
14	50	15	85	5	80	24,6	27,0	28,3	31,8	27,2	29,0	12,8	15,4
15	100	43	85	11	180	27,6	30,7	47,0	45,3	30,5	33,1	16,0	19,0
16	50	15	85	11	180	47,3	49,1	53,4	55,6	40,0	41,9	32,9	30,3
17	75	29	60	8	130	32,5	33,4	42,0	40,9	28,4	28,4	24,0	24,5
18	100	15	35	11	180	20,2	20,3	28,0	27,8	20,8	20,7	9,7	10,3
19	100	43	35	11	180	20,4	19,0	29,6	28,2	28,9	26,1	24,6	21,7
20	50	43	35	5	80	27,7	27,7	20,2	21,8	29,8	28,2	24,6	23,0
21	50	43	85	5	80	31,7	34,5	33,9	34,4	34,6	35,7	18,8	18,6
22	100	15	85	5	80	12,7	11,6	23,2	23,6	12,0	10,9	3,5	1,8
23	100	43	35	5	80	15,2	16,2	13,5	11,6	12,0	11,1	12,7	15,7
24	75	29	60	8	130	32,8	33,4	38,0	40,9	27,2	28,4	23,9	24,5
25	75	29	60	8	130	34,8	33,4	40,8	40,9	28,6	28,4	23,5	24,5

26	50	43	85	11	180	50,9	52,3	58,8	60,0	51,8	51,2	34,3	34,2
27	100	15	85	11	180	22,3	23,4	39,0	39,5	19,9	20,4	8,2	9,5
28	50	43	35	11	180	37,0	40,9	46,3	46,4	44,5	46,6	34,1	36,2
29	50	15	35	5	80	29,0	28,8	22,6	24,6	30,3	28,7	20,6	18,0
30	50	15	35	11	180	47,0	46,4	47,8	47,4	42,7	44,6	32,4	30,4

As expressões matemáticas, derivadas da Equação 15 e geradas pelo software Minitab, somente com os termos significativos, da relação entre % de degradação (equações 27 e 28) e % de mineralização (equações 29 e 30) e as variáveis independentes para o modelo são apresentadas a seguir:

$$\%Deg.(BDD) = 13,3 - 0,429X_{[FNT]} + 0,317X_{[Fe^{2+}]} + 0,325X_j + 5,75X_{Tempo} - 0,01(X_{[Fe^{2+}]} \cdot X_{[Fe^{2+}]}) - 4,4 \times 10^{-3}(X_j \cdot X_j) - 0,035(X_{[FNT]} \cdot X_{Tempo}) + 0,0061(X_{[Fe^{2+}]} \cdot X_j) \quad \text{Equação 27}$$

$$\%Min.(BDD) = -15,6 - 0,344X_{[FNT]} + 0,51X_j + 8,0X_{Tempo} - 0,0183(X_{[Fe^{2+}]} \cdot X_{[Fe^{2+}]}) - 0,0042(X_j \cdot X_j) - 0,199(X_{Tempo} \cdot X_{Tempo}) + 0,0012(X_{[FNT]} \cdot X_{Tempo}) \quad \text{Equação 28}$$

$$\%Deg.(Pt) = 54,2 - 1,31X_{[FNT]} + 0,295X_{[Fe^{2+}]} + 0,235X_j + 3,20X_{Tempo} + 0,00588(X_{[FNT]} \cdot X_{[FNT]}) - 0,0231(X_{[Fe^{2+}]} \cdot X_{[Fe^{2+}]}) - 0,00269(X_j \cdot X_j) + 0,0079(X_{[Fe^{2+}]} \cdot X_j) \quad \text{Equação 29}$$

$$\%Min.(Pt) = -11,4 - 0,202X_{[FNT]} + 0,487X_{[Fe^{2+}]} + 0,507X_j + 0,371X_{Tempo} - 0,0124(X_{[Fe^{2+}]} \cdot X_{[Fe^{2+}]}) - 0,00466(X_j \cdot X_j) - 0,00075(X_{Tempo} \cdot X_{Tempo}) - 0,00144(X_{[FNT]} \cdot X_{Tempo}) \quad \text{Equação 30}$$

Em que, $X_{[FNT]}$, $X_{[Fe^{2+}]}$, X_j e X_{Tempo} são as variáveis: concentração de FNT, concentração de Fe^{2+} , densidade de corrente e tempo de reação, respectivamente. As respostas $\%Deg.(BDD)$ e $\%Min.(BDD)$ é a eficiência da porcentagem de degradação e a eficiência da porcentagem de mineralização com ânodo de BDD. As respostas $\%Deg.(Pt)$ e $\%Min.(Pt)$ é a eficiência da porcentagem de degradação e a eficiência da porcentagem de mineralização com ânodo de Pt.

Analisando o efeito dos sinais sobre os coeficientes de regressão estimados, sinais positivos indicam respostas maiores com valores crescentes dessas variáveis. Por outro lado, um sinal negativo indica uma resposta favorável a valores reduzidos. Além disso, um sinal positivo do coeficiente de interação indica sinergismo, enquanto um sinal negativo revela antagonismo (CALZA et al., 2013; DA SILVA et al., 2018, DA SILVA et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2005; SENNAOUI et al., 2019).

Para a remoção da FNT pelo processo EF, considerando apenas as variáveis lineares, a concentração inicial de FNT apresentou um efeito negativo, enquanto os demais variáveis ($[\text{Fe}^{2+}]$, j e tempo) apresentaram efeito positivo. Isto significa que, a máxima eficiência no tratamento da FNT será obtida em baixas concentrações de FNT e valores mais elevadas de $[\text{Fe}^{2+}]$, densidade de corrente e tempo.

1.4.2.1.2 Análise de ajuste do modelo estatístico

Após a obtenção das respostas a partir das expressões matemáticas, geralmente o comportamento do sistema ainda é desconhecido, então é preciso verificar se o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. As técnicas mais utilizadas, para isso, são: os coeficientes de regressão, a análise de variância e os gráficos diagnósticos dos resíduos (BAŞ; BOYACI, 2007).

O coeficiente de regressão (R^2) é uma grandeza que estima o tamanho da variação em torno do valor médio especificado no modelo, usando a correlação entre o valor observado e o valor previsto (ASADOLLAHZADEH, et al., 2014; KASIRI; KHATAEE, 2011), e é o fator mais empregado para medir o acerto da regressão (CHAKER et al., 2021). O valor de R^2 sempre estará entre 0 e 1 ou 0 e 100%, dependendo do software utilizado, e, quanto mais próximo de 1 ou 100% o R^2 estiver, melhor o modelo se ajusta aos valores observados (AL-ZUBAIDI; PAK, 2020; NOVAES et al., 2016). Conforme apresentado na Tabela 10, os valores de R^2 , para degradação e mineralização da FNT, para ambos os ânodos, ultrapassam 96%, restando em torno de 4,0% da variância total não explicada pelo modelo, o que demonstra a qualidade de ajuste do modelo proposto. O coeficiente de regressão ajustado (R^2_{Aj}) também é uma ferramenta muito útil para medir a adequação do modelo. Esse dispositivo ajusta o R^2 em relação ao tamanho da amostra e ao número de variáveis (KASIRI; KHATAEE, 2011), e seu valor diminui à medida que fatores irrelevantes são adicionados ao modelo (ASADOLLAHZADEH, et al., 2014). Os valores de R^2_{Aj} , para degradação e mineralização (Tabela 10), são muito próximos dos valores de R^2 correspondentes, o que confirma a alta significância das variáveis utilizadas.

A análise de variância (ANOVA) é uma metodologia amplamente utilizada em análises

estatísticas para indicar se uma variável de estudo desempenha um papel estatisticamente significativa em uma resposta. Um parâmetro com valor de probabilidade (valor-p < 0,05), indica um coeficiente estatisticamente significativo, com 95% de precisão (ARSLAN et al., 2018; ROSALES; SANROMÁN; PAZOS, 2012). Para a degradação e a mineralização da FNT, com ânodos de BDD (Tabela 10a) e Pt (Tabela 10b), foram observados valores-p < 0,005, indicando que o modelo selecionado é altamente significativo.

Os resultados mostram que ambos os ânodos apresentam desempenhos semelhantes em termos de comportamento dos fatores lineares durante o processo EF, ou seja, os fatores ([FNT], j e tempo) foram altamente significativas para a degradação e mineralização de FNT, com valor-p igual a 0,000. Por outro lado, a variável linear $[\text{Fe}^{2+}]$ foi significativa apenas para a degradação da FNT, com valor-p de 0,017. É importante notar que, para ambos os ânodos, os termos lineares [FNT] e tempo de reação são os mais significativos para o modelo estatístico,

Para os coeficientes quadráticos, com exceção da variável $[\text{Fe}^{2+}]*[\text{Fe}^{2+}]$, para a mineralização com Pt, destacam-se os fatores $j*j$ e $[\text{Fe}^{2+}]*[\text{Fe}^{2+}]$, que foram altamente significativos, com valor-p máximo de 0,004, indicando que esses termos são geralmente mais efetivos em valores intermediários do intervalo experimental.

As interações significativas para o modelo de oxidação da FNT pelo processo EF com ânodo de BDD foram: [FNT]*Tempo, com valor-p de 0,002 para degradação e valor-p de 0,008 para a mineralização e $[\text{Fe}^{2+}]*j$, com valor-p de 0,009 para a degradação. Para o ânodo de Pt as interações significativas foram: [FNT]*Tempo, com valor-p de 0,018 para a mineralização e $[\text{Fe}^{2+}]*j$, com valor-p de 0,013 para degradação da FNT.

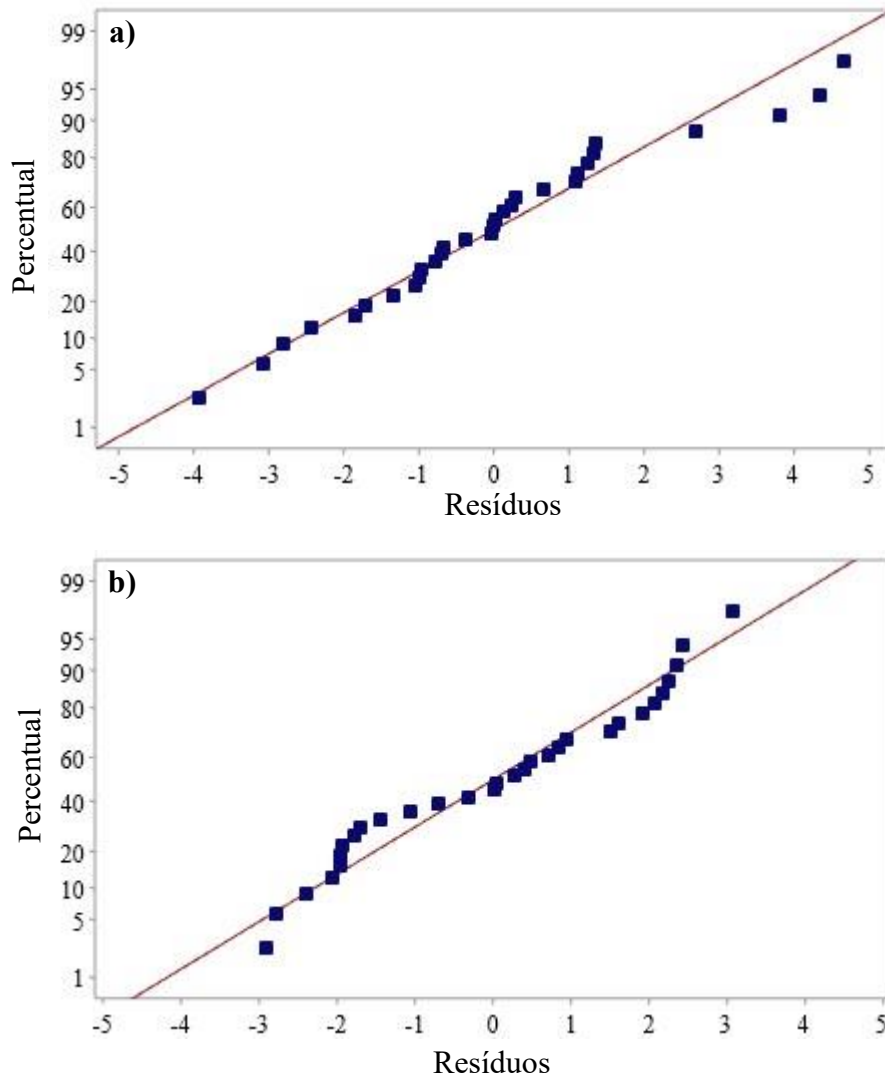
É importante destacar, que embora o modelo tenha apresentado alta significância, a falta de ajuste para a degradação da FNT também foi estatisticamente significativa, com valor-p de 0,022 para BDD e valor-p de 0,026 para a Pt. A falta de ajuste ocorre quando o modelo não descreve adequadamente a relação entre alguma variável independente e a resposta. Além disso, termos importantes como interação e termos quadráticos podem não estar incluídos no modelo (MINITAB, 2023). A falta de ajuste indica, também, que pode haver alguma variação sistemática não contabilizada ou não explicada pelo modelo estatístico (XU et al., 2015). Nesse estudo, uma possível explicação para essa variação pode ser observada pelo desempenho de degradação do fator [FNT]. Neste caso, ele é altamente significativo tanto no termo linear (valor-p = 0,000 e 52,9% de contribuição) quanto no termo quadrático (valor-p = 0,000 e 10,5% de contribuição), o que parece indicar uma variação não explicada pelo modelo.

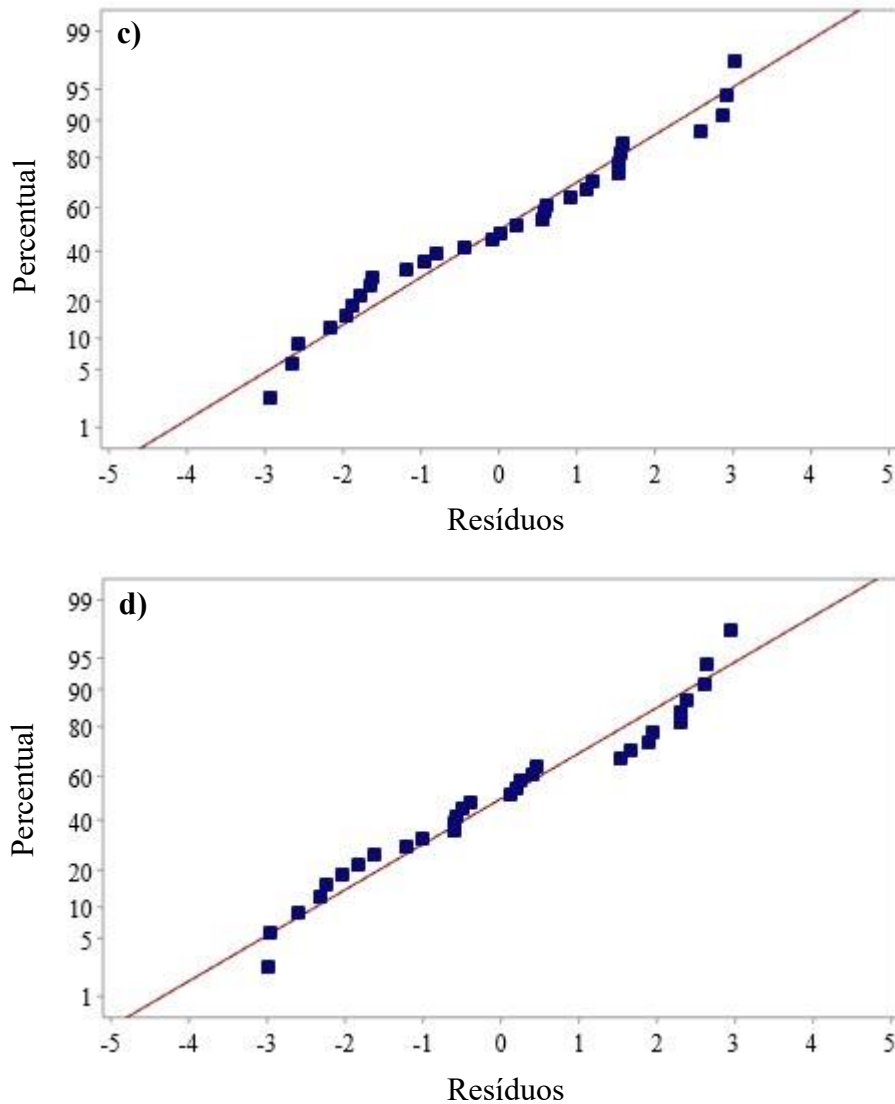
Tabela 10 – Resultados da ANOVA para degradação e mineralização da FNT com ânodos de: a) BDD e b) Pt

a) BDD						
Fonte	Degradação			Mineralização		
	(%)	Valor -F	Valor-p	(%)	Valor-F	Valor-p
Modelo	96,9	33,5	0,000	98,2	50,9	0,000
Linear	81,9	98,9	0,000	84,5	164,4	0,000
[FNT]	52,9	255,9	0,000	20,0	155,5	0,000
[Fe ²⁺]	1,5	7,2	0,017	0,3	2,1	0,169
<i>j</i>	3,7	18,1	0,001	17,0	132,4	0,000
Tempo	23,7	114,4	0,000	47,3	367,7	0,000
Interação	6,0	4,9	0,006	2,1	2,8	0,055
[FNT]*[Fe ²⁺]	0,5	2,2	0,160	0	0,3	0,584
[FNT]* <i>j</i>	0	0	0,911	0,2	1,8	0,204
[FNT]*Tempo	2,7	13,2	0,002	1,2	9,5	0,008
[Fe ²⁺]* <i>j</i>	1,8	8,9	0,009	0,6	1,6	0,222
[Fe ²⁺]*Tempo	0,5	2,3	0,147	0	0,5	0,510
<i>j</i> *Tempo	0,5	2,5	0,134	0	0,2	0,691
Quadrático	9,0	10,9	0,000	11,2	21,8	0,000
[FNT]*[FNT]	1,8	3,3	0,091	1,5	2,3	0,152
[Fe ²⁺]*[Fe ²⁺]	1,7	13,3	0,002	5,0	52,5	0,000
<i>j</i> * <i>j</i>	5,1	25,9	0,000	3,0	28,6	0,000
Tempo*Tempo	0,3	1,6	0,226	1,7	13,1	0,003
Falta de ajuste	3,0	9,3	0,022	1,5	2,2	0,231
Erro	3,1			1,8		
Sumário	$R^2 = 96,9\%$; $R^2_{Aj} = 94,0\%$			$R^2 = 98,2\%$; $R^2_{Aj} = 96,3\%$		
b) Pt						
Fonte	Degradação			Mineralização		
	(%)	Valor -F	Valor-p	(%)	Valor-F	Valor-p
Modelo	98,0	45,0	0,000	96,2	23,9	0,000
Linear	81,8	141,0	0,000	81,0	75,4	0,000
[FNT]	49,3	340,2	0,000	43,8	163,0	0,000
[Fe ²⁺]	4,8	33,3	0,000	11,7	43,6	0,000
<i>j</i>	1,7	11,9	0,004	1,5	5,7	0,032
Tempo	25,9	178,6	0,000	24,0	89,6	0,000
Interação	2,1	2,5	0,078	3,5	2,2	0,110
[FNT]*[Fe ²⁺]	0,3	1,7	0,209	1,2	4,4	0,055
[FNT]* <i>j</i>	0,1	0,9	0,360	0,02	0,06	0,806
[FNT]*Tempo	0,3	1,8	0,203	2,0	7,2	0,018
[Fe ²⁺]* <i>j</i>	1,2	8,1	0,013	0,1	0,5	0,509
[Fe ²⁺]*Tempo	0,1	1,0	0,341	0,02	0,07	0,792
<i>j</i> *Tempo	0,2	1,3	0,273	0,2	0,8	0,383
Quadrático	14,0	24,2	0,000	11,5	10,7	0,000
[FNT]*[FNT]	10,5	56,4	0,000	0,5	0,0	0,982
[Fe ²⁺]*[Fe ²⁺]	1,8	14,7	0,002	0,2	3,8	0,072
<i>j</i> * <i>j</i>	1,8	11,9	0,004	7,3	32,1	0,000
Tempo*Tempo	0,04	0,01	0,938	3,6	13,3	0,002
Falta de ajuste	1,9	8,6	0,026	3,5	5,1	0,065
Erro	2,0			3,8		

Os gráficos diagnósticos de resíduos para degradação e mineralização com os ânodos de BDD (Figura 17a) e Pt (Figura 17b), foram examinados para melhor avaliar o ajuste do modelo. Em modelos estatísticos bem ajustados, os gráficos de resíduos geralmente mostram uma distribuição normal de dados, sem grandes magnitudes (KASIRI; KHATAEE, 2011; NOVAES et al., 2016). Para todos os resultados, os pontos plotados (valores observados) estão próximos da linha de regressão ajustada (valores esperados), representando um modelo normalmente distribuído, ou seja, o modelo de regressão adotado mostrou-se confiável em prever a eficiência de remoção de FNT e obter as condições ótimas de tratamento.

Figura 17 – Gráficos diagnósticos de ajuste do modelo com o processo EF para: a) Degradação (BDD), b) Mineralização (BDD), c) Degradação (Pt) e d) Mineralização (Pt)





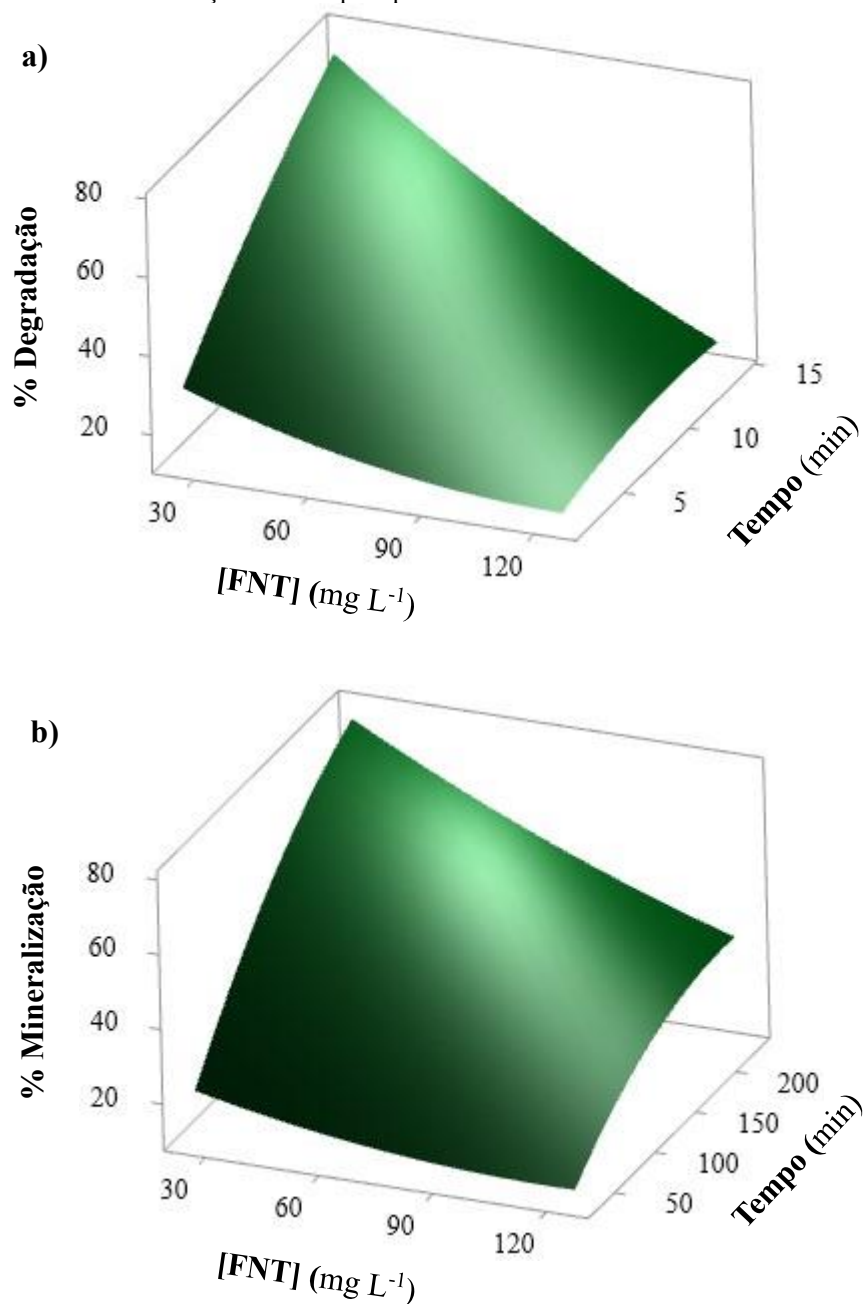
1.4.2.1.3 Efeito dos parâmetros operacionais na remoção da FNT pelo processo EF

Para avaliar os efeitos de interação das variáveis e otimizar o tratamento de remoção da FNT, gráficos de superfície tridimensionais foram elaborados a partir dos efeitos interativos significativos, com base nos resultados da ANOVA. Como o modelo possui mais de dois fatores, duas variáveis permanecem constantes no ponto central e as outras duas variam dentro da faixa experimental.

As Figuras 18a e 18b apresentam os gráficos de superfície para as interações significativas em função das variáveis [FNT] (mg L^{-1}) e tempo de reação (min) para remoção da FNT com ânodo de BDD, com os fatores $[\text{Fe}^{2+}]$ e densidade de corrente mantidos constantes em 29 mg L^{-1} e 60 mA cm^{-2} , respectivamente. Verifica-se que a interação entre essas variáveis é antagonista, de forma que, a eficiência de degradação e mineralização da FNT evolui de forma significativa com o aumento do tempo e redução na concentração de FNT. Esses resultados são

semelhantes a outros estudos, em que o tempo de eletrólise favorece o aumento da produção de H_2O_2 e regeneração de Fe^{2+} e, conseqüentemente, a geração de radicais HO^\bullet , que aceleram a degradação do contaminante. Por outro lado, em concentrações reduzidas do composto, são produzidos menos intermediários, que competem com a FNT por radicais HO^\bullet , tornando o processo mais eficiente (BRAVO-YUMI et al., 2022; JIN et al., 2023; NASR ESFAHANI et al., 2019; QU et al., 2021; SHOKRI; NASERNEJAD, 2023). Com relação a FNT, Liu et al. (2022) relataram comportamento semelhante no tratamento por peroximonossulfato catalisado por $\text{CrPO}_4@\text{Co}_3\text{O}_4$, com degradação total de 5 mg L^{-1} do fármaco em apenas 5 min. E degradação de apenas 70% em 15, quando aumentado a concentração de FNT para 15 mg L^{-1} .

Figura 18 – Gráficos de superfície para a interação entre [FNT] e tempo de reação para: a) Degradação e b) Mineralização da FNT pelo processo EF utilizando ânodo de BDD



É importante ressaltar que a interação entre FNT e tempo de mineralização com o ânodo de Pt também é significativa, com valor p de 0,018. E, como no ânodo de BDD, tem efeito antagônico, sendo mais eficaz em baixas concentrações de FNT e elevado tempo de reação.

Na Figura 19, os gráficos foram elaborados em função das variáveis, $[Fe^{2+}]$ e densidade de corrente ($[Fe^{2+}] \cdot j$) para a degradação de FNT pelo processo EF utilizando os ânodos de BDD (Figura 19a) e Pt (Figura 19b), mantendo constantes a $[FNT]$ em 75 mg L^{-1} e o tempo de reação em 8 min. É possível notar uma ligeira curvatura nos gráficos, o que indica maior eficiência em concentrações intermediárias. Isso ocorre porque o efeito quadrático dessas duas variáveis é muito significativo, com valor- p de 0,02 e 0,04 para $[Fe] \cdot [Fe^{2+}]$ e $j \cdot j$, respectivamente, logo, exerce grande influência no processo.

Portanto, a presença de íons ferrosos na solução leva, inicialmente, a uma maior degradação da FNT porque mais radicais HO^\bullet são formados (Equação 1). No entanto, ao longo do tempo, o rendimento do processo diminui rapidamente em concentrações maiores. Esse evento é devido a reações simultâneas entre os íons ferrosos e os radicais HO^\bullet gerados na solução (Equação 31) (CAI et al., 2022; SIRÉS et al., 2007; OTURAN; AARON, 2014).



Isso significa que o Fe^{2+} é essencial para a eficácia do tratamento EF, mas o excesso tende a sequestrar radicais HO^\bullet , reduzindo o desempenho do processo (SIRÉS et al., 2014). Desempenho semelhante do Fe^{2+} em processo EF foram descritos em outros trabalhos (GAMARRA-GUERE et al., 2022; GHONEIN et al., 2011).

A densidade de corrente é a variável mais importante no processo EF, pois determina a taxa de geração de espécies reativas. A partir disso, pode-se inferir que o aumento da corrente tem um efeito positivo na oxidação da FNT, uma vez que são produzidas grandes quantidades de H_2O_2 , o que facilita a reação com íons ferrosos e promove a formação de radicais HO^\bullet (GHJAIR; ABBAR, 2023). No entanto, correntes muito altas tendem a reduzir a eficiência do tratamento. Este comportamento, comum em processos eletroquímicos, pode ser explicado por dois fenômenos: i) em densidades de corrente maiores que a corrente limitante de geração de BDD(HO^\bullet) pode ocorrer a evolução indesejada de O_2 , conforme mostrado na Equação 32 (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008; LEE et al., 2022). E, ii) em altas correntes, a produção catódica de H_2O_2 é afetada pela ocorrência de reações secundárias, como a formação de H_2 no cátodo (Equação 33), e a formação do hidroperóxil (HO_2^\bullet) (Equação 34), um oxidante mais fraco que o radical HO^\bullet (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; BRILLAS, 2023;

PANIZZA; CERISOLA, 2009; OTURAN; AARON, 2014). Além disso, a formação de gás no ânodo pode dificultar o acesso de contaminantes orgânicos para a superfície do eletrodo (LEE et al., 2022). Comportamento similar para a densidade de corrente foi observada em outros estudos no tratamento de efluentes farmacêuticos, usando o processo EF (JIMÉNEZ-BAMBAGUE et al., 2023; JIN et al., 2023).

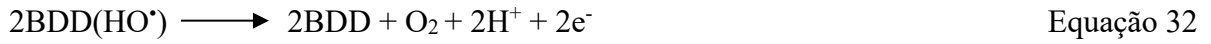
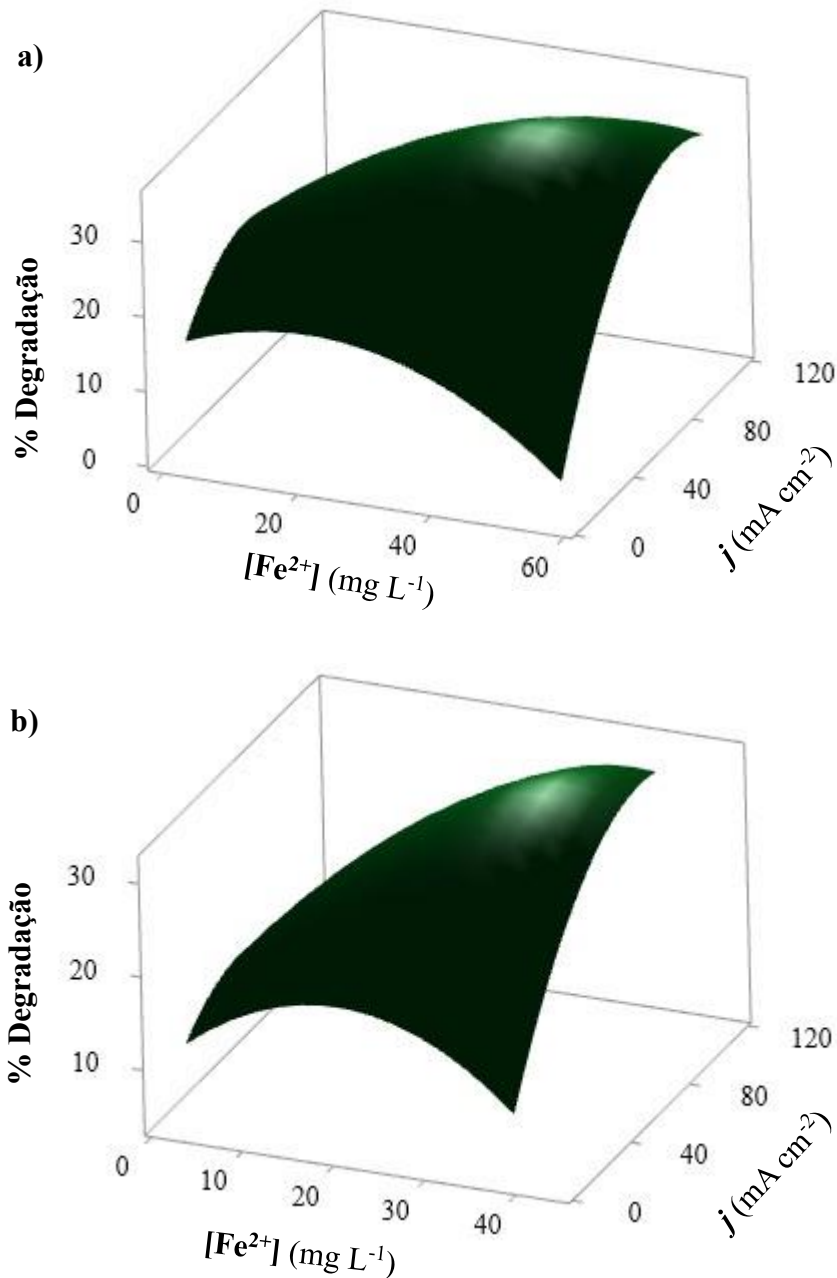


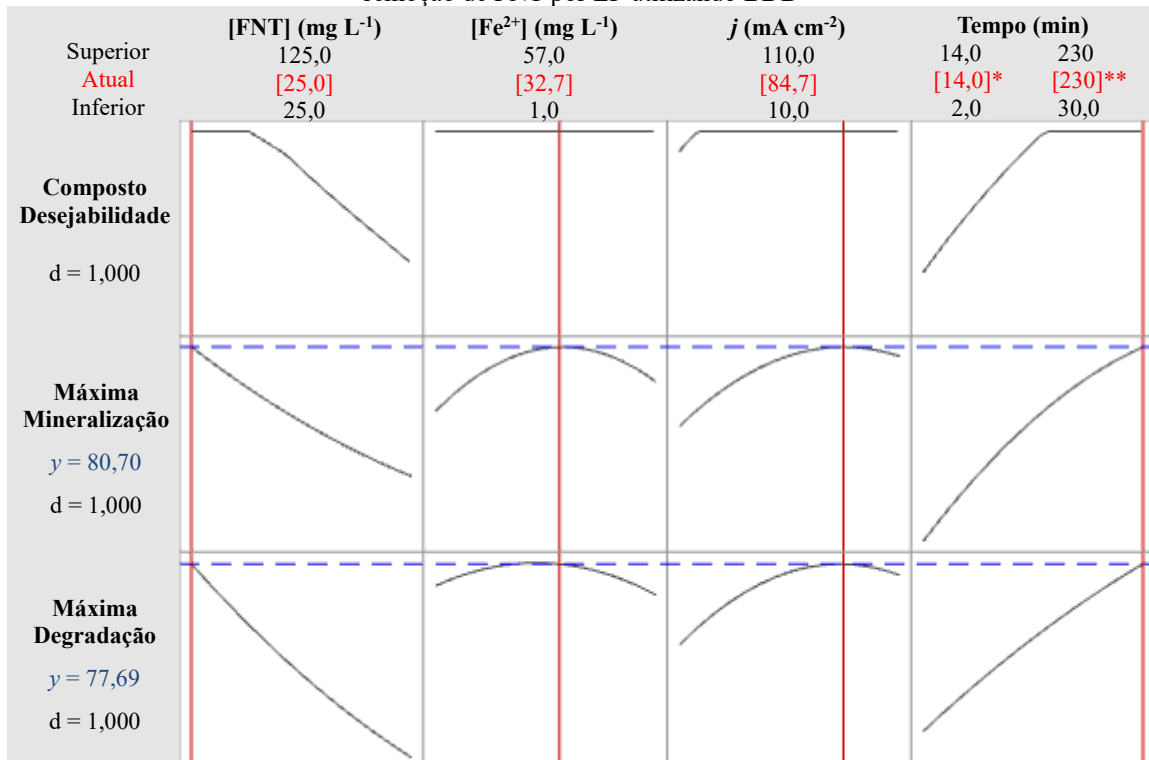
Figura 19 – Gráficos de Superfície para a interação entre $[\text{Fe}^{2+}]$ e densidade de corrente para a degradação da FNT por EF utilizando ânodos de: a) BDD e b) Pt



1.4.2.1.4 Otimização dos parâmetros operacionais e validação do modelo estatístico

Ao utilizar o delineamento experimental, o objetivo principal é o de determinar as condições ideais para a tratamento de FNT. Logo, o software estatístico Minitab foi selecionado para encontrar as condições operacionais otimizadas para maximizar a remoção de FNT, em água ultrapura. O software é capaz de definir, com precisão, o valor de cada parâmetro para potencializar a eficiência do processo. Quatro opções são consideradas como função de destino para a variável resposta e incluem: não otimizar, maximizar, alvo e minimizar. A opção escolhida para o processo EF foi maximizar a resposta de degradação e mineralização, com uma função de desejabilidade igual a 1. A Figura 20 mostra o gráfico de otimização gerado pelo software para a oxidação da FNT, usando BDD. Portanto, as condições ideais de remoção da FNT são: $[FNT] = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de FNT, $[Fe^{2+}] = 32,7 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 84,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e tempo de reação de 14 min e 230 min para degradação e mineralização, respectivamente. Nestas condições de operação, são previstos 77,7% e 80,7% de degradação e de mineralização, respectivamente.

