



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCISCO EDMILSON RODRIGUES JÚNIOR

**DEGRADAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA ORGANOFOSFORADO
(DIAZINON) EM MEIO AQUOSO POR PLASMA FRIO**

FORTALEZA

2022

FRANCISCO EDMILSON RODRIGUES JÚNIOR

DEGRADAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA ORGANOFOSFORADO (DIAZINON)
EM MEIO AQUOSO POR PLASMA FRIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R613d Rodrigues Júnior, Francisco Edmilson.
Degradação de defensivo agrícola organofosforado (diazinon) em meio aquoso por plasma frio /
Francisco Edmilson Rodrigues Júnior. – 2022.
77 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.
1. Plasma frio. 2. Degradação. 3. Diazinon. 4. Processamento. 5. Variáveis de processo. I. Título.
CDD 660
-

FRANCISCO EDMILSON RODRIGUES JÚNIOR

DEGRADAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA ORGANOFOSFORADO (DIAZINON)
EM MEIO AQUOSO POR PLASMA FRIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 30/06/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

À Deus, que sempre abriu as portas nos momentos certos da minha vida, que me abençoou com saúde e iluminou meu caminho nesta jornada. Aos meus pais Gláucia e Edmilson, por toda a compreensão, apoio e estrutura proporcionada para que eu pudesse alcançar meus sonhos. E ao meu irmão, por sempre me apoiar e aconselhar em todos meus projetos de vida. A vocês, minha eterna admiração, amor e respeito.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus que sempre abriu as portas nos momentos certos da minha vida, que me abençoou com saúde e iluminou meu caminho nesta jornada.

Ao Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, primeiramente por acreditar em meu trabalho, por sua humildade e competência em todos os encontros, e por seu excelente trabalho em todas as orientações. A minha admiração por este grande profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – (CAPES) – Código de Financiamento 001. Meus sinceros agradecimentos pela bolsa de auxílio e pelas informações científicas contidas em seu portal de periódicos.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial à professora Dra. Maria Valdez Ponte Rocha, ao professor Dr. Ivanildo José da Silva Júnior e ao professor Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana. Minha grande gratidão por todos os ensinamentos e pelos conselhos.

Aos professores presentes nas bancas examinadoras de qualificação e defesa, Dr. Elenilson de Godoy Alves Filho, Dr. Moisés Bastos Neto e Dr. Rennio Felix de Sena por todas as críticas e valiosas sugestões para a melhoria do trabalho.

Aos meus colegas da turma de mestrado e também de laboratório, pelo companheirismo e todas as sugestões recebidas. Em especial ao colega Lucas Henrique, que vivenciou dia a dia toda essa caminhada e à minha amiga Thayane Rabelo, pela amizade, sugestões e conselhos em laboratório.

A todos os meus amigos e familiares que sempre acreditaram no meu potencial, por todo o suporte e incentivo de sempre.

Ao meu irmão Rodolfo Oliveira Rodrigues, por ser meu maior incentivador, por acreditar no meu potencial e sempre me apoiar em todos meus projetos de vida.

Aos meus pais, Gláucia Maria de Oliveira Rodrigues e Francisco Edmilson Rodrigues, por serem minha referência como seres humanos, por serem meus maiores professores para a vida, me ensinando a viver com dignidade, respeito e amor. A vocês que se doaram por inteiro e que muitas vezes renunciaram aos seus sonhos em favor dos meus. Meu eterno amor e respeito.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta a sua força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá”. (Ayrton Senna).

RESUMO

Tecnologias de plasma frio têm ganhado espaço no cenário de processamentos não térmicos, apresentando-se como uma alternativa promissora e viável para descontaminação de água de defensivos agrícolas, pois apresentam um conjunto de vantagens frente as tecnologias tradicionalmente utilizadas. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo investigar a capacidade de duas tecnologias não térmicas de plasma, Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) e descarga luminescente em degradar diazinon (pesticida organofosforado), bem como investigar o efeito das variáveis de processo sob a capacidade de degradação. Para o plasma DBD, foram investigadas diferentes condições de voltagem (10, 15 e 20 kV), frequências (200, 400, 600, 800 e 1000 Hz) e tempo (10, 20 e 30 min), que foram utilizadas para processar 25 mL de uma solução de diazinon a 20 mg/L. Nos tratamentos por plasma de descarga luminescente, utilizou-se 10 mL da mesma solução, no qual foi processada sob diferentes condições de fluxo de gás (10, 20 e 30 mL/min) e tempo (10, 20 e 30 min). A massa de diazinon degradada em cada processo e a identificação dos compostos de degradação foi realizada por GC-MS, enquanto que a avaliação da influência das variáveis de processo sob a degradação foi feita por meio de uma análise de variância (ANOVA) ao nível de 95% de confiança dos dados experimentais obtidos. O sistema de plasma DBD foi eficiente no processo de degradação, alcançando um máximo de 9,44 (\pm 0,09) mg/L em condições de 20 kV, 30 min e 200 Hz. Observou-se que o aumento da voltagem e do tempo proporcionou ganhos na capacidade de degradação do diazinon e que o tempo foi a variável de processo mais importante. A variação da frequência induziu à formação de diferentes compostos de degradação no processo, sendo esta uma variável importante e que deve ser controlada. O plasma de descarga luminescente também apresentou notável capacidade de degradação, alcançando um máximo de 8,19 (\pm 0,92) mg/L para um fluxo de gás de 30 mL/min e 30 min de tratamento. O aumento do fluxo de gás e o tempo promoveu adição na capacidade de degradação do sistema. No entanto, foi observado que aumentar excessivamente o fluxo promove redução da degradação por um efeito de diluição das espécies reativas do plasma. Os principais mecanismos de desativação do diazinon envolveram oxidação do grupo (P=S em P=O) e hidrólise da ligação (P-O), que levou a quebra da molécula em compostos mais simples e menos tóxicos. Portanto, as duas tecnologias de plasma estudadas apresentaram ampla capacidade de degradação do diazinon, podendo ser utilizadas para tratar água em níveis de contaminação normalmente encontrados em várias regiões do mundo, que variam entre 0,001 a 257 μ g/L.

Palavras-Chave: Plasma frio; degradação; diazinon; processamento; variáveis de processo.

ABSTRACT

Cold plasma technologies have gained space in the scenario of non-thermal processing, presenting themselves as a viable and promising alternative for water decontamination from agricultural pesticides, as it presents a set of advantages over traditionally used technologies. In this context, the present study aims to investigate the ability of two non-thermal plasma technologies, dielectric barrier discharge (DBD) and glow discharge to degrade diazinon (organophosphate pesticide), as well as to investigate the effect of process variables on the degradation capacity. For DBD plasma, different voltage conditions (10, 15 and 20 kV), frequencies (200, 400, 600, 800 and 1000 Hz) and time (10, 20 and 30 min) were investigated, which were used to process 25 mL of a 20 mg/L diazinon solution. In the glow discharge plasma treatments, 10 mL of the same solution was used, which was processed under different gas flow conditions (10, 20 and 30 mL/min) and time (10, 20 and 30 min). The diazinon mass degraded in each process and the identification of the degradation compounds was performed by GC-MS, while the evaluation of the influence of process variables on the degradation was performed by means of an analysis of variance (ANOVA) at the level of 95% confidence in the experimental data obtained. The DBD plasma system was efficient in the degradation process, reaching a maximum of 9.44 (\pm 0.09) mg/L under conditions of 20 kV, 30 min and 200 Hz. It was observed that the increase in voltage and time provided gains in the capacity of diazinon degradation and that time was the most important process variable. The frequency variation induced the formation of different degradation compounds in the process, which is a variable that must be controlled to avoid the formation of more toxic compounds. The glow discharge plasma also showed notable degradation capacity, reaching a maximum of 8.19 (\pm 0.92) mg/L for a gas flow of 30 mL/min and 30 min of treatment. The increase in gas flow and time promoted addition in the degradation capacity of the system. However, it was observed that excessively increasing the flux promotes a reduced degradation by dilution effect of the plasma reactive species. The main mechanisms of diazinon degradation involved group oxidation (P=S to P=O) and bond hydrolysis (P-O), which led to the breakdown of the molecule into simpler and less toxic compounds. Therefore, the two plasma technologies studied showed a wide capacity to degrade diazinon, and can be used to treat water at levels of contamination normally found in various regions of the world, ranging from 0.001 to 257 μ g/L.

Key-Words: Cold plasma; degradation; diazinon; processing; process variables.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Configuração de um equipamento de plasma de Descarga de Barreira Dielétrica. Adaptado de Zhang et al. (2017).	27
Figura 2 – Possíveis rotas de degradação do clorpirifós por espécies produzidas no plasma frio. Adaptado de Cong et al. (2020).	29
Figura 3 – Ataque do radical de hidroxila produzido pelo plasma ao boscalide. Adaptado de Lagunas-Allué et al. (2010).	29
Figura 4 – Sistema de plasma de descarga luminescente (Glow discharge). Adaptado de (ORAJI, 2008).	31
Figura 5 – Sistema de plasma de descarga de barreira dielétrica utilizado em laboratório. (Autoria Própria).	35
Figura 6 - Reator de plasma de descarga luminescente utilizado. (Autoria Própria)	36
Figura 7 – Superfície de resposta para a massa de degradação total (mg/L) de diazinon em função da voltagem e do tempo em um sistema de plasma DBD. (Autoria Própria).	48
Figura 8 – Superfície de resposta para a massa de degradação (mg/L) do composto 4, formado na degradação do diazinon. A massa de degradação está em função das variáveis independentes significativas na formação deste subproduto, frequência e tempo. (Autoria Própria).	49
Figura 9 – Superfície de resposta para a massa de degradação (mg/L) do composto 2, formado na degradação do diazinon. A massa de degradação está em função das variáveis independentes significativas na formação deste subproduto, frequência e tempo. (Autoria própria).	50
Figura 10 – Superfície de resposta para a massa de degradação total (mg/L) de diazinon em função do tempo e fluxo de gás em um sistema de plasma de descarga luminescente. (Autoria Própria).	54

Figura 11 – Superfície de resposta para a massa de degradação (mg/L) do Composto 1 (A) e Composto 5 (B), formados na degradação do diazinon em um sistema de plasma de descarga luminescente. A massa de degradação está em função das variáveis independentes significativas na formação destes subprodutos, fluxo e tempo. (Autoria própria). 54

Figura 12 – Rotas de degradação do diazinon por plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD). R1 e R2 (Composto 1) podem ser CH_3 , $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-COH-CH}_3$ ou $\text{CH}_3\text{-CH-OH}$. (Autoria Própria). 58

Figura 13 – Estrutura química do dietil tiofosfato e seu produto de oxidação, dietilfosfato... 60