Figura 20 – Gráficos de otimização gerado pelo software estatístico Minitab para os parâmetros estudados na remoção de FNT por EF utilizando BDD

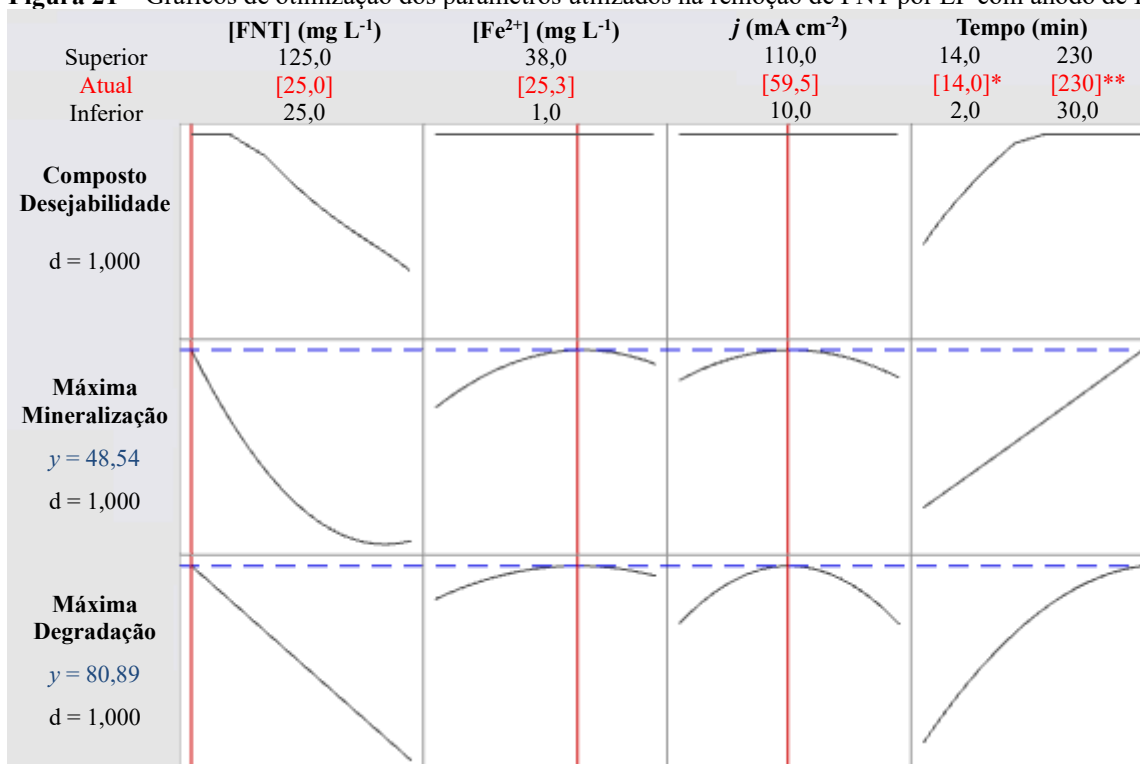


(*) Tempo otimizado de degradação; (**) tempo otimizado de mineralização

Para confirmar as condições teóricas indicadas pelo software, experimentos em triplicata foram realizados. Como consequência, 81,7% ($\pm 0,9$) e 78,2% ($\pm 1,2$), de degradação e de mineralização, respectivamente, em água ultrapura, foram observados em condições ideais de operação ($[FNT] = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 32,7 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 84,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e tempo de reação de 14 min para degradação e 230 min para mineralização). Assim, pode-se afirmar que o modelo desenvolvido é robusto e altamente preditivo para degradação e mineralização da FNT pelo processo EF munido com ânodo de BDD.

A Figura 21 apresenta o gráfico de otimização gerado pelo Minitab, quando utilizado o ânodo de Pt. Consequentemente, as condições ideais de remoção da FNT, na faixa de estudo são: $[FNT] = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 25,3 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 59,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e tempo de reação de 14 min e 230 min para degradação e mineralização, respectivamente. Nestas condições, são esperados 80,8% de degradação e 48,5% de mineralização de FNT.

Figura 21 – Gráficos de otimização dos parâmetros utilizados na remoção de FNT por EF com ânodo de Pt



(*) Tempo otimizado de degradação; (**) tempo otimizado de mineralização

Experimentos em triplicata foram conduzidos para confirmar as condições teóricas de operação. Então, 83,9% ($\pm 1,6$) e 45,2% ($\pm 2,2$) de degradação e mineralização, respectivamente, são observados em condições ideais de operação ($[FNT] = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 25,3 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 59,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e tempo de reação de 14 minutos para degradação e 230 minutos para mineralização). Logo, pode-se afirmar que o modelo se mostrou preditivo para remoção de FNT

pelo processo EF com ânodo de Pt.

Após a remoção de FNT em água ultrapura ser investigada e otimizada pelo processo EF, o desempenho do método foi aplicado para o tratamento de um efluente secundário, nas mesmas condições otimizadas de EF, cujos resultados estão listados na Tabela 11. Como esperado, a eficiência de remoção de FNT, em efluente secundário, foi menor do que em água ultrapura. Isso porque, além do fármaco, o efluente contém diversos outros compostos e matéria orgânica que competem com a FNT pelo ataque de radicais HO[•]. No entanto, taxas promissoras de degradação e mineralização da matéria orgânica foram observadas e testadas quanto à sua toxicidade para avaliar a qualidade da solução tratada.

Os consumos energéticos e as eficiências de corrente de mineralizações também estão apresentados na Tabela 11. Os resultados indicam, que o BDD oferece maior eficiência de corrente de mineralização em virtude da maior capacidade de mineralização da matéria orgânica, contudo, apresentou um consumo energético mais elevado em razão da maior corrente aplicada.

Tabela 11 – Resultados da oxidação da FNT em condições ideais realizadas em efluente secundário utilizando processo EF

Ânodos	Parâmetros	Tratamento	EF	CE (kWh g ⁻¹ COT)	MCE (%)
BDD	[FNT] = 25,0 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 32,7 mg L ⁻¹ j = 84,7 mA cm ⁻²	Degradação de FNT	63,2% (±1,4)	15,0	1,84
	Tempo Deg. = 14 min Tempo Min. = 230 min	Mineralização da matéria orgânica	66,5% (±0,9)		
Pt	[FNT] = 25,0 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 25,3 mg L ⁻¹ j = 59,5 mA cm ⁻²	Degradação de FNT	68,4% (±2,4)	7,0	1,57
	Tempo Deg. = 14 min Tempo Min. = 230 min	Mineralização da matéria orgânica	39,4% (±1,3)		

Embora seja um método eficiente na degradação da FNT, o processo EF apresenta um grande desafio; a formação de complexos de ferro, que limita o rendimento da reação. Por isso, essa técnica tem sido aperfeiçoada a partir do uso de radiação UV-A, processo denominado de fotoeletro-Fenton (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; SIRÉS; BRILLAS, 2012).

Assim, para aprimorar o processo de oxidação da FNT, o processo FEF foi aplicado, em triplicata, em um efluente secundário, nas mesmas condições otimizadas obtidas em água ultrapura para o processo EF/BDD (25 mg L⁻¹ de FNT, 32,7 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 84,7 mA cm⁻² de densidade de corrente e tempos de reação de 14 minutos e 230 minutos para degradação e mineralização, respectivamente) e para o processo EF/Pt (25 mg L⁻¹ de FNT, 25,3 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 59,5 mA cm⁻² de densidade de corrente e tempos de reação de 14 minutos e 230 minutos

para degradação e mineralização, respectivamente). Os resultados estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da degradação de FNT e mineralização da matéria orgânica presente em efluente secundário pelo processo FEF realizado em condições ideais obtidas pelo processo EF

Ânodos	Parâmetros otimizados	Degradação	Mineralização
BDD	[FNT] = 25 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 32,7 mg L ⁻¹ $j = 84,7 \text{ mA cm}^{-2}$ Tempo Deg. = 14 min. Tempo Min. = 230 min.	74,9% ($\pm 0,7$)	79,6% ($\pm 0,6$)
Pt	[FNT] = 25 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 25,3 mg L ⁻¹ $j = 59,5 \text{ mA cm}^{-2}$ Tempo Deg. = 14 min. Tempo Min. = 230 min.	89,5% ($\pm 1,0$)	68,7% ($\pm 2,2$)

Os resultados evidenciam uma melhora significativa na efetividade do processo, sobretudo em relação à mineralização de FNT com ânodo de Pt. A aplicação da radiação UV favorece a recuperação de íons Fe²⁺ por meio da foto redução de Fe(OH)²⁺ (Equação 12) e da fotólise dos complexos de Fe(III) (Equação 13), favorecendo a geração de radicais HO[•] adicionais (BRILLAS, 2020; OTURAN; AARON, 2014).

Com base nos resultados, é possível observar que o tratamento EF é mais eficiente em concentrações reduzidas de FNT, tempos de reação mais prolongados e valores medianos de j e [Fe²⁺]. Para os dois últimos fatores (j e [Fe²⁺]), o planejamento experimental foi fundamental para a obtenção dos valores ideais, que não seriam obtidos por outros métodos.

Com relação aos ânodos utilizados, os rendimentos foram bem semelhantes para o processo de degradação, enquanto, para a mineralização, o ânodo de BDD se mostrou muito mais eficaz. A superioridade do BDD está ligada ao seu elevado potencial de evolução de O₂, o que resulta em uma maior quantidade de espécies BDD(HO[•]) e, conseqüentemente, em uma maior eficiência de mineralização (NIDHEESH et al., 2023a). Por outro lado, a Pt costuma sofrer um efeito de desativação em sua superfície, o que reduz a eficiência do processo, principalmente em tratamentos prolongados, como é o caso da mineralização (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Embora altas taxas de degradação tenham sido observadas para o processo EF, o custo energético e a viabilidade apenas em pH ácido ainda são obstáculos importantes a serem superados antes que o tratamento possa ser efetivamente realizado em escala real. Portanto, neste estudo, os processos OA-H₂O₂, capaz de tolerar valores mais elevados de pH e FEFS,

considerado um processo eletroquímico mais avançado, foram avaliados e estão descritos nas sessões 1.4.2.2 e 1.4.2.3, respectivamente.

1.4.2.2 Planejamento Composto Central 2³ para o processo OA-H₂O₂ aplicado em efluente secundário

1.4.2.2.1 Análise estatística com as respostas de remoção da FNT por OA-H₂O₂

Um planejamento DCC, baseado em MSR, foi usado para remoção da FNT utilizando o processo OA-H₂O₂. O reator consiste em um cátodo de Carbono-PTFE e um ânodo de BDD, contendo 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a 25 °C, aplicado em efluente secundário, enriquecido com 25 mg L⁻¹ FNT. É importante destacar, que a concentração de FNT (25 mg L⁻¹) foi determinada a partir dos resultados observados pelo método EF, que indicou que o processo de oxidação do fármaco foi sempre mais eficiente em concentrações progressivamente menores.

A Tabela 13 mostra as três variáveis independentes utilizadas: densidade de corrente (j , mA cm⁻²), pH e tempo (min), com % de degradação e % de mineralização consideradas como variáveis dependentes. 17 experimentos foram realizados, usando 8 pontos de cubos, 6 pontos axiais e 3 pontos centrais, onde os níveis +1 e -1 foram os valores definidos para o estudo, os níveis +1,63 e -1,63 foram os pontos axiais e o nível 0 foi o ponto central.

Tabela 13 – Níveis do delineamento composto central 2³ com os valores das variáveis utilizadas na remoção de FNT pelo processo de OA-H₂O₂

Variáveis	Níveis				
	-1,63	-1	0	1	1,63
j (mA cm ⁻²)	18	35	60	85	102
pH	2,1	3,5	5,5	7,5	8,9
Tempo de degradação (min)	3	5	8	11	13
Tempo de mineralização (min)	45,9	80	130	180	214

Com base nos resultados experimentais obtidos para as respostas de degradação e mineralização da FNT, foram comparados os valores observados com os valores preditos. Os resultados são apresentados na Tabela 14. Observa-se que os valores obtidos estão próximos dos valores previstos, o que sugere um bom ajuste do modelo. Os ensaios 3, 7 e 9 apresentaram os melhores resultados de degradação, com cerca de 55%, enquanto os ensaios 3 e 7 apresentaram as melhores respostas de mineralização, com aproximadamente 50%. Os ensaios 2 e 11, por outro lado, tiveram o pior desempenho em ambas as análises. Isso indica que a

remoção de FNT é mais eficaz em níveis elevados de densidade de corrente e de tempo de reação.

Tabela 14 – Respostas do delineamento composto central para a degradação e mineralização de FNT pelo processo de OA-H₂O₂

Ensaio	Variáveis				Degradação (%)		Mineralização (%)	
	pH	j (mA cm ⁻²)	Tempo (min) Deg.	Tempo (min) Min.	Observ.	Predito	Observ.	Predito
1	5,5	60	8	130	40,4	39,7	40,9	40,7
2	7,5	35	5	80	19,1	16,8	11,6	11,7
3	5,5	102	8	130	55,8	53,7	49,0	47,5
4	3,5	85	5	80	28,0	29,4	27,8	29,1
5	5,5	60	13	214	48,7	49,0	48,0	46,4
6	3,5	35	11	180	46,3	45,8	41,7	43,1
7	3,5	85	11	180	54,8	57,0	51,8	53,8
8	7,5	35	11	180	33,3	31,8	22,2	23,0
9	7,5	85	11	180	56,9	56,3	39,8	40,0
10	3,5	35	5	80	27,8	28,3	19,4	21,3
11	5,5	60	3	45,9	13,3	13,2	17,5	16,1
12	2,1	60	8	130	44,8	42,7	39,1	36,1
13	5,5	18	8	130	29,9	32,2	28,1	26,6
14	8,9	60	8	130	30,2	32,5	16,3	16,3
15	7,5	85	5	80	30,9	31,3	25,1	25,8
16	5,5	60	8	130	36,9	39,7	41,7	40,7
17	5,5	60	8	130	41,8	39,7	39,0	40,7

As expressões matemáticas com os termos significativos da relação entre a degradação (Equação 35) e a mineralização (Equação 36) e as variáveis independentes para o modelo, foram obtidas e são representadas abaixo.

$$\%Deg. = 17,2 - 0,6X_j - 2,63X_{[pH]} + 7,51X_{Tempo} - 0,34(X_{Tempo} * X_{Tempo}) + 0,067(X_j * X_{[pH]}) + 0,034(X_j * X_{Tempo}) \quad \text{Equação 35}$$

$$\%Min. = -56,2 + 0,246X_j + 12,8X_{[pH]} + 10,8X_{Tempo} - 1,3 X_{([pH]*X_{[pH]})} - 0,37(X_{Tempo} * X_{Tempo}) - 0,44(X_{[pH]} X_{Tempo}) \quad \text{Equação 36}$$

Em que, %Deg. e %Min. correspondem a eficiência de % de degradação e a eficiência de % de mineralização, respectivamente. X_j , $X_{[pH]}$, X_{Tempo} , são as variáveis densidade de corrente, pH e tempo de reação, respectivamente.

1.4.2.2.2 Avaliação de adequação do modelo para o processo OA-H₂O₂

A ANOVA, os coeficientes de regressão e os gráficos diagnósticos dos resíduos foram avaliados para determinar o ajuste do modelo. A ANOVA ajuda a determinar se os resultados experimentais são significativos e quais fatores são realmente importantes para o modelo (XU et al., 2017). Um coeficiente é considerado significativo quando o valor de probabilidade (valor-p) for menor que 0,05 (ROSALES; SANROMÁN; PAZOS, 2012). De acordo com os resultados (Tabela 15), o modelo é altamente significativo, pois apresenta valor-p = 0,000 tanto para a degradação quanto para a mineralização. Além disso, o valor $p > 0,05$ para a falta de ajuste indica que esse fator não é significativo para o modelo, confirmando o ajuste do método.

Os altos valores dos coeficientes de regressão para degradação e mineralização (R^2 de 98,2% e 98,7, respectivamente) confirmam o ajuste do modelo. E os valores de R^2_{Aj} , próximos dos valores de R^2 correspondentes, indicam que os fatores são, realmente, significativos.

De acordo com os resultados, todos os fatores lineares foram significativos para a degradação e mineralização no processo OA-H₂O₂, com valor-p máximo de 0,004 e, respondendo por mais de 82,0% para a explicação do modelo.

Para os termos quadráticos, os coeficientes Tempo*Tempo para degradação e mineralização (valor-p máximo de 0,006) e o coeficiente pH*pH (valor-p de 0,000) para a mineralização da FNT foram significativos, sugerindo que esses termos tendem a ser mais efetivos em valores intermediários.

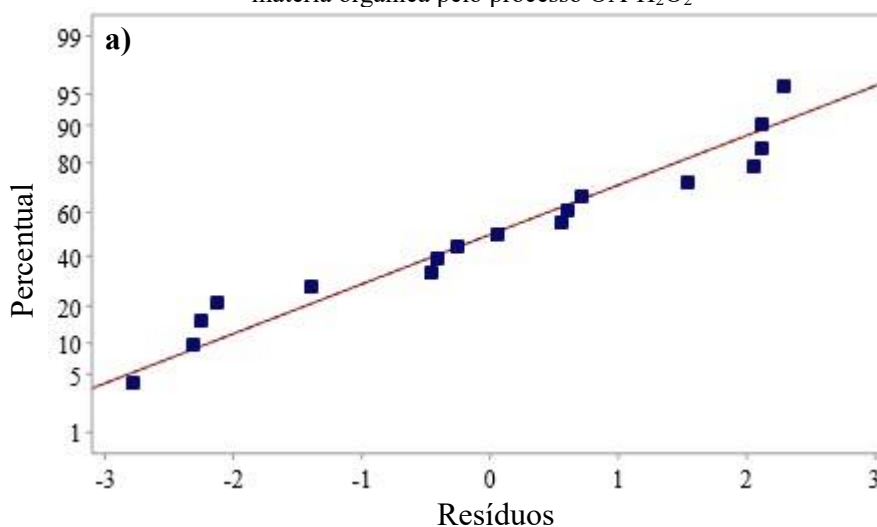
As interações significativas para o modelo de oxidação da FNT pelo processo OA-H₂O₂ foram: j *pH (valor-p 0,008) e j *Tempo (valor-p 0,029) para a degradação de FNT e pH*Tempo (valor-p 0,012) para mineralização da matéria orgânica. A partir desses dados é possível a elaboração de gráficos de superfície para analisar a relação entre os fatores interativos.

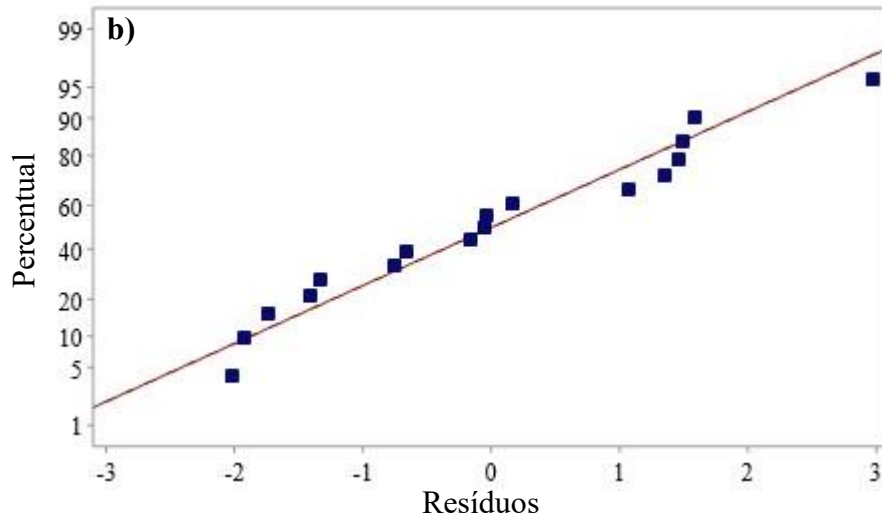
É importante destacar que o tempo de reação é o fator mais importante na degradação da FNT (valor-p = 0,000) e na mineralização da matéria orgânica (valor-p máximo de 0,006) durante o processo OA-H₂O₂, pois todos os coeficientes lineares e quadráticos são muito significativos, sendo responsável por 59,8% e 43,2% de contribuição linear para a degradação e mineralização, respectivamente.

Tabela 15 – Resultados da ANOVA para a degradação de FNT e a mineralização da matéria orgânica presente no efluente pelo processo OA-H₂O₂

Fonte	Degradação			Mineralização		
	(%)	Valor -F	Valor-p	(%)	Valor-F	Valor-p
Modelo	98,2	41,7	0,000	98,7	57,1	0,000
Linear	86,5	110,3	0,000	82,2	142,7	0,000
<i>j</i>	21,9	83,5	0,000	20,5	107,0	0,000
pH	4,8	18,5	0,004	18,5	96,2	0,000
Tempo	59,8	228,7	0,000	43,2	225,0	0,000
Interação	5,6	7,1	0,016	3,1	5,4	0,031
<i>j</i> *pH	3,5	13,2	0,008	0,8	4,0	0,084
<i>j</i> *Tempo	2,0	7,5	0,029	0,2	0,9	0,386
pH*Tempo	0,1	0,5	0,510	2,1	11,2	0,012
Quadrático	6,1	7,8	0,012	13,4	23,3	0,001
<i>j</i> * <i>j</i>	2,1	2,2	0,179	0,2	3,8	0,091
pH*pH	0	0,9	0,371	8,3	60,3	0,000
Tempo*Tempo	4,0	15,4	0,006	4,9	25,6	0,001
Falta de ajuste	1,3	1,1	0,545	1,2	3,0	0,271
Erro	1,8			1,3		
	$R^2 = 98,2\%$; $R^2_{Aj} = 95,8\%$			$R^2 = 98,7\%$; $R^2_{Aj} = 96,9\%$		

As Figuras 22a e 22b apresentam os gráficos de ajuste diagnóstico para degradação e mineralização, respectivamente. Os gráficos revelam a relação entre os valores obtidos (pontos) e os valores previstos (linha) para o modelo estatístico, mostrando pequenas diferenças, o que indica a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Figura 22 – Gráficos diagnósticos de ajuste do modelo para: a) Degradação de FNT e b) Mineralização da matéria orgânica pelo processo OA-H₂O₂



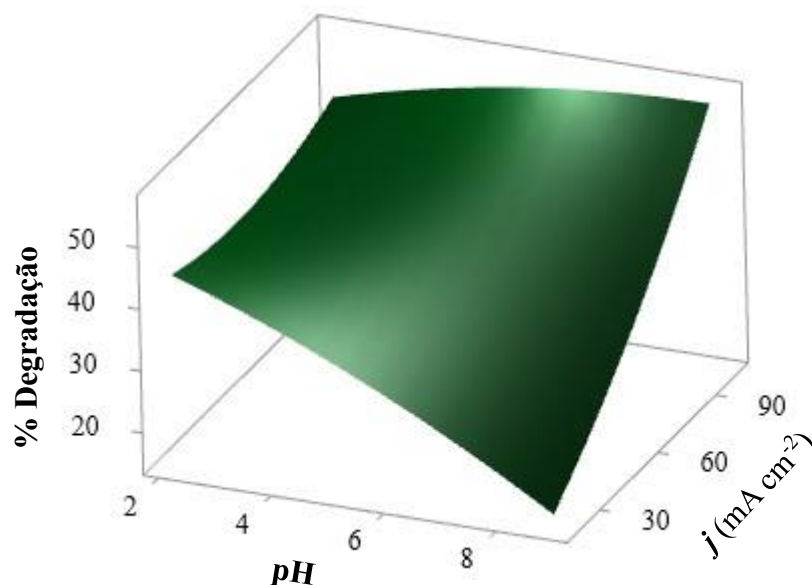
1.4.2.2.3 Efeito dos parâmetros no processo OA-H₂O₂

As interações significativas entre as variáveis independentes (densidade de corrente, pH e tempo de reação), para a eficiência de remoção da FNT, em água residual, usando o processo OA-H₂O₂ foram representadas por gráficos de superfície de resposta.

A Figura 23 mostra o gráfico de superfície da interação entre o pH e a densidade de corrente para a degradação da FNT. É possível observar um efeito sinérgico positivo entre essas duas variáveis, ou seja, quanto maior for o seu valor, melhor a eficiência do tratamento.

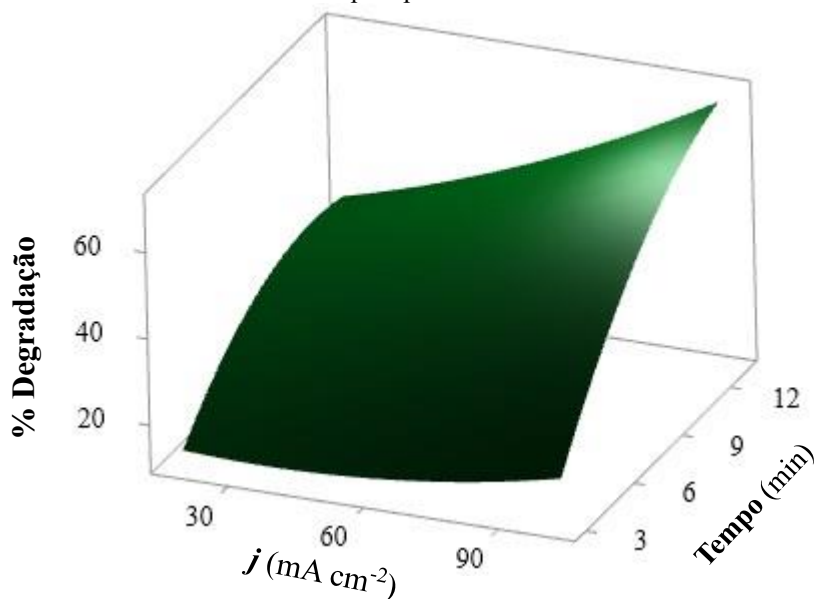
Contudo, é importante notar que na interação entre esses dois fatores o efeito da densidade de corrente é mais expressivo. E isso é devido à maior contribuição de seu fator linear para o modelo, de 21,9%, em comparação com apenas 4,8% do Fe²⁺ (Tabela 15).

Figura 23 – Gráfico de superfície da interação entre pH e j para a degradação da FNT pelo processo OA-H₂O₂



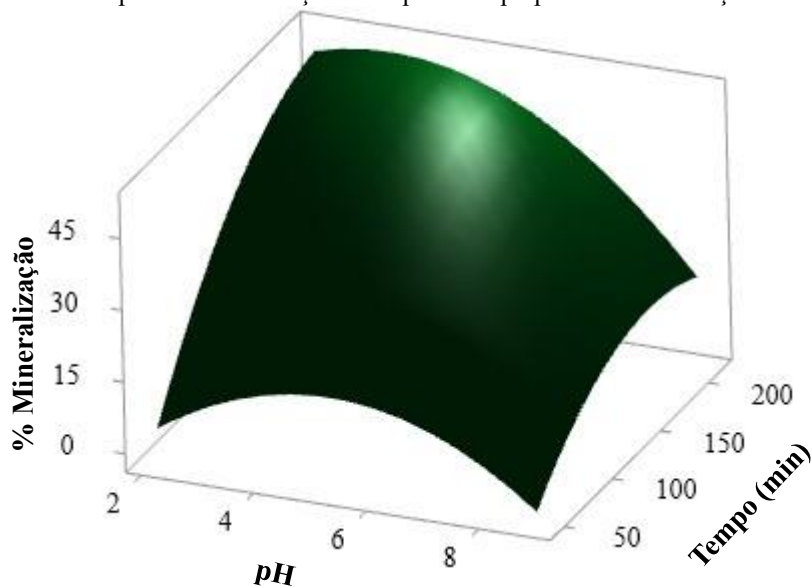
A Figura 24 exibe o gráfico de superfície da interação entre densidade de corrente e tempo para a degradação de FNT. É possível constatar um efeito sinérgico positivo entre os fatores, de forma que, quanto maior o valor, mais eficaz é o tratamento. Esse desempenho é comum em processos eletroquímicos, pois, tempos mais longos e correntes mais altas geram maiores quantidades de espécies reativas que degradam a FNT (GHJAIR; ABBAR, 2023).

Figura 24 – Gráfico de superfície da interação entre densidade de corrente e tempo de reação para a degradação da FNT pelo processo OA-H₂O₂



A Figura 25 apresenta o gráfico de superfície da interação entre pH e tempo de reação para a mineralização. Verifica-se uma acentuada curvatura. E isso se deve à alta significância quadrática desses dois fatores, com valor-p máximo de 0,001. Portanto, maior efetividade do processo é alcançada em pH e tempos intermediários, com tendência a tempos mais elevados.

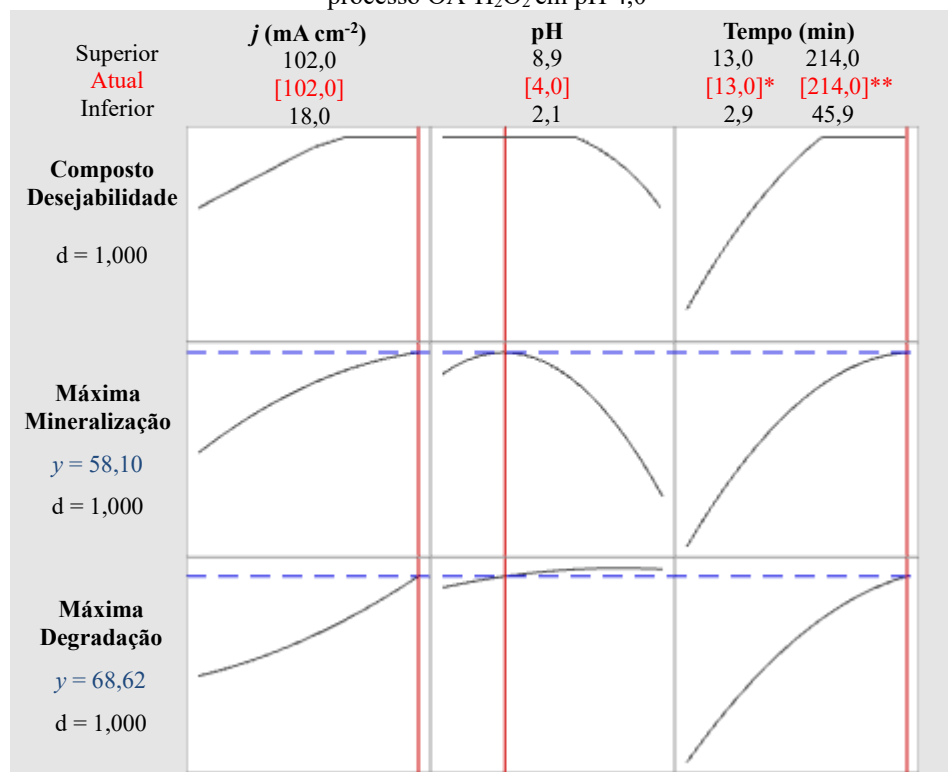
Figura 25 – Gráfico de superfície da interação entre pH e tempo para a mineralização da FNT com OA-H₂O₂



1.4.2.2.4 Otimização dos parâmetros operacionais e validação do modelo para OA-H₂O₂

O gráfico de otimização gerado pelo programa Minitab para a remoção de FNT pelo processo OA-H₂O₂ é mostrado na figura 26. A opção selecionada foi a de maximizar a resposta de degradação e mineralização, com uma função de desejabilidade igual a 1. Assim, as condições ideais de remoção da FNT, utilizando o processo OA-H₂O₂, na faixa de estudo, são as seguintes: $j = 102 \text{ mA cm}^{-2}$, pH = 4,0 e tempo de reação de 13 min e 214 min para degradação e mineralização, respectivamente. Nestas condições operacionais, são previstos 68,6% de degradação de FNT e 58,1% de mineralização da matéria orgânica.

Figura 26 – Gráficos de otimização gerados pelo Minitab para maximizar a resposta de oxidação da FNT pelo processo OA-H₂O₂ em pH 4,0



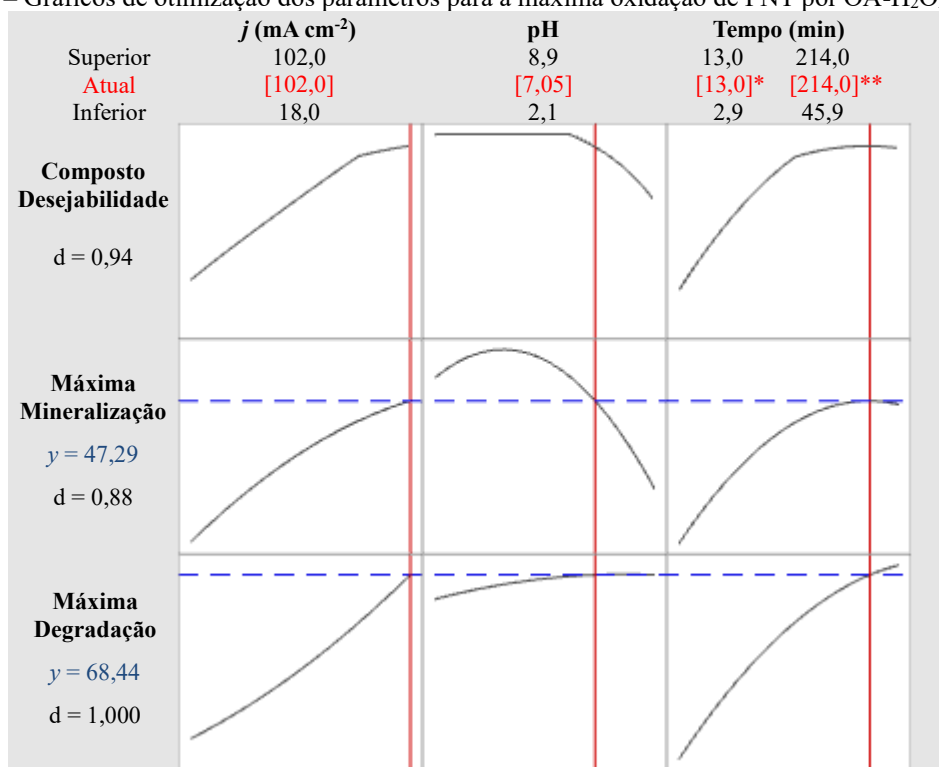
(*) Tempo otimizado de degradação; (**) tempo otimizado de mineralização

Os efluentes são bem conhecidos por conterem alta carga orgânica e possuírem pH predominantemente alcalino (GAÇOL; PRZYJAZNY; BOCZKAJ, 2018). O pH do efluente utilizado nesse estudo é 7,05. Portanto, a correção desse pH para 4,0, como estipulado pelo modelo (Figura 26), aumentaria os custos operacionais e poderia inviabilizar sua aplicação em escala real de tratamento.

Dessa forma, optou-se por otimizar os parâmetros operacionais de remoção de FNT pelo processo OA-H₂O₂ para maximizar as variáveis resposta (% degradação e % mineralização),

porém, mantendo o pH em 7,05. A Figura 27 mostra o gráfico de otimização com esses parâmetros. Portanto, as condições ideais de oxidação da FNT, utilizadas no processo OA-H₂O₂ são: $j = 102 \text{ mA cm}^{-2}$, pH = 7,05 e tempo de reação de 13 e 214 min, para degradação e mineralização, respectivamente. Aplicando esses critérios, é previsto 68,4% de degradação e 47,3% de mineralização. A mudança no pH de 4,0 para 7,05 na otimização do sistema não alterou significativamente a degradação da FNT, pois este fator, embora significativo, como mostra a ANOVA (Tabela 15), representou apenas 4,8% de contribuição para o modelo. Por outro lado, reduziu ligeiramente a mineralização predita da matéria orgânica de 58,1% (Figura 26) para 47,3%, pois o fator linear do pH é altamente significativo (valor $p = 0,000$), com 18,5% de contribuição na mineralização do modelo (Tabela 15).

Figura 27 – Gráficos de otimização dos parâmetros para a máxima oxidação de FNT por OA-H₂O₂ em pH 7,05



(*) Tempo otimizado de degradação; (**) tempo otimizado de mineralização

Após a obtenção dos parâmetros operacionais otimizados para o pH natural do efluente, ensaios em triplicata foram realizados para confirmar essas condições. Os resultados são apresentados na Tabela 16. Sob condições ideais, sem correção do pH do efluente, a degradação da FNT e a mineralização da matéria orgânica foram de: 65,6% e 51,9%, respectivamente, com um consumo energético de $23,0 \text{ kWh g}^{-1} \text{ COT}$ e eficiência de corrente de mineralização de 1,34%. Portanto, o modelo estatístico provou ser altamente preditivo para remoção de FNT em água residual aplicando o processo OA-H₂O₂.

Tabela 16 – Validação dos resultados para os parâmetros otimizados do processo OA-H₂O₂ para remoção da FNT e seus respectivos CE e ECM

Parâmetros	Degradação		Mineralização		CE (kWh g ⁻¹ COT)	ECM (%)
	Pred.	Observ.	Pred.	Observ.		
$j = 102 \text{ mA cm}^{-2}$						
pH = 7,05						
Tempo Deg. = 13 min	68,4%	65,6%	47,3%	51,9%	23,0	1,34
Tempo Min. = 214 min		(±1,2)		(±1,6)		

O pH costuma desempenhar um papel importante, e o seu efeito na oxidação de contaminantes orgânicos depende do tipo de processo de oxidação e do contaminante alvo. Em geral, em pH mais alto, o processo é mais eficiente porque a forma desprotonada do poluente é mais suscetível à oxidação. (LEE et al., 2022).

No caso da FNT, como o pK_{a1} e pK_{a2} foram relatados na literatura como sendo igual a 1,42 e 14,5, respectivamente, (SCHAPPLER et al., 2009), o fármaco aparece predominantemente na forma protonada, não sendo, portanto, um composto dissociante na faixa de pH testada (2,1-8,9) (WU et al., 2020; ZHU et al., 2018).

Segundo Xiao e Zhang (2016) a oxidação direta é a principal via de degradação da FNT. Essa via é a responsável pela clivagem das cadeias ramificadas da FNT, mas são pouco eficientes para a clivagem do anel aromático. As reações indiretas, por meio de espécies reativas, como H₂O₂, HOCl, ClO⁻ e S₂O₈²⁻ são, então, utilizadas para romper o anel e mineralizar o composto. Dentre eles, o ácido hipoclorito (HOCl) é um dos mais eficazes (SONG et al., 2023) e, considerando a alta concentração de cloreto no efluente secundário (68,1 mg L⁻¹), isso pode explicar a maior eficiência de mineralização da FNT em pH 4,0, uma vez que a formação do HOCl é mais favorável nessa faixa de pH (DEBORDE; VON GUNTEN, 2008). Martínez-Pachón et al. (2022) mostraram que, na degradação de compostos farmacêuticos presentes em efluentes, espécies oxidantes, como HOCl e S₂O₈²⁻, geradas no sistema eletroquímico atingiu concentrações de até 0,75 mol L⁻¹ em 60 min, mostrando a importância dessas espécies no processo eletrolítico.

1.4.2.3 Delineamento Composto Central 2³ para o processo FEFS em escala pré-piloto aplicado em efluente secundário

Para o processo FEFS em uma planta pré-piloto, o reator consistiu em um cátodo de Carbono-PTFE e um ânodo de Pt, com adição de 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em pH 3,0 e a 30 °C. A intensidade da radiação solar UV foi medida durante os experimentos com um luxímetro

(AKSO AK-310) e convertida para W/m^2 ($1 W m^{-2} = 122$) (MICHAEL; JONHSTON; MORENO, 2020), resultando em uma média de $41,9 W m^{-2}$.