Figura 14 – Rota de degradação do diazinon por plasma de descarga luminescente. R1, R2 e R3 podem ser CH_3 , $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-COH-CH}_3$ ou $\text{CH}_3\text{-CH-OH}$. (Autoria Própria). 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações de produção das espécies reativas do plasma em atmosfera de ar úmido.	25
Tabela 2 – Planejamento experimental, processamento plasma DBD.	36
Tabela 3 – Planejamento experimental, plasma de descarga luminescente.	37
Tabela 4 – Massa de diazinon degradado nos processamentos por Plasma DBD.	41
Tabela 5 – Análises de estimativa de efeito das variáveis independentes na degradação de moléculas de diazinon ao nível de 95% de confiança ($P < 0,05$).	44
Tabela 6 – Análise de estimativa de efeitos das variáveis independentes sob a degradação do diazinon e formação do Composto 2 ($P < 0,05$).	46
Tabela 7 – Análise de estimativa de efeitos das variáveis independentes sob a degradação do diazinon e formação do Composto 4 ($P < 0,05$).	46
Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação total do diazinon em um sistema de plasma DBD. O valor de F_{tabelado} , $F(9; 45; 0,05) = 2,095$.	47
Tabela 9 – Massa de degradação de diazinon obtida em processamentos por plasma de descarga luminescente.	51
Tabela 10 - Análises de estimativa de efeito das variáveis independentes na degradação de moléculas de diazinon, em um sistema de plasma de descarga luminescente ao nível de 95% de confiança ($P < 0,05$).	53
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação total do diazinon em um sistema de plasma de descarga luminescente. O valor de F_{tabelado} , $F(5; 9; 0,05) = 3,482$.	56
Tabela 12 – Produtos de degradação do diazinon identificados por GC-MS.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
ROS	Reactive Oxygen Species
AOP	Advanced Oxidation Process
Hz	Hertz
kV	Kilovolts
t_R	Tempo de retenção
m/z	razão massa carga
GC-MS	Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry
UV	Ultravioleta
DDV	diclorvos
EFA	enrofloxacin
LD ₅₀	Dose Letal para 50% da população teste
US EPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Defensivos agrícolas: usos, vantagens e danos ambientais associados	18
2.2 Tecnologias tradicionais de tratamento de água contra defensivos agrícolas	20
2.2.1 Tratamentos químicos	20
2.2.2 Tratamentos físicos	21
2.2.3 Tratamento Biológico	22
2.3 Tecnologias não térmicas	23
2.4 Plasma	24
2.4.1 Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)	26
2.4.2 Plasma de Descarga Luminescente (<i>Glow Discharge</i>)	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Materiais	34
3.2 Procedimento Experimental	34
3.2.1 Sistema de Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)	34
3.2.2 Sistema de Plasma de Descarga Luminescente (<i>Glow Discharge</i>)	36
3.3 Análises e caracterização dos subprodutos de degradação	37
3.3.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)	37
3.3.2 Análises Estatísticas	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Processamento por plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)	40
4.2 Processamento por Plasma de Descarga Luminescente (<i>Glow discharge</i>)	50
4.3 Identificação dos compostos e possíveis vias de degradação	56
5 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Os defensivos agrícolas são compostos químicos com grupos funcionais diversos que causam efeitos nocivos a vários tipos de pragas encontradas em plantios, e o uso dos mesmos, sem dúvidas, estabeleceu os padrões de produção agrícolas atuais (BAI *et al.*, 2010). A popularização dos pesticidas surgiu da grande demanda por alimentos no mundo e dentre os benefícios no uso destes compostos, destacam-se a redução de perdas nas culturas e aumento da produção por unidade de área plantada. No entanto, apesar dos benefícios na produção agrícola, seus efeitos danosos ao meio ambiente e a intoxicação de seres vivos continuam sendo uma grande preocupação, especialmente nos países em desenvolvimento (MISRA, 2015; SARANGAPANI *et al.*, 2016).

Além disso, a poluição de água e alimentos por defensivos agrícolas tornou-se um problema de relevância global por parte de pesquisadores e órgãos ambientais, que enfrentam este problema inovando a formulação destes compostos, tornando-os menos prejudiciais ao meio ambiente e minimizando os efeitos adversos em espécies não-alvo. Entretanto, mesmo baixos níveis destes agentes, como por exemplo a ingestão de alguns microgramas em água por dia resultam muitas vezes em toxicidade, no qual são agravados em consequência da sua bioacumulação e eventuais efeitos crônicos a curto e longo prazo (QI; HUANG; HUNG, 2018; SARANGAPANI *et al.*, 2016).

Como consequência da grande poluição de água por pesticidas resultantes da atividade agrícola e lavagem de alimentos na indústria, o desenvolvimento de tecnologias que viabilizem o tratamento hídrico adequado tem se tornado essencial (MOUSAVI *et al.*, 2017). Dentre as metodologias tradicionais para remoção de pesticidas em água, destacam-se a cloração (LI *et al.*, 2016), ozonização (PÉREZ-LUCAS *et al.*, 2020), fotocátalise (ALISTE *et al.*, 2020), adsorção (HASSAN *et al.*, 2020; PERALTA *et al.*, 2020), biorreatores aeróbicos, anaeróbicos, enzimáticos e de membranas (AHMED *et al.*, 2017). No entanto, muitas destas tecnologias são limitadas, como é o caso da adsorção que não promove efetivamente a degradação dos compostos tóxicos e sim sua retenção em outra fase. Além disso, o alto custo operacional, gastos energéticos elevados e a incapacidade da degradação efetiva de pesticidas e outros disruptores endócrinos são limitações presentes nestas técnicas (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Porém, nos últimos anos as pesquisas em tratamento de água e alimentos tem focado sua atenção em tecnologias não térmicas, que incluem o plasma frio atmosférico, ultrassom, campos elétricos pulsados, água eletrolisada, luz UV e entre outras (ABEDI-FIROOZJAH *et*

al., 2020; COUTINHO *et al.*, 2018). As tecnologias citadas estão integradas nos processos de oxidação avançados (AOP) e estes realizam todo o processo com temperaturas próximas ao ambiente, degradando os agentes tóxicos por meio de radicais altamente reativos, como o radical de hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que é o principal agente oxidante destes processos (MOUSAVI *et al.*, 2017; MISRA, 2015).

Dentre as tecnologias não térmicas, o plasma frio atmosférico tem sido extensamente investigado, e o mesmo vem se evidenciando como uma tecnologia nova e promissora no cenário de degradação de pesticidas para descontaminação de água e alimentos (SARANGAPANI *et al.*, 2016). O plasma, por sua vez, pode ser definido como uma atmosfera gasosa parcial ou totalmente ionizada, no qual um conjunto de espécies como átomos, elétrons livres, íons, moléculas, radicais livres e fótons UV coexistem (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020; CONG *et al.*, 2020).

Como uma nova tecnologia de tratamento, o plasma demonstrou grandes vantagens quando comparadas as tecnologias citadas anteriormente, uma vez que o mesmo produz uma grande variedade de espécies oxidantes, como radicais ($\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{NO}\cdot$), moléculas (O_3 , H_2O_2 , NO_2 , HNO_3) e luz UV, no qual cada um destes faz parte de um dos métodos oxidativos citados anteriormente (JIANG *et al.*, 2014). É importante destacar que a química e as reações básicas de formação de radicais hidroxila são diversas, no entanto, o processamento por plasma gera não apenas duas, mas um conjunto sinérgico de vários outros efeitos (AOP) que geram maior quantidade de radicais hidroxila e conseqüentemente são mais efetivos na degradação de compostos tóxicos.

Embora existam muitos trabalhos e relatos acerca da capacidade do plasma em degradar defensivos agrícolas, muitos estudos ainda são necessários para que de fato o processo seja compreendido e aplicado industrialmente com eficácia. Alguns estudos já abordaram a capacidade de degradação do plasma para algumas espécies de pesticida, bem como reportaram que a voltagem e o tempo possuem influência positiva no processo de degradação. No entanto, na literatura ainda não há um estudo estatístico mais profundo a respeito de como estas variáveis atuam no processo e além disso, ainda não existem informações a respeito da influência da frequência no processo de degradação.

Dentre os defensivos agrícolas organofosforados amplamente utilizados na agricultura, destaca-se o diazinon, sendo classificado em termos de toxicidade como relativamente perigoso (classe II) (HOSSEINI *et al.*, 2021; SHAH; IQBAL, 2010). Este pesticida possui toxicidade severa para humanos, mamíferos e organismo aquáticos, sendo seu acúmulo um grande risco ao ecossistema. Segundo diretrizes da Organização Mundial da Saúde

(OMS) e da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a concentração de 0,1 µg/L e 0,17 µg/L correspondem ao máximo permitido para água potável e de superfície respectivamente (HOSSEINI *et al.*, 2021; AGGARWAL *et al.*, 2012; USEPA, 2005). Sendo assim, o diazinon foi o pesticida selecionado para a realização dos estudos deste trabalho.

Diante do exposto, a presente dissertação possui como objetivo quantificar a massa de diazinon degradado em água processada por dois sistemas de plasma não térmicos. Para os tratamentos por plasma, serão utilizadas as tecnologias de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) e descarga luminescente, na qual serão avaliadas no primeiro sistema diferentes condições de voltagem, frequência e tempo, enquanto que para o segundo sistema serão avaliados o fluxo de gás e o tempo de processamento, a fim de observar os efeitos destes parâmetros no processo de degradação. Para avaliar a significância de cada variável de processo na degradação do diazinon, os dados passarão por análises de variância em nível de confiança de 95%. Além disso, pretende-se neste estudo identificar as espécies de degradação formadas no processo, de forma a verificar um possível aumento ou redução de toxicidade e propor as possíveis rotas de degradação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Defensivos agrícolas: usos, vantagens e danos ambientais associados

Os defensivos agrícolas ou também chamados pesticidas são compostos químicos sintéticos de famílias e características diversas, destinados ao controle e proteção de lavouras e áreas de cultivo de infestações e pragas de organismos indesejáveis, que podem causar danos à produção e para a saúde humana. Estes compostos também podem ser utilizados de forma a regular o crescimento da planta e fornecer melhor padrão de qualidade aos produtos plantados (KAILANI; AL-ANTARY; ALAWI, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2020). Os pesticidas são classificados de acordo com o tipo de organismo alvo no qual são destinados e com base em sua natureza química. Tratando-se dos organismos alvos, os mesmos podem pertencer à cinco grupos de características distintas, que são os herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas e os rodenticidas (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020).

Com base em sua natureza química, os mesmos podem ser classificados em quatro grupos principais, podendo ser compostos químicos organoclorados que possuem ligações C-Cl, organonitrogenados que incluem grupos R-N-R, organofosforados com bandas P=S ou P=O e os piretroides que são compostos químicos sintéticos que possuem similaridade à substâncias naturais produzidas pelas flores (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020).

Estima-se que em 2016, a distribuição do uso de agrotóxicos no mundo foi de 1,4% na Oceania, 2,2% na África, 11,8% na Europa, 33,3% nas Américas e 51,3% na Ásia, com base em um consumo total de 4,1 milhões de toneladas (PÉREZ-LUCAS *et al.*, 2018). O uso e a popularização de defensivos agrícolas vêm da crescente demanda por produção de alimentos em todo o mundo, bem como a necessidade de padronização e sustentabilidade das produções (MISRA, 2015). A ampla aplicação destes compostos nas plantações gera, por sua vez, benefícios diretos e indiretos para os pequenos e grandes produtores rurais, nos quais podemos destacar como vantagens diretas o rápido controle de pragas e os significativos ganhos nas colheitas, uma vez que é possível aumentar a produção por área plantada (SARANGAPANI *et al.*, 2016). Por outro lado, os benefícios indiretos são mais lentos, mas são observados ao longo dos anos quando o aumento na produção proporciona melhora na arrecadação de receita que consequentemente podem ser aplicadas na forma de saúde, educação e melhores condições de vida para as famílias que vivem da agricultura (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009).

Embora apresentem os benefícios citados anteriormente, o uso de pesticidas é um tema amplamente discutido na comunidade científica, no qual diversos trabalhos reportam os

problemas e desvantagens dos mesmos, uma vez que seu uso de forma exacerbada gera um conjunto de danos a curto e longo prazo ao meio ambiente e conseqüentemente riscos ao homem (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009; BONNER; ALAVANJA, 2017; LANGLEY; MORT, 2012; WALKER *et al.*, 2012).