1.4.2.3.1 Análise estatística para o processo FEFS

Neste estudo, um DCC foi utilizado para avaliar o comportamento de três variáveis independentes: concentração inicial de $[Fe^{2+}]$ ($mg L^{-1}$), densidade de corrente (j , $mA cm^{-2}$) e tempo (min), em escala pré-piloto e aplicado em efluente secundário, enriquecido com $25 mg L^{-1}$ de FNT. O tratamento consiste em um total de 17 execuções experimentais, sendo 8 experimentos de cubo (níveis +1 e -1), 6 experimentos axiais (níveis + 1,63 e -1,63) e 3 experimentos de ponto central (nível 0). A Tabela 17 retrata a descrição de todas as variáveis e seus níveis correspondentes.

Tabela 17 – Níveis do delineamento composto central 2^3 , baseado em metodologia de superfície de resposta para o processo FEFS

Variáveis	Níveis				
	-1,63	-1	0	+1	+1,63
Concentração de ferro ²⁺ ($mg L^{-1}$)	3	8	15	22	27
j ($mA cm^{-2}$)	15	25	40	55	65
Tempo de degradação (min)	6	12	21	30	36
Tempo de mineralização (min)	29	60	105	150	181

A Tabela 18 apresenta os resultados experimentais obtidos para os fatores de resposta (% degradação e % mineralização) e seus respectivos valores previstos. Os valores observados estão próximos dos valores preditos com pequenos resíduos, indicando que o modelo proposto é adequado. A análise dos resultados mostra que os ensaios 3 e 16 apresentaram as melhores respostas, com um máximo de 54,8% de degradação em 36 min e 33,9% de mineralização em 150 min. Por outro lado, o ensaio 14 exibiu apenas 13,3% de degradação em 12 min e apenas 12,8% de mineralização em 60 min. Esses resultados indicam que a oxidação da FNT pelo processo FEFS é altamente dependente dos fatores densidade de corrente e tempo de reação. Portanto, valores maiores dessas variáveis tendem a favorecer o sistema.

Tabela 18 – Planejamento DCC com as respostas para degradação da FNT e mineralização da matéria orgânica do efluente pelo processo FEFS

Ensaio	Variáveis				Degradação (%)		Mineralização (%)	
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	<i>j</i> (mA cm ⁻²)	Tempo (min) Deg.	Tempo (min) Min.	Observ.	Predito	Observ.	Predito
1	3	40	21	105	27,4	27,5	16,9	18,1
2	8	55	12	60	30,2	28,4	21,5	20,2
3	22	55	30	150	49,7	49,6	33,9	34,6
4	8	25	30	150	39,9	41,4	17,0	17,3
5	22	55	12	60	37,0	35,8	22,6	22,3
6	15	40	21	105	38,3	39,8	26,5	27,2
7	15	40	6	29	16,5	18,0	15,8	16,9
8	15	65	21	105	44,2	46,2	28,3	29,0
9	15	15	21	105	32,4	30,0	19,9	19,1
10	22	25	30	150	42,9	45,0	29,7	31,0
11	8	55	30	150	45,6	45,5	31,9	31,5
12	15	40	21	105	40,9	39,8	28,0	27,2
13	27	40	21	105	37,3	36,7	32,6	31,3
14	8	25	12	60	13,3	13,7	12,8	12,1
15	22	25	12	60	20,4	20,7	24,2	24,6
16	15	40	36	181	54,8	52,9	32,8	31,7
17	15	40	21	105	40,0	39,8	27,1	27,2

As equações do modelo, somente com os termos significativos, desenvolvidas para prever o rendimento de degradação (Equação 37) e de mineralização (Equação 38), usando o processo FEFS, são mostradas abaixo.

$$\%Deg. = - 47,8 + 2,278X_{[Fe^{2+}]} + 0,919X_j + 2,915X_{Tempo} - 0,0546(X_{[Fe^{2+}]}*X_{[Fe^{2+}]}) - 0,01864(X_{Tempo}*X_{Tempo}) - 0,01944(X_j*X_{Tempo}) \quad \text{Equação 37}$$

$$\%Min. = - 21,03 + 2,001X_{[Fe^{2+}]} + 0,729X_j + 0,511X_{Tempo} - 0,0049(X_j*X_j) - 0,00127(X_{Tempo}*X_{Tempo}) - 0,02500(X_{[Fe^{2+}]}*X_j) + 0,011(X_j*X_{Tempo}) \quad \text{Equação 38}$$

Em que, $X_{[Fe^{2+}]}$, X_j , e X_{Tempo} são as variáveis: concentração de Fe²⁺, densidade de corrente e tempo de reação, respectivamente. A resposta $\%Deg.$ é a eficiência da porcentagem de degradação e $\%Min.$ a eficiência da porcentagem de mineralização.

1.4.2.3.2 Análise de ajuste do modelo para o processo FEFS

A Tabela 19 mostra os resultados da ANOVA do modelo de regressão para o processo FEFS. O valor-p = 0,000 do modelo e o valor-p > 0,05 da falta de ajuste, indicam que esse modelo é adequado e fornece uma boa correlação entre os valores preditos e os valores experimentais (DUAN et al., 2017). Os coeficientes de correlação do modelo (R^2) e os coeficientes de correlação ajustados (R^2_{Aj}), desenvolvidos para prever o rendimento de degradação ($R^2 = 98,5\%$; $R^2_{Aj} = 96,6\%$) e mineralização ($R^2 = 98,2\%$; $R^2_{Aj} = 96,0\%$), apresentaram-se satisfatórios, com um bom grau de ajuste.

Portanto, todos os fatores lineares ($[Fe^{2+}]$, j , e tempo de reação) foram estatisticamente significativos para degradação e mineralização, com valor-p máximo de 0,002.

Para os coeficientes quadráticos, foram significativos $[Fe^{2+}]*[Fe^{2+}]$ (valor-p = 0,001) e Tempo*Tempo (valor-p = 0,047), para o processo de degradação. E, $j*j$ (valor-p = 0,029) e Tempo*Tempo (valor-p = 0,037), para a mineralização.

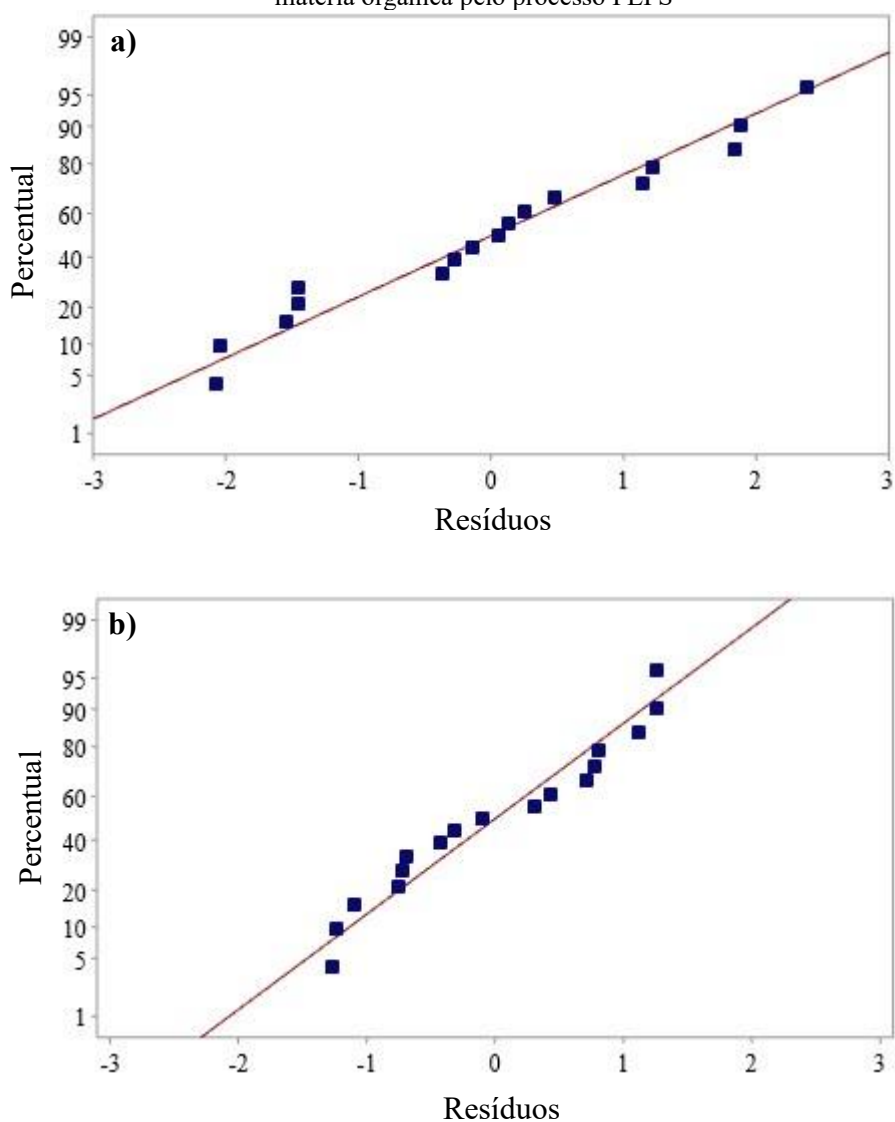
Com relação à interação entre os coeficientes, foram significativos os termos $j*$ Tempo para degradação e mineralização, com valor-p máximo de 0,016, e $[Fe^{2+}]*j$ para a mineralização, com valor-p = 0,001.

Tabela 19 – Análise de variância para a degradação e mineralização da FNT para o processo FEFS

Fonte	Degradação			Mineralização		
	(%)	Valor -F	Valor-p	(%)	Valor-F	Valor-p
Modelo	98,5	51,2	0,000	98,2	42,1	0,000
Linear	91,3	142,3	0,000	84,6	108,8	0,000
$[Fe^{2+}]$	5,0	23,4	0,002	30,0	115,8	0,002
j	15,3	71,7	0,000	17,0	65,6	0,000
Tempo	70,9	331,6	0,000	37,6	145,1	0,000
Interação	3,0	4,6	0,044	10,5	13,5	0,003
$[Fe^{2+}]*j$	0	0	0,897	7,9	30,2	0,001
$[Fe^{2+}]*$ Tempo	0,3	1,3	0,291	0	0,3	0,582
$j*$ Tempo	2,7	12,5	0,010	2,6	9,9	0,016
Quadrático	4,3	6,7	0,018	3,1	4,0	0,061
$[Fe^{2+}]*[Fe^{2+}]$	3,1	18,4	0,004	0,3	4,7	0,067
$j*j$	0	0,8	0,391	1,1	7,5	0,029
Tempo*Tempo	1,2	5,8	0,047	1,7	6,6	0,037
Falta de ajuste	1,3		0,258	1,7	4,1	0,209
Erro	1,5			1,5		
Sumário	$R^2 = 98,5\%$; $R^2_{Aj} = 96,6\%$			$R^2 = 98,2\%$; $R^2_{Aj} = 96,0\%$		

A figura 28 apresenta os gráficos de probabilidade normal dos resíduos para a degradação de FNT (Figura 28a) e a mineralização da matéria orgânica (Figura 28b). Os pontos no gráfico (valores observados) estão bem próximos da linha (valores previstos), o que revela que os resíduos seguem uma distribuição normal, indicando um excelente ajuste do modelo.

Figura 28 – Gráficos diagnósticos de adequação do modelo para a) Degradação de FNT e b) Mineralização da matéria orgânica pelo processo FEFS



1.4.2.3.3 Efeito dos parâmetros operacionais no processo FEFS

O comportamento dos parâmetros operacionais e as interações significativas, bem como as relações entre as variáveis independentes e os fatores resposta, são ilustrados a partir de gráficos de superfície.

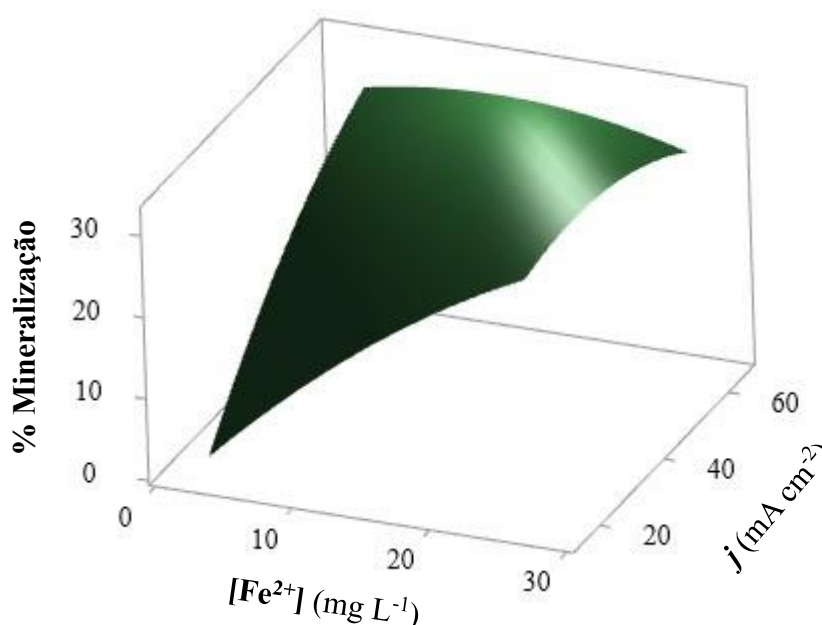
A figura 29 mostra o gráfico de superfície construído em função das variáveis $[\text{Fe}^{2+}]$ e densidade de corrente, mantendo o tempo constante em seu ponto central, ou seja, 105 min. De

acordo com os resultados de ANOVA (Tabela 19), é possível observar que na interação entre esses dois fatores apenas o processo de mineralização foi significativo, com valor-p = 0,001. Isso pode estar relacionado à baixa concentração de H_2O_2 gerado no meio reacional durante o processo de degradação, ou seja, cerca de $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em 21 min de reação, enquanto para a mineralização houve cerca de 10 mmol L^{-1} em 105 min (Figura 16). A maior disponibilidade de H_2O_2 acelera a reação com os íons Fe^{2+} , tornando a interação significativa.

O gráfico de superfície mostra uma tendência de aumento linear de Fe^{2+} e leve curvatura na densidade de corrente. Essa curvatura é devido ao fator $j*j$ ser significativo (valor-p = 0,029). Portanto, a máxima eficiência é obtida em altas concentrações de Fe^{2+} e valores intermediários de j . Entretanto, como observado no gráfico, também é possível obter altas taxas de mineralização em valores máximos de j e menores valores de Fe^{2+} .

Khaleel; Ismail; Abbar, (2023) observaram que os fatores $[\text{Fe}^{2+}]$ e densidade de corrente foram significativos na degradação de efluentes contendo poluentes orgânicos por FEFS, com a eficiência aumentando exponencialmente com o aumento de Fe^{2+} e valores menores de densidade de corrente.

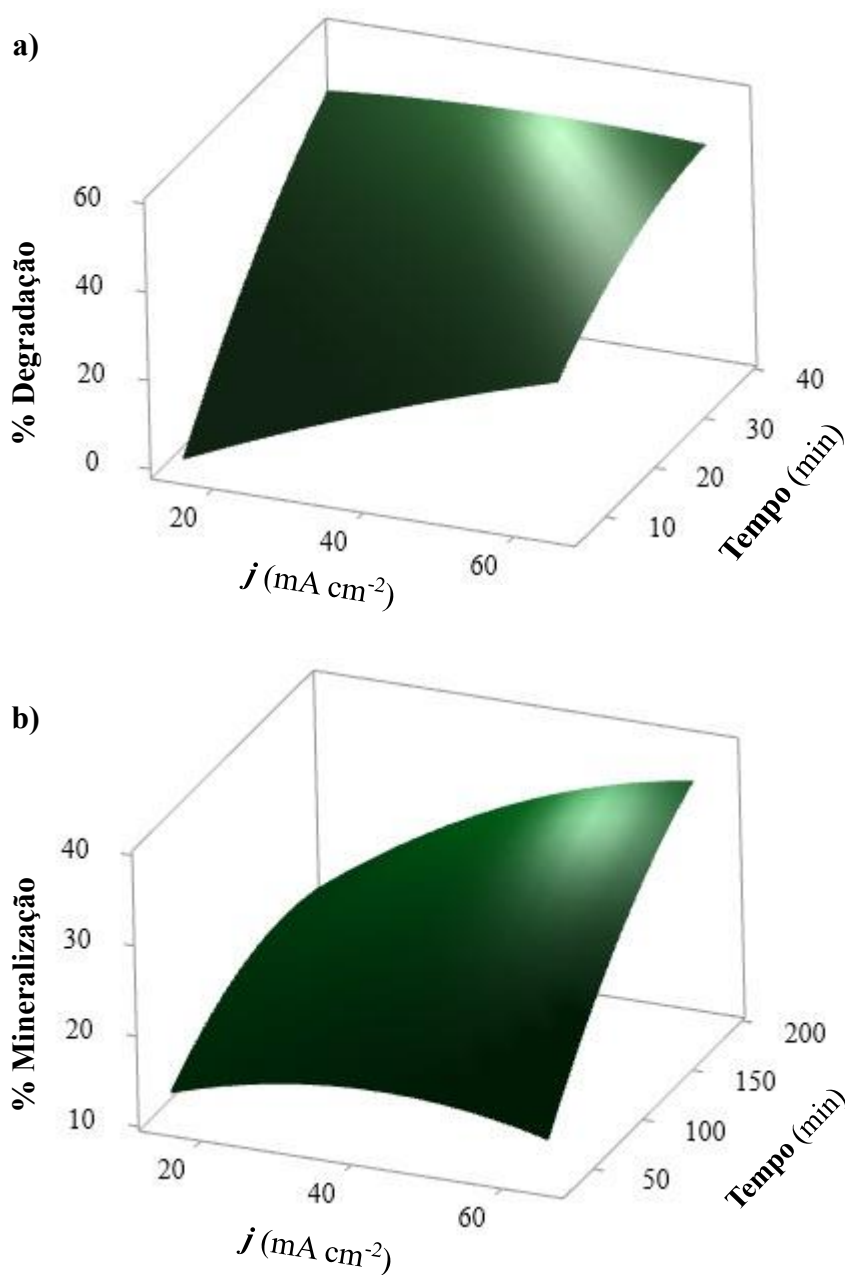
Figura 29 – Gráfico de superfície mostrando os efeitos de interação entre os fatores $[\text{Fe}^{2+}]$ e densidade de corrente para o processo de mineralização da matéria orgânica pelo processo FEFS



A Figura 30 apresenta os gráficos de superfície da interação entre a densidade de corrente e o tempo de reação, com o $[\text{Fe}^{2+}]$ constante em 15 mg L^{-1} . Em relação à degradação de FNT (Figura 30a), pode-se observar que o tempo de reação é o fator mais importante e significativo, de forma que, no tempo máximo de reação, a densidade de corrente praticamente

não afeta o processo. Isso porque, embora ambos sejam significativos (valor $p = 0,000$), a contribuição linear do tempo de reação é de 70,9%, em comparação com a densidade de corrente, de apenas 15,3%. Para a mineralização (Figura 30b), a interação dessas variáveis apresenta um efeito sinérgico positivo, ou seja, o aumento de ambos melhora significativamente a eficiência do processo.

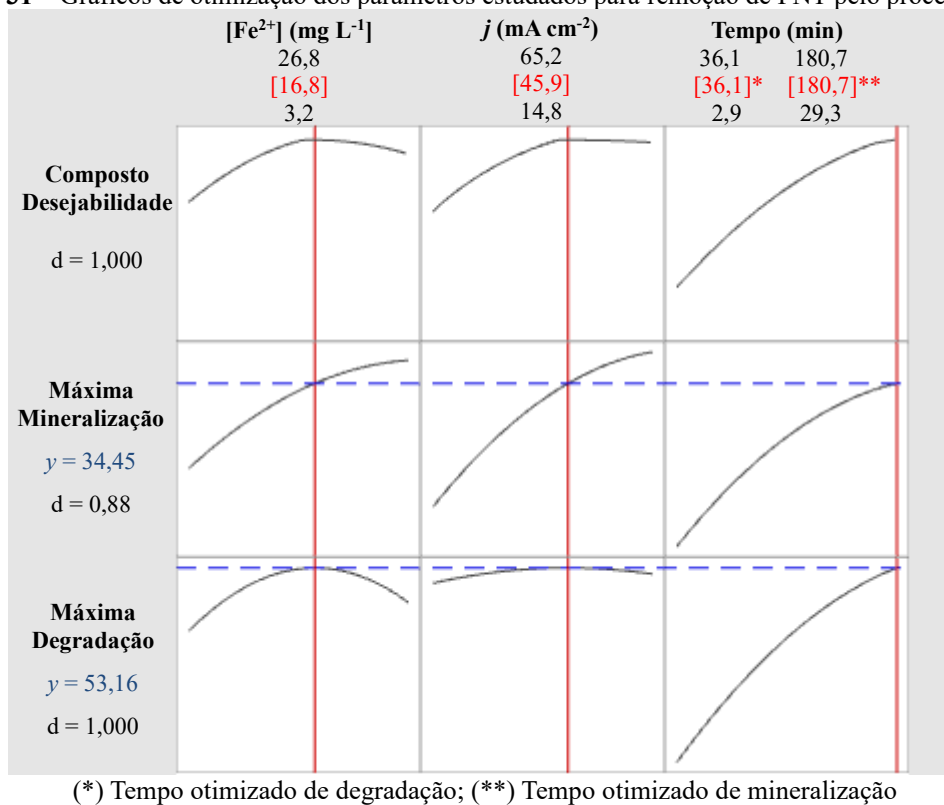
Figura 30 – Gráficos de superfície mostrando os efeitos de interação entre os fatores densidade de corrente e tempo de reação para o processo de: a) Degradação e b) Mineralização pelo processo FEFS



1.4.2.3.4 Otimização dos parâmetros operacionais na remoção eletroquímica da FNT pelo processo FEFS e validação do modelo estatístico

O programa estatístico Minitab foi usado para encontrar as condições ideais de remoção da FNT em efluente secundário utilizando o processo FEFS. Assim, optou-se por maximizar o fator resposta. Os resultados são mostrados na Figura 31. Então, as condições ideais para o tratamento do efluente, contendo FNT, no processo FEFS são: $j = 45,9 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{Fe}^{2+} = 16,8 \text{ mg L}^{-1}$ e 36 min e 181 min para degradação e mineralização, respectivamente. Nessas condições, são esperados 53,2% de degradação de FNT e 34,5% de mineralização da matéria orgânica.

Figura 31 – Gráficos de otimização dos parâmetros estudados para remoção de FNT pelo processo FEFS



Experimentos em triplicata foram conduzidos utilizando as condições otimizadas. Os resultados são apresentados na Tabela 20. Utilizando os parâmetros ótimos, 55,9% e 37,1% de degradação da FNT e de mineralização da matéria orgânica, respectivamente, são obtidos, com um custo energético de apenas $0,14 \text{ kWh g}^{-1} \text{ COT}$ e eficiência de corrente de mineralização de 191,8%. Portanto, o modelo aplicado ao processo FEFS se mostrou eficaz e confiável para prever a remoção da FNT em efluente secundário por meio de um projeto pré-piloto.

Tabela 20 – Validação dos resultados preditos em condições otimizadas de oxidação de FNT pelo processo FEFS em pH 3,0 e 25 °C

Parâmetros otimizados	Degradação		Mineralização		CE (kWh g ⁻¹ COT)	ECM (%)
	Pred.	Obser.	Pred.	Obser.		
[Fe ²⁺] = 16,8 mg L ⁻¹ j = 45,9 mA cm ⁻² Tempo Deg. = 36 min. Tempo Min. = 181 min.	53,2%	55,9% (±1,7)	34,5%	37,1% (±1,4)	0,14	191,8

É importante notar que o processo FEFS apresentou um baixo nível de mineralização (37,1%). O principal motivo para isso é, certamente, o uso de um ânodo ativo de Pt. Isso porque a interação Pt-HO^{*} é relativamente forte e tem maior tendência de liberar O₂ na superfície anódica, resultando em menor reatividade com a FNT (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). Além disso, a FNT contém um anel aromático e, portanto, costuma sofrer adição ou abstração de H, mas é de difícil abertura e mineralização (WU et al., 2020).

1.4.3 Evolução da degradação, da mineralização, do CE e do ECM a partir dos processos EF, OA-H₂O₂ e FEFS ao longo do tempo de reação

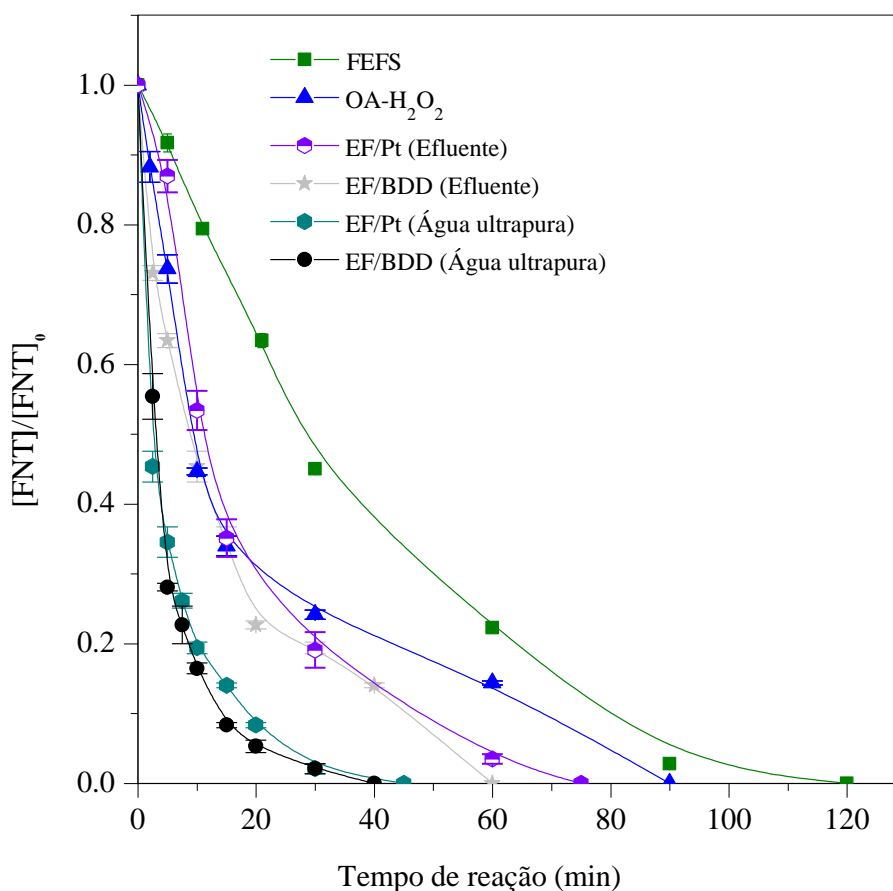
1.4.3.1 Decaimento da concentração de FNT e estudo cinético em função do tempo

O decaimento da FNT foi avaliado usando os parâmetros de degradação otimizados dos processos EF/BDD (FNT = 25 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 32,7 mg L⁻¹, j = 84,7 mA cm⁻² e 14 min), EF/Pt (FNT = 25 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 25,3 mg L⁻¹, j = 59,5 mA cm⁻² e 14 min), OA-H₂O₂ (102 mA cm⁻², pH = 7,05 e 13 min) e FEFS (16,8 mg Fe²⁺, j = 45,9 mA cm⁻² e 36 min).

Na Figura 32, é possível observar que a FNT é completamente degradada em água ultrapura em até 45 min de reação pelo processo EF, enquanto no efluente, a degradação completa é alcançada em 60, 90 e 120 min, pelos processos EF, OA-H₂O₂ e FEFS, respectivamente.

É necessário ressaltar que esses resultados são dependentes do limite de quantificação da técnica analítica, ou seja, LQ = 0,264 mg L⁻¹ para os processos EF e FEFS e LQ = 0,1745 mg L⁻¹ para OA-H₂O₂.

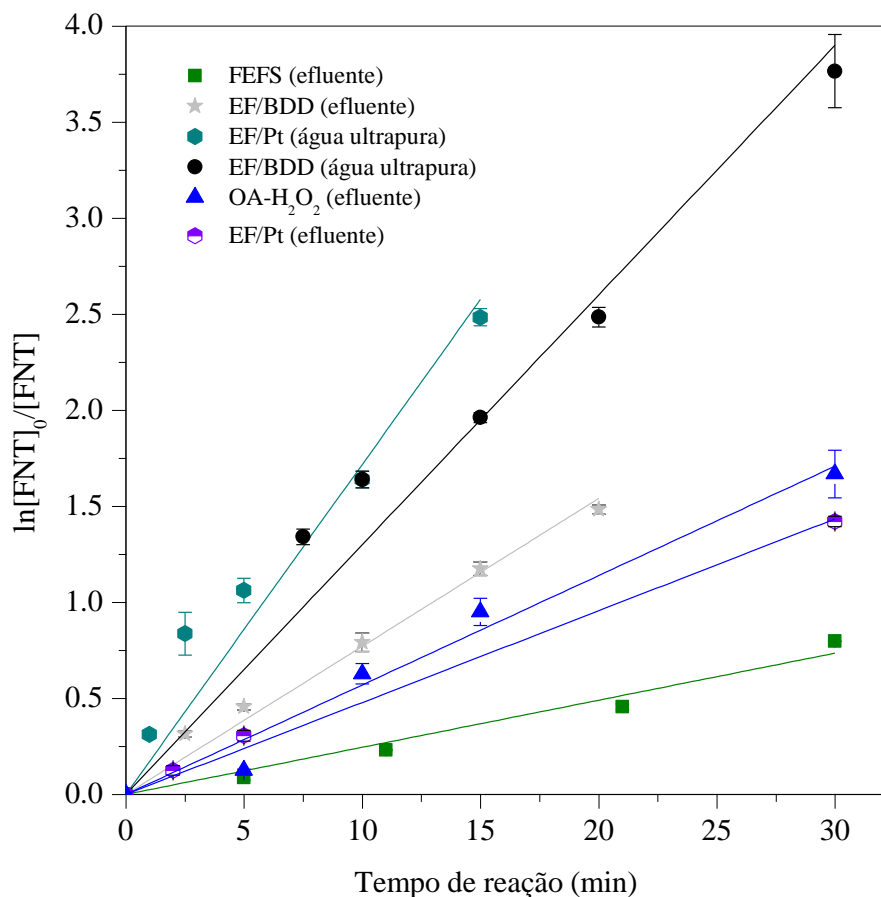
Figura 32 – Evolução normalizada da degradação da FNT pelos métodos EF, OA e FEFS FNT em condições ideais de degradação de EF, OA-H₂O₂ e FEFS



Na figura 33, com base nas constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, obtidas a partir das inclinações de regressão linear (Equação 17), a remoção de FNT em água ultrapura pelo processo EF foi favorecida, para Pt e BDD, durante os períodos iniciais de reação. Por outro lado, para os processos realizados em efluente secundário, a velocidade de reação foi reduzida. Portanto, a cinética de degradação dos processos oxidativos nos 30 minutos iniciais de reação é a seguinte: EF/Pt ($K_{ap} = 0,172$, $R^2 = 0,988$) > EF/BDD ($K_{ap} = 0,129$, $R^2 = 0,995$) > EF/BDD (efluente) ($K_{ap} = 0,077$ e $R^2 = 0,997$) > OA-H₂O₂ ($K_{ap} = 0,0569$, $R^2 = 0,996$) > EF/Pt (efluente) ($K_{ap} = 0,0478$, $R^2 = 0,998$) > FEFS ($K_{ap} = 0,025$ e $R^2 = 0,990$).

É importante ressaltar que outras espécies oxidantes, comumente presentes em efluentes, podem participar do processo de oxidação da FNT, como espécies ativas de cloro (HClO, ClO⁻ e Cl₂) (MARTÍNEZ-PACHÓN et al., 2022), embora o H₂O₂ produzido no cátodo seja um conhecido agente de descloração, impedindo o acúmulo excessivo de cloro livre na solução (GOLDSTEIN et al., 2007).

Figura 33 – Cinética, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para os 30 min iniciais de degradação da FNT em condições ideais de degradação de EF, OA-H₂O₂ e FEFS



1.4.3.2 Decaimento do Carbono Orgânico Total em função do tempo de reação

A figura 34 apresenta o decaimento normalizado das condições ideais de mineralização para os processos EF/BDD (FNT = 25 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 32,7 mg L⁻¹, $j = 84,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e 230 min), EF/Pt (FNT = 25 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 25,3 mg L⁻¹, $j = 59,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e 230 min), OA-H₂O₂ (102 mA cm⁻², pH = 7,05 e 214 min) e FEFS (16,8 mg Fe²⁺, $j = 45,9 \text{ mA cm}^{-2}$ e 181 min) ao longo de 300 min de reação.

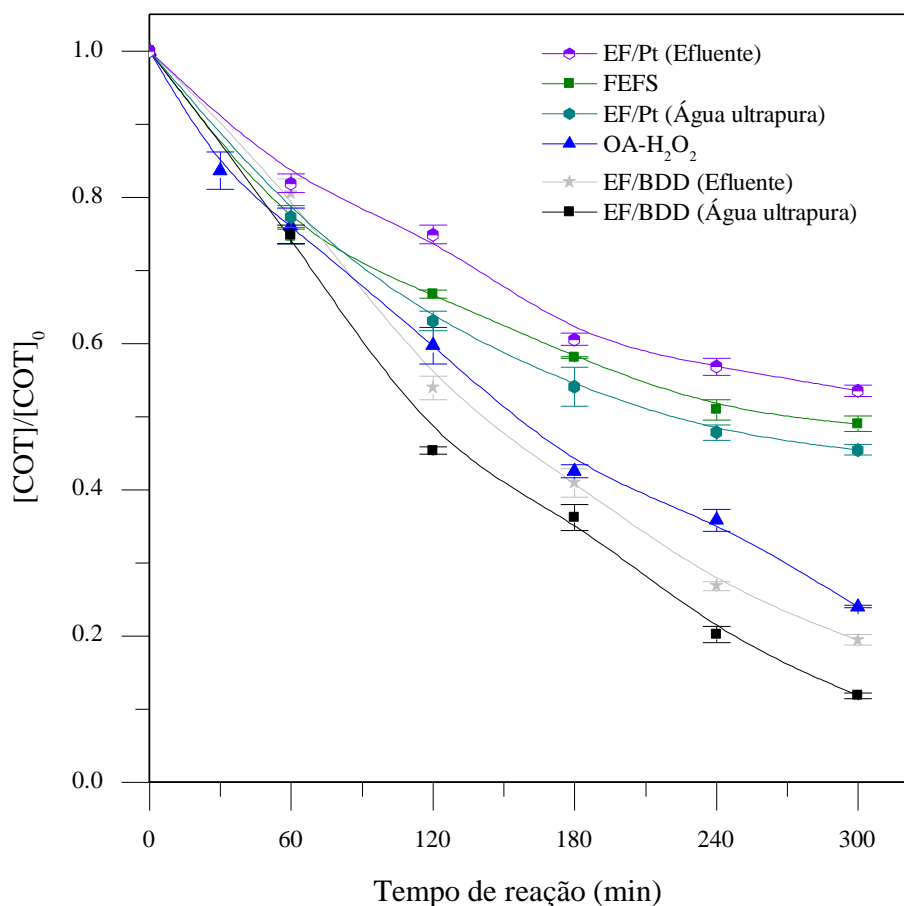
Primeiramente, é possível verificar que os processos que usam o ânodo de BDD são sempre mais eficientes. Entre os processos avaliados, o EF/BDD, em água ultrapura, foi o que obteve o melhor desempenho, com uma redução de 88,2% de COT, enquanto o EF/Pt em efluente decaiu apenas 46,5%. Os processos contendo BDD produzem espécies reativas que degradam o poluente orgânico de duas maneiras principais, i) na superfície do ânodo e, ii) em solução, a partir da decomposição de H₂O₂ gerados no cátodo (SIRÉS et al., 2007). Por outro lado, nos processos executados com a Pt, as reações ocorrem principalmente no meio reacional, a partir da formação de radicais HO[•] resultantes da decomposição do H₂O₂ pela reação Fenton.

Isso porque a platina participa apenas parcialmente do processo de oxidação (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Como já enfatizado nesse estudo, a eficiência de mineralização é altamente dependente do material anódico, sendo o BDD, um ânodo muito superior a Pt. No entanto, pouca atenção é dada à influência do cátodo no processo. O Carbono-PTFE, usado neste estudo, é um dos materiais catódicos mais eficazes na degradação de poluentes, mas devido a sua estrutura em malha, muitas vezes acaba retendo parte dos resíduos sólidos presentes no efluente, o que reduz sua eficácia, especialmente no processo FEFS, que opera com um fluxo contínuo de solução.

Levando isso em consideração, dispositivos feitos com cátodos de Carbono-PTFE e ânodos ativos, para o tratamento de efluentes tendem a perder eficiência ao longo do tempo. Esse fato pode ser verificado na Figura 34, em que alguns tratamentos começam a perder eficiência de forma mais significativa após 180 min de reação, especialmente, EF/Pt e FEFS/Pt.

Figura 34 – Evolução normalizada da redução de COT em função do tempo em condições ideais de mineralização de EF, OA-H₂O₂ e FEFS.



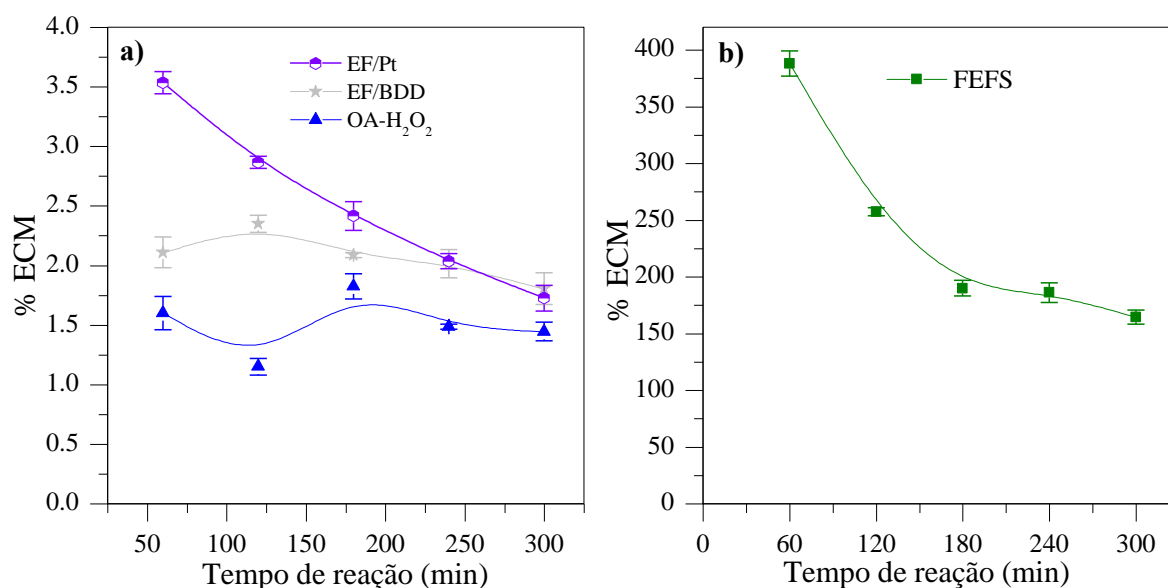
1.4.3.3 Evolução do Consumo Energético e da Eficiência de Corrente de Mineralização em função do tempo

A partir dos resultados de redução do COT e das equações 19 e 20, foram obtidos os resultados da eficiência de corrente de mineralização (ECM) para EF e OA-H₂O₂ (Figura 35a), da ECM para o FEFS (Figura 35b) e do consumo energético (CE) (Figura 36).