Dentre os principais problemas ambientais, podemos citar a contaminação do solo e da água, que estão associados a alta capacidade de bioacumulação destes compostos (SARANGAPANI., *et al* 2016). Com a aplicação direta dos pesticidas nas plantações, parte dos mesmos acumulam-se no solo e posteriormente são lixiviados para lagos, rios e até mesmo aos lençóis freáticos. Além disso, na indústria de processamento de alimentos é comum a realização de lavagens de frutas e legumes de forma a eliminar ou reduzir a carga de agentes tóxicos presentes. No entanto, os pesticidas transferidos para a água de processamento tornam-se um grande problema, uma vez que estes efluentes são descartados em lagos e rios, causando acúmulo de resíduos tóxicos e conseqüentemente uma grande contaminação (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009; BARANDA *et al.*, 2017).

Além do exposto, outro problema ambiental causado pelo uso de defensivos agrícolas de forma desregulada é a contaminação do ar. A mesma ocorre devido à aplicação direta de sprays, bem como o uso de aviões para expurgar uma grande área de forma mais rápida. Como consequência, o acúmulo de pesticidas acaba levando a morte de plantas, aves e outras espécies de insetos não alvo como as abelhas que são benéficas ao plantio (BONNER; ALAVANJA, 2017).

Como consequência da contaminação de água e alimentos que chegam até supermercados muitas vezes minimamente processados, a presença de resíduo de pesticidas nos mesmos e a possível contaminação de consumidores tornou-se uma preocupação em todo o mundo (MISRA, 2015). Segundo Qi, Huang e Hung (2018), as principais fontes de infecção da população por pesticidas são por meio de alimentos naturais como frutas e legumes sem o processamento adequado e que muitas vezes são consumidos crus, levando a maiores chances de contágio. Estudos realizados por Langley e Mort (2012), evidenciam significativos problemas de saúde pública nos Estados Unidos, que utilizaram cerca de 388 mil toneladas de pesticidas no ano de 2007. Essa enorme quantia de produtos tóxicos utilizados no mesmo país levou durante quatro anos seguidos à uma média de 130 mil ligações para centros de controle ao envenenamento, no qual 95% das ligações relataram contaminação não intencional e 42% envolvem envenenamento de crianças com idades menores ou iguais a 5 anos.

A alta incidência de contágios e problemas decorrentes de contaminações em regiões de utilização de defensivos agrícolas se deve à característica bioativa que estes produtos

possuem (POOJA; LATIKA, 2014). Dessa forma, quantidades muito pequenas de pesticidas como por exemplo alguns miligramas de diazinon (0,003 a 0,006 mg/kg/dia – Ingestão Crônica Diária) atribuem toxicidade ao ser humano, que por sua vez, podem apresentar problemas de saúde a curto e longo prazo (JOLODAR *et al.*, 2021). Os problemas de saúde mais comuns podem estar associados a sintomas como dores de cabeça, dores no peito, tontura e irritações na pele e nos olhos que podem ocorrer logo após algum tipo de contato direto com o produto. Além disso, a longo prazo os problemas de saúde podem vir a se tornar mais severos, desenvolvendo problemas crônicos como distúrbios neurológicos, perda de capacidade do sistema imunológico e câncer (BONNER; ALAVANJA, 2017; QI; HUANG; HUNG, 2018).

Diante deste cenário de crescente uso de pesticidas e riscos ao meio ambiente e à saúde humana, muitos países, principalmente os desenvolvidos passaram a dar maior atenção ao uso inadequado de pesticidas e hoje, muitos deles são de utilização proibida em todo o mundo. Vale salientar que mesmo após uma intensa intervenção por parte de órgãos governamentais e criação de leis contra o uso de pesticidas, muitos compostos continuam a ser utilizados em todo o mundo de forma irregular e perigosa para a saúde humana e do meio ambiente, sendo este um problema ainda presente em nosso dia a dia (ISLAM; BINT-E-NASER; KHAN, 2017). Logo, devido a presença de resíduos de defensivos agrícolas em água e produtos vindos da agricultura, o desenvolvimento de tecnologias que viabilizem o tratamento adequado destes produtos tem se tornado essencial (MOUSAVI *et al.*, 2017).

2.2 Tecnologias tradicionais de tratamento de água contra defensivos agrícolas

Diante dos problemas da ascensão do uso de pesticidas, da crescente contaminação das águas, bem como da difícil degradação natural destes compostos, muitos processos têm surgido visando a purificação de água destes contaminantes. As tecnologias disponíveis dividem-se em técnicas de ação química, física e biológica, no qual cada uma destas apresenta suas vantagens e limitações quanto ao custo operacional, eficiência, impacto ambiental, pré-requisitos e produção de subprodutos indesejados (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

2.2.1 Tratamentos químicos

Os métodos de ação química envolvem processos que visam degradar moléculas de pesticidas por meio de reações que promovam a conversão destes contaminantes em moléculas

menos tóxicas. Dentre os métodos químicos tradicionais destacam-se a cloração, ozonização e fotocatalise (SALIMI *et al.*, 2017).

Dentre os métodos citados a cloração é aquele de caráter mais simples e barato de implementar. Embora este seja um método que alcance bons resultados quanto ao controle de odor e sabor em efluentes, estudos realizados por Li *et al.* (2016) apontaram baixa eficiência na degradação de alguns pesticidas, sendo inviável seu uso para tal finalidade, uma vez que os efluentes em sua grande maioria apresentam uma grande variedade destes contaminantes.

No processo de ozonização, o ozônio age diretamente nas moléculas tóxicas ou indiretamente por meio da formação de radicais de oxigênio altamente reativos (SALEH *et al.*, 2020). Ao contrário da cloração, a ozonização apresenta relativamente uma boa capacidade de degradação de moléculas de defensivos agrícolas, alcançando em alguns casos remoções de 50 a 65% dos contaminantes (BROSÉUS *et al.*, 2009). No entanto, esta é uma técnica que isoladamente não consegue degradar completamente uma grande variedade de resíduos tóxicos, necessitando de uma combinação com outras técnicas como catálise e luz UV para atingir remoções acima de 90% (PÉREZ-LUCAS *et al.*, 2020). Devido ao requisito de uma técnica adicional, esta operação acaba se tornando operacionalmente mais cara e ineficiente quando aplicada isoladamente em casos que necessite um alto nível de degradação.

Os processos de fotocatalise consistem na utilização de luz ultravioleta para gerar reações que são catalisadas por meio de semicondutores como óxidos de zinco (ZnO) e óxido de titânio (TiO₂) que, por sua vez, produzem espécies radicais de oxigênio com alto poder oxidativo, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroperoxilas ($\text{HO}_2\cdot$) (ALISTE *et al.*, 2020; VELA *et al.*, 2018). As reações promovidas neste processo demonstraram excelente poder de degradação para moléculas de diferentes pesticidas, alcançando níveis acima de 90% de deterioração. No entanto, esta técnica apresenta como desvantagens um elevado tempo para o processamento, que deve durar em torno de 50 a 250 min e em alguns casos até dias a depender de fatores como a concentração de compostos tóxicos e concentração de catalisador. Além do exposto, uma etapa de separação posterior dos óxidos utilizados como catalisador deve ser realizada de forma a removê-los da água (ALISTE *et al.*, 2020; SALEH *et al.*, 2020).

2.2.2 Tratamentos físicos

Os métodos de tratamento físico buscam remover os compostos tóxicos por meio de processos de separação e não realizando uma degradação propriamente dita dos poluentes.

Dentre estes métodos destaca-se a adsorção, que é uma técnica que visa reter quimicamente ou fisicamente as moléculas de pesticidas em materiais especiais como carvão ativado ou zeólitas que apresentam alta capacidade de retenção de pesticidas, devido a características como elevada área superficial, porosidade e distribuição de tamanho de poros estreitos (MARICAN *et al.*, 2017; SALEH *et al.*, 2020). Muitos trabalhos têm relatado a eficiência do processo de adsorção na remoção de contaminantes orgânicos, destacando como vantagens a rapidez, eficiência e economia do processo (HASSAN *et al.*, 2020; SHANKAR *et al.*, 2020).

Dentre as principais desvantagens da adsorção aplicada à remoção de pesticidas destacam-se a não degradação dos contaminantes e sim sua retenção. Devido ao processo manter resíduos tóxicos no adsorvente sólido os mesmos devem ser tratados antes de serem descartados adequadamente (PERALTA *et al.*, 2020). Além do exposto, o processo de adsorção principalmente utilizando carvão ativado demonstra muitas dificuldades, dependendo de um grande número de aspectos para que o mesmo seja eficiente, como: estrutura química da superfície do adsorvente, características químicas do adsorbato, pH da solução tratada, temperatura e a presença de outras espécies em solução (MARCZEWSKI *et al.*, 2016). Portanto, maiores estudos principalmente no desenvolvimento de novos materiais adsorventes de baixo custo são necessários (SOPHIA; LIMA, 2018).

2.2.3 Tratamento Biológico

Os processos de tratamento biológico consistem em mecanismos de biodegradação, no qual microrganismos como bactérias, algas e fungos realizam a decomposição de moléculas de contaminantes que possuem alto peso molecular em substâncias mais simples, chegando em muitos casos em uma degradação completa obtendo como produtos finais dióxido de carbono e água. Nestes processos, os microrganismos utilizam os compostos orgânicos tóxicos como substrato e crescem conforme metabolizam os mesmos (AHMED *et al.*, 2017).

Os Processos de biodegradação tem sido amplamente utilizado para o tratamento de águas residuais contaminadas por uma grande diversidade de compostos. As tecnologias tradicionais existentes envolvem biorreatores de membrana, biorreatores aeróbicos e anaeróbicos, tratamentos enzimáticos e processamentos por carvão ativado biológico. Dentre os citados, destacam-se os biorreatores de membranas e os processos com carvão ativado biológico que apresentaram boa descontaminação da água de produtos farmacêuticos e pesticidas (AHMED *et al.*, 2017).

Embora sejam processos que possuam boa eficácia na remoção de pesticidas, o ideal é que os mesmos sejam realizados em conjunto com outros processos de caráter químico como a ozonização, pois individualmente estes processos não conseguem metabolizar uma ampla faixa ou variedade de defensivos agrícolas que são comuns em efluentes. Além do exposto, os biorreatores de membrana possuem problemas com incrustações, gasto energético alto e demandam alto custo de aeração (AHMED *et al.*, 2017).

2.3 Tecnologias não térmicas

As tecnologias de tratamento de água atuais buscam minimizar os danos ambientais e os custos de processamento envolvidos e, por sua vez, maximizar a sustentabilidade do processo de forma a aumentar sua eficiência energética (XIAO *et al.*, 2017). Diante deste cenário, nos últimos anos as pesquisas em tratamento de água e alimentos tem focado sua atenção em tecnologias térmicas não convencionais (aquecimento ôhmico) e não térmicas, que incluem o plasma frio atmosférico, ultrassom, campos elétricos pulsados, água eletrolisada e luz UV pulsada (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020; COUTINHO *et al.*, 2018).

Tecnologias não térmicas como as citadas, possuem potencial para substituir completamente ou parcialmente as técnicas tradicionais existentes, pois processam água e alimentos em temperaturas próximas à ambiente e atuam nos mesmos por princípios distintos das tecnologias convencionais, alcançando a descontaminação desejada sem promover alterações organolépticas e nutricionais significativas no caso dos alimentos (ZHANG *et al.*, 2018).