Inicialmente é importante observar o surgimento de dois comportamentos bem característicos nos gráficos de ECM (Figuras 35a e 35b). Primeiro, os processos realizados com ânodo de BDD (EF/BDD e OA-H₂O₂) comportam-se sem alterações significativas ao longo do tempo, com uma ligeira diminuição após 180 min de reação, indicando a alta estabilidade deste eletrodo. O segundo ponto, os processos equipados com ânodos de Pt (EF/Pt e FEFS) mostraram uma diminuição acentuada na ECM. Isso ocorre devido a mineralização da matéria orgânica e formação de intermediários mais recalcitrantes (OTURAN, AARON, 2014), da evolução indesejada de O₂ (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008), além da diminuição da atividade catalítica (PANIZZA; CERISOLA, 2009). Esse desempenho revela que o material anódico faz grande diferença na economicidade do processo oxidativo.

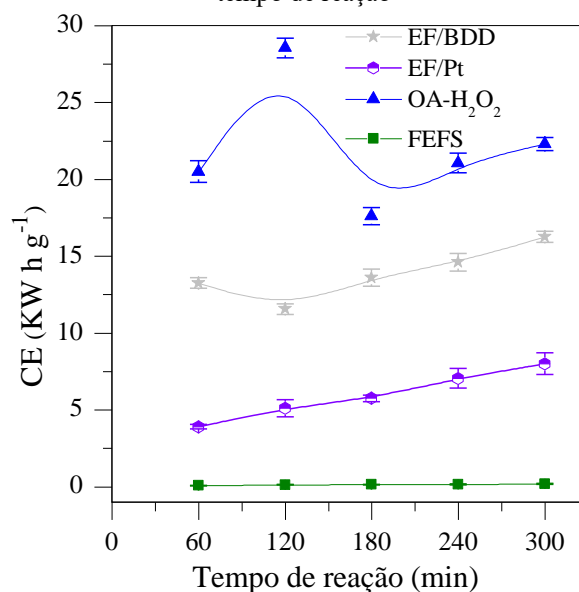
Os resultados mais expressivos deste estudo foram alcançados pelo processo FEFS, que apresentou valores máximos de ECM e CE de 388 % e 0,10 kWh g⁻¹, respectivamente, em 60 minutos de reação. Esse desempenho se deve, principalmente, ao reduzido tempo de tratamento (181 min), à grande quantidade de efluente tratado (8 L) e à alta presença de radiação UV-A, que promove a regeneração dos íons Fe²⁺ e potencializa a mineralização do efluente.

Figura 35 – Evolução de % ECM em efluente secundário para: a) EF, OA-H₂O₂ e b) FEFS, em função do tempo de reação



O desempenho do CE é normalmente maximizado em valores de corrente mais baixos, tempos de eletrólise mais curtos e valores de COT mais altos, ou seja, o CE é diretamente proporcional à corrente aplicada e o tempo de reação, e inversamente proporcional à variação de COT. Além disso, os processos que utilizam ânodos de Pt, como o EF/Pt e o FEFS/Pt, são geralmente mais econômicos porque a tensão média aplicada à célula costuma ser menor (GUINEA et al., 2008).

Figura 36 – Evolução do CE em efluente secundário para os processos EF, OA-H₂O₂ e FEFS em função do tempo de reação



Outros estudos relataram resultados semelhantes. Como no trabalho realizado por Dos Santos et al. (2023), que descreveram um CE de apenas 0,32 kWh Kg⁻¹ no tratamento de águas cinzas em uma planta pré-piloto solar. Ou no estudo desenvolvido por Garcia-Segura et al. (2011), que registraram CE de 0,11 kWh g⁻¹ e 95% de ECM na degradação do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, pelo processo FEFS. Também na pesquisa realizada por Guinea et al. (2010), que observaram uma taxa de ECM de até 418% na degradação da fluoroquinolona, em uma planta solar de fluxo pré-piloto. E por fim, Steter; Brillas; Sirés (2018), que retrataram um aumento de até 1000% de ECM, com baixo consumo de energia para o tratamento FEFS de efluente contaminado por parabeno.

Portanto, a partir dos resultados de redução de COT (Figura 34), da ECM (Figura 35) e da CE (Figura 36) na remoção da FNT, pode-se concluir que o ânodo BDD é mais eficiente na mineralização, fornecendo menor valor de ECM e maiores valores de CE.

1.4.4 Evolução de intermediários de oxidação e possível rota de degradação da FNT

Nesse estudo, os possíveis produtos de degradação, formados durante a eletrólise da FNT, foram monitorados em água ultrapura utilizando-se dois processos eletroquímicos OA- H_2O_2 e EF. Para isso, foram utilizados 100 mL de solução, contendo 50 mg L^{-1} de FNT, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH 3,0, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e tempos de reação de 5, 11 e 30 min. Para o processo EF, foi adicionado 30 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Os mesmos intermediários foram registrados em todos os períodos analisados. Essa elucidação é baseada nos sinais dos fragmentos identificados cromatograficamente (apêndice B), juntamente com dados de outros estudos sobre a degradação da FNT (CANLE; SANTABALLA; VULLIET, 2005; GAO et al., 2021b; LI et al., 2020; MOCTEZUMA, 2012; QI; CHU; XU, 2015; QI; CHU; XU, 2016; XIAO, ZHANG, 2016; YUN; MILLER; GUENGERICH, 2000). As vias de degradação são ilustradas na Figura 37. Portanto, três rotas diferentes de degradação da FNT são propostas.

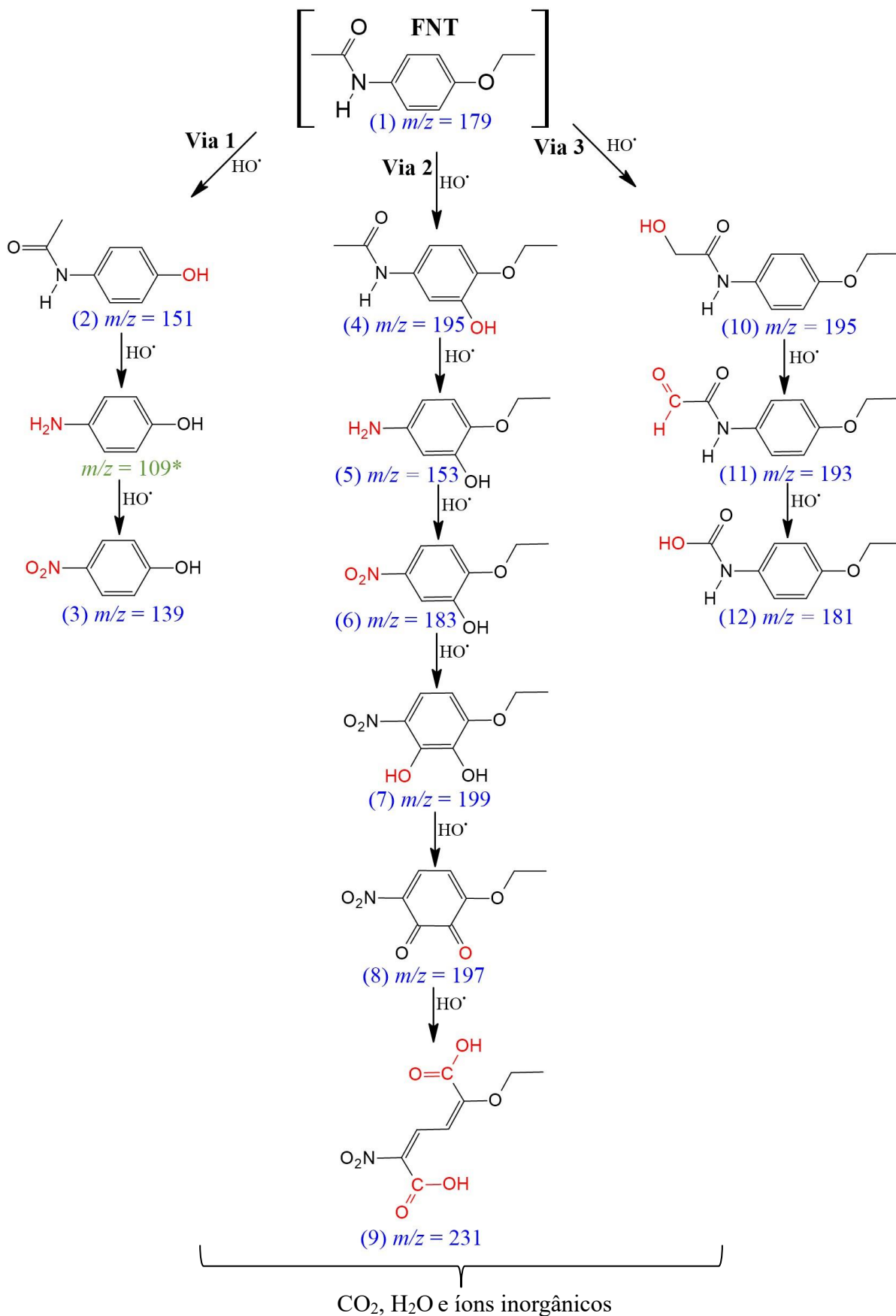
Os mecanismos pelos quais o radical HO^\bullet reage com a FNT são muito distintos, porém, as vias principais incluem, adição a $\text{C}=\text{C}$ e abstração de H de C-H, N-H e O-H (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Na via 1, a ligação CO da FNT é clivada, produzindo o composto 2 ($m/z = 151$), o acetaminofeno (paracetamol) (LI et al., 2020), um metabólito comum da digestão humana da FNT (XIAO, ZHANG, 2016). A clivagem da ligação $\text{C}-\text{N}=\text{O}$ normalmente dá origem ao p-aminofeno ($m/z = 109^*$), que não foi detectado, mas pode ser oxidado ao composto 3 ($m/z = 139$), o p-nitrofenol (MOCTEZUMA, 2012).

Na via 2, o composto hidroxilado 4 ($m/z = 195$) é gerado pelo ataque do radical HO^\bullet (GAO et al., 2021b). Esta é a rota preferencial para a degradação da FNT (LI et al., 2020). A clivagem da ligação $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ provoca uma reação de desacetilação para gerar o intermediário 5 ($m/z = 153$) (CANLE; SANTABALLA; VULLIET, 2005). Este composto é oxidado a NO_2 , originando o intermediário 6 ($m/z = 183$), que é imediatamente hidroxilado ao composto 7 ($m/z = 199$) (QI; CHU; XU, 2015). Este composto é então carbonilado a 8 ($m/z = 197$). A clivagem do anel produz o ácido carboxílico alifático, composto 9 ($m/z = 231$) (QI; CHU; XU, 2016).

Na via 3, ocorre a hidroxilação da acetila para formar o composto 10 ($m/z = 195$). É importante evidenciar que esta é uma via secundária para a degradação da FNT, pois a desacetilação é mais favorável (YUN; MILLER; GUENGERICH, 2000). Em seguida, ocorre a oxidação à aldeído, 11 ($m/z = 193$) e à ácido carboxílico 12 ($m/z = 181$) (QI; CHU; XU, 2015).

Figura 37 – Esquema representativo das possíveis rotas de degradação da FNT utilizando os processos EF e OA-H₂O₂ em pH 3,0, 25 °C e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$



É preciso observar que os intermediários de degradação de baixo peso molecular não são apresentados, pois os espectros foram obtidos apenas na faixa (m/z 120 – 600).

1.4.5 Toxicidade aguda para os processos EF, OA-H₂O₂ e FEFS

A degradação de produtos farmacêuticos por PEOAs é amplamente relatada na literatura (DE SOUZA et al., 2023; FENG et al., 2023; GONG et al., 2023) e, apesar de sua eficácia, muitas vezes produzem intermediários mais tóxicos do que o composto original, aumentando a toxicidade do efluente (FERRANDO-CLIMENT ET AL., 2017; MARKOVIĆ ET AL 2015; SERRANO-MARTINEZ ET AL., 2020). Sendo assim, simplesmente degradar o composto alvo não assegura o sucesso no tratamento do efluente, sendo necessários estudos de toxicidade (TUFAIL et al., 2021).

Portanto, a toxicidade aguda da FNT e seus subprodutos de degradação foi avaliada em dois diferentes tipos de organismos, *Artemia salina* e *Lactuca sativa*. Para tal, soluções foram tratadas em condições ideais de mineralização para os processos EF/BDD, EF /Pt, OA-H₂O₂ e FEFS, ou seja:

- EF/BDD ([FNT] = 25 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 32,7 mg L⁻¹, $j = 84,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e 230 min).
- EF/Pt ([FNT] = 25 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 25,3 mg L⁻¹, $j = 59,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e 230 min).
- OA-H₂O₂ ([FNT] = 25 mg L⁻¹, $j = 84,7 \text{ mA cm}^{-2}$, pH = 7,05 e 214 min).
- FEFS ([FNT] = 25 mg L⁻¹, $j = 45,9 \text{ mA cm}^{-2}$, [Fe²⁺] = 16,8 mg L⁻¹ e 181 min).

Além das soluções tratadas por meio dos processos EF/BDD, EF /Pt, OA-H₂O₂ e FEFS, outras três soluções foram investigadas, incluindo:

- 1) solução de FNT em água ultrapura (25 mg L⁻¹)
- 2) Apenas efluente secundário e,
- 3) Efluente secundário enriquecido com 25 mg L⁻¹ de FNT.

1.4.5.1 Toxicidade em *Artemia salina*

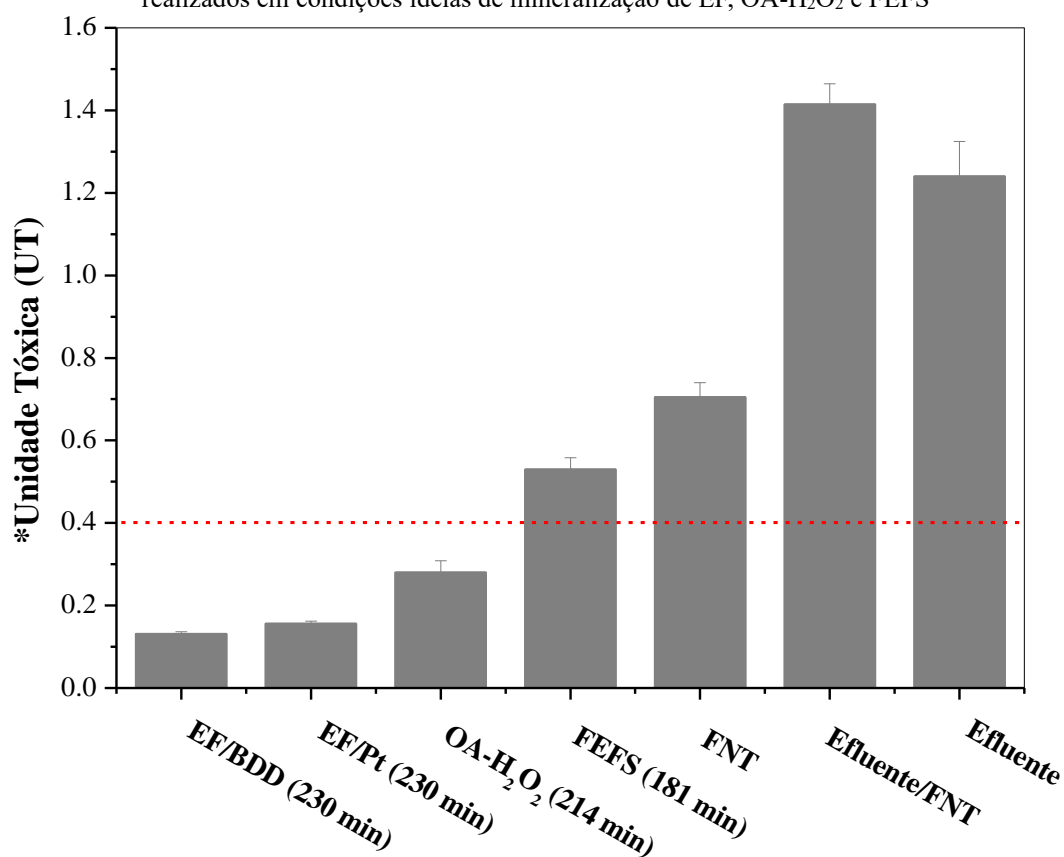
A toxicidade da FNT e de seus subprodutos foi investigado em larvas do microscustáceo *Artemia salina*. De acordo com os resultados (Figura 38), o efeito tóxico observado com a solução de FNT (25 mg L⁻¹) em água ultrapura, foi ligeiramente superior ao controle.

Já o efluente bruto e o efluente bruto acrescido de 25 mg L⁻¹ de FNT sem correção de pH (pH = 7,05), apresentaram alta taxa de mortalidade de *Artemia salina*, apresentando CL₅₀ de 80,5 (UT = 1,24) e 70,8 mg L⁻¹ (UT = 1,41), respectivamente, indicando alta toxicidade para

o organismo teste (PERSOONE et al., 2003). Ressalta-se que, a mortalidade total dos organismos testados no controle positivo (solução de dicromato de potássio a 1%) ocorreu nas primeiras 48 horas do estudo. E no controle negativo (solução salina a 32 g L⁻¹) não houve morte dos organismos testados.

Com relação as soluções tratadas pelos processos EF e OA-H₂O₂, nenhuma toxicidade aguda significativa foi observada, ou seja, a mortalidade de larvas de *Artemia salina* foi irrisória, demonstrando que esses processos têm alta capacidade de tratar efluente secundário contaminado com FNT. Por outro lado, a solução tratada por FEFS reduziu consideravelmente a toxicidade da solução, porém não totalmente, apresentando LC₅₀ de 180,8 mg L⁻¹ (UT = 0,6).

Figura 38 – Toxicidade aguda em *Artemia salina* em relação à Unidade Tóxica (UT) com os tratamentos realizados em condições ideais de mineralização de EF, OA-H₂O₂ e FEFS

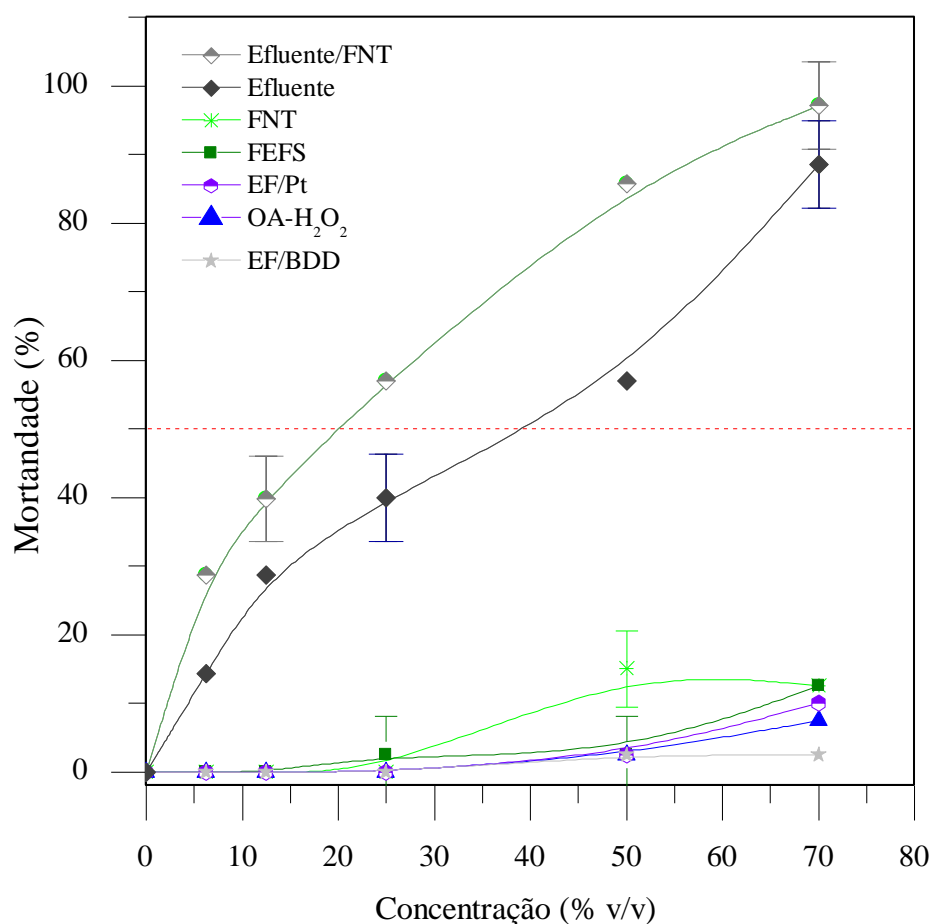


*Classificação segundo Persoone et al., 2003.

Embora o processo FEFS seja classificado como levemente tóxico, a taxa de mortalidade dos organismos não foi muito alta, conforme mostra a Figura 39. Neste processo, não houve mortalidade de organismos nas diluições abaixo de 12,5%, houve 2,5% de mortalidade nas diluições entre 25% e 50% e 12,5% de mortalidade na diluição de 70%. Essa classificação para o FEFS, como levemente tóxico, deve-se, então, à elevada sensibilidade do organismo testado aliada à baixa mineralização obtida (37,1%).

Portanto, em estudos futuros, tempos de mineralização mais longos, além de ajustes no dispositivo experimental, são necessários para reduzir a toxicidade a níveis seguros para os seres vivos e o meio ambiente.

Figura 39 – Toxicidade de *Artemia salina* em relação ao número de indivíduos mortos com os tratamentos realizados em condições ideais de mineralização de EF, OA-H₂O₂ e FEFS



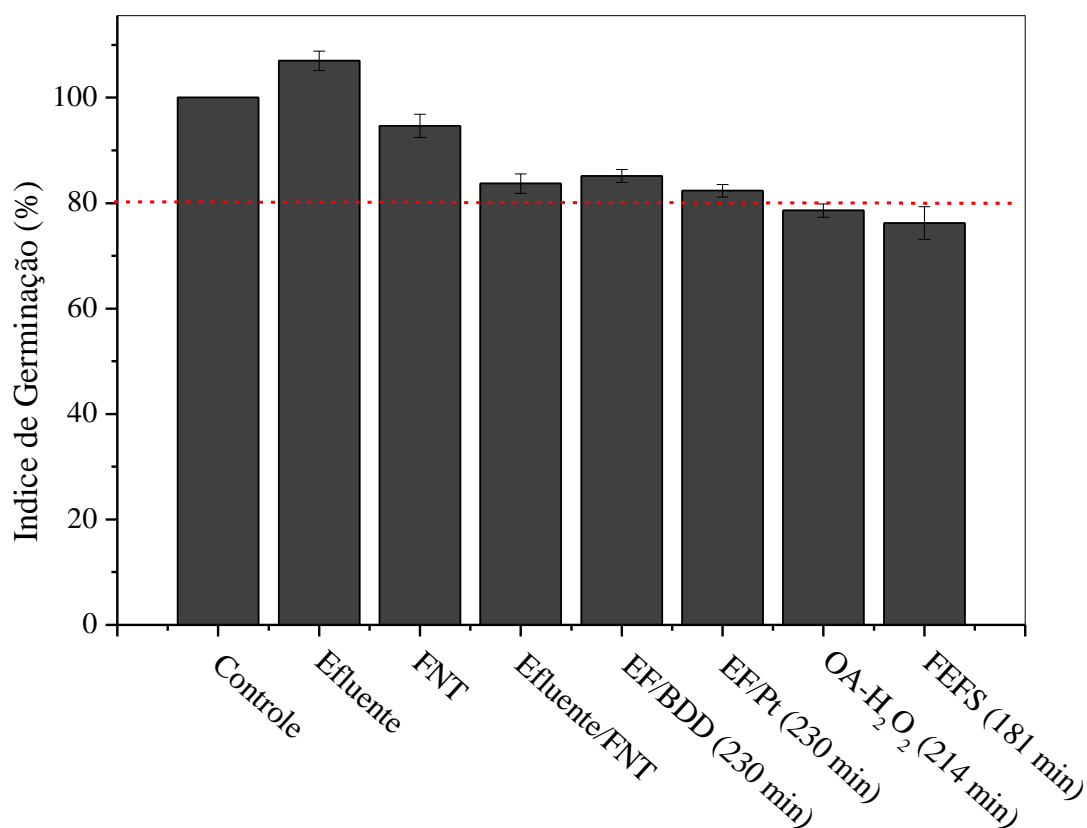
1.4.5.2 Toxicidade em *Lactuca sativa*

O efeito tóxico dos tratamentos realizados sobre o índice de germinação da *Lactuca sativa* foi avaliado. Uma das principais preocupações na realização de testes de toxicidade envolvendo processos eletroquímicos são os efeitos colaterais associados aos eletrólitos de suporte (COLEDAM et al., 2014). À vista disso, antes das análises com *Lactuca sativa*, foi realizado testes de toxicidade em várias diluições, contendo apenas Na₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹), que não apresentou diferença significativa no índice de germinação em relação a solução controle. A Figura 40 mostra os resultados do índice de germinação da *Lactuca sativa* nos diferentes tratamentos. Para o efluente, o efluente enriquecido com 25 mg L⁻¹ de FNT e a solução contendo apenas 25 mg L⁻¹ de FNT, não foram encontrados efeitos significativos na germinação das

sementes, com IG de 107,0, 83,7 e 94,7%, respectivamente. Isso é consistente com estudos anteriores que não mostraram efeitos significativos na germinação após exposição a produtos farmacêuticos (HILLIS et al., 2010; PINO et al., 2016; REDE et al., 2019).

Em relação as soluções tratadas em condições ideais de mineralização, apenas o processo EF não apresentou toxicidade, com IG de 85,2% para BDD e 82,3% para Pt. Enquanto isso, a OA-H₂O₂ e o FEFS mostraram pequena inibição na germinação das sementes, com IG de 78,8 e 76,2%, respectivamente. Essa leve inibição das soluções tratadas pode estar relacionada à formação de subprodutos tóxicos formados pela oxidação de compostos presentes no efluente, como persulfatos, HClO, ClO⁻ e Cl₂ (MARTÍNEZ-PACHÓN et al., 2022; MONTAÑÉS et al. 2020). Isso indica que, em futuros tratamentos, os níveis de mineralização devem ser ligeiramente elevados em ambos os processos para eliminar completamente a toxicidade.

Figura 40 – Toxicidade em relação ao índice de germinação da *Lactuca sativa* para os tratamentos realizados em condições ideais de mineralização de EF, OA-H₂O₂ e FEFS



1.5 SÍNTESE DOS RESULTADOS MAIS RELEVANTES, DESAFIOS, LIMITAÇÕES DO ESTUDO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste estudo, três processos eletroquímicos de oxidação avançada: EF, OA-H₂O₂ e FEFS, foram escolhidos para o tratamento do fármaco FNT, utilizando um DCC baseado em MSR, com o objetivo de encontrar as condições ideais de degradação e mineralização. Os resultados mostram que o processo EF foi o mais efetivo, proporcionando a maior taxa de mineralização e gerando uma solução tratada não tóxica para *Artemia salina* e *Lactuca sativa*. No entanto, embora o método EF seja altamente eficiente, tem a grande desvantagem de exigir um pH ácido, demandando correção do pH antes do descarte, o que se torna um desafio para aplicação em escala real de tratamento.

Dois ânodos, BDD e Pt, foram testados. Em geral, o BDD se mostrou sempre mais eficiente para a mineralização da FNT. Ao contrário da Pt, no ânodo de BDD, a interação entre os radicais HO[•] e a superfície do eletrodo BDD(HO[•]) é muito fraca, promovendo com maior facilidade a oxidação da FNT (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2023).

A OA-H₂O₂, usada neste estudo, apresenta diferenças significativas em relação aos processos EF e FEFS, pois não requer correção do pH do efluente ou a adição de catalisadores, tornando-a um processo mais simples e ambientalmente favorável. Entretanto, mais pesquisas são necessárias para aumentar a taxa de mineralização e reduzir o consumo de energia.

O processo FEFS, mesmo com uma leve toxicidade para os organismos testados, é altamente promissor, destacando-se pela sua aplicação em escala pré-piloto. Contudo, possui uma desvantagem importante. Assim como no processo EF, o seu desempenho costuma ser satisfatório apenas em pH ácido, ou seja, na faixa de pH ideal para formação homogênea de radicais HO[•] a partir de reações Fenton.

Portanto, considerando o exposto acima, dentre os processos investigados nesta pesquisa, o FEFS, apesar de suas limitações, parece ser o mais adequado para tratamento de efluentes secundários contendo FNT, em escala real, pois requer apenas correções pontuais em sua configuração.

Diante disso, estudos futuros devem considerar, para o fotorreator solar, a incorporação de um ânodo mais eficiente, como o BDD, por exemplo; a escolha de um método que não requer a correção do pH da solução, como o uso de agentes quelantes de ferro (AHILE et al., 2021; KALANTARY et al., 2019); a dispensa da utilização de sais de Fe²⁺, com o uso de catalisadores sólidos (ZONG et al., 2020; MIAO et al., 2018); além da construção de um sistema misto FEFS/lâmpadas UV-A para operar durante o período noturno, ou na falta de luz solar

(BRILLAS, 2023). Também, é possível a instalação de painéis solares no fotoreator para operar de forma independente, sem a necessidade de energia elétrica externa.

Por fim, um tratamento biológico adicional, como pré ou pós-tratamento, pode ser usado para melhorar ainda mais a qualidade do efluente (BRILLAS, 2023), ou um wetland construído, que é uma tecnologia a base de microrganismos e plantas, portanto, ambientalmente mais correta (CAVALHERI et al., 2023).

1.6 CONCLUSÕES

Neste estudo, ficou comprovado que um delineamento composto central baseado em metodologia de superfície de resposta permite a otimização dos parâmetros experimentais de oxidação da FNT em um reator eletroquímico equipado com cátodo de Carbono-PTFE, com difusão de ar e ânodos de Pt ou BDD. Os coeficientes de regressão (R^2), a ANOVA e os gráficos diagnósticos mostraram uma excelente correlação entre os valores experimentais e os valores preditos para os três processos investigados (EF, OA-H₂O₂ e FEFS), indicando o ajuste dos dados e a confiabilidade do modelo.

Assim, as condições ideais para remoção da FNT em água ultrapura, no processo EF com ânodo de BDD, foram estabelecidas pelo software Minitab como sendo: 25 mg L⁻¹ de [FNT], 32,7 mg L⁻¹ de [Fe²⁺], 84,7 mA cm⁻² de densidade de corrente e tempos de reação de 14 min e 230 min para degradação e mineralização, respectivamente, com respostas preditas de 77,7% e 80,7%. E com respostas confirmatórias de 81,7% e 78,2% para degradação e mineralização da FNT, respectivamente, e apresentando CE de 15,0 kWh g⁻¹ e ECM de 1,84%.

Para o processo EF utilizando o ânodo de Pt, as condições otimizadas foram de: 25 mg L⁻¹ de [FNT], 25,3 mg L⁻¹ de [Fe²⁺], 59,5 mA cm⁻² de densidade de corrente e tempos de reação de 14 min de degradação e 230 min de mineralização, prevendo-se eficiência de 80,8% e 48,5%, com respostas obtidas de 83,9% e 45,2% de degradação e mineralização de FNT, respectivamente, com CE de 7,0 kWh g⁻¹ e ECM de 1,57%. Esses resultados atestam o modelo como altamente preditivo para oxidação da FNT em água ultrapura.

A aplicação das condições ideais obtidas para o processo EF, em um efluente secundário, alcançou 63,2% e 68,4% de degradação de FNT para BDD e Pt, respectivamente, e 66,5% e 39,4% de mineralização da matéria orgânica, para BDD e Pt, respectivamente. O uso do ânodo de BDD, por consequência, provou ser significativamente superior ao ânodo de Pt, na mineralização da FNT.

Para o tratamento de efluente contendo FNT, pelo processo OA-H₂O₂, as condições

ideais apontadas pelo modelo estatístico foram: $j = 102 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7,05$ e tempo de reação de 13 min e 214 min de degradação e mineralização, respectivamente. Nessas condições, foram previstos 68,4% e 47,3% de degradação e mineralização, respectivamente. Experimentos confirmatórios apontaram 65,6% de degradação de FNT e 51,9% de mineralização da matéria orgânica, com CE de 23 kWh g^{-1} e ECM de 1,43%. Os resultados são satisfatórios, pois a OA- H_2O_2 é um processo mais simples e ambientalmente correto, que não requer ajuste de pH ou adição de catalisador.

As condições ótimas para o processo FEFS, em efluente enriquecido com FNT, foram identificadas pelo modelo como: $16,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} , 46 mA cm^{-2} de densidade de corrente e tempos de 36 min e 181 min para degradação e mineralização, respectivamente. Uma eficiência de degradação de 55,9% foi observada, com 53,2% apontada teoricamente pelo modelo. A mineralização rendeu 37,1%, próximo ao valor especificado pelo modelo de 34,5%, com CE de apenas $0,14 \text{ kWh g}^{-1}$ e ECM de 191,8%. Embora a taxa de mineralização seja reduzida, os resultados são promissores, já que o processo FEFS, em escala pré-piloto, se mostrou eficiente na degradação da FNT, com baixo consumo energético e alta taxa de ECM.

Os possíveis intermediários de degradação foram avaliados, com 12 produtos identificados. Portanto, três vias de degradação foram propostas, confirmando a contribuição dos radicais HO^{\bullet} para a oxidação da FNT.

A avaliação em *Artemia salina*, realizada em efluente enriquecido com FNT, e tratado pelos processos EF e OA- H_2O_2 mostrou que a toxicidade diminuiu a níveis seguros após os tempos ótimos de reação de 230 min e 214 min, respectivamente. O processo FEFS, após o tempo ideal de tratamento de 181 min, reduziu significativamente a toxicidade da solução para 0,55 UT, porém ainda com uma leve toxicidade, indicando a necessidade de ajustes no processo. Os efeitos tóxicos em *Lactuca sativa*, após tratamento do efluente enriquecido com 25 mg L^{-1} FNT, indicaram que o processo EF não apresentou toxicidade. Por outro lado, nos processos OA- H_2O_2 e FEFS, executados com parâmetros otimizados de mineralização, ainda inibiram levemente a germinação das sementes. Isso ocorre, possivelmente, devido à oxidação de compostos presentes no efluente e formação de intermediários tóxicos.

Este estudo fornece alternativas promissoras para o tratamento de efluentes reais contaminados com poluentes orgânicos, especialmente o fármaco FNT, um potencial agente cancerígeno. Os resultados mostram que os três processos utilizados (OA- H_2O_2 e EF e FEFS) são adequados para a remoção de FNT, mas o sistema FEFS parece ser o mais apropriado para o tratamento, pois é um sistema pré-piloto e, portanto, mais próximo do ambiente real. Até o momento, nenhuma literatura foi publicada sobre o uso de PEOAs, nas configurações aplicadas,

para o tratamento de FNT em águas residuais. Este trabalho, portanto, é uma importante contribuição para a comunidade científica ao oferecer um tratamento eficaz e aplicável para a remoção de contaminantes emergentes. É necessário ressaltar que investigações adicionais são necessárias para refinar o processo e finalmente aplicá-lo em larga escala.

CAPÍTULO 2

O USO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO RECURSO PARA A APRENDIZAGEM ATIVA DE QUÍMICA NO ENSINO BÁSICO: UM ESTUDO PILOTO

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Metodologia tradicional de ensino baseado em aulas teóricas

Em determinada escola, o professor de química se encaminha para a turma, apresentando um resumo de todo o conteúdo da matéria no quadro, enquanto os alunos copiam. Após trinta minutos, ele explica, apaga e passa exercícios de fixação para os alunos resolverem. Durante a aula, alguns alunos conversam, outros dormem, outros usam o celular e alguns poucos tentam entender o conteúdo. Uma hora após o início da aula, o sinal toca novamente e a aula termina. No final da aula, o professor pede aos alunos que resolvam exercícios do livro em casa e os tragam na próxima aula. Alguns desses alunos irão completar a tarefa, outros copiarão as respostas dos colegas e a maioria simplesmente não irão concluir a tarefa. Acaba de ser descrita a proposta pedagógica mais utilizada nas escolas, a metodologia tradicional de ensino, em que a aprendizagem ocorre principalmente através da transmissão do conhecimento pelo professor. Nesse método, as aulas são meramente expositivas, os alunos quase sempre se mostram desinteressados e o aprendizado é limitado (BACICH; NETO; TREVISAN, 2015).

A educação formal como a conhecemos, tem padrões organizados desde o século XVIII, quando a sociedade europeia era dominada por uma visão aristocrática, que separava culturalmente da sociedade um pequeno conjunto de direitos e privilégios. Os modelos pedagógicos e arquitetônicos das instituições educativas refletiam a imagem do professor, portador e disseminador do conhecimento e centro do processo educativo. Como apenas uma minoria da população tinha acesso à educação, desenvolveu-se uma organização educacional apoiada na seletividade e homogeneização dos estudantes, com facilidade para eliminar os que tinham dificuldades de aprendizagem ou problemas de comportamento. Nesse contexto, o ambiente da sala de aula foi concebido como pequenas salas, onde os alunos foram dispostos em filas, de frente para o professor, detentor de todas as informações, tendo como o objetivo principal o de capacitar os jovens para o trabalho em fábricas (ARAÚJO, 2011; DE OLIVEIRA; TEIXEIRA; MARTINS, 2022).

Assim, a lacuna entre os conhecimentos adquiridos pelos adultos e os conhecimentos e habilidades anteriores do aluno é tão grande, que impede que os jovens tentem desenvolver o que aprenderam. Nesse contexto, aprender significa adquirir o conhecimento construído pelo homem, o que já está na experiência dos mais velhos, e o que está descrito em livros. O conhecimento é considerado estático e completo por natureza, independentemente dos meios necessários pelos quais foi obtido (DEWEY, 1971).