Estas técnicas atuam promovendo a formação de espécies radicais altamente reativas de oxigênio como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), hidroperóxilas ($\text{HO}_2\cdot$), bem como moléculas formadas a partir da combinação dos mesmos como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As espécies de oxigênio citadas promovem reações de oxidação avançadas (AOP) que possuem capacidade de degradação de diversos compostos químicos orgânicos. Atualmente estas tecnologias tem se tornado atraentes por possuírem caráter não térmico e por possuírem maior eficiência e rapidez (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020). Além disso, devido a esta capacidade de degradação e especialmente devido ao radical de hidroxila possuir o segundo maior potencial padrão de redução (2,8 V), estes processos têm sido considerados promissores e futuramente podem vir a se tornar a solução para problemas de poluição hídrica (FOSTER *et al.*, 2012).

2.4 Plasma

O plasma é designado como o quarto estado da matéria uma vez que o mesmo exibe propriedades distintas de sólidos, líquidos e gases, embora o último apresente maior semelhança. Na natureza, bem como no campo espacial, os plasmas podem ser observados de várias formas distintas como em raios, auroras boreais, na ionosfera, estrelas e também em outros fenômenos espaciais (ALVES JR, 2001; ZARRINI *et al.*, 2016).

De maneira geral, o plasma pode ser definido como uma atmosfera gasosa parcial ou completamente ionizada, no qual um conjunto de espécies carregadas e neutras coexistem como: átomos excitados, íons, moléculas (excitadas e não excitadas), elétrons, fótons UV e radicais (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020; SARANGAPANI, *et al* 2016). Em média, diz-se que o plasma é eletricamente neutro, ou seja, o número de cargas negativas e positivas na região ionizada são iguais, de forma que qualquer desbalanceamento de cargas, intensos campos elétricos atuam para restabelecer o equilíbrio (ALVES JR, 2001; EKEZIE *et al.*, 2017).

Quanto a sua identificação, podemos dividi-los em duas classes chamadas de plasma térmico e plasma não térmico (frio), sendo esta classificação baseada no equilíbrio termodinâmico entre elétrons e íons. Os plasmas térmicos caracterizam-se por possuírem parcial equilíbrio termodinâmico entre elétrons e espécies de maior massa, apresentando como consequência uma atmosfera gasosa com temperatura uniforme e bastante elevada, podendo variar de $4 \cdot 10^3$ a $20 \cdot 10^3$ °C. Além disso, estes tipos de plasmas são obtidos sob condições de alta pressão ($>10^5$ Pa) e para isso, necessitam de uma potência muito elevada de até 50 Megawatts para a formação do arco voltaico. Por outro lado, os plasmas frios podem ser obtidos em pressões atmosféricas e até mesmo no vácuo, necessitando de menor energia no processo. Por sua vez, o plasma frio caracteriza-se por um desequilíbrio termodinâmico local, que implica em diferenças na temperatura entre elétrons e demais espécies iônicas presentes, fazendo com que a temperatura do gás ionizado esteja em condições mais brandas (30-60 °C) (LIAO *et al.*, 2017; ZOLFAGHARI *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, o plasma frio atmosférico mostrou-se como uma inovação tecnológica promissora, uma vez que tem mostrado algumas vantagens únicas no campo de desinfecção de água e alimentos por meio de processos oxidativos, sem apresentar qualquer necessidade de utilização de produtos químicos (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020). Sabe-se, que o plasma quando formado emite fortes campos elétricos, que por sua vez, quando aplicados em fluidos iniciam processos físicos e químicos diversos que produzem uma grande variedade de espécies excitadas e reativas como radicais livres (H^{\cdot} , $^{\cdot}OH$, O , $^{\cdot}O_2$, HO_2^{\cdot} , N^{\cdot} , N_2^{\cdot} , NO^{\cdot})

íons ($\cdot\text{OH}$, O_2^- , O^- , O^+ , O_2^+ , N^+ , N_2^+), moléculas (O_3 , H_2O_2 , NO_2 , HNO_3) e luz UV que atuam de forma sinérgica na degradação de microrganismos e compostos orgânicos como resíduos de pesticidas (CHEN; LI; LI, 2015; JIANG *et al.*, 2014; DOJČINOVIĆ *et al.*, 2011). Em processos não térmicos como o plasma, estes radicais são conhecidos como espécies reativas de oxigênio (ERO) e espécies reativas de nitrogênio (ERN), no qual estas são as espécies ativas que dominam os mecanismos reacionais de degradação (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020). Segundo Sarangapani *et al.* (2016) as reações de formação destes compostos ocorrem em atmosfera de ar úmido e as mesmas podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 – Reações de produção das espécies reativas do plasma em atmosfera de ar úmido.

Espécies oxigenadas	Espécies nitrogenadas
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^\cdot + \cdot\text{OH} + \text{e}^-$	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{N}^\cdot + \text{e}^-$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{N}^\cdot + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{NO}$
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^\cdot + \text{e}^-$	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$
$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$\text{NO}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$
$\text{O}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$	
$\text{H}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$	
$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$	
$3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\cdot\text{OH} + 4\text{O}_2$	

Fonte: (Sarangapani *et al.*, 2016)

Recentemente, uma grande variedade de estudos tem mostrado o potencial que o plasma possui para a degradação de moléculas de pesticidas tanto em água quanto em alimentos. No trabalho de Mousavi *et al.* (2017), por exemplo, os autores investigaram o potencial do plasma frio na degradação de dois pesticidas (diazinon e clorpirifós) em alimentos como maçã e pepino, cujos resultados mostraram boa degradação de ambos os contaminantes sem apresentar qualquer mudança indesejável nas amostras. Gracy *et al.* (2019) também reportou excelentes resultados em seu trabalho, em que o tratamento por plasma de barreira dielétrica (DBD) alcançou redução de aproximadamente 90% de clorpirifós em amostras de tomate. Por sua vez, Sarangapani *et al.* (2016) investigaram a degradação de endosulfan, malation e diclorvós em água, na qual relataram reduções de 57%, 69% e 78% respectivamente para tempos de 8 min em condições de 80 kV, salientando que os subprodutos de degradação obtidos são menos tóxicos que os produtos originais.

Além do exposto, uma das maiores vantagens do plasma é que o mesmo opera em temperaturas próximas à ambiente e produz um grande número de espécies reativas com

elevado poder de degradação. Dessa forma, o processo de descontaminação ocorre de forma rápida e eficiente promovendo pouca mudança na textura e propriedades nutricionais dos alimentos, especialmente quando comparado aos processos térmicos (MISRA; SCHLÜTER; CULLEN, 2016). Além disso, tecnologias de plasma são ecologicamente seguras pois suas espécies são de vida curta e desaparecem sem deixar nenhum resíduo ao final do processamento (MISRA; TIWARI; RAGHAVARAO; CULLEN, 2011).

Embora apresente tantas vantagens, os custos envolvidos no processamento por plasma devem ainda ser melhor avaliados em comparação com tecnologias convencionais. Em geral, tecnologias não térmicas costumam envolver maiores custos na operação do que em processos térmicos. No entanto, as diversas vantagens mencionadas quanto as propriedades do plasma e seus efeitos aos produtos finais devem justificar e compensar o investimento relativamente mais alto (BARBA *et al.*, 2017; LI, FARID, 2016).

2.4.1 Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

Um dos equipamentos utilizados para gerar plasma frio sob condições atmosféricas é o Descarga de Barreira Dielétrica (DBD). Como o próprio termo DBD já sugere, esta configuração consiste em uma descarga formada entre dois eletrodos em diferentes potenciais recobertos por um material dielétrico ou barreira dielétrica que suprimem a passagem de corrente, prevenindo a formação de arcos voltaicos e facilitando a ionização do gás entre os eletrodos. Esta é uma configuração no qual o plasma pode ser gerado sob corrente alternada ou contínua, podendo ser operado em diferentes frequências (0,5 a 500 kHz), voltagens, distâncias entre os eletrodos e fluxos gasosos, sendo cada uma destas variáveis importantes para a eficiência do processo (COUTINHO *et al.*, 2018; EHLBECK *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2017).

Esta configuração apresenta certa desvantagem quanto ao potencial necessário para a geração do plasma, necessitando de 10 kV ou mais, no qual irá depender da distância entre os eletrodos que pode variar de 0,1 mm a alguns centímetros. Dentre as vantagens na utilização da configuração DBD podemos destacar a grande quantidade de tipos de gases que podem ser utilizados para a formação do plasma, podendo ser desde gases nobres como hélio e argônio até vapores de água e ar atmosférico. Além disso, esta configuração permite a utilização de diferentes geometrias de eletrodos para a geração do plasma, permitindo o tratamento de superfícies maiores de uma forma uniforme e também maior adaptabilidade do sistema ao que se quer tratar, sendo estas, características que tornam tal configuração uma das mais

investigadas (PHAN *et al.*, 2017). A Figura 1 a seguir apresenta uma típica configuração de plasma DBD.

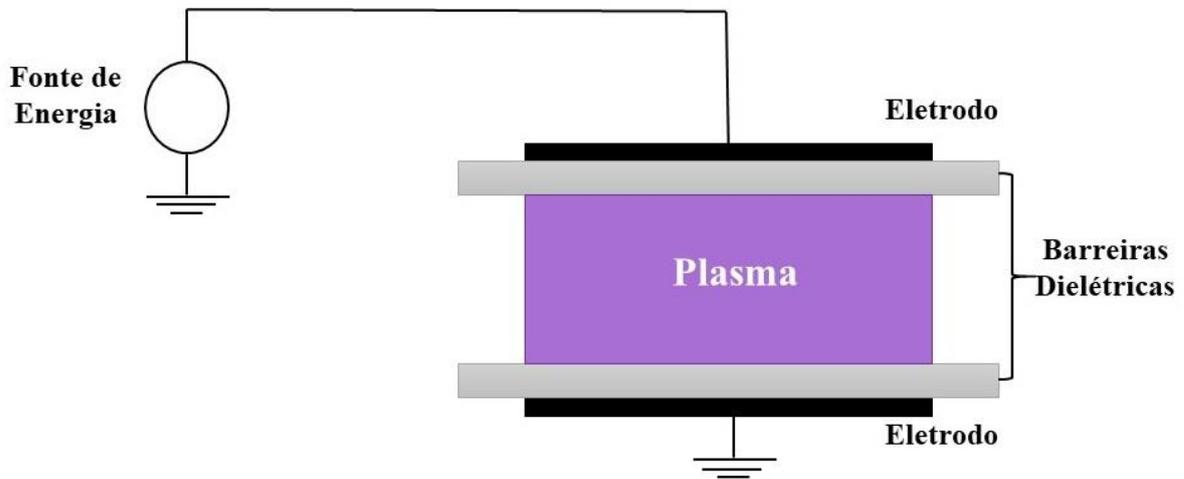


Figura 1 – Configuração de um equipamento de plasma de Descarga de Barreira Dielétrica. Adaptado de Zhang *et al.* (2017).

Devido às vantagens citadas quanto ao seu tratamento de superfícies maiores de forma uniforme e a capacidade da configuração DBD em produzir espécies altamente reativas (ERO e ERN) no meio, esta tecnologia apresenta crescente potencial de aplicação em tratamento de água e alimentos para fins de descontaminação. Dentro deste contexto, Misra *et al.* (2014) mostrou em seus resultados que a configuração DBD é adequada para a descontaminação de alimentos em pacotes, no qual as espécies reativas do plasma são formadas no interior das embalagens já fechadas e promovem a morte de microrganismos indesejáveis. Esta possibilidade de tratamento em embalagens demonstra uma excelente vantagem desta tecnologia para o âmbito industrial, uma vez que se eliminam as possibilidades de contaminações pós tratamento.