Esse ensino tradicional ainda é válido nas escolas atuais e é um modelo educacional bastante conhecido no Brasil, em que a maioria dos alunos é alfabetizada desde o início. Nesse sistema, o papel do professor é disseminar e apresentar informações aos alunos, através de palestras, publicações e explicações de atividades pré-selecionadas. O professor escolhe os esquemas, referências e métodos a serem utilizados. A principal característica desse modelo é que os alunos são menos responsáveis pela construção do conhecimento e se tornam passivos e despreocupados. O ensino geralmente é linear e conduzido pelo comportamento individual esperado ou pela resposta dos alunos, que esperam que os professores estabeleçam ritmos e padrões regulares no ambiente escolar e digam a eles o que precisam aprender para serem bem-sucedidos na vida (LOPES; SILVA-FILHO; ALVES, 2019).

2.1.2 Metodologias ativas de aprendizagem

O modelo de educação formal, que consiste em dividir diferentes níveis de conhecimento em disciplinas completamente subdivididas e separadas da vida dos alunos, fazia sentido décadas atrás, mas hoje, com os avanços tecnológicos, isso mudou bastante. Os alunos têm acesso a um acervo diversificado e variado de textos, vídeos e animações (MORAN, 2018).

Assim, a aprendizagem ativa ocorre quando os alunos interagem com o assunto por meio da fala, da pesquisa, da discussão e de apresentações. Com isso, em um espaço de aprendizagem ativa, os professores atuam como mediadores do processo de aprendizagem, e não como única fonte de informação, de forma a colocar a atuação do aluno no centro do processo educativo (BARBOSA; MOURA, 2013; VETROMILLE-CASTRO; KIELING, 2022).

Na aprendizagem ativa o professor atua como um facilitador do processo de aprendizagem e um agente consciente, ao invés de uma ferramenta de transmissão do conhecimento. Ele é responsável por facilitar o acesso aos recursos de aprendizagem por meio de suas experiências, de livros, de materiais de aprendizagem ou experiências da comunidade, incentivando, dessa forma, os alunos a adicionar recursos que conhecem ou com os quais têm experiência. Nesse ambiente, os alunos desenvolvem seus próprios planos de estudo individual ou coletivamente. Portanto, embora os conteúdos a serem estudados sejam sempre essenciais, o mais importante não é que o aluno tenha aprendido todo o conteúdo programático, mas sim, que tenha se apropriado dos temas que lhe despertam maior interesse durante o processo de aprendizagem (ROGERS; ROSENBERG, 2002).

Portanto, na aprendizagem ativa, o aluno é considerado um ser dinâmico e dedicado, aprendendo à medida que o conteúdo lhe ofereça significado. Nessa abordagem, o aprendizado

costuma ser mais interessante, intenso e completo (DE OLIVEIRA; TEIXEIRA; MARTINS, 2022).

Para quem está habituado ao sistema tradicional, uniforme e disciplinador, as metodologias ativas podem parecer estratégias ineficientes de ensino, pois carteiras e estudantes não estão alinhados, como geralmente ocorre no sistema tradicional de ensino, e o ambiente escolar pode ser barulhento. Isso também pode causar insegurança nos professores, uma vez que os alunos estão indo em várias direções diferentes e a aprendizagem parece ser caótica. Por isso, os docentes precisam ter habilidades necessárias para orientar adequadamente os alunos, além de elaborar materiais que sejam efetivamente interessantes para a aprendizagem. Essas dificuldades são comuns na implantação das metodologias ativas, pois estamos diante de uma mudança radical no modo de ensinar e aprender. Contudo, uma vez habituados com esse novo estilo de aprendizagem, os alunos tornam-se mais dispostos e comprometidos, desenvolvendo competências e habilidades e conquistando uma sólida fundamentação dos conhecimentos básicos necessários para sua formação (LOPES; SILVA-FILHO; ALVES, 2019).

Embora o aluno assuma o protagonismo no processo de aprendizagem, caberá ao professor todo o trabalho de orientação. Um professor habilidoso e engajado, julgará continuamente seu papel ao longo da atividade, permitindo aos alunos descobrirem conhecimentos por si próprios, explorando, experimentando e discutindo à medida que avançam. O caos na sala de aula, raramente, é visto em situações em que o professor é um ser ativo e que caminha lado a lado com seus alunos (KIDMAN, 2019).

Para que a aprendizagem ativa esteja cada vez mais presente no ambiente acadêmico, ainda persistem muitas dúvidas sobre o que de fato significa essa metodologia e como implementá-la com sucesso no currículo escolar. Com isso, a inclusão desse novo recurso no processo de ensino desencadeia, muitas vezes, debates acirrados, pois o processo é apresentado como um substituto integral ao sistema tradicional vigente, quando, na verdade, se trata de metodologias que se complementam (KONOPKA; ADAIME; MOSELE, 2015).

São inúmeras as metodologias de aprendizagem ativa existentes, porém, as mais conhecidas e utilizadas são: sala de aula invertida; aprendizagem baseada em problemas; aprendizagem baseada em equipes, aprendizagem baseada em investigação e aprendizagem baseada em jogos (gamificação) (VETROMILLE-CASTRO; KIELING, 2022). São técnicas pedagógicas que têm se tornado cada vez mais populares em todo o mundo, sobretudo em cursos universitários. Geralmente são utilizadas de forma isolada, porém, recentemente, muitos pesquisadores têm procurado a integração entre elas, buscando tornar o aprendizado mais eficiente (CAPALDI, 2015).

Neste estudo, procurou-se selecionar uma proposta metodológica mais adequada para o uso em escolas de ensino básico, por meio da qual todos possam participar. Essas escolas costumam ter poucos recursos físicos e educacionais, com turmas grandes de alunos, os quais apresentam um perfil diversificado, incluindo estudantes que não possuem dispositivos tecnológicos em casa e outros que precisam trabalhar. Diante desse cenário, utilizar metodologias que envolvam muitas atividades extraclases ou que exija aparatos tecnológicos pode não funcionar bem. Dessa forma, uma abordagem promissora nesse contexto é a aprendizagem baseada em equipes.

2.1.3 Aprendizagem Baseada em Equipes

A Aprendizagem Baseada em Equipes (ABE) é uma estratégia educacional desenvolvida na década de 1970, pelo professor de negócios da Universidade de Oklahoma, Larry Michaelsen, que estava procurando uma maneira eficaz de ensinar enquanto trabalhava com grandes turmas. É um método ativo de aprendizagem, utilizado principalmente em cursos universitários, que coloca o aluno no centro do processo de ensino, delegando a eles maior responsabilidade por sua preparação e envolvimento em sala de aula e desafiando-os a aplicar o conhecimento adquirido para resolver problemas (PARMELEE et al., 2012).

Com isso, a ABE apresenta uma abordagem construtivista de aprendizagem colaborativa que combina elementos da aprendizagem invertida, da aprendizagem baseada em investigação e da aprendizagem baseada em problemas (LEWIS; CLONTZ; ESTIS, 2021; ROOSIEN et al., 2022). Nessa abordagem, as aulas são usadas para realizar tarefas em grupo, que focam no uso do conteúdo sugerido para resolver os problemas que os alunos encontrarão em suas vidas diárias, ou para aprimorar habilidades que serão úteis em sua futura carreira profissional (ESPEY, 2022; MICHAELSEN; SWEET, 2008).

A ABE é um método de aprendizagem que possibilita ao aluno aplicar o conhecimento através de uma série de programas essenciais, que incluem; atividades individuais, atividades em equipe e atividades entre equipes, com feedback imediato durante o processo (PARMELEE et al., 2012). Além disso, permite ao estudante a possibilidade de explorar e entender determinado assunto a partir da resolução de problemas e, ao mesmo tempo, desenvolver sua habilidade de socialização (PARMELEE; MICHAELSEN, 2010).

A maioria dos professores, em algum momento de suas aulas, já trabalharam com o sistema de formação de grupos, então qual seria o diferencial da ABE? Ao contrário de outras abordagens, em ABE existe uma estrutura de desenvolvimento metodológico bem definido, em

que as atribuições devem ser projetadas em torno de quatro princípios fundamentais: i) problema significativo, ii) mesmo problema, iii) escolha específica e iv) relatório simultâneo. Além do mais, o feedback imediato sobre o desempenho individual e da equipe é essencial ao processo, para que os educandos tenham consciência a respeito da compreensão e da aplicabilidade do conteúdo em estudo. Sendo assim, o aluno é responsabilizado por seu crescimento individual e pela colaboração para a sua equipe. Quanto melhor a equipe trabalhar em conjunto, maior será a nota individual e do grupo (MICHAELSEN; SWEET 2008; PARMELEE et al., 2012).

A maior preocupação no trabalho em equipe é em relação a atribuição de notas. O professor fica apreensivo em elevar injustamente as notas dos alunos que não participaram ativamente do processo e, por outro lado, penalizar os alunos que trabalharam arduamente (CESTONE; LEVINE; LANE, 2008). No entanto, a ABE fornece mais informações, e de forma precoce, sobre os pontos fracos de algum integrante, permitindo a intervenção da equipe e do professor durante o processo (PARMELEE et al., 2012).

Estudos com a ABE fornecem evidências de resultados positivos em termos de satisfação dos estudantes e desempenho escolar em várias áreas do conhecimento, como economia (SCOTT; BLOODWORTH, 2023), computação (WANG; HWANG, 2017), engenharia (MILLER-YOUNG; JAMIESON; BECK, 2023), farmácia (CARRIS et al., 2023), medicina (ABOREGELA et al., 2023), psicologia (TRAVIS et al., 2016), matemática (LEWIS; CLONTZ; ESTES, 2021), educação superior (LEE; BONK, 2019; PATIL; LOKARE; KULKARNI, 2022) e, também, no ensino básico (ARIMBA; WAMUKURU; ANDITI, 2023; WANZEK et al., 2014; JARJOURA; ABOU TAYEH; ZGHEIB, 2015).

2.1.4 Revisão de literatura sobre aplicação de metodologias ativas de aprendizagem

A seguir, apresenta-se uma revisão concisa com a descrição de alguns estudos sobre a aplicação de metodologias ativas de aprendizagem. Primeiro, uma visão geral das principais metodologias ativas, seguida da aplicação da ABE no ensino superior e, finalmente, a aplicação da ABE na educação básica.

James et al. (2022) implementaram um novo currículo de graduação para alunos de graduação em medicina usando aprendizagem colaborativa baseada em casos, com avaliação de programa baseada em equipe. A metodologia foi baseada em uma série de pesquisas on-line projetadas para entender as percepções dos alunos sobre o novo currículo. De acordo com os resultados, essa estrutura auxilia os alunos dos anos iniciais do curso a desenvolver uma

abordagem centrada no paciente e a desenvolver habilidades de comunicação, trabalho em equipe e senso crítico.

Aboregela et al. (2023) realizaram um estudo para avaliar a percepção e desempenho acadêmico de alunos de medicina após aprendizado baseado em equipe e seminário em anatomia humana. A metodologia foi elaborada por meio de testes de prontidão individual, testes de prontidão em equipe, palestras e exercícios de aplicação. Constatou-se um aumento gradativo das notas dos alunos sob metodologia ABE. Por outro lado, não houve diferença significativa nas notas do seminário. Finalmente, embora a maioria dos alunos apoiasse a metodologia ABE como método de aprendizagem preferido, o seminário não foi bem recebido.

Freeman et al. (2014) conduziram uma meta-análise de como os métodos ativos de aprendizagem afetam o desempenho da graduação em ciências, engenharia, tecnologia e matemática em comparação com métodos baseados em palestras. Uma análise de 225 estudos, contendo dados sobre pontuações de testes e taxas de reprovação, descobriu que as pontuações dos testes melhoraram em média 6% e os alunos tinham 1,5 vezes mais chances de reprovar em salas de aula tradicionais do que em salas de aula ativa.

Theobald et al. (2020) realizaram uma revisão abrangente para avaliar as diferenças de desempenho entre estudantes de baixa renda em cursos de ciências, tecnologia, engenharia e matemática, usando aprendizagem ativa e métodos tradicionais de ensino. O estudo analisou 15 artigos sobre pontuações de testes e 26 artigos sobre taxas de reprovação e descobriu que o uso de técnicas de aprendizado ativo reduziu as lacunas de desempenho em média 45%. Além disso, o estudo mostrou que um dos fatores que mais influenciaram os resultados foi a quantidade de tempo que os alunos passaram em atividades de sala de aula. Isso porque aulas com aprendizagem ativa de alta intensidade reduziram a diferença de desempenho entre os dois grupos analisados.

Ballen et al. (2017) observaram que a maioria dos cursos de ciência, tecnologia, engenharia e matemática que usam sistemas de ensino tradicionais tendem a usar sistemas de reprovação para reter alunos com baixo desempenho. Esse processo penalizará uma minoria de alunos, geralmente de baixa renda, que não conseguem acompanhar o processo de aprendizagem. Dessa forma, em um curso universitário de introdução à biologia evolutiva e à biodiversidade, eles examinaram o papel do aprendizado ativo no desempenho acadêmico de 250 alunos. Os resultados mostraram que o uso de métodos ativos tornou a aprendizagem dos alunos mais equitativa e melhorou significativamente o senso de pertencimento social.

Strayer (2012) investigou os ambientes de aprendizagem de duas salas de aula (uma aula de metodologia ativa e uma aula tradicional) de um curso de estatística. De acordo com o autor,

os alunos das aulas ativas ficaram menos satisfeitos com a forma como a metodologia escolhida os guiou para as tarefas de aprendizagem do curso, mas foram mais receptivos à aprendizagem colaborativa e aos métodos de ensino inovadores. Os alunos da aula tradicional concordaram com a atmosfera informal e bem-humorada da aula, mas estavam menos dispostos a participar ativamente das atividades da classe. Por outro lado, os alunos das turmas ativas apresentaram maiores níveis de imprevisibilidade e ansiedade durante a aprendizagem, mas se mostraram mais dispostos a de envolver em trabalhos em equipe.

Segura-Robles et al. (2020) analisaram os efeitos da aplicação de dois métodos ativos de aprendizagem na autonomia, competência, interação, satisfação e motivação em alunos do ensino médio. Para validar a metodologia, foi avaliado o progresso de aprendizagem de dois grupos diferentes, servindo como grupo controle e grupo experimental. Os resultados não mostraram nenhuma mudança significativa nas notas dos alunos. Por outro lado, verificou-se um aumento significativo da satisfação dos alunos do grupo experimental, o que estimulou a motivação intrínseca dos alunos bem como a sua aceitação e disposição em aprender.

Lee e Bonk (2019) investigaram as experiências de aprendizagem dos alunos e os resultados da aprendizagem colaborativa em uma sala de aula invertida combinado à metodologia ABE na formação de docentes em uma universidade coreana. Os resultados apontaram que o desempenho e a capacidade de aprendizagem dos alunos melhoraram após 15 semanas de aprendizagem ativa. Isso foi possível porque os alunos investiram mais tempo aprendendo na sala de aula ativa do que nas aulas tradicionais.

Shen et al. (2022) usaram a metodologia ABE, combinada à sala de aula invertida, para avaliar o impacto no desempenho e satisfação dos alunos em um curso básico de laboratório médico, e observaram que os alunos exibiram maior envolvimento e motivação com o curso, incluindo melhor desempenho acadêmico.

Parappilly; Woodman; Randhawa (2021) analisaram a viabilidade e eficácia de diferentes abordagens ABE em ciência, tecnologia, engenharia, matemática e medicina. Os resultados mostram que as pontuações dos alunos melhoraram significativamente após a aplicação da metodologia ABE. Além disso, as notas em equipes foram sempre maiores que as notas individuais, indicando que a ABE é capaz de elevar o engajamento, o aprendizado e a compreensão dos alunos. Portanto, o estudo sugere que a ABE é um método viável e eficaz na aprendizagem centrada no aluno.

Aoe et al. (2022) aplicaram a metodologia ABE para avaliar o efeito do conhecimento prévio e avaliações de pares no desempenho de química para alunos do primeiro ano de um curso de farmácia. Os resultados mostraram que o desempenho de alunos com avaliação de pares

mais alta tiveram desempenho superior no exame final. Isso evidencia a importância de um trabalho de equipe coeso e bem estruturado.

Espey (2018) realizou um estudo com 650 alunos em 5 cursos universitários diferentes. O autor aplicou um questionário, no início e no final do curso, na qual avaliou as habilidades e importância das metodologias na aprendizagem. Os alunos relataram melhorias relevantes na maioria das habilidades avaliadas no ambiente ABE em comparação com métodos tradicionais.

Zgheib et al. (2016) investigaram a eficácia da aprendizagem ABE no primeiro ano de um curso de medicina na Universidade de Beirute. Ao longo de dois anos, os alunos foram expostos a várias sessões de ABE para avaliar habilidades de trabalho em equipe, desempenho na preparação e escolhas metodológicas. Os resultados mostram que a ABE ajuda a desenvolver habilidades de comunicação, dinâmica de equipe e autoaprendizagem dos alunos durante a resolução de problemas complexos. No entanto, apesar dos alunos reconhecerem os benefícios cognitivos, eles escolhem essa metodologia apenas como um complemento aos cursos tradicionais, não como abordagem única.

Frame et al (2015) analisaram as percepções de alunos de cursos de farmácia em relação à metodologia ABE e à instrução baseada em palestras. Antes e depois do semestre, os alunos receberam 22 dispositivos sensoriais. Os alunos das turmas que usaram a ABE no outono e retornaram ao ensino tradicional na primavera foram mais receptivos à metodologia ativa do que os alunos das turmas que concluíram o formato tradicional e depois tiveram a ABE. Os alunos de ambas as séries concordaram que a ABE os ajudou a pensar criticamente, resolver problemas complexos e se preparar para os testes do curso.

Simonson (2014) realizou uma implementação da metodologia ABE durante um curso laboratorial de pós-graduação. A metodologia foi muito bem recebida pelos alunos, que relataram um aumento significativo no aprendizado do conteúdo e no uso dos equipamentos do laboratório. Ao contrário das aulas tradicionais, os alunos são mais responsáveis pelo processo de aprendizagem, cabendo ao professor apenas o papel de facilitador. Embora nenhuma análise quantitativa específica tenha sido realizada, foi observada uma melhora no pensamento crítico dos alunos e nas habilidades de resolução de problemas.

Miller-Young; Jamieson; Beck (2023) conduziram um estudo sequencial de métodos mistos, incluindo a ABE, para entender as experiências de equipe e sentimento de pertencimento dos alunos, com base em gênero e etnia, durante o contexto de ensino remoto em um curso de engenharia. Os resultados revelaram diferenças significativas relacionados ao pertencimento e à experiência em equipe entre homens e mulheres, bem como entre o grupo majoritário (indivíduos brancos e asiáticos) e grupos minoritários. Essas descobertas são

importantes para projetar intervenções para as comunidades sub-representadas e, também, abordar a meritocracia entre os grupos majoritários.

Wanzenk et al. (2014) realizaram um estudo randomizado para avaliar os efeitos da ABE na aquisição de conhecimento em estudos sociais por alunos do ensino médio. Os autores descobriram que os alunos das turmas ABE pontuaram melhor em conhecimento do conteúdo do que os alunos das turmas regulares. Além disso, os alunos com pontuação alta ou média, nos exames pré-testes, beneficiaram-se mais da metodologia do que aqueles com pontuação baixas no pré-teste. Os resultados sugerem que os alunos de maior conhecimento procuram uma preparação pré-aula com maior frequência.

Naughton et al. (2020) investigaram o uso da ABE para aumentar o interesse pela matemática entre jovens desfavorecidos que repetiram a disciplina de matemática no ensino básico. Foi constatado, no estudo, que essa abordagem gerou mudanças positivas nas atitudes dos alunos em relação à aprendizagem da matemática, reduzindo os índices de reprovação.

Jarjoura; Abou Tayeh; Zgheib (2015) avaliaram o efeito da metodologia ABE no desempenho e na satisfação de alunos de biologia da sétima série em escolas libanesas, bem como a disposição dos professores em implementá-la. Os resultados mostraram que os alunos que foram ensinados de acordo com a metodologia ABE tiveram melhor desempenho do que os alunos que receberam apenas aulas teóricas. Além disso, a maioria dos alunos considerou o novo método útil e interessante. Ao final do estudo, os educadores concordaram que o aprendizado ABE é uma boa alternativa aos métodos tradicionais de ensino.

Darby et al. (2023) efetuaram um estudo qualitativo com professores sobre os possíveis benefícios da aplicação da ABE no ensino médio. Os autores observaram que, embora o corpo docente considere a ABE desafiadora em termos de tempo de preparação de aulas, requisitos institucionais e gerenciamento de grupos, benefícios, como maior envolvimento do aluno, qualidade do aprendizado e desenvolvimento de habilidades superavam esses desafios.

As metodologias ativas estão sendo cada vez mais utilizadas por docentes e pesquisadores em todo o mundo. É um mecanismo que torna a educação mais significativa e estimulante, colocando o aluno no centro do processo educacional. Apesar desse crescimento, essas mudanças estão restritas, quase que exclusivamente, aos cursos universitários. Poucos estudos relatam a aplicação dessas metodologias ativas na educação básica, um nível de ensino onde a mudança metodológica é urgente e necessária.

Quanto à metodologia ABE, o caso é ainda mais crítico. Apesar de ser um método altamente promissor ainda está restrito, quase que exclusivamente, à área médica, campo de conhecimento para o qual foi originalmente concebido. Diante disso, este estudo tem como

finalidade propor a aplicação da metodologia ABE, em conjunto com ensaios experimentais de química, baseados em processos eletroquímicos de oxidação avançada para o ensino básico, tornando as aulas de química mais dinâmicas e atrativas.

2.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a percepção e a satisfação de estudantes do ensino básico sobre a utilização de metodologia ativa de aprendizagem no ensino de química.

2.2.1 Objetivos específicos

- Utilizar a aprendizagem baseada em equipe como metodologia ativa no ensino de química para alunos do ensino médio.
- Utilizar o processo OA-H₂O₂ no tratamento de uma solução enriquecida com corante como problemática para tornar a metodologia de ensino interessante e significativa.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Ética em pesquisa

Este estudo foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (CEP/UFMS), com parecer 6.187.300 (Apêndice F). Antes do estudo, apresentamos nosso objetivo e métodos de pesquisa aos gestores da unidade escolar e ao Secretário de Estado de Educação de Mato Grosso, e obtivemos permissão para realizar a pesquisa. Além disso, os participantes e seus responsáveis foram previamente informados sobre a natureza voluntária de sua participação, bem como os objetivos, métodos, benefícios, riscos do estudo e confidencialidade das informações coletadas. Diante disso, dois formulários foram considerados para avaliar os resultados da pesquisa, o Termo de Assentimento Livre e Esclarecido (TALE), assinado pelos participantes e o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE), assinado pelos responsáveis dos participantes menores de 18 anos.

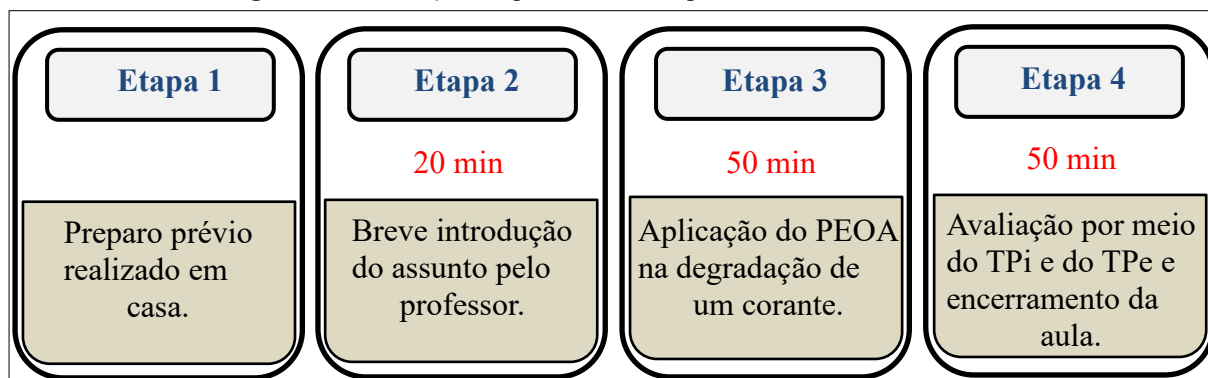
2.3.2 Participantes e local de pesquisa

Este estudo foi realizado entre os meses de julho e agosto de 2023 com alunos oficialmente matriculados em uma turma do terceiro ano do ensino médio da Escola Estadual André Avelino Ribeiro, localizada na cidade de Cuiabá, Mato Grosso, Brasil (latitude -15.556179972962802S, longitude -56.05224820314616O). Essa turma, com 30 alunos, foi escolhida por fazer parte do itinerário formativo Ciências da Natureza e suas Tecnologias do novo ensino médio. Para os alunos menores de 18 anos, foram analisados apenas os resultados daqueles cujos representantes legais concedeu autorização para a realização do estudo.

2.3.3 Etapas recorrentes da Aprendizagem baseada em equipes

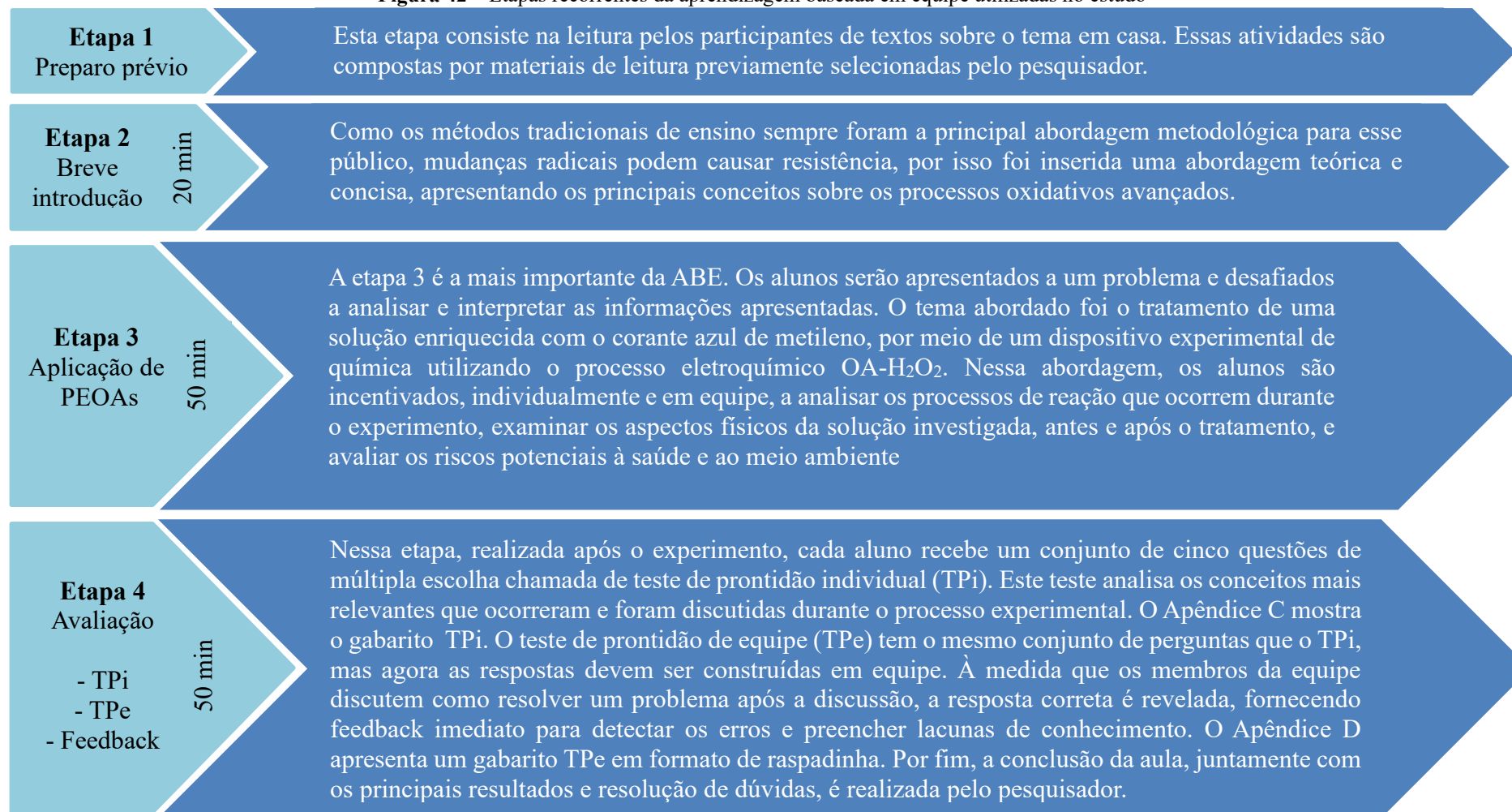
A metodologia empregada neste trabalho foi adaptada de Michaelsen e Sweet (2008) e baseia-se na Metodologia Baseada em Equipes (ABE). A proposta apresentada nesse estudo consiste em uma sequência de quatro etapas, conforme visualizado nas Figuras 41 e 42. Antes de iniciar a ABE, os princípios básicos do estudo, objetivos, metodologia e forma de avaliação são explicados aos participantes. Inicialmente foram formadas equipes de cinco alunos, combinando as características de diferentes alunos para que cada equipe fosse o mais diversificada possível, permitindo-lhes trocar experiências e beneficiar-se da influência positiva dos seus pares (KAMEI; ASHWORTH, 2023). A Figura 41 apresenta uma ilustração simplificada da metodologia ABE e a Figura 42 mostra uma descrição detalhada de cada etapa recorrente do processo ABE.

Figura 41 – Ilustração simplificada das etapas ABE utilizadas no estudo



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023, com base em metodologia adaptada de Michaelsen e Sweet (2008).

Figura 42 – Etapas recorrentes da aprendizagem baseada em equipe utilizadas no estudo



Fonte: MICHAELSEN E SWEET, 2008.

2.3.4 Configuração do Procedimento experimental

Soluções de 100 mL do corante azul de metileno ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio foram tratadas durante 30 min em um dispositivo eletroquímico. Uma malha de carbono-PTFE, com difusão de ar (E-TEK-USA) e um eletrodo de Pt (SEMPSA, Espanha, $\geq 99\%$) foram utilizados como cátodo e ânodo, respectivamente. Os tratamentos foram realizados a uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} por meio de uma fonte elétrica Instrutherm Fa-3005. O esquema ilustrativo do dispositivo está representado na Figura 6.

2.3.5 Processo de Avaliação

Na metodologia ABE, um processo de avaliação adequado e justo é fundamental, visto que é uma das ferramentas que mais estimulam o indivíduo a superar os obstáculos para atingir seus objetivos. Portanto, os dois componentes, TPi e TPe serão considerados para organizar as notas dos alunos ao final da sessão ABE. O apêndice G mostra o teste aplicado.

2.3.6 Análise da percepção e satisfação dos alunos em relação à ABE

Esta pesquisa se caracteriza como um estudo piloto, exploratório e descritivo de natureza quali-quantitativo para compreender as percepções e a satisfação dos participantes com as mudanças no método de ensino. Essa análise foi realizada por meio da aplicação, no final do estudo, de um questionário presencial contendo 12 perguntas em uma escala Likert de cinco pontos: discordo totalmente (1), discordo (2), neutro (3), concordo (4) e concordo totalmente (5). Este questionário foi desenvolvido com base em revisão de literatura sobre metodologias ativas de aprendizagem (BERTSCH, et al., 2021; REZENDE et al., 2020; SANTANA; OLIVEIRA; RAMOS, 2019; VOLERMAN; POEPELMAN, 2019). O questionário está descrito no apêndice E.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O principal objetivo deste estudo é determinar a influência geral do uso de atividades colaborativas individual e em equipe nas atitudes e experiências de aprendizagem dos alunos de química do ensino médio. Originalmente, a metodologia ABE consistia em três etapas, com os professores intervindo apenas no final do curso ou tirando dúvidas dos alunos. No entanto,

foi necessário adicionar um nível de apresentação oral para evitar problemas de adaptação dos alunos às mudanças nos métodos de ensino (etapa 2), visto que eles foram acostumados quase que exclusivamente aos métodos tradicionais de ensino durante toda a vida. Esta apresentação foi curta e concisa, cobrindo os tópicos mais importantes, mas deixando a maioria das respostas para posterior pesquisa e discussão entre alunos e equipes. Dos 30 participantes habilitados, 26 participaram efetivamente do estudo durante as quatro etapas de execução. No entanto, foram utilizados os resultados de apenas 15 alunos, ou seja, aqueles que apresentaram o termo de assentimento livre e esclarecido.

2.4.1 Dinâmica de aplicação da metodologia ABE

A aplicação da metodologia ABE tem duração prevista de 2 horas, pois essa é a carga horaria semanal da disciplina de química da unidade escolar. Participaram 26 alunos que foram divididos aleatoriamente em 4 equipes de 5 alunos cada e uma equipe de 6 alunos. Estas sessões decorreram nos meses de julho e agosto de 2023 no laboratório da unidade escolar, logo após aprovação do projeto pelo CEP/UFMS, utilizando o processo OA-H₂O₂ para o tratamento de uma solução contendo o corante azul de metileno.

Para a etapa 1, o material de estudo preliminar desenvolvido pelos pesquisadores consistia em um texto contendo os principais conceitos sobre os processos eletroquímicos de oxidação avançada e sua aplicação no tratamento de efluentes orgânicos. Na etapa 2, e primeiro dia de uso da metodologia ABE, o pesquisador fez uma breve apresentação oral de aproximadamente 20 min com questões-chave sobre o tema em discussão.

Na etapa 3, foi realizado um procedimento experimental em que 100 mL de solução enriquecida com 5,0 mg L⁻¹ de azul de metileno foi tratado durante 30 min a partir do processo eletroquímico OA-H₂O₂. Um resumo do procedimento foi entregue a cada equipe para que pudessem acompanhar o andamento do experimento conduzido pelo pesquisador.

Na etapa 4, os alunos receberam um questionário contendo cinco questões objetivas a serem respondidas individualmente, o TPi. Os alunos ficaram em silêncio e concentrados enquanto resolviam as questões e preenchiam o gabarito TPi. Para a aplicação em equipes, os estudantes foram reunidos em equipes formados aleatoriamente e responderam ao mesmo questionário, o TPe. Nesse instante, os participantes iniciaram o debate sobre as questões, cada um apresentando argumentos em favor de sua resposta e sustentando seu ponto de vista para a equipe. Neste momento do processo, os alunos parecem estar se divertindo enquanto aprendem, e o modelo de raspadinha contribui para isso, pois à medida que erram, eles se tornam mais

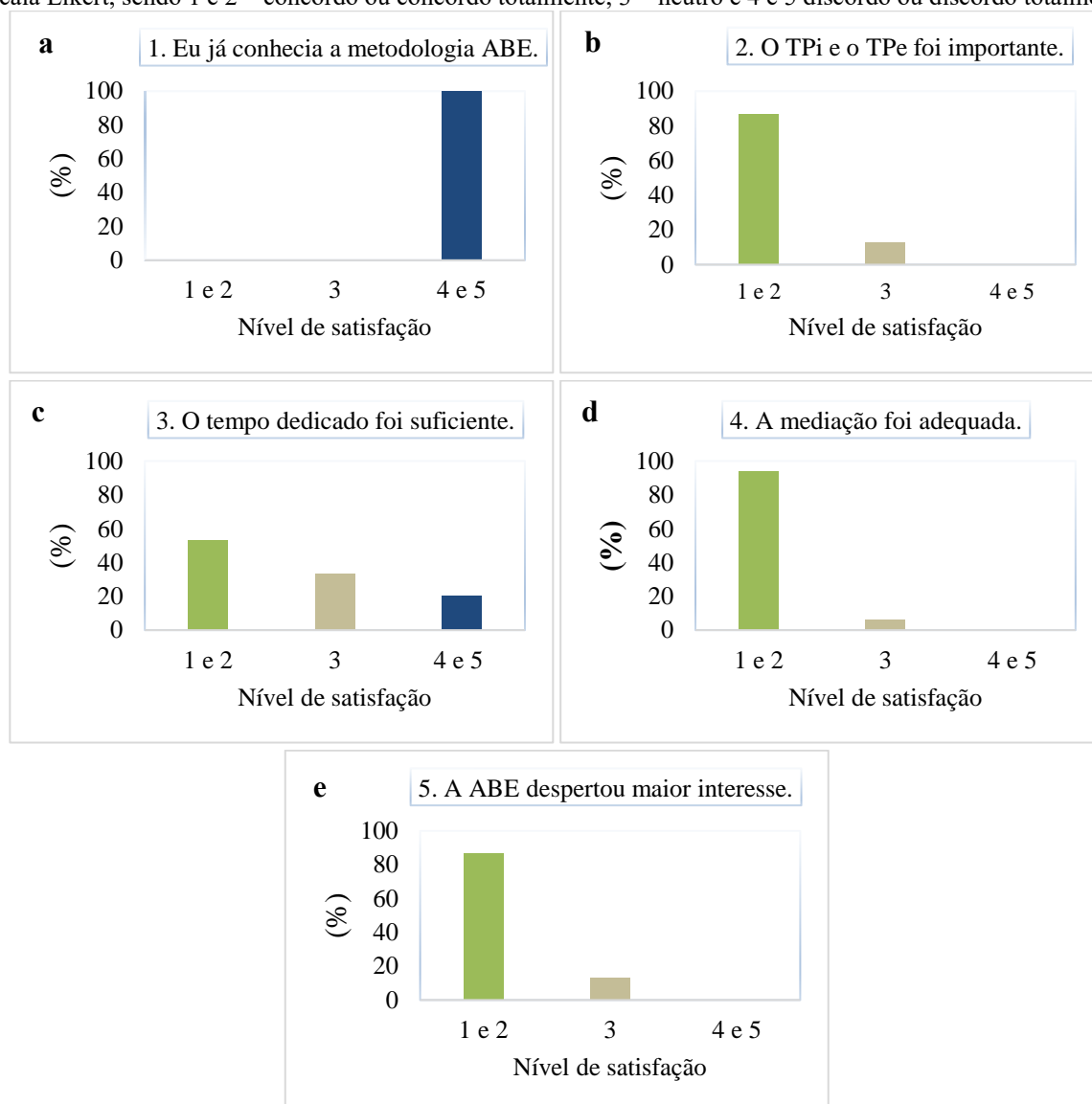
cautelosos e buscaram maior clareza antes da próxima tentativa. Depois de preencher o modelo TPE, os alunos avaliam o número total de respostas corretas que obtiveram. A etapa 4 terminou com o feedback do pesquisador sobre o questionário e as respostas. O momento foi marcado por uma conversa produtiva entre o pesquisador e os participantes, que demonstraram grande interesse pelo assunto estudado e contribuíram muito para a dinâmica.