Muitos estudos já mostraram a eficácia do plasma na inativação de diversos microrganismos, que incluem bactérias, fungos, esporos, etc (SEGAT *et al.*, 2016). A eficiente inativação dos mesmos ocorre devido ao conjunto de mecanismos que agem durante a aplicação do plasma como radicais, partículas carregadas, radiação UV, e fortes campos elétricos que geram lesões na superfície das células, desnaturação de proteínas e efeitos nocivos ao DNA que inibem a replicação dos microrganismos. Todos estes mecanismos em conjunto tornam praticamente impossível para estes microrganismos gerarem mecanismos de defesa a todos estes fatores, levando-os a sua inativação (COUTINHO *et al.*, 2018; MISRA; JO, 2017). Porém,

nos últimos anos as pesquisas de aplicação de plasma têm se voltado para a utilização de tecnologias como o DBD a fim de degradar moléculas de produtos tóxicos ao meio ambiente e a saúde humana como os pesticidas (SARANGAPANI *et al.*, 2016).

A capacidade do plasma em degradar moléculas de defensivos agrícolas está ligada à energia média dos elétrons e com as espécies reativas nele contidas. Em geral, a energia média dos elétrons em tecnologias de plasma frio varia de 0 a 10 eV, que por sua vez, levam a degradação de todas as moléculas orgânicas que possuam energias de ionização aproximadas às da atmosfera gasosa do plasma (MISRA; SCHLÜTER; CULLEN, 2016). Dentre as espécies reativas mais abundantes e importantes em processos que envolvem tratamento de líquidos por plasma estão o radical de hidroxila (E° 2,8 V), ozônio (E° 2,1 V) e peróxido de hidrogênio (E° 1,77 V) que são formados na atmosfera gasosa e difundem-se no líquido, iniciando o processo de degradação dos pesticidas devido aos elevados potenciais de redução (MAGUREANU; BRADU; PARVULESCU, 2018; PHAN *et al.*, 2017). Embora estes compostos sejam os mais importantes, muitas outras espécies produzidas pelo plasma contribuem para o processo de degradação por vias distintas como oxigênio atômico, óxidos de nitrogênio, peroxinitritos, radical hidroperóxil, nitratos, nitritos e entre outros (MAGUREANU; BRADU; PARVULESCU, 2018).

Diante do grande número de defensivos agrícolas existentes, os mecanismos de degradação dos mesmos são diversos e podem variar de acordo com sua estrutura química. Sabe-se que estes compostos apresentam em sua estrutura uma grande variedade de grupos funcionais que atuam como sítios de ataque para as espécies reativas produzidas no plasma (KHAN *et al.*, 2020; SARANGAPANI *et al.*, 2016). Pesticidas organofosforados como malation, clorpirifós e diclorvós apresentam em sua estrutura grupos funcionais na qual podemos citar grupos tiofosfato e alquil éter (KHAN *et al.*, 2020). Em uma das rotas de degradação do clorpirifós por exemplo, o mecanismo inicia-se por meio de uma oxidação da ligação P=S em P=O por meio de radicais de oxigênio como $\cdot\text{OH}$, gerando clorpirifós oxon. Em seguida, a ligação C-O do clorpirifós oxon é rompida por meio de uma hidrólise, que leva a formação dos compostos 3,5,6-tricloro-2-piridinol e um grupo dietil fosfato, que não apresentam propriedades pesticidas. A Figura 2 ilustra uma das rotas de degradação do clorpirifós por radicais gerados no plasma (CONG *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2020).

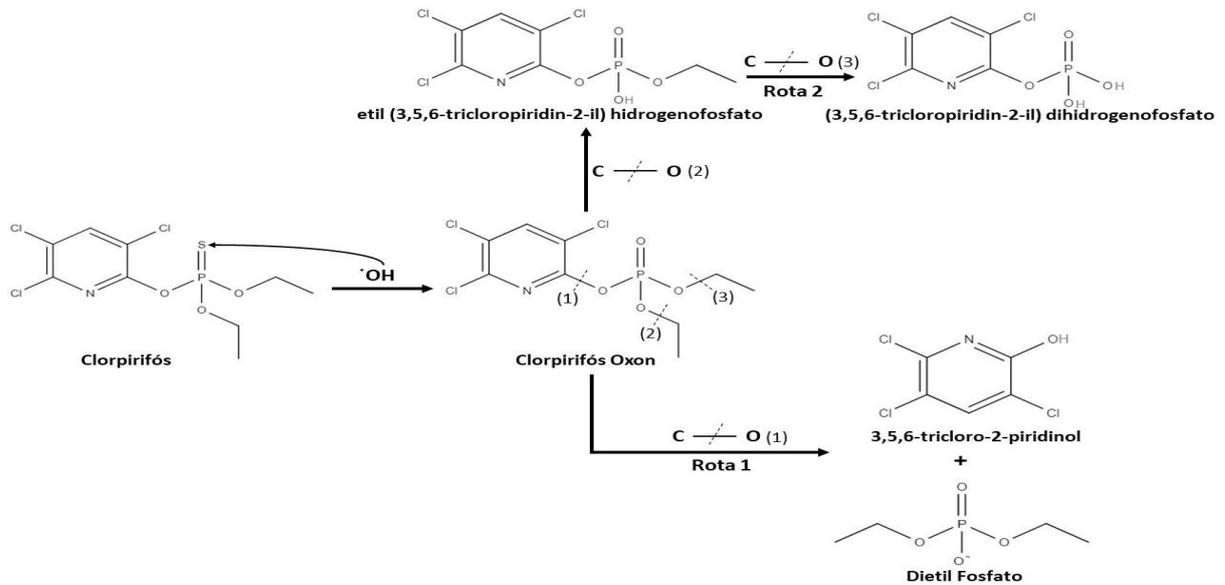


Figura 2 – Possíveis rotas de degradação do clorpirifós por espécies produzidas no plasma frio. Adaptado de Cong *et al.* (2020).

Outro mecanismo associado à degradação de defensivos agrícolas por plasma envolve a reação dos radicais hidroxila com as ligações carbono hidrogênio C-H nos anéis benzeno e nos anéis piridina. No estudo realizado por Sarangapani *et al.* (2017) por exemplo, o boscalide é degradado quando os radicais hidroxila reagem com o anel benzeno e são incorporados na molécula, fazendo com que a mesma perca suas propriedades pesticidas. A Figura 3 apresenta o ataque dos radicais produzidos pelo plasma na molécula de boscalide.

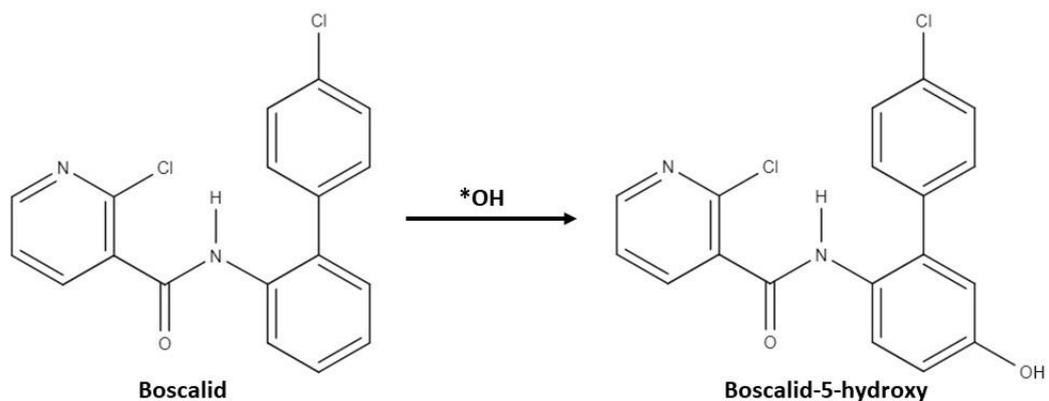


Figura 3 – Ataque do radical de hidroxila produzido pelo plasma ao boscalide. Adaptado de Lagunas-Allué *et al.* (2010).

Outro ponto que deve ser levado em consideração é que segundo Sarangapani *et al.* (2016), em processamentos por plasma DBD há forte produção de ozônio que pode atuar oxidando diretamente os compostos (ozonólise) ou atuar na produção de mais radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da reação com H_2O_2 e com H_2O como vista na Tabela 1. Devido a sua maior estabilidade, o ozônio é uma das espécies formadas pelo plasma com maior tempo de vida e por isso, pode atuar na degradação de compostos orgânicos por um período relativamente mais longo que outras espécies como elétrons solvatados e radicais hidroxila que são de vida curta. Ainda no mesmo trabalho, Sarangapani e sua equipe de colaboradores realizam um estudo de efeitos sobre as condições de processamento, em que uma maior voltagem e tempo de exposição ao plasma foram fatores que afetaram positivamente o processo de degradação.

Pelo exposto, em processos que envolvem eliminação de pesticidas por plasma, a degradação dos mesmos tem seu início no contato com as espécies radicalares e reativas produzidas na atmosfera gasosa ionizada. As espécies intermediárias produzidas no processo, normalmente são menos tóxicas e possuem tempo de vida mais curta. Além disso, dado um tempo suficientemente longo, estes intermediários serão ainda levados a uma degradação completa, formando-se compostos atóxicos (ARDA; HSU, 2020).

Embora o plasma de barreira dielétrica já possua uma extensa quantidade de estudos acerca do potencial de degradação de pesticidas por meio da técnica, alguns parâmetros como a frequência de processamento devem ser levados em consideração, uma vez que a depender da mesma, reações distintas podem ocorrer, levando a mecanismos de degradação diferentes. Na presente dissertação, utilizamos o plasma DBD para investigar sua capacidade de degradação de moléculas de diazinon em água, levando em consideração não somente a voltagem e o tempo, mas também a influência da frequência no processo de degradação.

2.4.2 Plasma de Descarga Luminescente (*Glow Discharge*)

Outra configuração clássica de produção do plasma que foi amplamente estudada nas últimas décadas é a descarga luminescente (*Glow discharge*), ou também conhecido por algumas literaturas como plasma a vácuo (MISRA; SCHLÜTER; CULLEN, 2016). O termo “*glow*” a qual a técnica se refere vem devido ao fato de o plasma nesta configuração ser luminoso, sendo esta produzida por elétrons altamente energéticos que ao colidirem com átomos e demais partículas dissipam parte desta energia na forma de fótons, além de excitarem moléculas presentes na atmosfera gasosa e liberarem elétrons secundários (ATTRI; ARORA; CHOI, 2013; MISRA; SCHLÜTER; CULLEN, 2016).

O plasma de descarga luminescente é formado quando uma diferença de potencial suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos (0 a 80 kV), fazendo com que o gás contido em uma câmara de vácuo seja ionizado (ATTRI; ARORA; CHOI, 2013). Nesta configuração, são utilizadas comumente pressões na faixa de 0,1 a 0,6 bar mantidas pela bomba de vácuo que irá constantemente remover o gás ionizado inicialmente para que o fluxo gasoso e a ionização permaneçam constante no interior do equipamento (GANESAN *et al.*, 2020). Outro ponto que deve ser destacado são as altas frequências no qual os equipamentos desta configuração trabalham, operando sob condições de micro-ondas ou radiofrequência (ZHANG; WAGATSUMA, 2018). A Figura 4 a seguir ilustra os elementos contidos em um reator de geração de plasma luminescente.