2.4.2 Análise da percepção e satisfação dos participantes

No final do estudo, um questionário foi utilizado para avaliar a percepção e a satisfação dos alunos quanto a aplicação da ABE. Esses itens foram pontuados usando uma escala Likert de 5 pontos, variando de concordo totalmente à discordo totalmente. A autoeficácia tem sido proposta como um ótimo preditor para medir a capacidade percebida dos participantes de aprender determinada tarefa de forma significativa (GRYKA et al., 2017). É uma das ferramentas mais utilizadas para extrair informações quali-quantitativas em pesquisas é o uso de questionários. O questionário de Likert de percepção e satisfação aplicado nesse estudo é composto de 5 itens, a saber: 1 - concordo totalmente, 2 – Concordo, 3 – neutro, 4 – discordo e 5 – discordo totalmente. Para facilitar a discussão, nos resultados do estudo, essas questões foram agrupadas em três categorias: 1 e 2 para as respostas concordo e concordo totalmente, 3 para as respostas consideradas neutras e 4 e 5 para as respostas discordo e discordo totalmente.

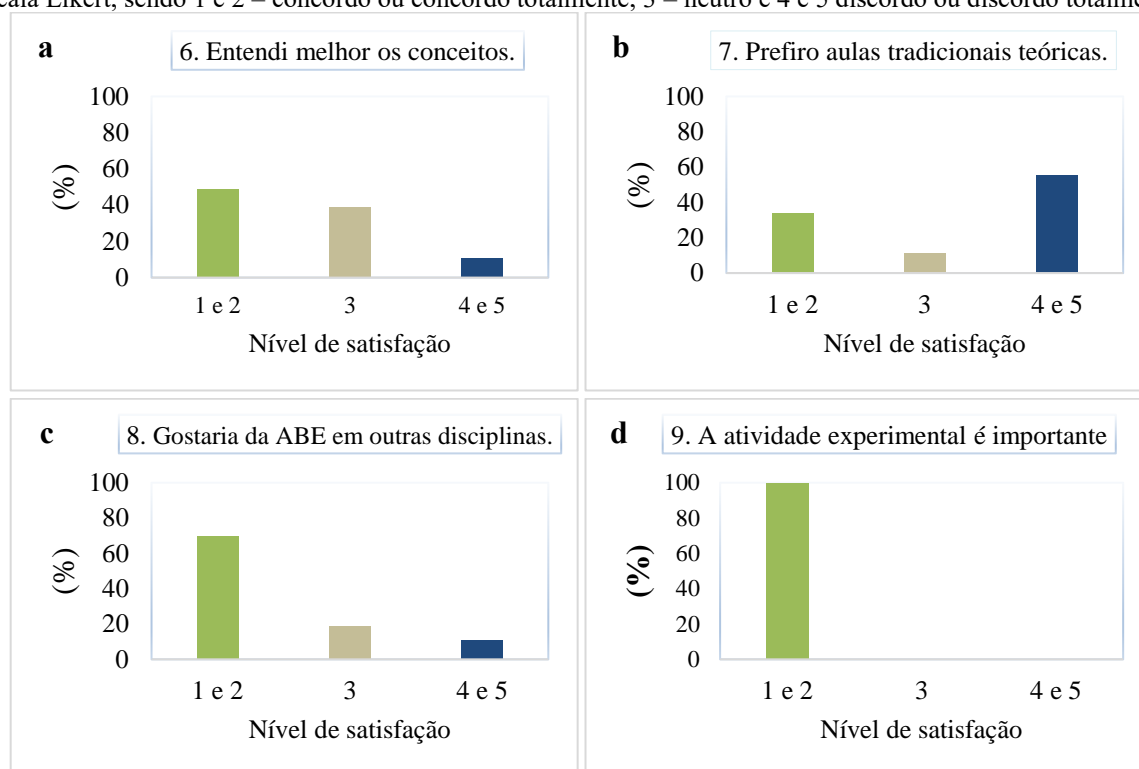
A Figura 43 mostra os gráficos das percepções dos participantes sobre a abordagem ABE, contendo as respostas das questões 1 a 5 do questionário de satisfação (Apêndice E). A Figura 43a mostra que os alunos não tinham experiência prática desta abordagem metodológica antes da pesquisa. E a maioria aprovou a forma como o mediador conduziu o processo ABE (Figura 43d), bem como o formato da avaliação (Figura 43b). No entanto, como observado na Figura 43c, um número significativo de estudantes considerou o processo ABE de 2 horas insuficiente. Esse também foi o entendimento do pesquisador. No entanto, a escolha deste tempo levou em conta as aulas semanais de química disponíveis, partindo do pressuposto que este método será aplicado em aulas de química no futuro. Por fim, a Figura 43e revela que a metodologia ABE despertou maior interesse pelo assunto entre os alunos, o que é muito importante porque torna a aprendizagem mais agradável e significativa.

Figura 43 – Satisfação dos alunos com relação à ABE para as questões de 1 a 5 do questionário aplicado, utilizando escala Likert, sendo 1 e 2 – concordo ou concordo totalmente; 3 – neutro e 4 e 5 discordo ou discordo totalmente



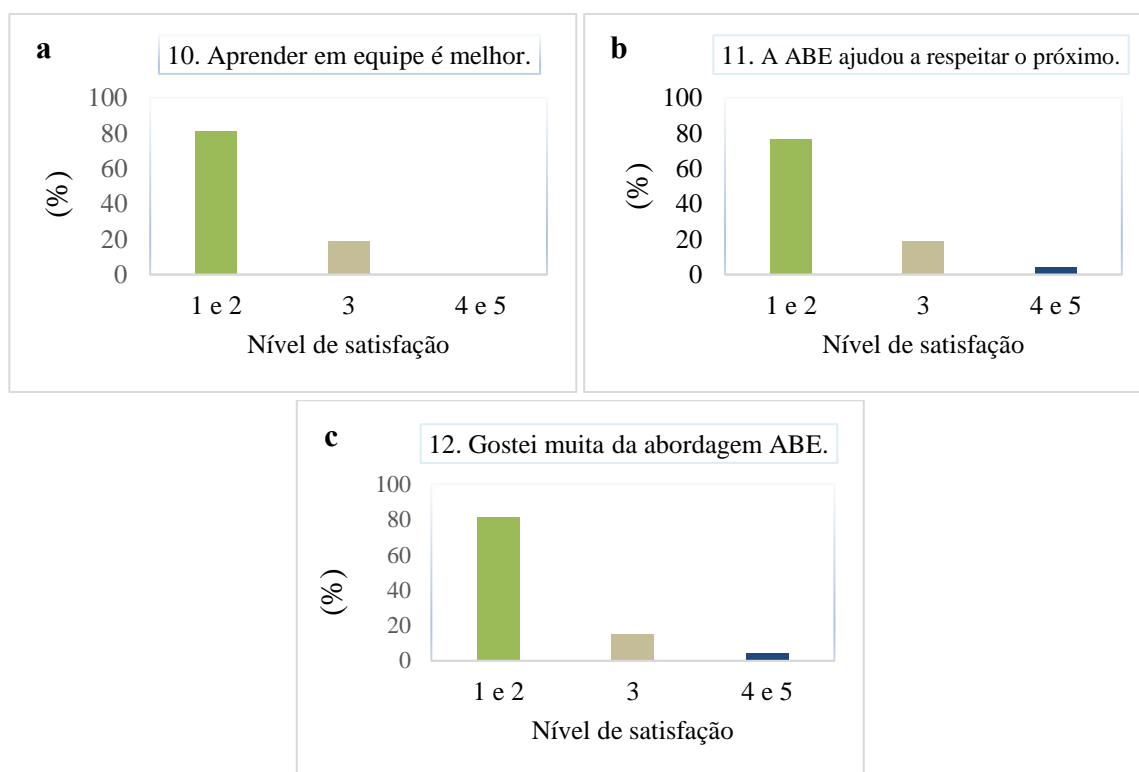
A Figura 44 representa graficamente os resultados das perguntas 6 a 9 do questionário e a confiança dos participantes no que aprenderam. Na Figura 44a, a maioria dos alunos (49,0%) afirma ter uma melhor compreensão dos conceitos químicos com base na metodologia ABE. Nas Figuras 44b e 44c, embora a maioria dos participantes prefira a metodologia ABE, uma parcela significativa de alunos se sente mais confortável com os métodos tradicionais de ensino. De acordo com Roberts et al. (2014) a implementação de modelos de aprendizagem inovadores e ativos pode ser um desafio, pois os modelos tradicionais de ensino são geralmente mais simples e exigem menos dedicação por parte dos alunos, mas a aceitação da ABE tende a aumentar com o tempo. Como pode ser observado na Figura 44d, o grande diferencial deste estudo é a inclusão de uma configuração experimental, pois os alunos se mostraram muito satisfeitos com esta abordagem.

Figura 44 – Percepção dos alunos com relação à ABE para as questões de 6 a 9 do questionário aplicado, utilizando escala Likert, sendo 1 e 2 – concordo ou concordo totalmente; 3 – neutro e 4 e 5 discordo ou discordo totalmente

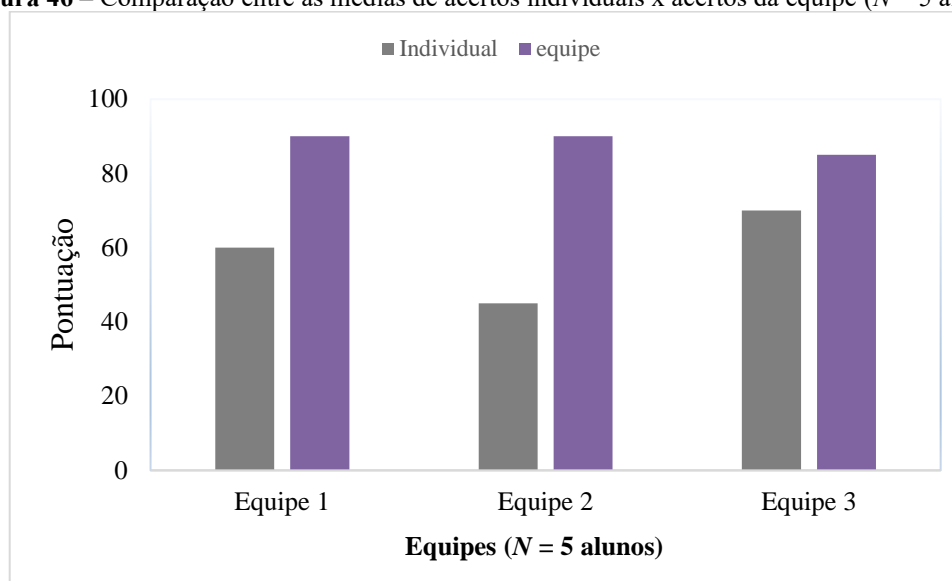


A Figura 45 exibe os resultados das questões 10 e 11, da satisfação dos alunos com o trabalho em equipe e a questão 12, avaliação geral da metodologia ABE. As Figuras 45a e 45b mostram que os alunos ficaram satisfeitos com o método de trabalho em equipe e acreditam que o grupo foi fundamental para o seu progresso acadêmico. A interação social é um diferencial importante dessa metodologia em relação a outros métodos de aprendizagem e pode ser um instrumento importante para melhoria no desempenho de alunos, sobretudo os de baixo rendimento acadêmico (LIN; HOU; TSAI, 2016; RUDER; MAIER; SIMKINS, 2021), uma vez que, a interação permite que os alunos aprendam não apenas com suas próprias experiências, mas também com as lições, habilidades e experiências dos outros (OPDECAM et al., 2013). Por fim, a Figura 45c avaliou a percepção geral dos participantes no processo ABE. Neste caso, os alunos aprovaram o processo, com 81,0% de satisfação. Este resultado é consistente com outros estudos. Musengimana; Kampire; Ntawiha (2022) em um estudo com 369 alunos do segundo ano do ensino médio em Ruanda, constatou um aumento nas atitudes dos alunos em relação ao aprendizado de química. E Jarjoura, Abou Tayeh e Zgheid (2015) relataram que estudantes do ensino fundamental com baixo desempenho ficaram mais satisfeitos com a metodologia ABE do que com a abordagem tradicional e relataram melhores resultados nas avaliações.

Figura 45 – Satisfação dos alunos com relação à ABE para as questões de 10 a 12 do questionário aplicado, utilizando escala Likert, sendo 1 e 2 – concordo ou concordo totalmente; 3 – neutro e 4 e 5 discordo ou discordo totalmente



Os dados relativos aos TPi e TPe são informações relevantes e, embora não possam medir a qualidade geral da aprendizagem dos alunos, são úteis para avaliar o rendimento das equipes. Na Figura 46 é possível observar que o desempenho das equipes é sempre melhor do que o desempenho individual de cada aluno. Na equipe 2, por exemplo, em uma escala de pontuação de 0 a 100 pontos, enquanto a média individual foi de 45 pontos, a pontuação da equipe foi de 90. Isso mostra que a colaboração em grupo estruturada é muito benéfica para o desempenho acadêmico dos estudantes. Estudos que utilizam a metodologia ABE frequentemente relatam superioridade do trabalho em equipe sobre o trabalho individual (EUDALEY et al., 2022; FORBES; FOULDS, 2023; PARAPPILLY; WAADMAN; RANDHAWA, 2021). De acordo com Michaelsen; Sweet (2008), isso é mais evidente quando as equipes trabalham juntas por longos períodos.

Figura 46 – Comparação entre as médias de acertos individuais x acertos da equipe ($N = 5$ alunos)

É importante salientar que, embora tenham sido formadas 5 equipes para execução da metodologia ABE, os resultados de apenas 3 equipes foram considerados, devido à falta de autorização TALE de outras equipes.

2.5 DESAFIOS, LIMITAÇÕES DO ESTUDO PEDAGÓGICO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Inicialmente, é importante mencionar que o objetivo deste estudo não é o de encontrar um substituto integral para os métodos tradicionais de ensino, que, apesar de suas limitações, são amplamente utilizados e apresentam seus benefícios. O que se procura, são métodos de aprendizagem mais atrativos que possam ser utilizados em conjunto com os existentes e que aumentem a participação dos alunos no processo de ensino e aprendizagem.

Os resultados deste estudo mostram que a ABE é uma metodologia promissora no ensino de química para alunos do ensino médio. No entanto, algumas limitações importantes devem ser destacadas. Primeiro, o estudo foi realizado com uma pequena amostra de participantes e em uma única escola, dificultando a generalização dos resultados para fora da amostra do estudo. Em segundo lugar, como o estudo foi realizado em um período relativamente curto e sem um grupo controle, não foi possível mensurar a aprendizagem dos alunos em relação aos métodos tradicionais de ensino.

Relativamente aos participantes, devem ser destacados dois obstáculos importantes ao funcionamento da ABE, observados nesse estudo: i) a resistência de alguns alunos à adaptação

ao novo método de ensino, uma vez que estão habituados a aprender segundo métodos tradicionais baseados apenas em aulas teóricas e expositivas. E, ii) pouco hábito de leitura e estudo prévio. No entanto, com o tempo, é provável que os alunos se adaptem a este novo método de aprendizagem ativa e o tornem parte da sua rotina escolar.

Portanto, tendo em vista as restrições contextuais existentes, esse trabalho deve ser considerado como um estudo piloto, antes de uma implementação mais ampla. Estudos futuros devem, portanto, levar em consideração um número maior de participantes, um período de estudo mais longo e envolvimento do corpo docente da unidade escolar, bem como avaliar se a ABE facilita a aprendizagem de forma mais eficaz do que outras abordagens pedagógicas. Além disso, testes de toxicidade podem ser incorporados ao processo experimental, integrando outras disciplinas, como a biologia, e promovendo um ensino interdisciplinar.

É importante destacar que a obtenção do termo de consentimento livre e esclarecido é um grande desafio quando se trabalha com participantes menores de idade e, portanto, deve ser considerado em estudos futuros, pois, por se tratar de um termo voluntário, muitos participantes não retornam o termo informado.

2.6 CONCLUSÕES

Este estudo piloto analisou a percepção e a satisfação de alunos do último ano do ensino médio com o uso de uma metodologia baseada em equipe, aliada a execução de prática experimental utilizando PEOAs. A maioria dos alunos percebe positivamente o método ABE como mais efetivo e interessante do que o método expositivo tradicional baseado apenas em aulas teóricas. Essa perspectiva é influenciada principalmente por dois recursos exclusivos presentes na metodologia ABE: trabalho em equipe e feedback contínuo. Além disso, a implementação da prática experimental de química, com base em PEOAs, foi muito bem recebida pelos alunos, pois tornou a aula de química mais envolvente e esclarecedora.

Apesar das limitações, este estudo evidenciou que é possível estimular a participação ativa dos alunos e conceder-lhes maior protagonismo na busca pelo conhecimento, maximizando a eficácia do ensino por meio de um ciclo de aprendizado estruturado, que acentua a responsabilidade individual e em equipe. Espera-se que este estudo impulse novas e mais aprofundadas pesquisas sobre a aplicação da metodologia ABE para o ensino de química na educação básica, resultando em uma aprendizagem realmente significativa e reduzindo as taxas de reprovação e evasão escolar.

Por fim, é importante ressaltar que a ABE, assim como outras metodologias ativas, só

poderá ser viável e efetiva se outros desafios comuns nas escolas públicas de educação básica e não abordados nesse estudo forem superados, tais como, a melhoria da infraestrutura escolar, a valorização e formação adequada de professores e maior envolvimento da família na vida escolar dos alunos.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE

É conhecido na literatura científica que os processos eletroquímicos de oxidação avançada possuem alta capacidade de degradação de compostos orgânicos emergentes. E dado o aumento da produção de substâncias que não podem ser eliminadas pelos métodos convencionais de tratamento, esses processos estão se tornando cada vez mais importantes para a preservação ambiental. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi conduzir duas pesquisas distintas, mas utilizando os PEOAs como base. Uma investigação sobre a degradação do fármaco FNT e um estudo sobre a aplicação de métodos ativos de aprendizagem combinada com prática experimental à alunos do ensino médio.

Na primeira parte do trabalho, foi demonstrado que os PEOAs são um grupo de processos altamente eficazes na remoção de FNT em efluente secundário. Cada processo tem suas próprias características com vantagens e desvantagens. E, apesar dos resultados promissores deste estudo, pesquisas adicionais são necessárias para tornar esses processos ainda mais econômicos e eficientes antes que possam ser efetivamente utilizados em escala industrial.

Na segunda parte, fica evidente a possibilidade da utilização dos PEOAs como recurso na aprendizagem ativa de química para alunos do ensino básico. A partir da aplicação da metodologia de aprendizagem baseada em equipe, em conjunto com uma prática experimental de química baseada em PEOAs, foi possível tornar a aula de química mais interessante e envolvente. E a percepção dos alunos sobre esse novo método de ensino foi muito positiva. Este estudo, portanto, demonstra que o uso de uma metodologia ativa, aliada a práticas laboratoriais adequadas, pode aumentar o engajamento e a satisfação dos alunos nas aulas de química, o que pode trazer benefícios significativos para o processo de aprendizagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, F. V.; HELLEMANS, K. G. C. Phenacetin, acetaminophen and dipyron: analgesic and rewarding effects. **Behavioural brain research**, v. 112, n. 1-2, p. 177-186, 2000.

ABD MANAN, T. S. B. KHAN T.; SIVAPALAN S.; JUSOH H.; SAPARI N.; SARWONO A.; RAMLI R. M.; HARIMURTI S.; BEDDU S.; SADON S. N.; KAMAL N. L. M.;

MALAKAHMAD A. H. Application of response surface methodology for the optimization of polycyclic aromatic hydrocarbons degradation from potable water using photo-Fenton oxidation process. **Science of the Total Environment**, v. 665, p. 196-212, 2019.

ABIN-CARRIQUIRY, J. A.; MARTÍNEZ-BUSI, M.; GALVALISI, M.; MINTEGUIAGA, M.; PRIETO, J. P.; SCORZA, M. C. Identification and quantification of cocaine and active adulterants in coca-paste seized samples: useful scientific support to health care. **Neurotoxicity Research**, v. 34, p. 295-304, 2018.

ABOREGELA, A.M.; SONPOL, H.M.; METWALLY, A. S.; EL-ASHKAR, A. M.; HASHISH, A.A.; MOHAMMED, O. A.; ALGHAMDI, M. Medical students' perception and academic performance after team-based and seminar-based learning in human anatomy. **Journal of Taibah University Medical Sciences**, v. 18, n. 1, p. 65-73, 2023.

ACERO, J. L.; BENITEZ F. J.; REAL, F. J.; ROLDAN, G. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4158-4170, 2010.

AGLADZE, G. R.; TSURTSUMIA, G. S.; JUNG, B. I.; KIM, J. S.; GORELISHVILI, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 3, p. 375-383, 2007.

AHILE, U. J., WUANA, R. A., ITODO, A. U., SHA'ATO, R., MALVESTITI, J. A., & DANTAS, R. F. Are iron chelates suitable to perform photo-Fenton at neutral pH for secondary effluent treatment? **Journal of Environmental Management**, v. 278, p. 111566, 2021.

AHMAD, H. A.; AHMAD, S.; CUI, Q.; WANG, Z.; WEI, H.; CHEN, X.; ...; TAWFIK, A. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review. **Science of The Total Environment**, v. 809, p. 151926, 2022.

AHMADI, M.; RAMAVANDI, B.; SAHEBI, S. Efficient degradation of a biorecalcitrant pollutant from wastewater using a fluidized catalyst-bed reactor. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 8, p. 1118-1129, 2015.

AHMED, S. F.; MOFIJUR, M.; PARISA, T. A.; ISLAM, N.; KUSUMO, F.; INAYAT, A.; ONG, H. C. Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass. **Chemosphere**, v. 286, p. 131656, 2022.

AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; ... & SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.

AL-ZUBAIDI, D. K.; PAK, K. S. Degradation of parachlorophenol in synthetic wastewater using Batch Electro-Fenton process. **Materials Today: Proceedings**, v. 20, p. 414-419, 2020.

AMBAYE, T. G.; FORMICOLA, F.; SBAFFONI, S.; PRASAD, S., MILANESE, C.; DELLA CUNA, F. S. R.; VACCARI, M. Treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soil by combination of electro-Fenton and biosurfactant-assisted bioslurry process. **Chemosphere**, v. 319, p. 138013, 2023.

AMIRI, H.; NABIZADEH, R.; MARTINEZ, S. S.; SHAHTAHERI, S. J.; YAGHMAEIAN, K.; BADIEI, A.; NAZMARA, S.; NADDAFI, K. Response surface methodology modeling to improve degradation of Chlorpyrifos in agriculture runoff using TiO₂ solar photocatalytic in a raceway pond reactor. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 147, p. 919-925, 2018.

AOE, M.; NAGATA, M.; UEDA, M.; KUSHIHATA, T.; KURIO, W.; SONE, T.; YASUHARA, T. Effect of prior knowledge and peer evaluation ratings on final exam performance in a team-based learning chemistry course. **Currents in Pharmacy Teaching and Learning**, v. 14, n. 8, p. 998-1003, 2022.

ARAÚJO, U. "A quarta revolução educacional: a mudança de tempos, espaços e relações na escola a partir do uso de tecnologias e da inclusão social." ETD-Educação Temática Digital, 12 p. 31-48, 2011.

ARIMBA, A. M.; WAMUKURU, D. K.; ANDITI, Z. O. Effect of case-based learning, team-based learning and regular teaching methods on secondary school students' self-concept in chemistry in Maara sub-county, Tharaka Nithi county, Kenya. **Physical Sciences Reviews**, n. 0, 2023.

ARSLAN, A.; TOPKAYA E.; BINGOL, D.; VELI S. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 2, p. 65-71, 2018.

ASADOLLAHZADEH, M.; TAVAKOLI, H.; TORAB-MOSTAEDI, M.; HOSSEINI, G.; HEMMATI, A. Response surface methodology based on central composite design as a chemometric tool for optimization of dispersive-solidification liquid-liquid microextraction for speciation of inorganic arsenic in environmental water samples. **Talanta**, v. 123, p. 25-31, 2014.

ASAITHAMBI, P.; YESUF, M. B.; GOVINDARAJAN, R.; PERIYASAMY, S.; NIJU, S.; PANDIYARAJAN, T.; ...; ALEMAYEHU, E. Sono-alternating current-electro-Fenton process for the removal of color, COD and determination of power consumption from distillery industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 319, p. 124031, 2023.

AYED, S. B.; MANSOUR, L.; VAIANO, V.; HARRATH, A. H.; AYARI, F.; RIZZO, L. Magnetic Fe₃O₄-natural iron ore/calcium alginate beads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo) Fenton process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p. 114566, 2023.

BACICH, L.; NETO, A. T.; TREVISANI F. M. Ensino híbrido: personalização e tecnologia na educação. Penso Editora, p. 270, 2015.

BALLEN, C. J.; WIEMAN, C.; SALEHI, S.; SEARLE, J. B.; ZAMUDIO, K. R. Enhancing diversity in undergraduate science: Self-efficacy drives performance gains with active

learning. **CBE—Life Sciences Education**, v. 16, n. 4, p. ar56, 2017.

BARATI, G. S.; BORGHEI, S. M.; JALILZADEH YENGEJEH, R.; TAKDASTAN, A. Investigating the removal of COD and TOC from petroleum synthetic wastewater containing cyclic aromatic hydrocarbons using the photo-Fenton process by the Box-Behnken method. **Journal of Advances in Environmental Health Research**, 2023.

BARBOSA, E.F.; DE MOURA D.G. Metodologias ativas de aprendizagem na educação profissional e tecnológica. *Boletim Técnico do Senac*. v. 39, n. 2, p. 48-67, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na indústria. **Editora Unicamp**. Campinas, SP, p. 401, 2001.

BAŞ, D.; BOYACI, I. H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of food engineering**, v. 78, n. 3, p. 836-845, 2007.

BEHROUZEH, M.; PARIVAZH, M. M.; DANESH, E.; DIANAT, M. J.; ABBASI, M.; OSFOURI, S.; ...; AKRAMI, M. Application of Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Photo-Electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 104229, 2022.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119-140, 2019.

BENNER, J.; HELBLING D.; KOHLER H. E.; WITTEBOL J.; KAISER, E.; PRASSE, C.; TERNES, T. A.; ALBERS C. N.; AAMAND, J.; HOREMANS, B.; SPRINGAEL, D.; WALRAVENS, E.; BOON, N. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 5955-5976, 2013.

BENSALAH, N., MIDASSI, S., AHMAD, M. I., & BEDOUI, A. Degradation of hydroxychloroquine by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126279, 2020.

BERHE, R. N., KASSAHUN, S. K., KANG, J. W., LEE, I., VERMA, M., & KIM, H. Performance evaluation of Fe₃O₄@ ACF-supported bio-electro Fenton system for simultaneous sewage treatment and methyl orange degradation. **Materials Today Communications**, p. 106331, 2023.

BERTSCH, T. G.; DENTON, T. T.; PEREA, N. M.; AHMED, A.; MCKEIRNAN, K. C. Drug development and the process of transitioning to team-based learning in a qualitative way. **Currents in Pharmacy Teaching and Learning**, v. 13, n. 6, p. 723-728, 2021.

BESHA, A. T.; GEBREYOHANNES, A. Y.; TUFA, R. A.; BEKELE, D. N.; CURCIO, E.; GIORNO, L. Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2395-2414, 2017.

BHATTACHARYA, Sankha. Central composite design for response surface methodology and its application in pharmacy. In: **Response surface methodology in engineering science**. IntechOpen, 2021.

BIRUK, L. N.; MORETTON, J.; DE IORIO, A. F.; WEIGANDT, C.; ETCHEVERRY, J.; FILIPPETTO, J.; MAGDALENO, A. Toxicity and genotoxicity assessment in sediments from the Matanza-Riachuelo river basin (Argentina) under the influence of heavy metals and organic contaminants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 302-311, 2017.

BO, L.; FENG, L.; FU, J.; LI, X.; LI, P.; ZHANG Y. The fate of typical pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Xi'an city in China. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 3, n. 3, p. 2203-2211, 2015.

BOGDANOWICZ, R. Functionalized nanodiamonds as a perspective green carbo-catalyst for removal of emerging organic pollutants. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 26, n. 3, p. 100991, 2022.

BOTELHO, É. D.; CUNHA, R.B.; CAMPOS, A.F.C.; MALDANER, A.O. Perfil químico da cocaína apreendida pela polícia federal brasileira em 2009-2012: principais componentes. **Revista da Sociedade Brasileira de Química**, v. 25, p. 611-618, 2014.

BOTERO-COY, A. M., MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; BOIX, C.; RINCÓN, R. J.; CASTILLO, N.; ARIAS-MARÍN, L. P.; ... & HERNANDEZ, F. An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 842-853, 2018.

BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 13, p. 3030-3035, 2002.

BRADLEY, P. M.; BARBER L. B.; DURIS, J. W.; FOREMAN, W. T.; FURLONG, E. T.; HUBBARD, L.E.; HUTCHINSON, K. J.; KEEFE, S. H.; KOLPIN, D. W. Riverbank filtration potential of pharmaceuticals in a wastewater-impacted stream. **Environmental pollution**, v. 193, p. 173-180, 2014.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. 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 providencias. **CONAMA: Brasil**, n. 357, 2005.

BRAUN, A.M. MAURETTE, M.T; OLIVEIROS, E. Photochemical Technology Chischester, John Wiley, New York, 1991.

BRAVO-YUMI, N.; PACHECO-ÁLVAREZ, M.; BANDALA, E. R.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Studying the influence of different parameters on the electrochemical oxidation of tannery dyes using a Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ anode. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 181, p. 109173, 2022.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and

coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, p. v. 250, 126198, 2020.

BRILLAS, E.; BOYE, B.; BAÑOS, M. A.; CALPE, J. C.; GARRIDO, J. A. Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, pág. 227-235, 2003.

BRILLAS, E.; CALPE, J. C.; CASADO, J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2253-2262, 2000.

BRILLAS, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. **Separation and Purification Technology**, v. 284, p. 120290, 2022.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116337, 2020.

BRILLAS, E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125841, 2021.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton: A very effective and cost-efficient electrochemical advanced oxidation process for the removal of organic pollutants from synthetic and real wastewaters. **Chemosphere**, p. 138532, 2023.

BROSÉUS, J.; GENTILE, N.; PONT, F. B.; GONGORA, J. M. G.; GASTÉ, L.; ESSEIVA, P. Qualitative, quantitative and temporal study of cutting agents for cocaine and heroin over 9 years. **Forensic science international**, v. 257, p. 307-313, 2015.

BROVINI, E. M.; MOREIRA, F. D.; MARTUCCI, M. E. P.; DE AQUINO, S. F. Water treatment technologies for removing priority pesticides. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103730, 2023.

BUSSY, U.; GIRAUDEAU, P.; SILVESTRE, V.; JAUNET-LAHARY, T.; FERCHAUD-ROUCHER, V.; KREMPF, M., ... & BOUJTITA, M. In situ NMR spectroelectrochemistry for the structure elucidation of unstable intermediate metabolites. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 405, p. 5817-5824, 2013.

CAI, J.; NIU, B.; XIE, Q.; LU, N.; HUANG, S.; ZHAO, G.; ZHAO, J. Accurate removal of toxic organic pollutants from complex water matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 5, p. 2917-2935, 2022.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **livro planejamento usando estatística.pdf**. Rio de Janeiro, RJ: e-papers servicios editoriais, 2003.

CALZA, P.; SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; VLACHOU, A. D.; DAL BELLO, F.; ALBANIS, T. A. Chemometric assessment and investigation of mechanism involved in photo-Fenton and TiO₂ photocatalytic degradation of the artificial sweetener sucralose in aqueous media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 71-79, 2013.

CAMARA, M. R. After the gold rush: A review of Artemia cyst production in northeastern Brazil. **Aquaculture Reports**, v. 17, p. 100359, 2020.

CANDIA-ONFRAY, C.; ESPINOZA, N.; DA SILVA, E. B. S.; TOLEDO-NEIRA, C.; ESPINOZA, L. C.; SANTANDER, R.; GARCÍA, V.; SALAZAR R. Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. **Chemosphere**, v. 206, p. 709-717, 2018.

CANLE L. M.; SANTABALLA, J. A., & VULLIET, E. On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 175, n. 2-3, p. 192-200, 2005.

CAPALDI, M. Including inquiry-based learning in a flipped class. **Primus**. v. 25, n. 8, p. 736-744, 2015.

CARRIS, N. W.; COLE, J. D.; FRANKLIN, S. A.; SUNJIC, K. M. Vancomicina Flight Simulator: um exercício de aprendizado baseado em equipe. **Farmácia**, v. 11, n. 1, pág. 13 de 2023.

CESARO, A.; BELGIORNO, V.; GUIDA, M. Compost from organic solid waste: Quality assessment and European regulations for its sustainable use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 94, p. 72-79, 2015.

CESTONE, C. M.; LEVINE, R. E.; LANE, D. R. Peer assessment and evaluation in team-based learning. **New Directions for Teaching and Learning**. v. 2008, n. 116, p. 69-78, 2008.

CHAKER, H.; ATTAR, A. E.; DJENNAS, M.; FOURMENTIN, S. A statistical modeling-optimization approach for efficiency photocatalytic degradation of textile azo dye using cerium-doped mesoporous ZnO: a central composite design in response surface methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 171, p. 198-212, 2021.

CHENG, B.; WANG, C.; YUE, L.; CHEN, F.; CAO, X.; LAN, Q., ... & WANG, Z. Selenium nanomaterials improve the quality of lettuce (*Lactuca sativa* L.) by modulating root growth, nutrient availability, and photosynthesis. **NanoImpact**, v. 29, p. 100449, 2023.

COLEDAM, D. A.; AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Influence of chloride-mediated oxidation on the electrochemical degradation of the direct black 22 dye using boron-doped diamond and β -PbO₂ anodes. **Química Nova**, v. 37, p. 1312-1317, 2014.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M.; ESPINDOLA, E. L. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química nova**, v. 31, p. 1820-1830, 2008.

DARBY, S.; O'HANLON, D.; CASTERTON, S.; HARDING, N.; O'BRIEN, A. M.; QUINN, G.; TWEDDELL, S. Improved learning outcomes and teacher experience: A qualitative study of team-based learning in secondary schools. **Social Sciences & Humanities Open**, v. 8, n. 1, p. 100590, 2023.

DA ROCHA S., R. M.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; DE MENDONÇA GOMES, R. K.; SILVA, M. G.; DE LIMA, V. M. E.; DUARTE, M. M. B. Efficient microbial cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes. **Chemosphere**, v. 326, p. 138453, 2023.

DA SILVA, A. F.; GROBÉRIO, T. S.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; BRAGA, J. W. Cocaine and adulterants analysis in seized drug samples by infrared spectroscopy and MCR-ALS. **Forensic science international**, v. 290, p. 169-177, 2018.

DA SILVA, G. O.; DE ARAUJO, W. R.; PAIXÃO, T. R. L. C. Portable and low-cost colorimetric office paper-based device for phenacetin detection in seized cocaine samples. **Talanta**, v. 176, p. 674-678, 2018.

DA SILVA, L. M.; CAVALCANTE, R. P.; CUNHA, R. F.; GOZZI, F.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK JUNIOR, A. Tolfenamic acid degradation by direct photolysis and the UV-ABC/H₂O₂ process: factorial design, kinetics, identification of intermediates, and toxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 518-531, 2016.

DA SILVA, L. M.; GOZZI, F.; CAVALCANTE, R. P.; OLIVEIRA, C. S.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; MACHULEK JUNIOR A. Assessment of 4-Aminoantipyrine Degradation and Mineralization by Photoelectro-Fenton with a Boron-Doped Diamond Anode: Optimization, Treatment in Municipal Secondary Effluent, and Toxicity. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 3, pág. 865-875, 2019.

DA SILVA, L. M.; GOZZI, F.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK JUNIOR, A. Degradation of 4-aminoantipyrine by electro-oxidation with a boron-doped diamond anode: Optimization by central composite design, oxidation products and toxicity. **Science of The Total Environment**, v. 631, p. 1079-1088, 2018.

DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental impact assessment review**, v. 24, n. 7-8, p. 711-732, 2004.

DAUGHTON, C. G.; RUHOY, I. S. Prescrição de doses mais baixas: minimizando os “efeitos colaterais” dos produtos farmacêuticos na sociedade e no meio ambiente. **Ciência do Meio Ambiente total**, v. 443, p. 324-337, 2013.

- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental health perspectives**, v. 107, n. 6, p. 907-938, 1999.
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 214, n. 6, p. 442-448, 2011.
- DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. R. S. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. **Water research**, v. 42, n. 1-2, p. 13-51, 2008.
- DENG, F.; BRILLAS, E. Advances in the decontamination of wastewaters with synthetic organic dyes by electrochemical Fenton-based processes. **Separation and Purification Technology**, p. 123764, 2023.
- DENG, F.; OLVERA-VARGAS, H.; GARCIA-RODRIGUEZ, O.; Qiu, S.; MA, F.; CHEN, Z.; LEFEBVRE, O. Unconventional electro-Fenton process operating at a wide pH range with Ni foam cathode and tripolyphosphate electrolyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. 122641, 2020.
- DENG, F.; OLVERA-VARGAS, H.; ZHOU, M.; QIU, S.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Critical Review on the Mechanisms of Fe²⁺ Regeneration in the Electro-Fenton Process: Fundamentals and Boosting Strategies. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 8, p. 4635-4662, 2023.
- DE OLIVEIRA, W. M.; TEIXEIRA, C.; MARTINS, A. E. M. Reflexões sobre os modelos tradicional e construtivista no ensino de biologia para uma educação emancipatória. **Conjecturas**, v. 22, n. 12, p. 858-872, 2022.
- DE SOUZA, A. B.; MIELCKE, J.; ALI, I.; DEWIL, R.; VAN DE GOOR, T.; CABOOTER, D. Removal of miconazole from water by O₃, UV/H₂O₂ and electrochemical advanced oxidation: Real-time process monitoring and degradation pathway elucidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 109993, 2023.
- DEWEY, J. Experiência e educação. Tradução de: Anísio Teixeira. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1971.
- DI AW, P. A.; OTURAN, N.; SEYE, M. D. G.; COLY, A.; TINE, A.; AARON, J. J.; OTURAN, M. A. Oxidative degradation and mineralization of the phenylurea herbicide fluometuron in aqueous média by the electro-Fenton process. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 197-206, 2017.
- DI TRANA, A.; BERARDINELLI, D.; MONTANARI, E.; BERRETTA, P.; BASILE, G.; HUESTIS, M.A.; BUSARDÒ, F.P. Percepções Moleculares e Resultados Clínicos da Adulteração de Drogas de Abuso: Novas Tendências e Novas Substâncias Psicoativas. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 23, pág. 14619, 2022.
- DOS SANTOS, P. R.; DE OLIVEIRA DOURADOS, M. E.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; CAVALCANTE, R. P.; CAVALHERI, P. S.; PAULO P. L.; GUELFY D. R. V.; OLIVEIRA C. S., GOZZI, F. MACHULEK JUNIOR, A. Greywater treatment by anodic oxidation,

photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes: Influence of relevant parameters and toxicity evolution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, p. 879-895, 2023.

DROGUETT, C.; SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; CARLESI, C.; MARCO, J. F.; THIAM, A. Treatment of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst. **Science of The Total Environment**, v. 740, p. 140154, 2020.

DUAN, Z.; LI, G.; ZHOU, L.; GUI, H.; TAN, W. Preparation of zeolite-based zirconium functional materials (Ze-Zr) with the aid of response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 112, p. 353-361, 2017.

DUNG, N. T.; HOA, N. T.; THAO, V. D.; HUUY, N. N. A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine in water using CoFe_2O_4 /carbon felt cathode. **Chemosphere**, v. 287, p. 132141, 2022.

ESPEY, M. Enhancing critical thinking using team-based learning. **Higher Education Research & Development**, v. 37, n. 1, p. 15-29, 2018.

ESPEY, M. Variation in individual engagement in team-based learning and final exam performance. **International Review of Economics Education**, v. 41, p. 100251, 2022.

EUDALEY, S. T.; FARLAND, M. Z.; MELTON, T.; BROOKS, S. P.; HEIDEL, R. E.; FRANKS, A. S. Student Performance on Graded Versus Ungraded Readiness Assurance Tests in a Team-Based Learning Elective. **American Journal of Pharmaceutical Education**, v. 86, n. 9, 2022.

EVRARD, I.; LEGLEYE, S.; CADET-TAÏROU, A. Composition, purity and perceived quality of street cocaine in France. **International Journal of Drug Policy**, v. 21, n. 5, p. 399-406, 2010.

FAREED, A.; HUSSAIN, A.; NAWAZ, M.; IMRAN, M.; ALI, Z.; HAQ, S. U. The impact of prolonged use and oxidative degradation of Atrazine by Fenton and photo-Fenton processes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101840, 2021.

FENG, H.; ZHANG, Z.; KUANG, Q.; CHEN, S.; HUANG, D.; ZHOU, X. The transformation of dissolved organic matter and formation of halogenated by-products during electrochemical advanced oxidation pretreatment for shale gas produced water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 455, p. 131614, 2023.

FERRANDO-CLIMENT, L.; GONZALEZ-OLMOS, R.; ANFRUNS, A.; AYMERICH, I. COROMINAS, L. BARCELÓ, D.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 168, p. 284-292, 2017.

FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1-2, p. 17-28, 2007.

FOKKENS, W. Phenacetin abuse related to bladder cancer. **Environmental Research**, v. 20, n. 1, p. 192-198, 1979.

FORBES, K. L.; FOULDS, J. L. A team-based learning approach during pediatric clerkship to promote clinical reasoning. **Academic Pediatrics**, 2023.

FRAME, T. R.; CAILOR, S. M.; GRYKA, R. J.; CHEN, A. M.; KIERSMA, M. E.; SHEPPARD, L. Student perceptions of team-based learning vs traditional lecture-based learning. **American journal of pharmaceutical education**, v. 79, n. 4, 2015.

FREEMAN, S.; EDDY, S. L.; MCDONOUGH, M.; SMITH, M. K.; OKOROAFOR, N.; JORDT, H.; WENDEROTH, M. P. Active learning increases student performance in science, engineering, and mathematics. **Proceedings of the national academy of sciences**, v. 111, n. 23, p. 8410-8415, 2014.

FU, R.; ZHANG, P. S.; JIANG, Y. X.; SUN, L.; SUN, X. H. Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods. **Chemosphere**, p. 136993, 2022.

GAŁOŁ, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Effective method of treatment of industrial effluents under basic pH conditions using acoustic cavitation—a comprehensive comparison with hydrodynamic cavitation processes. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 128, p. 103-113, 2018.

GAMARALALAGE, D.; SAWAI, O.; NUNOURA, T. Degradation behavior of palm oil mill effluent in Fenton oxidation. **Journal of hazardous materials**, v. 364, p. 791-799, 2019.

GAMARRA-GÜERE, C. D.; DIONISIO, D.; SANTOS, G. O. S.; LANZA, M. R. V.; DE JESUS MOTHEO, A. Application of Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes for the methylparaben degradation: A comparative study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106992, 2022.

GAMEIRO, R.; COSTA, S.; BARROSO, M.; FRANCO, J.; Fonseca, S. Toxicological analysis of cocaine adulterants in blood samples. **Forensic Science International**, v. 299, p. 95-102, 2019.

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, p. 103-129, 2018.

GAO, Y. Q.; RAO, Y. Y.; NING, H.; YIN, D. Q.; GAO, N. Y. MoS₂-assisted Fe²⁺/peroxymonosulfate oxidation for the abatement of phenacetin: efficiency, mechanisms and toxicity evaluation. **RSC advances**, v. 11, n. 52, p. 33149-33159, 2021a.

GAO, Y. Q.; ZHOU, J. Q.; ZHANG, J.; LI, C.; GAO, N. Y.; YIN, D. Q. Factors affecting UV/persulfate treatment of phenacetin and its disinfection byproduct formation potential. **Separation and Purification Technology**, v. 256, p. 117819, 2021b.

GAO, Y.; ZHU, W.; LI, Y.; ZHANG, Q.; CHEN, H.; ZHANG, J.; HUANG, T. Anthraquinone

(AQS)/polyaniline (PANI) modified carbon felt (CF) cathode for selective H₂O₂ generation and efficient pollutant removal in electro-Fenton. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114315, 2022.

GARCIA-SEGURA, S.; ALMEIDA, L. C.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. **Journal of hazardous materials**, v. 194, p. 109-118, 2011.

GARZA-CAMPOS, B.; MORALES-ACOSTA, D.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; GUZMÁN-MAR, J. L.; HINOJOSA-REYES, L.; MANRÍQUEZ, J.; RUIZ-RUIZ, E. J. Air diffusion electrodes based on synthesized mesoporous carbon for application in amoxicillin degradation by electro-Fenton and solar photo electro-Fenton. **Electrochimica Acta**, v. 269, p. 232-240, 2018.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P. K. Free-radical-induced degradation of aqueous polyethylene oxide by UV/H₂O₂: experimental design, reaction mechanisms, and kinetic modeling. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 46, p. 14980-14993, 2012.

GHANBARI, F.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical advanced oxidation processes coupled with peroxymonosulfate for the treatment of real washing machine effluent: a comparative study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 847, p. 113182, 2019

GHJAIR, A. Y.; ABBAR, A. H. Applications of advanced oxidation processes (Electro-Fenton and sono-electro-Fenton) for COD removal from hospital wastewater: Optimization using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, p. 481-492, 2023.

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; ZIDAN, N. M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 22-30, 2011.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; CHAMINDA, G. T.; AN, A. K.; KUMAR, M. Occurrence and the fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GOLDSTEIN, S.; ASCHENGRAU, D.; DIAMANT, Y.; RABANI, J. Photolysis of aqueous H₂O₂: quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 21, p. 7486-7490, 2007.

GONDI, R.; KAVITHA, S.; KANNAH, R. Y.; KARTHIKEYAN, O. P.; KUMAR, G.; TYAGI, V. K.; BANU, J. R. Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126245, 2022.

GONG, C.; HAN, J.; HE, C.; SHI, L.; SHAN, Y.; ZHANG, Z.; ...; REN, X. Insights into degradation of pharmaceutical pollutant atenolol via electrochemical advanced oxidation processes with modified Ti₄O₇ electrode: Efficiency, stability and mechanism. **Environmental Research**, v. 228, p. 115920, 2023.

GÖRMEZ, F.; GÖRMEZ, Ö.; GÖZMEN, B.; KALDERIS, D. Degradation of chloramphenicol and metronidazole by electro-Fenton process using graphene oxide-Fe₃O₄ as heterogeneous catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p.

102990, 2019.

GOZZI, F. Estudo da degradação de pesticidas em água por métodos eletroquímicos de oxidação avançada e estudo cinético por fotólise por pulso de laser. 2014, 96f. Tese de doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS.

GOZZI, F.; SIRÉS I.; OLIVEIRA, C. S.; MACHULEK JUNIOR, A.; BRILLAS, E. Influence of chelation on the Fenton-based electrochemical degradation of herbicide tebuthiuron. **Chemosphere**, v. 199, p. 709-717, 2018.

GOZZI, F.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK JUNIOR, A.; BRILLAS, E. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 503-513, 2017.

GRANDCLÉMENT, C.; SEYSSIECQ, I.; PIRAM, A.; CHUNG, P. W.; VANOT, G.; TILIACOS, N.; ROCHE, N.; DOUMENQ, P. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. **Water research**, v. 111, p. 297-317, 2017.

GRYKA, R.; KIERSMA, M. E.; FRAME, T. R.; CAILOR, S. M.; CHEN, A. M. Comparison of student confidence and perceptions of biochemistry concepts using a team-based learning versus traditional lecture-based format. **Currents in Pharmacy Teaching and Learning**, v. 9, n. 2, p. 302-310, 2017.

GUELFY, D. R. V.; GOZZI, F.; MACHULEK JR., A.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OLIVEIRA, S. C. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. **Catalysis Today**, v. 313, p. 182-188, 2018.

GUELFY, D. R. V.; BRILLAS, E.; GOZZI, F.; MACHULEK JUNIOR, A.; OLIVEIRA, C. S.; SIRÉS, I. Influence of electrolysis conditions on the treatment of herbicide bentazon using artificial UVA radiation and sunlight. Identification of oxidation products. **Journal of environmental management**, v. 231, p. 213-221, 2019a.

GUELFY, D. R. V. Degradação de agroquímicos em águas por processos eletroquímicos de oxidação avançada. 2019, 293f. Tese de doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS.

GUELFY, D. R. V.; YE, Z.; GOZZI, F.; OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK JUNIOR, A.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Ensuring the overall combustion of herbicide metribuzin by electrochemical advanced oxidation processes. Study of operation variables, kinetics and degradation routes. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 637-645, 2019b.

GUINEA, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, p. 499-511, 2008.

- GUINEA, E.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; ARIAS, C.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2101-2115, 2010.
- GUMBI, B. P.; MOODLEY, B.; BIRUNGI, G.; NDUNGU, P. G. Detection and quantification of acidic drug residues in South African surface water using gas chromatography-mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 168, p. 1042-1050, 2017.
- HAI, H.; XING, X.; LI, S.; XIA, S.; XIA, J. Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 139909, 2020.
- HASAN, H. A.; MUHAMMAD M. H.; ISMAIL N. I. A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101035, 2020.
- HASSAN, S. S.; EL-SHAFIE, A. S.; ZAHER, N.; EL-AZAZY, M. Application of pineapple leaves as adsorbents for removal of rose bengal from wastewater: Process optimization operating face-centered central composite design (CCD). **Molecules**, v. 25, n. 16, p. 3752, 2020.
- HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer-II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 235, n. 1203, p. 518-536, 1956.
- HAWASH, H. B.; MONEER, A. A.; GALHOUM, A. A.; ELGARAHY, A. M.; MOHAMED, W. A.; SAMY, M.; ... & ATTIA, N. F. Occurrence and spatial distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment, their characteristics, and adopted legislations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103490, 2023.
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473-3481, 2009.
- HILLIS, D. G.; FLETCHER, J.; SOLOMON, K. R.; SIBLEY, P. K. Effects of ten antibiotics on seed germination and root elongation in three plant species. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 60, p. 220-232, 2011.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.
- INPE. Atlas Brasileiro de Energia Solar - 2ª Edição (2017). Disponível em: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3PERDJE>. Acesso em: março de 2023.
- JAMES, M.; BAPTISTA, A. M. T.; BARNABAS, D.; SADZA, A.; SMITH, S.; USMANI, O.; JOHN, C Collaborative case-based learning with programmatic team-based assessment: a novel methodology for developing advanced skills in early-years medical students. **BMC Medical Education**, v. 22, n. 1, p. 81, 2022.

JARDAK, K.; DIRANY, A.; DROGUI, P.; KHAKANI, M. A. E. Statistical optimization of electrochemical oxidation of ethylene glycol using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 105, p. 12-20, 2017.

JARJOURA, C.; ABOU TAYEH, P.; ZGHEIB, N. K. Using team-based learning to teach grade 7 biology: Student satisfaction and improved performance. *Journal of Biological Education*, v. 49, n. 4, p. 401-419, 2015.

JEGADEESAN, C.; SOMANATHAN, A.; JEYAKUMAR, R. B. Sanitary landfill leachate treatment by aerated electrochemical Fenton process. *Journal of Environmental Management*, v. 337, p. 117698, 2023.

JIMÉNEZ-BAMBAGUE, E. M.; MADERA-PARRA, C. A.; RANGEL-DELGADO, M. F.; QUINTERO-MARTINEZ, I.; MIRANDA-MOSQUERA, D.; ARISTIZABAL-APOLINAR, J. S.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F. Photo-Fenton and Electro-Fenton Performance for the Removal of Pharmaceutical Compounds in Real Urban Wastewater. *Electrochimica Acta*, p. 141905, 2023.

JIN, Y.; HUANG, P.; CHEN, X.; LI, L. P.; LIN, C. Y.; CHEN, X.; DING, R.; LIU, J.; CHEN, R. Ciprofloxacin degradation performances and mechanisms by the heterogeneous electro-Fenton with flocculated fermentation biochar. *Environmental Pollution*, p. 121425, 2023.

KADJI, H.; YAHIAOUI, I.; GARTI, Z.; AMRANE, A.; AISSANI-BENISSAD, F. Kinetic degradation of amoxicillin by using the electro-Fenton process in the presence of graphite rods from used batteries. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 32, p. 183-190, 2021.

KALANTARY, R. R., MORADI, M., PIRSAHEB, M., ESRAFILI, A., JAFARI, A. J., GHOLAMI, M., VASSEGHIAN, Y.; ANTOLINI, E.; DRAGOI, E. N. Enhanced photocatalytic inactivation of E. coli by natural pyrite in presence of citrate and EDTA as effective chelating agents: Experimental evaluation and kinetic and ANN models. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102906, 2019.

KAMEI, K.; ASHWORTH, J. Peer learning in teams and work performance: Evidence from a randomized field experiment. *Journal of Economic Behavior & Organization*, v. 207, p. 413-432, 2023.

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

KARAOĞLU, A. G.; ÖZTÜRK, D.; AKYOL, A.; KARA, S. PCT degradation with electrooxidation (EOx) and ultrasound (US) hybrid process using different type electrodes: BDD, Ti/PbO₂ and Ti/Pt. *Separation and Purification Technology*, v. 311, p. 123313, 2023.

KARIMIFARD, S.; MOGHADDAM, M. R. A. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review. *Science of the Total Environment*, v. 640, p. 772-797, 2018.

KASIRI, M. B.; KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H₂O₂ process: experimental design. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 151-159, 2011.

KERMANI, M.; MEHRALIPOUR, J.; KAKAVANDI, B. Photo-assisted electroperoxone of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid herbicide: Kinetic, synergistic and optimization by response surface methodology. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100971, 2019.

KHALEEL, G.; ISMAIL, I; ABBAR, A. H. Application of solar photo-electro-Fenton technology to petroleum refinery wastewater degradation: Optimization of operational parameters. **Heliyon**, v. 9, n. 4, 2023.

KHURI, A. I.; MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 2, n. 2, p. 128-149, 2010.

KIDMAN, G. Explainer: What is inquiry-based learning and how does it help prepare children for the real world? 2019. Disponível em: <<https://phys.org/news/2019-05-inquiry-based-children-real-world.html>>. Acesso em: 08 de dez. de 2020.

KÖKTAŞ, İ. Y.; GÖKKUŞ, Ö. Removal of salicylic acid by electrochemical processes using stainless steel and platinum anodes. **Chemosphere**, v. 293, p. 133566, 2022.

KONOPKA, C. L., ADAIME M. B., MOSELE P. H. Active teaching and learning methodologies: some considerations. **Creative Education**, v. 6, n. 14, p. 1536-1545, 2015.

KUMAR, J. E.; MULAI, T.; KHARMAWPHLANG, W.; SHARAN, R. N.; SAHOO, M. K. The efficiency of Fenton, Fenton/MW and UV/oxidant processes in the treatment of a mixture of higher concentrations of azo dyes. **Chemical Engineering Journal Advances**, p. 100515, 2023.

LA FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.

LAI-HUNG, W., G.; WAI-SUN, W. V.; THOMPSON, A.; JIA, J., HOU, J.; LESMANA, A.; LIK-YUEN CHAN, H. Management of patients with liver derangement during the COVID-19 pandemic: an Asia-Pacific position statement. **The Lancet Gastroenterology & Hepatology**, v. 5, p. 776-787, 2020.

LANE, T. Upper tract urothelial cancer. **Surgery (Oxford)**, 2022.

LAPACHINSKE, S. F.; OKAI, G. G.; DOS SANTOS, A.; DE BAIRROS, A. V.; YONAMINE, M. Analysis of cocaine and its adulterants in drugs for international trafficking seized by the Brazilian Federal Police. **Forensic Science International**, v. 247, p. 48-53, 2015.

LAPOSCHAN, S.; KRANENBURG, R. F.; VAN ASTEN, A. C. Impurities, adulterants and cutting agents in cocaine as potential candidates for retrospective mining of GC-MS data. **Science & Justice**, v. 62, n. 1, p. 60-75, 2022.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate, and occurrence. **Environmental pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012.

LEE, J.; BONK, C. J. Integrating flipped learning with team-based learning in a pre-service teacher education course: Experiences and outcomes. **International Journal on E-Learning**, v. 18, n. 1, p. 5-29, 2019.

LEE, K. M.; LEE, H. J.; SEO, J.; LEE, T.; YOON, J.; KIM, C.; LEE, C. Electrochemical Oxidation Processes for the Treatment of Organic Pollutants in Water: Performance Evaluation Using Different Figures of Merit. **ACS ES&T Engineering**, v. 2, n. 10, p. 1797-1824, 2022.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LE, T. X. H.; BECHELANY, M.; CRETIN, M. Carbon felt based electrodes for energy and environmental applications: A review. **Carbon**, v. 122, p. 564-591, 2017.

LE, T. X. H.; VAN NGUYEN, T.; YACOUBA, Z. A.; ZOUNGRANA, L.; AVRIL, F.; NGUYEN, D. L.; ... & CRETIN, M. Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media. **Chemosphere**, v. 172, p. 1-9, 2017.

LEWIS, D.; CLONTZ, S.; ESTIS, J. Team-based inquiry learning. **Primus**, v. 31, n. 2, p. 223-238, 2021.

LIMA, V. B.; GOULART, L. A.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 247, p. 125807, 2020.

LIMA, V. N.; RODRIGUES, C. S.D; MADEIRA, L. M. Simultaneous treatment of toluene-containing gas waste and industrial wastewater by the Fenton process. **Science of The Total Environment**, p. 141497, 2020.

LIU, D.; ZHANG, H.; WEI, Y.; LIU, B.; LIN, Y.; LI, G.; ZHANG, F. Enhanced degradation of ibuprofen by heterogeneous electro-Fenton at circumneutral pH. **Chemosphere**, v. 209, p. 998-1006, 2018.

LIU, L.; LI, Y.; LI, W.; LAN, Y.; LI, Y. CrPO₄ as a recycled material supported Co₃O₄ as an efficient peroxymonosulfate catalyst for phenacetin elimination from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, p. 133558, 2022.

LIU, L.; LI, Y.; PANG, Y.; LAN, Y.; ZHOU, L. Activation of peroxymonosulfate with CuCo₂O₄@ kaolin for the efficient degradation of phenacetin. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126014, 2020.

LI, W.; LIU, B.; WANG, Z.; WANG, K.; LAN, Y.; ZHOU, L. Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC-CuO) for the degradation of phenacetin (PNT). **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125094, 2020.

LIN, C.L.; HOU, H.T.; TSAI, C.C. Analyzing the social knowledge construction and online searching behavior of high school learners during a collaborative problem solving learning activity: A multi-dimensional behavioral pattern analysis. **The Asia-Pacific Education Researcher**, v. 25, p. 893-906, 2016.

LOPES, M.R.; SILVA-FILHO, M. V.; ALVES, N. G. Aprendizagem baseada em problemas: fundamentos para a aplicação no ensino médio e na formação de professores. Rio de Janeiro: Publik, p. 200, 2019.

LÓPES, T.; CAMPOS, A. F.; CASSELLA, R. J. Determination of adulterants of cocaine in Real banknotes in Brazil by HPLC-DAD. **Microchemical Journal**, v. 178, p. 107401, 2022.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, Å.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 42, n. 1-2, p. 3-40, 1998.

LUO, Z.; LIAO, J.; TANG, S.; CHEN, S.; WEI, K.; XU, C.; ...; NIU, J. Degradation of aqueous tris (2-chloroisopropyl) phosphate by electrochemical oxidation process: Mechanisms, toxicity and ecological risks of intermediate products. **Journal of Water Process Engineering**, v. 54, p. 104053, 2023.

LU, W.; CHEN, N.; FENG, C.; DENG, Y; LIU, T.; HU, Y. Fered-Fenton treatment of car wash wastewater using carbon felt cathode: Carbon dissolution and cathodic corrosion. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 102954, 2022.

MACHULEK JUNIOR, A.; MORAES, J.E.F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C.A.; FRIEDRIC, L.C.; NASCIMENTO, C.A.O., GONZALEZ, M.C.; QUINA, F.H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 8459–8463, 2007.

MARKOVIĆ, M.; JOVIĆ, M.; STANKOVIĆ, D.; KOVAČEVIĆ, V.; ROGLIĆ, G.; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G.; Manojlović, D. Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 1148-1155, 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 122430, 2023.

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

MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; BOTERO-COY, A. M.; HERNANDEZ, F.; LÓPEZ, N. L.; TORRES-PALMA, R. A.; MONCAYO-LASSO, A. Elimination of contaminants of emerging concern and their environmental risk in world-real municipal wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, pág. 107803, 2022.

MCLAUGHLIN, J. K.; LIPWORTH, L.; CHOW, W. H.; BLOT, W. J. Analgesic use, and chronic renal failure: a critical review of the epidemiologic literature. **Kidney international**, v. 54, n. 3, p. 679-686, 1998.

MENG, X. T.; ZHU, D. J.; JIANG, Y. H.; CAO, Y.; SI, W. M./ CAO, J., ...; LEI, W. Electrochemical sensing of phenacetin on electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **New Carbon Materials**, v. 37, n. 4, p. 764-772, 2022.

MIAO, X., DAI, H., CHEN, J., & ZHU, J. The enhanced method of hydroxyl radical generation in the heterogeneous UV-Fenton system with α -FeOOH as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 36-43, 2018.

MICHAEL, P. R.; JOHNSTON, D. E.; MORENO, W. A conversion guide: Solar irradiance and lux illuminance. **Journal of Measurements in Engineering**, v. 8, n. 4, p. 153-166, 2020.

MICHAELSEN, L. K.; SWEET, M. The essential elements of team-based learning. **New directions for teaching and learning**, v. 2008, n. 116, p. 7-27, 2008

MICHELETTO, J.; DE TORRES, M. A.; DE PAULA, V. D. C. S.; CERUTTI, V. E.; PAGIORO, T. A.; CASS, Q. B.; ...DE FREITAS, A. M. The solar photo-Fenton process at neutral pH applied to microcystin-LR degradation: Fe^{2+} , H_2O_2 and reaction matrix effects. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 19, p. 1078-1087, 2020.

MIDASSI, S.; BEDOUI, A.; BENSALAH, N. Efficient degradation of chloroquine drug by electro-Fenton oxidation: Effects of operating conditions and degradation mechanism. **Chemosphere**, v. 260, p. 127558, 2020.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MILLER-YOUNG, J.; JAMIESON, M.; BECK, S. Diverse experiences and belonging in an online, first-year, team-based engineering design course. **Teaching in Higher Education**, p. 1-17, 2023.

MINITAB. Suporte ao Minitab 21. 2023. Disponível em: < <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/supporting-topics/regression-models/lack-of-fit-and-lack-of-fit-tests/>>. Acesso em: 16 de Ago de 2023.

MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; AGUILAR, C. A.; LUNA, R. A.; MONTALVO, C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 243, p. 130-138, 2012.

MONTAÑÉS, M. T.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; ROCA-PÉREZ, L.; GINER-SANZ, J. J.; MORA-GÓMEZ, J.; PÉREZ-HERRANZ, V. Analysis of norfloxacin ecotoxicity and the relation with its degradation by means of electrochemical oxidation using different anodes. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 188, p. 109923, 2020.

MONTENEGRO-AYO, R.; PÉREZ, T.; LANZA, M. R.; BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; DOS SANTOS, A. J. New electrochemical reactor design for emergent pollutants removal

by electrochemical oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 458, p. 142551, 2023.

MORAN J. Metodologias ativas para uma aprendizagem mais profunda. Metodologias ativas para uma educação inovadora: uma abordagem teórico-prática. Editora Penso, p. 02-25, 2018.

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

MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Water research**, v. 81, p. 375-387, 2015.

MUNOZ, M.; MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 249-265, 2015.

MUNTEANU, C.; DUMITRAȘCU, M.; SC, Biosafety. Artemia salina. 2011.

MURILLO-SIERRA, J. C.; RUIZ-RUIZ, E.; HINOJOSA-REYES, L.; GUZMÁN-MAR, J. L.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Sulfamethoxazole mineralization by solar photo electro-Fenton process in a pilot plant. **Catalysis Today**, v. 313, p. 175-181, 2018.

MURUGANANDHAM, M.; SURI, R. P. S.; JAFARI, S.; SILLANPÄÄ, M.; LEE, G.J.; WU, J. J.; SWAMINATHAN, M. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, 2014.

MUSENGIMANA, J.; KAMPIRE, E.; NTAWIHA, P. Rwandan secondary school students' attitudes in learning chemistry: explored with task-based instruction. **Heliyon**, v. 8, n. 9, p. e10509, 2022.

NAIR, K. M.; KUMARAVEL, V.; PILLAI, S. C. Carbonaceous cathode materials for electro-Fenton technology: Mechanism, kinetics, recent advances, opportunities, and challenges. **Chemosphere**, v. 269, p. 129325, 2021.

NASR ESFAHANI, K.; FARHADIAN, M.; SOLAIMANY NAZAR, A. R. Interaction effects of various reaction parameters on the treatment of sulfidic spent caustic through electro-photo-Fenton. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 7165-7174, 2019.

NAUGHTON, L.; BUTLER, R.; PARKES, A.; WILSON, P.; GASCOYNE, A. Raising aspirations using elements of team-based learning in mathematics: a pilot study. **International Journal of Mathematical Education in Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 1491-1507, 2021.

NAVEEN, B. P.; NAVEEN, B. P.; MAHAPATRA, D. M.; SITHARAM, T. G.; SIVAPULLAIAH, P. V.; RAMACHANDRA, T. V. Physico-chemical and biological

characterization of urban municipal landfill leachate. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1-12, 2017.

NAYAK, T.; PATEL, P.; GHOSH, A.; SIMNANI, F. Z.; KUMARI, K.; DAS, S.; ...VERMA, S. K. Synergistic degradation of Chlorpyrifos by modified solar Photo-Fenton process with bacterial metabolism reduces in vivo biotoxicity in zebrafish (*Danio rerio*). **Science of The Total Environment**, p. 164488, 2023.

NIDHEESH, P. V.; MOUSAZADEH, M.; SILLANPÄÄ, M.; FRONTISTIS, Z. Advanced oxidation processes for contaminants of emerging concern. **Water Science and Technology**, v. 87, n. 11, p. iii-iii, 2023a.

NIDHEESH, P. V.; TRELLU, C.; VARGAS, H. O.; MOUSSET, E.; GANIYU, S. O.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process in combination with other advanced oxidation processes: Challenges and opportunities. **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 101171, 2023b.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

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, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOURI-NIGJEH, E.; BISCHOFF, R.; BRUINS, A. P.; PERMENTIER, H. P. Electrochemical oxidation by square-wave potential pulses in the imitation of phenacetin to acetaminophen biotransformation. **Analyst**, v. 136, n. 23, p. 5064-5067, 2011.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, A. M. P.; DA SILVA ROMAO, I. L.; NETO, J. H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical journal**, v. 128, p. 331-346, 2016.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; VAN STAPPEN, G. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing. **Environmental pollution**, v. 144, n. 2, p. 453-462, 2006.

OPDECAM, E.; EVERAERT, P.; VAN KEER, H.; BUYSSCHAERT, F. Preferences for team learning and lecture-based learning among first-year undergraduate accounting students. **Research in Higher Education**, v. 55, p. 400-432, 2014.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

OTURAN, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 4, p. 475-482, 2000.

OTURAN, M. A. Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 25, n. 3, p. 100925, 2021.

OUARDA, Y.; OUARDA, Y.; TIWARI, B.; AZAÏS, A.; VAUDREUIL, M. A.; NDIAYE, S. D.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M.; BUELNA, G.; DUBÉ, R. Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 193, p. 160-169, 2018.

PACHECO-ÁLVAREZ, M.; BENÍTEZ, R. P.; RODRÍGUEZ-NARVÁEZ, O. M.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. A critical review on paracetamol removal from different aqueous matrices by Fenton and Fenton-based processes, and their combined methods. **Chemosphere**, v. 303, p. 134883, 2022.

PACHECO-ÁLVAREZ, M. O.; SERRANO-TORRES, O.; KADIER, A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Some approximations on the effect of the supporting electrolyte towards electrochemical advanced oxidation degradation of Reactive Orange 84 (RO84). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 117626, 2023.

PAÍGA, P.; CORREIA, M.; FERNANDES, M. J.; SILVA, A.; CARVALHO, M.; VIEIRA, J.; ... & DELERUE-MATOS, C. Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. **Science of the total environment**, v. 648, p. 582-600, 2019.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 2, p. 191-199, 2005.

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

PARAMO-VARGAS, J.; CAMARGO, A. M. E.; GUTIERREZ-GRANADOS, S.; GODINEZ, L. A.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M. Applying electro-Fenton process as an alternative to a slaughterhouse effluent treatment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 754, p. 80-86, 2015.

PARAPPILLY, M.; WOODMAN, R. J.; RANDHAWA, S. Feasibility and effectiveness of different models of team-based learning approaches in STEMM-based disciplines. **Research in Science Education**, v. 51, p. 391-405, 2021.

PARMELEE, D.; MICHAELSEN, L. K.; COOK, S.; HUDES, P. D. Team-based learning: a practical guide: AMEE guide no.65. **Medical teacher**, v. 34, n.5, p. e275-e287, 2012

PARMELEE, D. X.; MICHAELSEN, L. K. Twelve tips for doing effective team-based learning (TBL). **Medical teacher**, v. 32, n.2, p. 118-122, 2010.

PATEL, C.; NAIR, A. T.; MAKWANA, A. R. Electrooxidation of leachate: Understanding the effect of cathode material and process optimization using response surface methodology. **Materials Today: Proceedings**, v. 77, p. 148-155, 2023.

PATIL, S. S.; LOKARE, V. T.; KULKARNI, S. S. Explorando o Ensino-Aprendizagem Online durante a COVID-19: Um Estudo Comparativo de Aprendizagem Baseada em Equipe e Aprendizagem Não Baseada em Equipe. **Journal of Engineering Education Transformations**, v. 35, n. Edição especial 1, 2022.

PERSOONE, G.; MARSALEK, B.; BLINOVA, I.; TÖRÖKNE, A.; ZARINA, D.; MANUSADZIANAS, L.; NALECZ-JAWECKI, G.; TOFAN, L.; STEPANOVA N.; TOTHOVA L.; KOLAR, B. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. **Environmental Toxicology: An International Journal**, v. 18, n. 6, p. 395-402, 2003.

PHONSIRI, V.; CHOI, S.; NGUYEN, C.; TSAI, Y. L.; COSS, R.; & KURWADKAR, S. Monitoring occurrence and removal of selected pharmaceuticals in two different wastewater treatment plants. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-11, 2019.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1832-1839, 1999.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PINO, M. R.; MUÑIZ, S.; VAL, J.; NAVARRO, E. Phytotoxicity of 15 common pharmaceuticals on the germination of *Lactuca sativa* and photosynthesis of *Chlamydomonas reinhardtii*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 22530-22541, 2016.

PIXABAY. Imagem: Desenvolvimento, Germinando, Germinação. De utilização gratuita. Disponível em: <https://pixabay.com/pt/vectors/desenvolvimento-germinando-1300176/>. Acesso em: 09 de agosto de 2023.

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

POZA-NOGUEIRAS, V.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts—a review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399-416, 2018.

PUBCHEM, National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenacetin>>. Acesso em 01 de out. de 2020.

QI, F.; CHU, W.; XU, B. Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe_2O_4 and its precursor: surface properties, intermediates, and reaction mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 28-36, 2016.

QI, F.; CHU, W.; XU, B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe_2O_4 : the reaction and transformation. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 552-562, 2015.

QU, C.; REN, N.; ZHANG, S. J.; LI, Y. G.; MENG, S. J.; LI, X. H.; WANG, S.; LIANG, D.; LI, A. R. Degradation of triclosan by anodic oxidation/in-situ peroxone process: Kinetics, pathway, and reaction mechanism. **Chemosphere**, v. 272, p. 129453, 2021.

RAI, D.; SINHA, S. Impact of different anode materials on electro-Fenton process and tannery wastewater treatment using sequential electro-Fenton and electrocoagulation. **Chemosphere**, p. 139225, 2023.

RAJASULOCHANA, P.; PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water—A comprehensive review. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 4, p. 175-184, 2016.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. 11, p. 1077-1091, 1994.

RAMÍREZ-MORALES, D.; MASÍS-MORA, M.; MONTIEL-MORA, J. R.; CAMBRONERO-HEINRICHS, J. C.; BRICEÑO-GUEVARA, S.; ROJAS-SÁNCHEZ, C. E.; ... & RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. E. Occurrence of pharmaceuticals, hazard assessment and ecotoxicological evaluation of wastewater treatment plants in Costa Rica. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141200, 2020.

RANJAN, N.; SINGH, P. K.; MAURYA, N. S. Pharmaceuticals in water as emerging pollutants for river health: A critical review under Indian conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 247, p. 114220, 2022.

REDE, D.; SANTOS, L. H.; RAMOS, S.; OLIVA-TELES, F.; ANTÃO, C.; SOUSA, S. R.; DELERUE-MATOS, C. Individual and mixture toxicity evaluation of three pharmaceuticals to the germination and growth of *Lactuca sativa* seeds. **Science of the total environment**, v. 673, p. 102-109, 2019.

REZENDE, A. B.; DE OLIVEIRA, A. G.; VALE, T. C.; TEIXEIRA, L. A.; LIMA, A. R.; LUCCHETTI, A. L.; TIBIRIÇÁ S. H.C.; EZEQUIEL, O. S. Comparison of team-based learning versus traditional lectures in neuroanatomy: medical student knowledge and satisfaction. **Anatomical sciences education**, v. 13, n. 5, p. 591-601, 2020.

RIBEIRO, A. R. L.; MOREIRA, N. F.; PUMA, G. L.; SILVA, A. M. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p. 155-173, 2019.

RIBEIRO, J. P.; CRUZ, N. C.; NEVES, M. C.; RODRIGUES, S. M.; TARELHO, L. A.; NUNES, M. I. Granulated biomass fly ash coupled with fenton process for pulp and paper wastewater treatment. **Environmental Pollution**, v. 317, p. 120777, 2023.

RIVERA-JAIMES, J. A.; POSTIGO, C.; MELGOZA-ALEMÁN, R. M.; ACEÑA, J.; BARCELÓ, D.; DE ALDA, M. L. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from

Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 613, p. 1263-1274, 2018.

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 979-988, 2009.

ROBERTS, G.; SCAMMACCA, N.; OSMAN, D. J.; HALL, C.; MOHAMMED, S. S.; VAUGHN, S. Team-based learning: moderating effects of metacognitive elaborative rehearsal and middle school history content recall. **Educational Psychology Review**, v. 26, p. 451-468, 2014.

ROGERS, C. R.; ROSENBERG, R. L. A PESSOA COMO CENTRO. Editora Pedagógica e Universitária, São Paulo, 2002.

ROOSSIEN, L.; BOERBOOM, T. B.; SPAAI, G. W.; DE VOS, R. Team-based learning (TBL): Each phase matters! An empirical study to explore the importance of each phase of TBL. **Medical Teacher**, v. 44, n. 10, p. 1125-1132, 2022.

ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. Application of central composite face-centered design and response surface methodology for the optimization of electro-Fenton decolorization of Azure B dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 1738-1746, 2012.

RUDER, P.; MAIER, M. H.; SIMKINS, S. P. Getting started with team-based learning (TBL): An introduction. **The Journal of Economic Education**, v. 52, n. 3, p. 220-230, 2021.

RUIZ, E. J.; RUIZ, E. J.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; SAHU, A.; DAS, D.; AGRAWAL, R. K.; GAJBHIYE, A. Bio-isosteric replacement of amide group with 1, 2, 3-triazole in phenacetin improves the toxicology and efficacy of phenacetin-triazole conjugates (PhTCs). **Life Sciences**, v. 228, p. 176-188, 2019.

SALAZAR, R.; SALAZAR, R.; GALLARDO-ARRIAZA, J.; VIDAL, J.; RIVERA-VERA, C.; TOLEDO-NEIRA, C.; SANDOVAL, M. A.; CORNEJO-PONCE, L.; THIAM, A. Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current. **Solar Energy**, v. 190, p. 82-91, 2019.

SALMERÓN, I.; OLLER, I.; MALATO, S. Electro-oxidation process assisted by solar energy for the treatment of wastewater with high salinity. **Science of The Total Environment**, v. 705, p. 135831, 2020.

SALMERÓN, I.; RIVAS, G.; OLLER, I.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Nanofiltration retentate treatment from urban wastewater secondary effluent by solar electrochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 254 p. 117614, 2021.

SAMAL, K.; MAHAPATRA, S.; ALI, M. H. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. **Energy Nexus**, v. 6, p. 100076, 2022.

SANDOVAL, M. A.; VIDAL, J.; CALZADILLA, W.; SALAZAR, R. Solar (electrochemical) advanced oxidation processes as efficient treatments for degradation of pesticides. **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 101125, 2022.