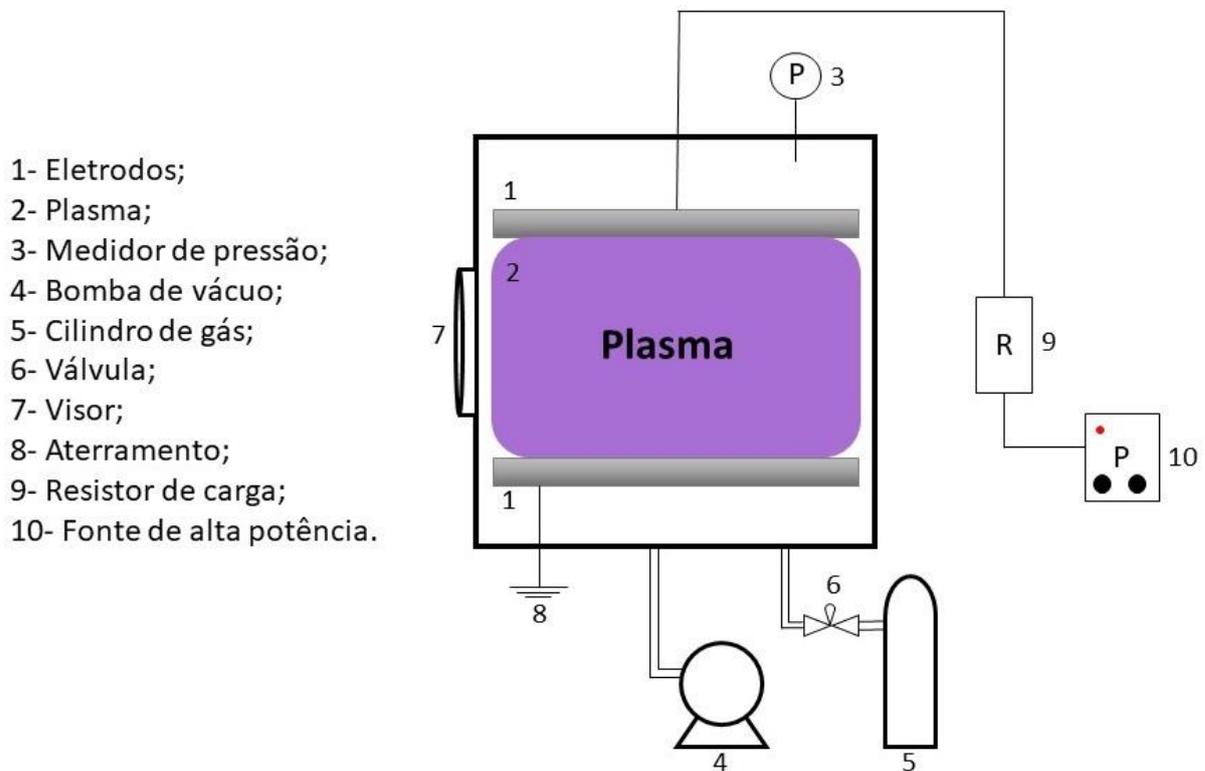


Figura 4 – Sistema de plasma de descarga luminescente (*Glow discharge*). Adaptado de (ORAJI, 2008).

Os estudos referentes à aplicação do plasma luminescente são atualmente bem amplos e o mesmo demonstra capacidade de atuar no processamento de alimentos, sanitização, agricultura, modificação de superfícies, síntese de materiais e outras aplicações no âmbito da medicina. Diante dos efeitos do intenso bombardeamento entre elétrons e átomos para a formação da descarga luminescente, sabe-se que em consequência destas colisões, não apenas

elétrons secundários são produzidos, mas também átomos do material do cátodo são liberados pelo efeito de *sputtering*, que pode ser entendido como um processo de microerosão no material causado pelo bombardeamento atômico. As partículas lançadas na atmosfera gasosa podem então ser ionizadas e, além disso, conseguem difundir-se através do plasma e depositar-se sobre algum material presente no ânodo, sendo este efeito eficaz no processamento de materiais por plasma com a finalidade de deposição de filmes finos (ATTRI; ARORA; CHOI, 2013).

No âmbito da agricultura, o trabalho de Roy *et al.* (2018) mostrou que o plasma de descarga luminescente foi capaz de aumentar o nível de germinação por meio da quebra de dormência de sementes e aumento da absorção da água pelas mesmas. No trabalho de Romani *et al.* (2019), por sua vez, o plasma luminescente ofereceu melhoria das propriedades em filmes de proteína de peixe para embalagem de alimentos. Além do exposto, na revisão realizada por Cheruthazhekatt *et al.* (2010) mostrou um conjunto de efeitos benéficos do plasma de descarga luminescente na esterilização de materiais cirúrgicos, descontaminação de tecidos vivos e melhora do tempo de vida útil de materiais tratados por plasma.

Embora esta configuração não apresente significativa formação de ozônio, o mesmo também é capaz de produzir as espécies reativas e radicais necessários para a degradação de contaminantes. Além disso, devido à maior liberação de fótons, a luz UV é um fator bem mais proeminente nesta tecnologia quando comparada ao DBD, o que auxilia no processo de degradação dos compostos orgânicos que ocorre por fotodegradação direta, causando a cisão de algumas ligações e também por meio da homólise da molécula de água induzida por luz UV que produz radicais hidroxila auxiliando ainda mais no processo de degradação (MISRA, 2015).

Assim como em outras tecnologias de plasma, a eficácia da degradação de pesticidas irá depender de diversos fatores como: voltagem e frequência aplicada, tempo de tratamento, tipo de gás, fluxo gasoso, concentração e tipo do composto alvo, e entre outros fatores relacionados com a dimensão do equipamento (ABEDI-FIROOZJAH *et al.*, 2020).

Devido ao fato da degradação dos pesticidas depender da concentração de espécies reativas como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radical oxido nítrico ($\text{NO}\cdot$) e oxigênio singleto, a voltagem e o tempo tornam-se parâmetros muito importantes, pois estão intimamente ligados à formação destas espécies. Logo, voltagens mais elevadas, bem como um tempo de tratamento maior irão contribuir na eficiência da degradação devido ao aumento da concentração das espécies e um maior tempo de exposição das mesmas com as moléculas tóxicas (LIAO *et al.*, 2017).

O fluxo gasoso é outro importante parâmetro no processo, pois o mesmo possui influência sob a ionização do gás, o tempo de manutenção das espécies na câmara e também no

processo de transferência de massa das espécies reativas. Diante do exposto, a adição de um maior fluxo gasoso pode, por consequência, aumentar o número de colisões entre espécies reativas e as moléculas alvo, fazendo com que a degradação seja mais efetiva (ZHANG *et al.*, 2017). Por outro lado, o aumento excessivo do fluxo de gás não significa um igual aumento na capacidade de degradação e formação das espécies, pois este aumento pode diluir a concentração de espécies ativas a partir de um determinado fluxo no qual o equipamento não consegue mais gerar tantas espécies reativas. Vale também destacar, que o tipo de gás utilizado para gerar o plasma pode influenciar positivamente ou negativamente no processo de degradação, pois deve-se considerar as espécies que serão formadas e o tipo de interação que as mesmas terão com os pesticidas. Portanto, a utilização de ar ou oxigênio para a formação da atmosfera do plasma para fins de degradação de pesticidas é uma escolha assertiva, uma vez que estes gases quando ionizados irão formar maiores quantidades de espécies oxidativas de oxigênio como radical hidroxila, oxigênio atômico e também oxigênio singlete (MISRA; JO, 2017).

Como já visto anteriormente, existem uma grande variedade de pesticidas, na qual cada um destes apresenta grupos funcionais distintos que representam sítios de ataque para as espécies reativas. Sendo assim, a depender do tipo de pesticida a ser tratado, é de suma importância a correta escolha da tecnologia de plasma utilizada para o processamento, pois isto influirá nas espécies reativas produzidas e nos tipos de mecanismo de ataque aos contaminantes. Contudo, também deve ser dada atenção nas condições operacionais do sistema como voltagem e frequência a depender da concentração inicial de pesticidas na amostra, pois uma maior concentração inicial implica em um menor efeito de degradação, em consequência das espécies reativas não serem suficientes ou não conseguirem chegar até as moléculas alvo devido estarem mais agrupadas (VANRAES *et al.*, 2017).

Embora os efeitos do plasma de descarga luminescente apresentem bons resultados no âmbito da engenharia de materiais, medicina e alimentos, há ainda poucos estudos a respeito de seus efeitos sobre moléculas de pesticidas, bem como sua eficiência na degradação. Portanto, maiores investigações acerca desta tecnologia para fins de purificação de água residual devem ser desenvolvidas. Sendo assim, nesta dissertação foi estudada a capacidade de degradação de pesticidas pelo plasma de descarga luminescente, avaliando parâmetros importantes como o fluxo gasoso e o tempo de processamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução de diazinon foi preparada e processada por diferentes tecnologias não-térmicas para estudar a capacidade de degradação das mesmas em cada condição proposta no desenho experimental desta dissertação. A saber, foram utilizadas para processamento da solução o plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) e plasma de descarga luminescente.

3.1 Materiais

Para o preparo da solução de diazinon em concentração de 20 mg/L foi utilizado o produto Diazitop PM, obtido e produzido pela Clarion Biociências LTDA e licenciado no ministério da agricultura. A cada 100 g de Diazitop PM há 40 g de diazinon e 60 g de excipiente com composição não informada pelo fabricante. A concentração de 20 mg/L foi obtida diluindo 50 mg de Diazitop PM em 1 L de água destilada.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Sistema de Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

A geração de plasma nesta configuração ocorreu por meio de uma fonte de alta voltagem modelo PLS0130 da Inergiae Conversores Estáticos, no qual a mesma alcança altas voltagens de 1 a 30 kV e frequências que podem variar de 10 a 1000 Hz. A fonte foi conectada aos eletrodos de um sistema de descarga de barreira dielétrica, que consiste em duas placas de alumínio planas (eletrodos), de geometria circular e diâmetro externo de 7 cm que são separadas por duas placas (uma para cada eletrodo) de acrílico com 5 mm de espessura que atuam como barreiras dielétricas, suprimindo a passagem de corrente elétrica e evitando a formação de arcos voltaicos. O plasma foi gerado utilizando ar atmosférico e a distância entre os eletrodos foi de 10 mm, no qual corresponde à altura da placa de petri colocada entre os mesmos. A Figura 5 apresenta o sistema DBD utilizado em laboratório.

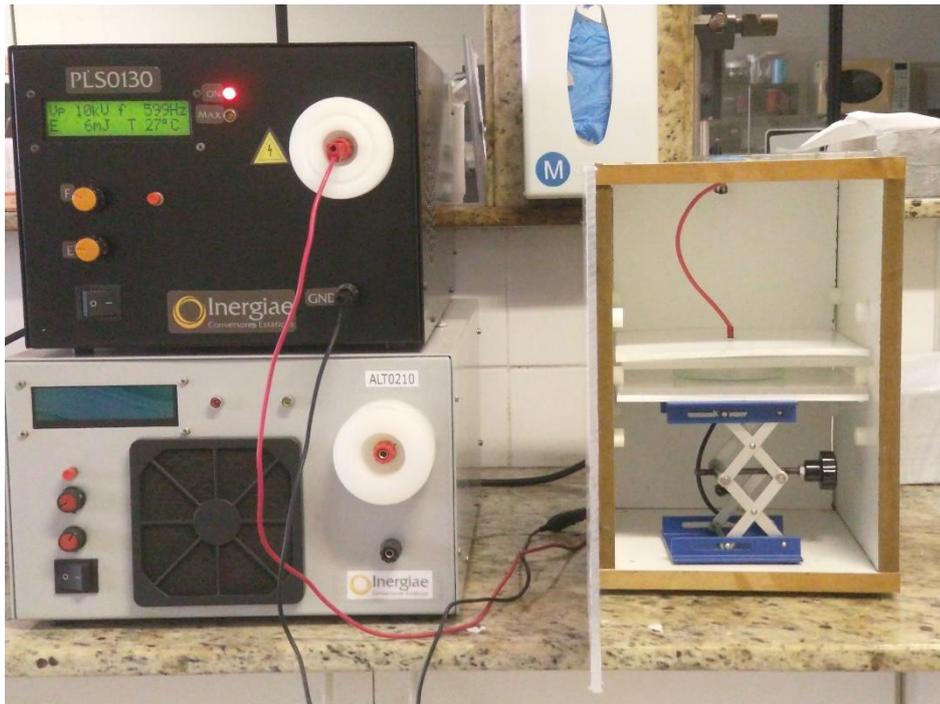


Figura 5 – Sistema de plasma de descarga de barreira dielétrica utilizado em laboratório. (Autoria Própria).