SANTANA, V. C.; OLIVEIRA, C. R.; RAMOS, R. B. First-year students' perceptions of team-based learning in a new medical genetics course. **Revista Brasileira de Educação Médica**, v. 43, p. 170-177, 2019.

SANT'ANA, L.D.; SOUSA, V.C.D.; SANTOS, F.R.D.; SABINO, B.D.; CARDOSO, A.; LIMA, M.E.F.D.; CASTRO, R.N. Avaliação de amostras de cocaína apreendidas nas ruas do estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Química Nova**, v. 42, p. 379-386, 2019.

SANTOS, D. H., DUARTE, J. L., TAVARES, M. G., TAVARES, M. G., FRIEDRICH, L. C., MEILI, L., PIMENTEL, W. R. O.; TONHOLO, J.; L.P.S. ZANTA, C. L. P. S. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 153, p. 107940, 2020.

SCHAPPLER, J.; NICOLI, R.; NGUYEN, D.; RUDAZ, S.; VEUTHEY, J. L.; GUILLARME, D. Coupling ultra high-pressure liquid chromatography with single quadrupole mass spectrometry for the analysis of a complex drug mixture. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 377-387, 2009.

SCIENCEDIRECT. Journals & Books. Página inicial. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/search?q=advanced%20oxidation%20electrochemical%20process/>>. Acesso em: Fev de 2023a.

SCIENCEDIRECT. Journals & Books. Página inicial. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/search?q=Advanced%20Oxidative%20Processes>>. Acesso em: Ago de 2023b.

SCOTT, B.; BLOODWORTH, L. Using Music to Enhance Team-Based Learning in the K-12 Economics Classroom. **Available at SSRN**, 2023.

SEGURA-ROBLES, A.; FUENTES-CABRERA, A.; PARRA-GONZÁLEZ, M. E.; LÓPEZ-BELMONTE, J. Effects on personal factors through flipped learning and gamification as combined methodologies in secondary education. **Frontiers in Psychology**, v. 11, p. 1103, 2020.

SENNAOUI, A.; ALAHIANE, S.; SAKR, F.; TAMIMI, M.; HAMDANI, M.; ASSABBANE, A. Comparative degradation of benzoic acid and its hydroxylated derivatives by electro-Fenton technology using BDD/carbon-felt cells. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 103033, 2019.

SERRANO-MARTINEZ, A.; MERCADER-ROS, M. T.; MARTINEZ-ALCALA, I.; LUCAS-ABELLÁN, C.; GABALDÓN, J. A.; GOMEZ-LOPEZ, V. M. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83: 1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101530, 2020.

SHEHU, Z.; NYAKAIRU, G. W. A.; TEBANDEKE, E.; ODUME, O. N. Overview of African

water resources contamination by contaminants of emerging concern. **Science of The Total Environment**, v. 852, p. 158303, 2022.

SHEN, J.; QI, H.; CHEN, Y.; MEI, R.; SUN, C.; WANG, Z. Incorporating modified team-based learning into a flipped basic medical laboratory course: impact on student performance and perceptions. **BMC Medical Education**, v. 22, n. 1, p. 1-9, 2022.

SHIBATA, M. A.; SANO, M.; HAGIWARA, A.; HASEGAWA, R.; SHIRAI, T. Modification by Analgesics of Lesion Development in the Urinary Tract and Various Other Organs of Rats Pretreated with Dihydroxy-di-N-propylnitrosamine and Uracil. **Japanese Journal of cancer research**, v. 86, n. 2, p. 160-167, 1995.

SHIRAZIAN, S.; STARAKIEWICZ, P.; LATCHA, S. Cancer Screening in End-Stage Kidney Disease. **Advances in Chronic Kidney Disease**, v. 28, n. 5, p. 502-508. e1, 2021.

SHOKRI, A.; NASERNEJAD, B. Treatment of Spent Caustic Wastewater by Electro-Fenton Process; Kinetics and Cost Analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, 2023.

SHOORANGIZ, M.; NIKOO, M. R.; SALARI, M.; RAKHSHANDEHROO, G. R.; SADEGH, M. Optimized electro-Fenton process with sacrificial stainless steel anode for degradation/mineralization of ciprofloxacin. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 132, p. 340-350, 2019.

SIMAZAKI, D.; KUBOTA, R.; SUZUKI, T.; AKIBA, M.; NISHIMURA, T.; KUNIKANE, S. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, v. 76, p. 187-200, 2015.

SIMONSON, S. R. Making students do the thinking: team-based learning in a laboratory course. **Advances in physiology education**, v. 38, n. 1, p. 49-55, 2014.

SINGA, P. K.; ISA, M. H.; SIVAPRAKASH, B.; HO, Y. C.; LIM, J. W.; RAJAMOCHAN, N. PAHs remediation from hazardous waste landfill leachate using fenton, photo-fenton and electro-fenton oxidation processes—performance evaluation under optimized conditions using RSM and ANN. **Environmental Research**, v. 231, p. 116191, 2023.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; CERISOLA, G.; PANIZZA, M. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 613, n. 2, p. 151-159, 2008.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

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

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 27, p. 100686, 2021.

SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 17, p. 5493-5503, 2007.

SKOUMAL, M.; ARIAS, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 71, n. 9, p. 1718-1729, 2008.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua**, p. 63-70, 2004.

STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 410-418, 2018.

STRAYER, J. F. How learning in an inverted classroom influences cooperation, innovation and task orientation. **Learning environments research**, v. 15, p. 171-193, 2012.

TAN, C.; JIAN, X.; SU, L.; LU, X., HUANG, J.; DENG, J.; CHU, W. Kinetic removal of acetaminophen and phenacetin during LED-UV365 photolysis of persulfate system: Reactive oxygen species generation. **Chemosphere**, v. 269, p. 129337, 2021a.

TAN, C.; JIAN, X.; WU, H.; SHENG, T.; SUN, K.; GAO, H. Kinetics degradation of phenacetin by solar activated persulfate system. **Separation and Purification Technology**, v. 256, p. 117851, 2021b.

TAN, C.; SHENG, T.; XU, Q.; XU, T.; SUN, K.; DENG, L.; XU, W. Cobalt doped iron oxychloride as efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of paracetamol and phenacetin. **Chemosphere**, v. 263, p. 127989, 2021c.

TANDFONLINE. Taylor&FrancisOnline. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/action/doSearch?AllField=Advanced%20Oxidative%20Processes&content=standard&target=default&queryID=44%2F5410898994&AfterYear=2023&BeforeYear=2023>>. Acesso em: Ago de 2023.

TANG, S.; XU, L.; YU, X.; CHEN, S.; LI, H.; HUANG, Y.; NIU, J. Degradation of anticancer drug capecitabine in aquatic media by three advanced oxidation processes: Mechanisms, toxicity changes, and energy cost evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 413, p. 127489, 2021.

TANG, Y.; YIN, M.; YANG, W.; LI, H.; ZHONG, Y.; MO, L.; ...; SUN, X. Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. **Water Environment Research**, v. 91, n. 10, p. 984-991, 2019.

THEOBALD, E. J.; HILL, M. J.; TRAN, E.; AGRAWAL, S.; ARROYO, E. N.; BEHLING, S.; FREEMAN, S. Active learning narrows achievement gaps for underrepresented students in

undergraduate science, technology, engineering, and math. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 117, n. 12, p. 6476-6483, 2020.

THEODORIDIS, G. Fluorine-containing agrochemicals: an overview of recent developments. **Advances in fluorine science**, v. 2, p. 121-175, 2006.

TOURET, F.; DE LAMBALLERIE, X. Of chloroquine and COVID-19. **Antiviral research**, v. 177, p. 104762, 2020.

TRAVIS, L. L.; HUDSON, N. W.; HENRICKS-LEPP, G. M.; STREET, W. S.; WEIDENBENNER, J. Team-based learning improves course outcomes in introductory psychology. **Teaching of Psychology**, v. 43, n. 2, p. 99-107, 2016.

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. **Chemosphere**, v. 260, p. 127460, 2020.

TUFAIL, A.; PRICE, W. E.; MOHSENI, M.; PRAMANIK, B. K.; HAI, F. I. A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101778, 2021.

VAN, H. T.; NGUYEN, L. H.; HOANG, T.K.; NGUYEN, T. T.; TRAN, T. N. H.; NGUYEN, T. B. H.; VU, X. H.; PHAM, M. T.; TRAN, T. P.; PHAM, T. T.; NGUYEN, H. D.; CHAO, H.; LIN, C.; NGUYEN, X. C. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100670, 2020.

VERMA, V.; CHAUDHARI, P. K. Optimization of multiple parameters for treatment of coking wastewater using Fenton oxidation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 5084-5095, 2020.

VETROMILLE-CASTRO, R.; KIELING, H. S. Metodologias ativas e recursos digitais para o ensino de L2: uma revisão sobre caminhos e possibilidades. *Ilha do Desterro*, v. 74, p. 351-368, 2022.

VOLERMAN, A.; POEPELMAN, R. S. A pilot study of team-based learning in one-hour pediatrics residency conferences. **BMC Medical Education**, v. 19, p. 1-6, 2019.

XIAO, M.; ZHANG, Y. Electro-catalytic oxidation of phenacetin with a three-dimensional reactor: Degradation pathway and removal mechanism. **Chemosphere**, v. 152, p. 17-22, 2016.

XU, A.; Wei, K.; Zhang, Y.; Han, W.; Li, J.; Sun, X.; Shen, J.; Wang, L. A facile-operation tubular electro-Fenton system combined with oxygen evolution reaction for flutriafol degradation: Modeling and Parameters optimizing. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 1200-1209, 2017.

XU, C.; WANG, J.; YANG, T.; CHEN, X.; LIU, X.; DING, X. Adsorption of uranium by amidoximated chitosan-grafted polyacrylonitrile, using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 79-85, 2015.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1502-1517, 2018.

WANG, X.; HWANG, G. A problem posing-based practicing strategy for facilitating students' computer programming skills in the team-based learning mode. **Educational Technology Research and Development**, v. 65, p. 1655-1671, 2017.

WANG, Y.; ZHONG, Z.; MUHAMMAD, Y.; HE, H.; ZHAO, Z.; NIE, S.; ZHAO, Z. Defect engineering of NH₂-MIL-88B (Fe) using different monodentate ligands for enhancement of photo-Fenton catalytic performance of acetamiprid degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125684, 2020.

WANZEK, J.; VAUGHN, S.; KENT, S. C.; SWANSON, E. A.; ROBERTS, G.; HAYNES, M.; SOLIS, M. The effects of team-based learning on social studies knowledge acquisition in high school. **Journal of Research on Educational Effectiveness**, v. 7, n. 2, p. 183-204, 2014.

WEI, J.; LIU, Y.; WU, X. Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using PbO₂ Anode and H₂O₂ Electrosynthesis Cathode for Wastewater Treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Persistent organic pollutants: impact on child health. 2010. **World Health Organization**. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44525/9789241501101_eng.pdf>. Acesso em: 10 de out. de 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Pharmaceuticals in drinking water. 2012. **World Health Organization**. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085_eng.pdf>. Acesso em: 12 de out. de 2020.

WU, J.; WANG, B.; CAGNETTA, G.; HUANG, J.; WANG, Y.; DENG, S.; YU, G. Nanoscale zero valent iron-activated persulfate coupled with Fenton oxidation process for typical pharmaceuticals and personal care products degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 239, p. 116534, 2020.

WU, J.; WANG, B.; QU, H.; WANG, F.; DUAN, L.; YU, G. Acid-washed zero-valent aluminum as a highly efficient persulfate activator for degradation of phenacetin. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-11, 2022.

YAO, J.; DONG, Z.; YE, X.; YANG, J.; JIA, Y.; ZHANG, Y.; LIU, H. Electrochemically activated peroxymonosulfate with mixed metal oxide electrodes for sulfadiazine degradation: Mechanism, DFT study, and toxicity evaluation. **Chemosphere**, v. 309, p. 136695, 2022.

YAO, J., YU, B., LI, H., YANG, Y., & YANG, H. Y. Effects of polypropylene microplastics on multiple sulfonamide removals by the Fenton process. **Chemical Engineering Science**, v. 276, p. 118779, 2023.

YIN, H.; Meng, X.; Xu, Z.; Chen, L.; Ai, S. Electrochemical behavior of phenacetin on CdSe

microspheres modified glassy carbon electrode and its simultaneous determination with paracetamol and 4-aminophenol. **Analytical Methods**, v. 4, n. 5, p. 1445-1451, 2012.

YUN, C.; MILLER, G. P.; GUENGERICH, F. Peter. Rate-determining steps in phenacetin oxidations by human cytochrome P450 1A2 and selected mutants. **Biochemistry**, v. 39, n. 37, p. 11319-11329, 2000.

YU, W.; LAI, F.; HE, J.; HE, K.; WANG, R.; LI, D.; CHEN, Q. Catalytic performances and leaching behavior of typical natural iron minerals as electro-Fenton catalysts for mineralization of imidacloprid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 118, p. 132-146, 2023.

ZAVALA, M. Á. L.; VEGA, D. A.; VEGA, J. M. Á.; JEREZ, O. F. C.; HERNÁNDEZ, R. A. C. Electrochemical oxidation of acetaminophen and its transformation products in surface water: effect of pH and current density. **Heliyon**, v. 6, n. 2, p. e03394, 2020.

ZGHEIB, N. K.; DIMASSI, Z.; BOU AKL, I.; BADR, K. F.; SABRA, R. The long-term impact of team-based learning on medical students' team performance scores and on their peer evaluation scores. **Medical teacher**, v. 38, n. 10, p. 1017-1024, 2016.

ZHANG, S.; PANG, X.; YUE, Z.; ZHOU, Y.; DUAN, H.; SHEN, W.; Li, J.; Liu, W. CHENG, Q. Sulfonamides removed from simulated livestock and poultry breeding wastewater using an in-situ electro-Fenton process powered by photovoltaic energy. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, p. 125466, 2020.

ZHANG, C.; YANG, L.; RONG, F.; FU, D.; GU, Z. Boron-doped diamond anodic oxidation of ethidium bromide: process optimization by response surface methodology. **Electrochimica acta**, v. 64, p. 100-109, 2012.

ZHAOBO, W.; CHENG, Y.; WANG, C.; GUO, R.; YOU, J.; ZHANG, H. Optimizing the performance of Fe-based metal-organic frameworks in photo-Fenton processes: Mechanisms, strategies, and prospects. **Chemosphere**, p. 139673, 2023.

ZHAO, J.; SONG, Q.; HE, Q. Efficient removal of doxycycline by MnNb₂O₆/sulfite process: response surface methodology optimization and mechanism analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 110383, 2023.

ZHAO, L.; WAN, N.; JIA, Z.; FENG, W. Efficient degradation of tetracycline: performance and mechanism study of Fe₃O₄@ CF composite electrode materials applied to a non-homogeneous photo-electro-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 110211, 2023.

ZHOU, J.; YANG, X.; WEI, Q.; LAN, Y.; GUO, J. Co₃O₄ anchored on biochar derived from chitosan (Co₃O₄@ BCC) as a catalyst to efficiently activate peroxydisulfate (PMS) for degradation of phenacetin. **Journal of Environmental Management**, v. 327, p. 116895, 2023.

ZHU, S.; WANG, Z.; LIN, X.; SUN, T.; QU, Z.; CHEN, Y.; SU, T.; HUO, Y. Effective recycling of Cu from electroplating wastewater effluent via the combined Fenton oxidation and hydrometallurgy route. **Journal of Environmental Management**, v. 271, p. 110963,

2020.

ZHU, Y.; QIU, S.; DENG, F.; MA, F.; ZHENG, Y. Degradation of sulfathiazole by electro-Fenton using a nitrogen-doped cathode and a BDD anode: Insight into the H₂O₂ generation and radical oxidation. **Science of The Total Environment**, v. 772, p. 137853, 2020.

ZHU, Y.; WU, M.; GAO, N.; CHU, W.; LI, K.; CHEN, S. Degradation of phenacetin by the UV/chlorine advanced oxidation process: Kinetics, pathways, and toxicity evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 520-529, 2018.

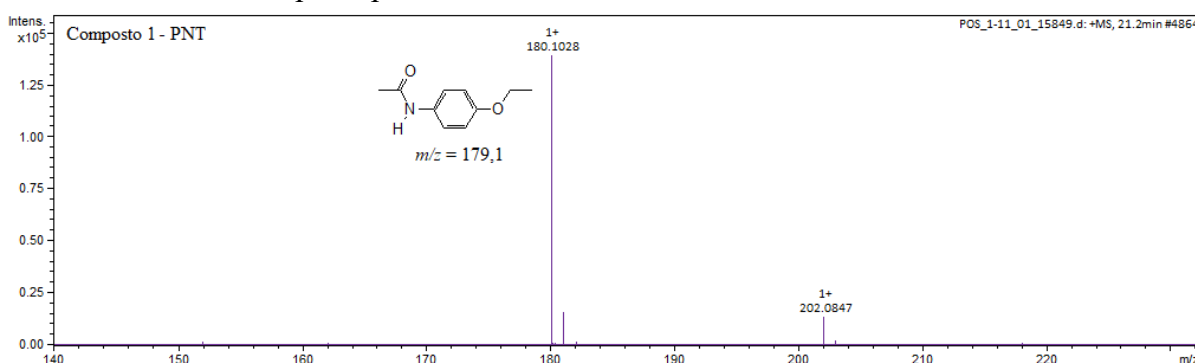
ZONG, M.; SONG, D.; ZHANG, X.; HUANG, X.; LU, X.; ROSSO, K. M. Facet-dependent photodegradation of methylene blue by hematite nanoplates in visible light. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 1, p. 677-688, 2020.

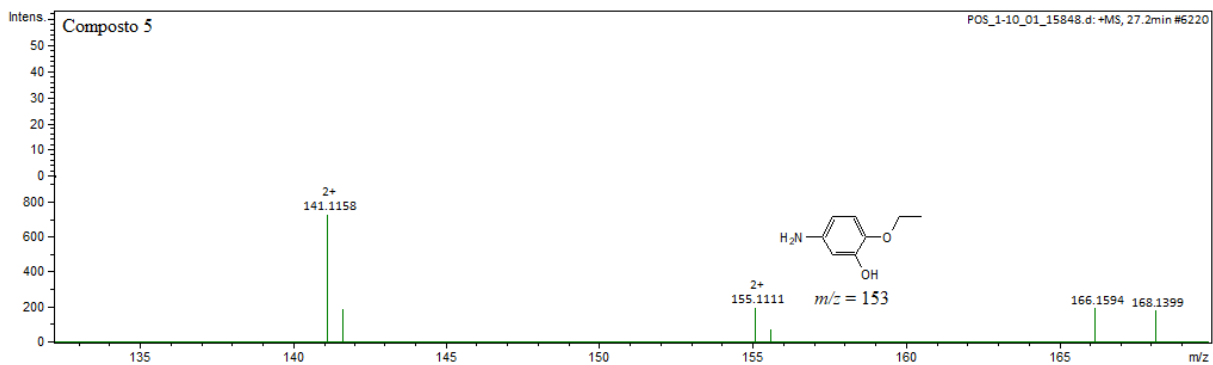
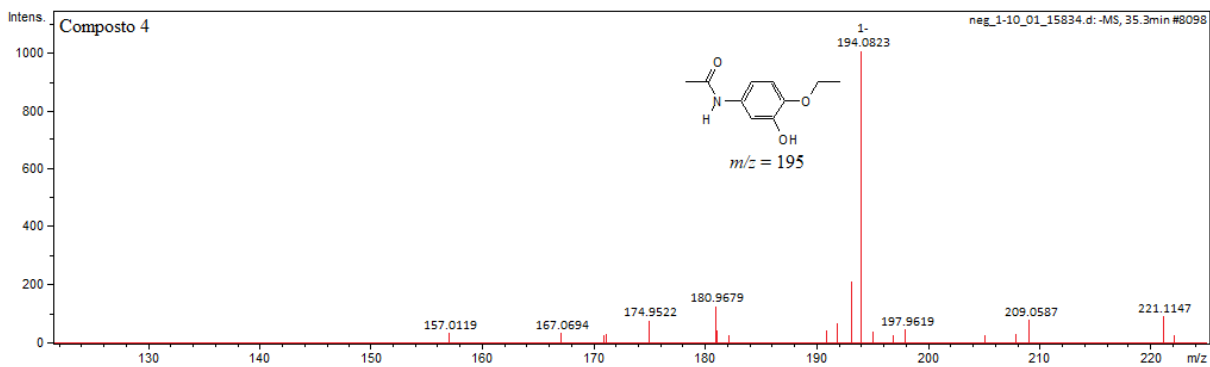
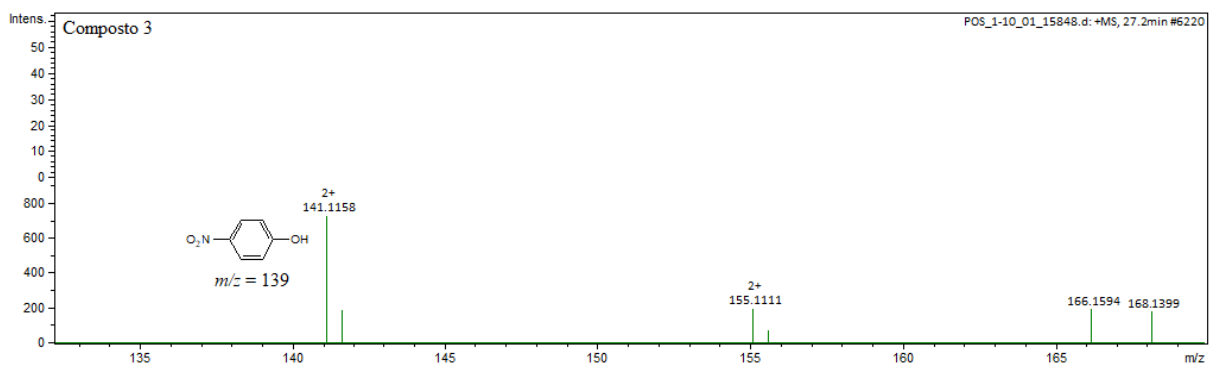
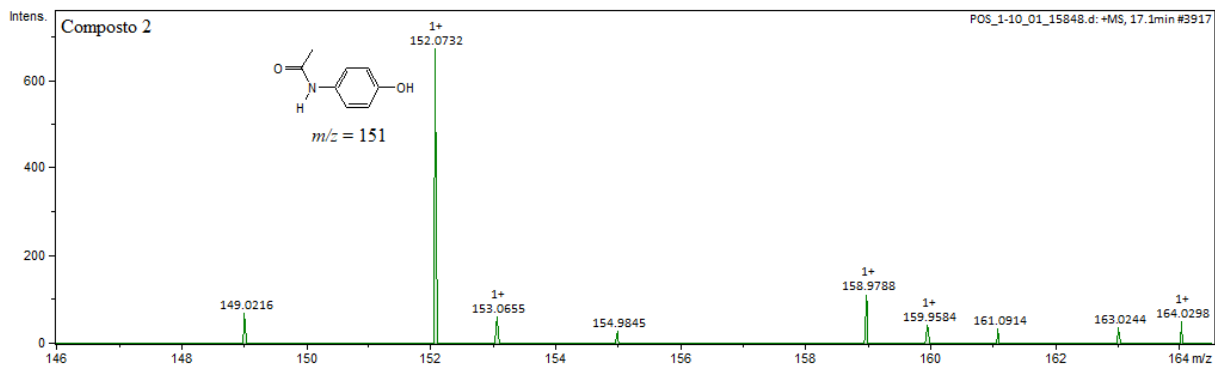
APÊNDICES

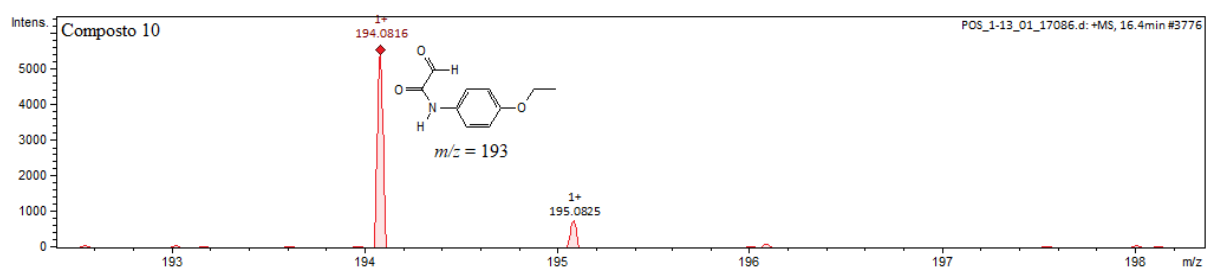
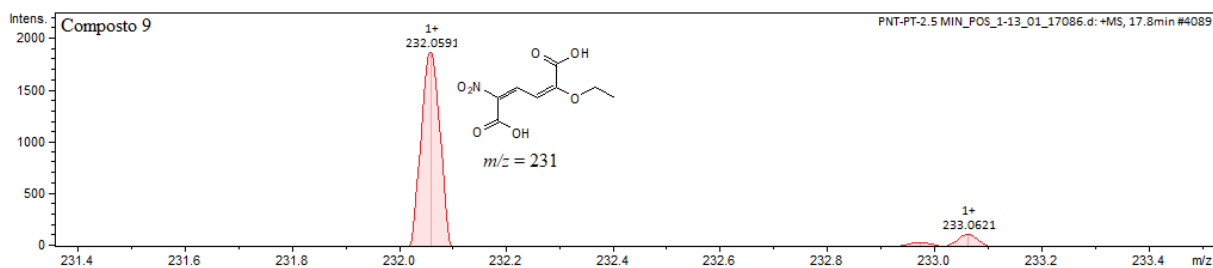
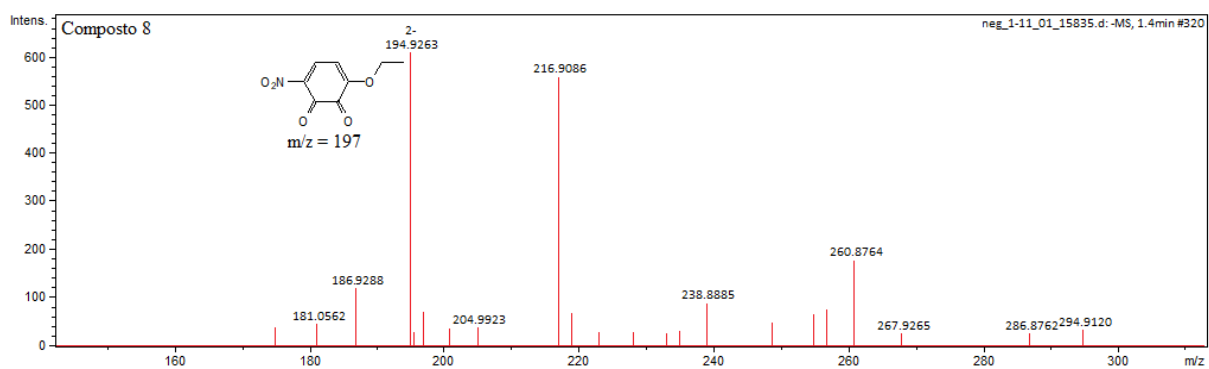
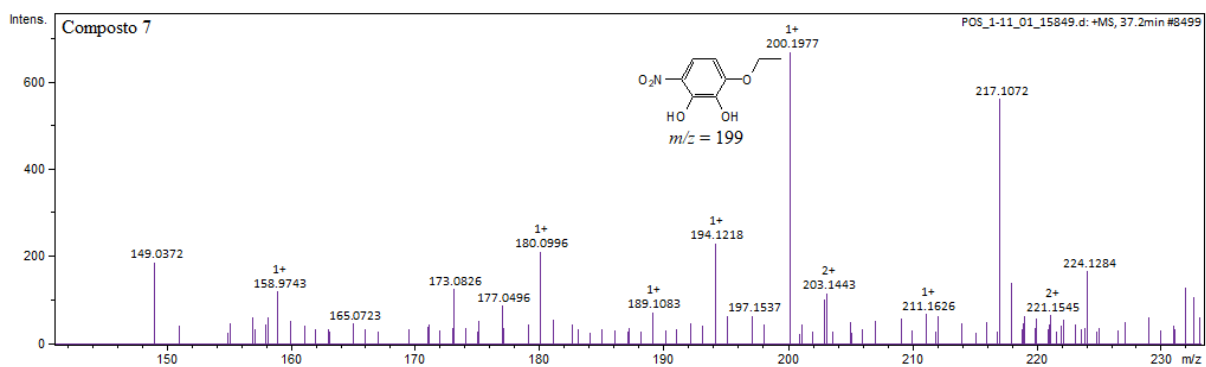
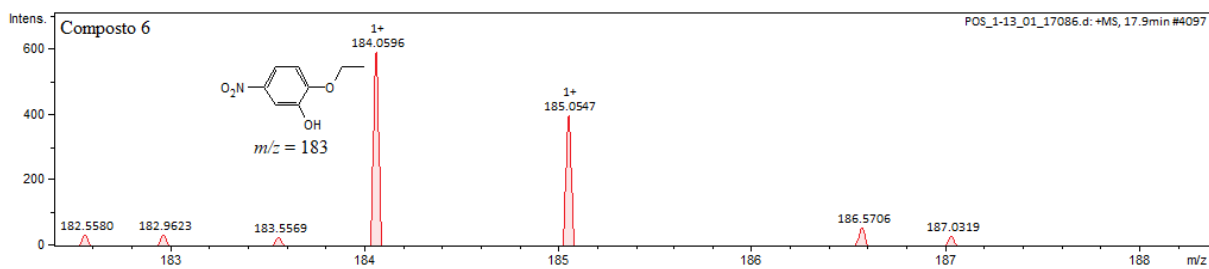
Apêndice A - Laudo técnico dos resultados das análises de quantificação de NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ produzidos da mineralização de 100 mg L^{-1} de FNT, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e pH 3,0 foi tratada a uma densidade de corrente de 85 mA cm^{-2} por 600 min em uma célula eletroquímica com DDB e carbono-PTFE com difusão de ar.

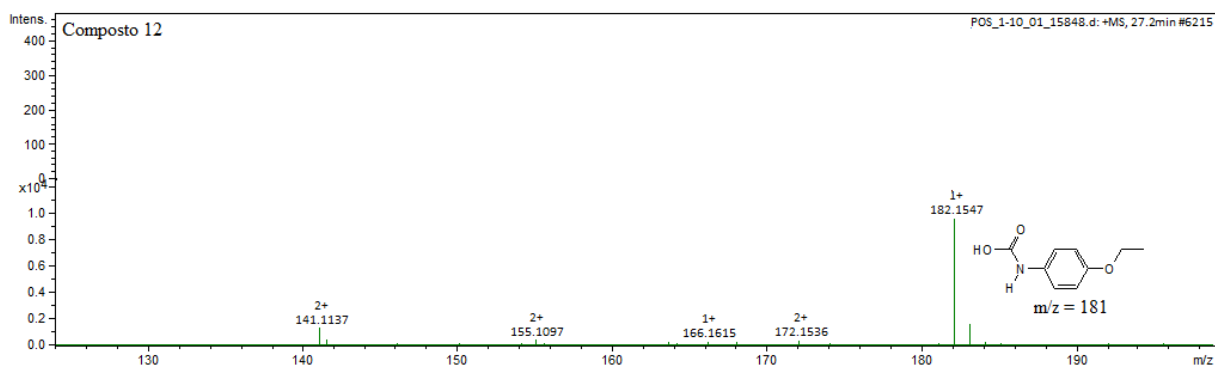
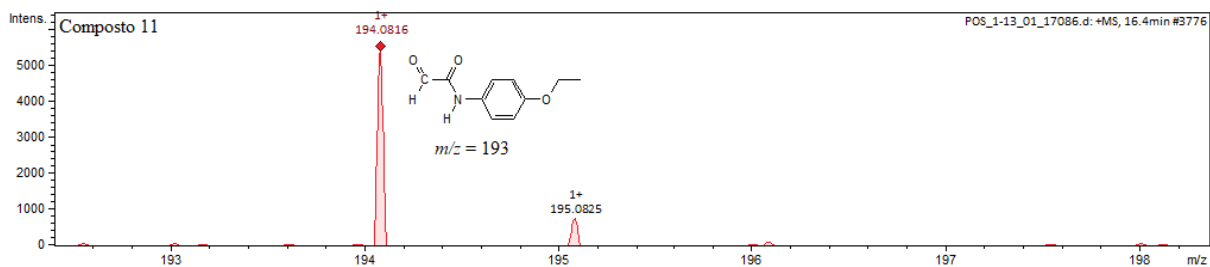


Apêndice B— Espetros de massa de intermediários de degradação da fenacetina obtidos durante 5, 11 e 30 min pelos processos EF e AO- H_2O_2 .









Apêndice C – Modelo de gabarito para o teste de preparo individual (TPi)

Questões	A	B	C	D	Nota TPi	Nota TPe
1						
2						
3						
4						
5						
Total de pontos						
Total de pontos geral						

Nota: Cada questão vale 2,0 pontos. Você pode atribuir 2,0 pontos para a alternativa que julgar correta ou dividir o número total de pontos entre as alternativas (exemplo; 0,5-0,5-0,5-0,5; 1-0-0-1; 0,5-0-0-1,5, e assim por diante), sendo a soma total igual a 2,0.

Apêndice D – Modelo de gabarito para o teste de preparo em equipe (TPe)

Questões	A	B	C	D	Total de pontos
1	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	😊	2,0
3	<input type="checkbox"/>	😞	😞	<input type="checkbox"/>	1,5
4	<input type="checkbox"/>	😞	😞	😊	1,0
5	😞	😞	😞	😞	0

Nota: Após a discussão e decisão da equipe pela resposta correta, raspe o local correspondente a alternativa escolhida. Se aparecer o emoji feliz (😊), resposta correta. Caso contrário, se aparecer o emoji triste (😞), retomem a discussão e escolham uma nova alternativa, até encontrarem a resposta correta.

Pontuação:

- 1 alternativa raspada = 2,0 pontos;
- 2 alternativas raspadas = 1,5 pontos;
- 3 alternativas raspadas = 1,0 ponto;
- 4 alternativas raspadas = 0 ponto

Apêndice E - QUESTIONÁRIO PARA AVALIAÇÃO DO ESTUDO

Questionário referente a aplicação da metodologia Aprendizagem Baseada em Equipe (ABE)

Marque a caixa que representa seu nível de concordância com cada afirmação.

	1 - Concordo totalmente	2 - Concordo	3 - Neutro	4 - Discordo	5 - Discordo totalmente
1 - Eu já conhecia a metodologia ABE antes da pesquisa.					
2 - Os testes de preparo (TPi e TPe) contribuíram para o meu aprendizado.					
3 - O tempo dedicado ao estudo foi suficiente.					
4 - A mediação da metodologia ABE pelo pesquisador foi adequada.					
5 - A metodologia ABE despertou maior interesse pelas aulas de química.					
6 - Depois de usar a metodologia ABE, comecei a entender os conceitos de química com mais facilidade.					
7 - Prefiro estudar em disciplinas que utilizam apenas aulas tradicionais teóricas.					
8 - Eu gostaria de usar a metodologia ABE em outras disciplinas.					
9 - A atividade experimental de química contribuiu para o meu aprendizado.					
10 - Descobri que aprender em equipe é melhor do que aprender sozinho.					
11 - Trabalhar em equipe me ajudou a desenvolver mais respeito à opinião do próximo.					
12 - De modo geral, gostei muito da abordagem ABE.					
13 - Relate a sua experiência com a Aprendizagem Baseada em Equipe (ABE). Pontos fortes do estudo e áreas de melhoria (opcional).					

Apêndice F – Parecer consubstanciado do Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (CEP/UFMS)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO
GROSSO DO SUL - UFMS



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: O USO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMO FERRAMENTA NA APRENDIZAGEM ATIVA DE QUÍMICA NO ENSINO BÁSICO

Pesquisador: RICARDO CARDOSO

Área Temática:

Versão: 3

CAAE: 69643123.2.0000.0021

Instituição Proponente: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS

Patrocinador Principal: Financiamento Próprio

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 6.187.300

Apêndice G - Questionário referente a prática experimental

De acordo com o que foi desenvolvido em sala, responda as questões abaixo, assinalando apenas uma alternativa correta. A seguir, transfira a alternativa selecionada para o gabarito TPi ou TPe.

Questão 1 - O desenvolvimento econômico, associado ao crescimento demográfico, quase sempre sem planejamento, e ao aumento da produção agrícola, tem estimulado a descoberta de novos materiais, trazendo inúmeros benefícios à sociedade quanto à melhoria do bem-estar e ao aumento da expectativa de vida das pessoas. Por outro lado, muitos desses compostos são liberados em águas residuais diariamente por meio de atividades agrícolas, industriais e de uso pessoal e as tecnologias tradicionais de tratamento não são capazes de degradar todos os poluentes, principalmente os mais complexos e persistentes. Nesse contexto, destacam-se como tecnologias de tratamento capazes de promover a remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes:

- a) Processos de filtração e desinfecção
- b) Processos Oxidativos Avançados
- c) Processos de coagulação e decantação
- d) Processo de incineração

Questão 2 - Os POAs podem ser definidos como métodos de oxidação baseados na formação de espécies reativas com elevada capacidade redox. Essas espécies reagem rapidamente com

poluentes orgânicos, levando à sua degradação. Dentre as espécies reativas mais utilizadas e efetivas podemos citar:

- a) HO[•]
- b) H₂O
- c) H⁺
- d) HO⁻

Questão 3 - Algumas substâncias químicas, denominadas poluentes emergentes, permanecem na água, mesmo após a sua passagem por estações de tratamento tradicionais. Um dos grupos de poluentes emergentes, os produtos farmacêuticos, pode apresentar efeitos adversos à saúde de organismos intactos, seus descendentes ou subpopulações. Faz parte desse grupo a classe de compostos de: (adaptado de <https://www.qconursos.com>).

- a) hormônios e herbicidas
- b) pesticidas e antibióticos
- c) analgésicos e anti-inflamatórios
- d) antidepressivos e corantes

Questão 4 - Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) têm demonstrado elevada eficiência na remoção de poluentes emergentes e tem se tornado uma alternativa importante para solucionar o problema de contaminação dos efluentes hídricos. Nos PEOAs, uma das principais reações é baseada na produção in situ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em pH ácido, a partir da redução de dois elétrons de O₂ no cátodo. A produção de H₂O₂ descrita no texto pode ser representada pela seguinte reação:

- a) $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^{\bullet}$
- b) $2\text{HO}^{\bullet} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^{\bullet}$
- d) $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$