Para o tratamento das amostras de pesticida por plasma frio atmosférico, uma alíquota de 25 mL da solução de diazinon foi transferida para uma placa de petri que posteriormente foi posicionada entre os dois eletrodos do sistema. O volume de 25 mL foi usado pois a espessura do filme de solução formado na placa é pequena suficiente para que haja uma penetração mais eficiente das espécies de plasma. A concentração da solução utilizada de 20 mg/L foi escolhida por meio de estudos prévios realizados em laboratório, no qual essa concentração nos fornecia bom sinal nas análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Além disso, a concentração de 20 mg/L é normalmente utilizada na agricultura e esta seria a máxima concentração de diazinon encontrado em qualquer amostra hídrica.

Como forma de averiguar a influência das condições operacionais do plasma no processo de degradação da molécula de diazinon, o planejamento experimental consistiu em realizar tratamentos variando a voltagem em 10, 15 e 20 kV em frequências de 200, 400, 600, 800 e 1000 Hz, que foram processadas em três tempos distintos, 10, 20 e 30 min. Apesar do equipamento alcançar uma voltagem máxima de 30 kV, constatou-se que para frequências acima de 600 Hz o sistema sobreaquecia e o processo era então parado automaticamente. Nesse caso, a voltagem máxima utilizada foi de 20 kV para garantir que o sistema permaneça estável em toda a faixa de frequência no qual o equipamento suporta (10 a 1000 Hz) por um período máximo de 30 min. Ao todo, foram realizadas quarenta e cinco condições experimentais, na

qual as amostras tratadas foram armazenadas sob refrigeração (16°C) por 24h e posteriormente analisadas. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata, sob condições de pressão e temperatura ambiente (25 °C). A Tabela 2 exibe o planejamento experimental realizado para o processamento por plasma DBD.

Tabela 2 – Planejamento experimental, processamento plasma DBD.

Voltagem (kV)	Frequência (Hz)	Tempo (min)
10	200, 400, 600, 800 e 1000	10, 20 e 30
20	200, 400, 600, 800 e 1000	10, 20 e 30
30	200, 400, 600, 800 e 1000	10, 20 e 30

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Sistema de Plasma de Descarga Luminescente (*Glow Discharge*)

O processamento ocorreu em batelada em uma câmara de plasma modelo PE-50 da Plasma Etch (Carson City – USA). O equipamento mostrado na Figura 6 consiste em uma câmara fechada equipada com controladores de fluxo gasoso e uma bomba de vácuo. O equipamento utilizado trabalha em radiofrequência e foi programado para processamentos em voltagem fixa de 80 kV.



Figura 6 - Reator de plasma de descarga luminescente utilizado. (Autoria Própria)

Dentro da câmara de plasma foram inseridos seis recipientes do tipo falcon de 15 mL contendo um volume de 10 mL de solução de diazinon, deixando um espaço (headspace) para que a energia produzida no interior da câmara de plasma fosse transferida para o ar presente no interior dos recipientes e os mesmos fossem também ionizados. O gás utilizado para a produção da atmosfera de plasma foi ar sintético, mantido a fluxo constante e sob pressão entre 0,1 e 0,6 bar no interior da câmara. Como forma de estudar a influência dos parâmetros de processo na degradação do diazinon, foram variados o fluxo de gás em 10, 20 e 30 mL.min⁻¹ e o tempo de tratamento em 10, 20 e 30 min. Esta faixa de fluxo de gás foi definida pois a mesma apresentou sempre os melhores resultados para as pesquisas realizadas pelo grupo com este tipo de equipamento. Cada condição experimental foi realizada em triplicata e ao final do processamento, as amostras foram armazenadas sob refrigeração (16 °C) por 24 horas, para posteriormente serem analisadas. A Tabela 2 exhibe o planejamento experimental realizado para o processamento por plasma de descarga luminescente.

Tabela 3 – Planejamento experimental, plasma de descarga luminescente.

Ensaio	Fluxo (mL.min ⁻¹)	Tempo (min)
1	10	10
2	10	20
3	10	30
4	20	10
5	20	20
6	20	30
7	30	10
8	30	20
9	30	30

Fonte: Autoria própria.

3.3 Análises e caracterização dos subprodutos de degradação

3.3.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

Como forma de analisar a degradação de diazinon ocorrida em cada processamento realizado neste trabalho, utilizou-se o *Gas chromatography coupled to mass spectrometry* (GC-MS). Na literatura, esta técnica é amplamente utilizada para analisar com eficácia uma grande variedade de pesticidas, especialmente aqueles que são mais voláteis (MOUSAVI *et al.*, 2017). Em trabalhos como os de Peris e Eljarrat (2021) e Zekkaoui *et al.* (2021), esta técnica é utilizada e demonstra que a mesma ainda é atual para fins de análise de pesticidas em geral. As análises

por GC-MS permitiram quantificar a degradação ocorrida em cada processamento e, além disso, permitiu identificar os subprodutos de degradação.

Neste trabalho, utilizou-se um GC-MS da Thermo Scientific modelo Trace GC Ultra e MS modelo ISQ. O processo de separação ocorreu em uma coluna capilar modelo TR-1ms de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura, no qual utilizou-se fluxo de hélio de 1,5 ml.min⁻¹ no interior da mesma como gás de arraste. O volume de amostra injetado foi de 1 µL no modo splitless, sendo a temperatura no injetor de 250 °C. Quanto às condições de temperatura na coluna, a mesma inicia a 50 °C e permanece nesta temperatura durante um período de 1 min. Em seguida, a temperatura da coluna é elevada até 210 °C em uma taxa de 20 °C/min, sendo mantida por 1 min. A temperatura da coluna é novamente elevada até 240 °C a uma taxa de 20 °C/min e mantida por 2 min. O cromatógrafo é equipado com um espectrômetro de massa, no qual o detector funciona por meio de impacto de elétrons com energia eletrônica de 70 eV, temperatura da fonte de íons a 200 °C e linha de transferência a 250°C.

Após os processamentos por plasma, as amostras foram preparadas por meio de uma microextração líquido-líquido utilizando hexano (PA - 98%, Synth) como solvente, para em seguida serem analisados no GC-MS. Para as microextrações, 10 mL das amostras tratadas foram colocadas em tubos falcon com 3 mL de hexano. Também foi inserido em cada tubo 5 µL de 1-deceno (PA - Sigma-Aldrich) que foi utilizado como um padrão interno para quantificar a massa de diazinon degradado em cada processo. Cada amostra foi agitada em um agitador tipo vortex por um período de 5 min. Após a microextração, alíquotas de 1,5 mL da fase orgânica foram adicionadas aos vials para serem analisados no GC-MS.

A massa de degradação do diazinon foi determinada relacionando as intensidades dos picos do padrão (1-deceno) e diazinon presentes no cromatograma. A razão entre a intensidade do pico de diazinon na amostra controle com a intensidade do pico padrão corresponde à 20 mg/L, no qual o valor desta razão serve de referência para o cálculo da quantidade de diazinon ainda presente nas amostras tratadas. Sendo assim, utilizando uma regra de proporções para relacionar as razões (tratado e não tratado) e subtraindo da quantidade inicialmente presente, foi possível determinar a quantidade de diazinon degradado em cada processo. A relação utilizada para o cálculo pode ser vista na Equação 1.

$$\text{Massa} = 20\text{mg} - \left[\frac{(B * 20 \text{ mg})}{A} \right] \quad (1)$$

Em que:

Massa: Quantidade em massa de diazinon degradado em cada condição experimental;

20 mg: Quantidade de diazinon presente inicialmente na amostra controle;

A: Razão entre a intensidade do pico de diazinon na amostra controle e a intensidade do pico do padrão interno (1-deceno) inserido na amostra;

B: Razão entre a intensidade do pico de diazinon em uma amostra tratada e a intensidade do pico do padrão interno inserido na amostra.

Os subprodutos de degradação do diazinon foram identificados por meio dos seus respectivos espectros de massa, no qual foram comparados com as bibliotecas presente no software padrão do GC-MS Excalibur, com bibliotecas de espectros de massa do NIST e por comparação com dados disponíveis na literatura.

3.3.2 Análises Estatísticas

Para avaliar a influência das variáveis de processo na degradação do diazinon, os dados coletados para os experimentos no plasma DBD e descarga luminescente foram submetidos a análises de variâncias (ANOVA) ao nível de confiança de 95%, sendo estas análises realizadas no software Statistica versão 10. Para a configuração DBD, foram estudadas a influência de variáveis independentes como a voltagem, frequência e tempo de processamento, enquanto que na configuração de descarga luminescente, o fluxo de gás e o tempo foram considerados. Uma vez que obtemos todos os dados em triplicata, foi também realizado o cálculo da média e desvio padrão dos mesmos em suas respectivas condições experimentais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados nessa seção os resultados obtidos para o planejamento experimental proposto neste trabalho, bem como a discussão dos mesmos após o processamento das amostras de diazinon em meio aquoso pelos dois sistemas de plasma estudados, a saber, descarga de barreira dielétrica e descarga luminescente. Iniciaremos apresentando quais foram as massas de degradação obtidas em cada tecnologia, de forma a apresentar a capacidade e a eficiência de cada uma destas no processo, em seguida, faremos uma discussão acerca das variáveis de processo que são significantes e que podem afetar a capacidade de degradação de cada sistema. Além do exposto, serão apresentados os compostos de degradação obtidos em ambos os processos e a partir destes, serão propostas possíveis rotas de degradação.

4.1 Processamento por plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

Após realizado o processamento por plasma DBD proposto no capítulo 3.2.1, a capacidade desta tecnologia em degradar moléculas de diazinon em água foi avaliada. Observou-se inicialmente que todas as condições operacionais propostas obtiveram êxito na degradação, obtendo uma massa de degradação que variou dentro de uma faixa mínima e máxima de 2,58 ($\pm 0,50$) e 9,44 ($\pm 0,09$) mg/L respectivamente.

É necessário destacar que segundo diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a concentração de diazinon limite em água potável é de 0,1 $\mu\text{g/L}$, enquanto que 0,17 $\mu\text{g/L}$ corresponde ao máximo permitido para águas de superfície (HOSSEINI *et al.*, 2021). Nesse caso, concentrações menores ou iguais a 0,1 $\mu\text{g/L}$ de diazinon configuram segurança ao uso da água para suas diversas finalidades. Além disso, em algumas partes do mundo, como nos Estados Unidos, Espanha, Portugal, Bangladesh, Japão e Canadá a concentração de diazinon encontrada em algumas amostras de águas superficiais de lagos e rios estão em uma faixa de 0,001 a 257,91 $\mu\text{g/L}$ (CHIDYA *et al.*, 2018; CRUZEIRO *et al.*, 2016; HASANUZZAMAN *et al.*, 2018; KUO *et al.*, 2012; WANG; SINGHASEMANON; GOH, 2017). Tendo em vista que a maior parte da captação de água é feita de lagos e rios que podem possuir estes níveis de contaminação, é possível notar que mesmo a capacidade mínima de degradação alcançada com o sistema de Plasma DBD (2,58 mg/L) estudado é suficiente para tratar água de forma a deixá-las em níveis seguros de uso, uma vez que a mesma é superior aos níveis de contaminação normalmente encontrados.

Vale ressaltar que para contaminações por diazinon acima de 2,58 mg/L as condições do sistema devem ser otimizadas, podendo alcançar um limite de 9,44 mg/L de degradação, no qual acima disso o sistema já não garante uma adequada descontaminação.

A Tabela 4 apresenta a massa de degradação média alcançada para cada condição experimental, bem como o percentual dos compostos de degradação 1, 2, 3 e 4 identificados por GC-MS respectivamente como 2-R1-6-R2-4-pirimidinol, 2-metilprop-2-enimidamídio, 2-isopropil-6-metilpirimidin4-ol e etinil 6-metil-2-(propan-2-il)pirimidin-4-ilhidrogenofosfato. Maiores detalhes a respeito dos compostos de degradação obtidos, bem como suas possíveis rotas de formação a partir da degradação do diazinon serão discutidas em seções posteriores. Vale ressaltar, que a massa de degradados presente inicialmente na amostra controle foi pequena (0,19 mg/L) e este valor já se encontra subtraído nas massas de degradado apresentados.

Tabela 4 – Massa de diazinon degradado nos processamentos por Plasma DBD.

(Continua)

Ensaio	Condição Experimental			Degradado (mg/L)	Subprodutos de degradação (%)			
	Voltagem (kV)	Frequência (Hz)	Tempo (min)		Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4
1	10	200	10	8,47 ± 0,68 ^{mnpq}	4,92	95,08	0,00	0,00
2	10	200	20	4,78 ± 0,79 ^{abcdefg}	7,08	90,41	2,51	0,00
3	10	200	30	5,58 ± 1,05 ^{defghijklm}	24,42	41,71	0,00	33,87
4	10	400	10	5,33 ± 1,89 ^{cdefghijkl}	10,51	89,49	0,00	0,00
5	10	400	20	2,68 ± 0,45 ^{ab}	20,13	77,33	2,14	0,00
6	10	400	30	7,50 ± 0,55 ^{ijklmnopq}	4,91	30,31	40,32	24,46
7	10	600	10	5,40 ± 1,79 ^{cdefghijkl}	24,16	75,55	0,29	0,00
8	10	600	20	3,83 ± 1,96 ^{abcd}	11,36	73,08	4,09	11,47
9	10	600	30	3,03 ± 1,06 ^{abc}	5,00	21,56	30,08	43,36
10	10	800	10	4,97 ± 0,35 ^{bcdefghi}	15,33	84,24	0,43	0,00
11	10	800	20	4,22 ± 0,94 ^{abcde}	13,32	55,11	3,18	28,39
12	10	800	30	6,89 ± 0,94 ^{ghijklmnop}	10,99	41,25	5,46	42,31
13	10	1000	10	5,67 ± 1,41 ^{defghijkl}	7,55	40,15	17,43	34,87
14	10	1000	20	6,43 ± 1,50 ^{fghijklmno}	17,68	55,42	0,00	26,90
15	10	1000	30	6,33 ± 0,47 ^{efghijklmn}	5,84	26,05	5,98	62,14
16	15	200	10	6,45 ± 1,56 ^{efghijklmno}	17,75	82,25	0,00	0,00
17	15	200	20	6,22 ± 0,94 ^{efghijklm}	15,95	73,11	10,94	0,00
18	15	200	30	7,44 ± 0,31 ^{ijklmnopq}	0,00	30,98	41,45	27,57
19	15	400	10	5,27 ± 0,38 ^{cdefghijk}	11,83	88,17	0,00	0,00
20	15	400	20	5,72 ± 1,02 ^{defghijkl}	19,91	80,09	0,00	0,00
21	15	400	30	7,02 ± 0,71 ^{hijklmnopq}	2,07	12,27	54,04	31,62
22	15	600	10	8,65 ± 1,10 ^{mnpq}	15,65	84,35	0,00	0,00
23	15	600	20	4,60 ± 0,25 ^{abcdefg}	18,75	81,25	0,00	0,00
24	15	600	30	7,61 ± 0,08 ^{klmnopq}	0,00	24,82	16,36	58,81
25	15	800	10	4,62 ± 0,54 ^{abcdefgh}	24,92	75,08	0,00	0,00

Tabela 4 – Massa de diazinon degradado nos processamentos por Plasma DBD.

Ensaio	Condição Experimental			Degradado (mg/L)	Subprodutos de degradação (%)			
	Voltagem (kV)	Frequência (Hz)	Tempo (min)		Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4
26	15	800	20	4,50 ± 0,86 ^{abcdefl}	17,64	82,36	0,00	0,00
28	15	1000	10	4,39 ± 0,24 ^{abcde}	22,63	77,37	0,00	0,00
29	15	1000	20	5,63 ± 1,20 ^{defghijkl}	28,08	71,92	0,00	0,00
30	15	1000	30	6,28 ± 0,24 ^{efghijklmn}	0,99	10,39	17,61	71,01
31	20	200	10	6,47 ± 2,39 ^{efghijklmno}	22,41	69,93	0,00	7,66
32	20	200	20	3,18 ± 0,22 ^{abc}	19,54	80,46	0,00	0,00
33	20	200	30	9,44 ± 0,09 ^q	0,00	100,00	0,00	0,00
34	20	400	10	7,67 ± 1,10 ^{lmnopq}	6,24	61,93	0,00	31,84
35	20	400	20	6,11 ± 0,63 ^{defghijklm}	5,98	94,02	0,00	0,00
36	20	400	30	8,81 ± 0,52 ^{opq}	13,69	86,31	0,00	0,00
37	20	600	10	4,44 ± 0,47 ^{abcde}	11,91	88,09	0,00	0,00
38	20	600	20	6,17 ± 1,18 ^{defghijklm}	9,00	91,00	0,00	0,00
39	20	600	30	7,64 ± 1,58 ^{hijklmnopq}	0,00	59,86	0,00	40,14
40	20	800	10	5,39 ± 1,66 ^{cdefghijkl}	0,00	100,00	0,00	0,00
41	20	800	20	6,94 ± 4,01 ^{ghijklmnop}	1,34	13,38	62,34	22,95
42	20	800	30	8,62 ± 1,04 ^{nopq}	0,00	16,63	30,23	53,14
43	20	1000	10	2,58 ± 0,50 ^a	13,72	86,28	0,00	0,00
44	20	1000	20	5,22 ± 0,47 ^{cdefghij}	19,42	80,58	0,00	0,00
45	20	1000	30	9,23 ± 0,22 ^{pq}	3,63	27,93	20,70	47,74

Composto 1 = 2-R1-6-R2-4-pirimidinol; Composto 2 = 2-metilprop-2-enimidamídio; Composto 3 = 2-isopropil-6-metilpirimidin4-ol; Composto 4 = etinil 6-metil-2-(propan-2-il) pirimidin-4-ilhidrogenofosfato. Sobrescritos: Fisher LSD ($\alpha=0,05$). Fonte: Autoria própria.

As degradações mais significativas de diazinon foram observadas nos ensaios 33 e 45, bem como em ensaios com frequência entre 400 e 1000 Hz no qual foram utilizados voltagens e tempos de processamento mais elevados. Nota-se ainda que, embora tenham obtido níveis de degradação semelhantes para voltagem e tempo iguais, uma variável que se apresentou distinta foi a frequência, sendo o ensaio 33 realizado em 200 Hz e o ensaio 45 em 1000 Hz. É interessante notar que o efeito da frequência em (33 e 45) ficou evidente nos tipos de compostos de degradação formados em cada processamento, em que no ensaio 33 há predominância do Composto 2 enquanto o ensaio 45 apresentou a formação de subprodutos distintos ao caso anterior (ensaio 33), na qual foram observadas a formação dos Compostos 3 e 4.

Isso nos leva a hipótese de que a frequência pode estar associada ao tipo de espécies formadas no plasma e de como elas interagem com as moléculas alvo. Casos semelhantes a estes podem ser vistos em Goiana *et al.* (2021) e Carvalho *et al.* (2021), em que os pesquisadores optaram por trabalhar em baixas frequências (200 Hz), pois apresentaram melhores resultados prévios na modificação de superfície de filmes à base de amido, alcançando

melhorias como maior resistência a tração e rigidez, além de uma melhor hidrofiliabilidade do amido. O exposto nos mostra que a frequência também deve ser levada em consideração nos processamentos por plasma, uma vez que esta variável traz diferenças significantes aos resultados obtidos.

Embora na grande maioria dos experimentos as maiores degradações sejam obtidas para voltagens e tempos maiores, pontualmente, observamos casos como no ensaio 31, que mesmo com uma voltagem superior, alcançou um nível de degradação inferior ao 1º ensaio. Isto está relacionado ao sistema e a variáveis no qual não possuímos controle. Por exemplo, podem haver variações da eficiência do sistema elétrico, aquecimento e dispersão não uniforme das espécies em solução. Além disso, o principal parâmetro que pode estar atuando nessa variação é a umidade relativa do ar, pois a maior ou menor presença de umidade possui influência na produção de espécies oxidantes, uma vez que a atmosfera utilizada no sistema de plasma DBD foi ar ambiente. Outro ponto que deve ser observado na comparação entre os ensaios 1 e 31 é que ambos foram realizados em 10 min de tratamento. Nesse caso, foi observado a tendência de um maior desvio padrão dos dados experimentais para processamentos de 10 min, que podem ter contribuído para essas variações na capacidade de degradação do sistema para tempos de tratamentos menores.

Por outro lado, os ensaios com maiores tempos de tratamento apresentaram a tendência de maior consistência nos resultados e menores desvios. É possível observar este fato principalmente a partir de tratamentos com voltagem e frequência com 15kV e 800 Hz ou superior, no qual o sistema apresentou resultados mais estáveis, em que a degradação obtida em 30 min tendeu a ser superior que em 20 min, e que por sua vez, foi maior que em 10 min.

De forma a realizar um estudo mais específico e estatístico dos efeitos das variáveis independentes no processo, foi realizada uma análise de estimativa de efeitos dos dados experimentais, a fim de estudar a influência da voltagem, frequência, tempo e suas associações na capacidade de degradação do diazinon. A Tabela 5 apresenta os efeitos das variáveis independentes estudadas sob a variável dependente (degradação), sendo os valores em negrito na tabela, aqueles que foram significativos ao nível de 95% de confiança.

Tabela 5 – Análises de estimativa de efeito das variáveis independentes na degradação de moléculas de diazinon ao nível de 95% de confiança ($P < 0,05$).

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(45)	P
Média	5,053545	0,316196	15,98230	0,000000
Voltagem (L)	1,029938	0,305475	3,37160	0,001544
Voltagem (Q)	-0,291959	0,529098	-0,55180	0,583812
Frequência (L)	-0,333177	0,176366	-1,88912	0,065330
Frequência (Q)	0,153359	0,149056	1,02887	0,309041
Tempo (L)	1,551603	0,305475	5,07932	0,000007
Tempo (Q)	2,764522	0,529098	5,22497	0,000004
Voltagem x Frequência	-0,187468	0,216003	-0,86790	0,390057
Voltagem x Tempo	1,657535	0,374129	4,43039	0,000060
Frequência x Tempo	0,561642	0,216003	2,60015	0,012561

Voltagem (kV); Frequência (Hz); Tempo (min); (L) – Linear; (Q) – Quadrático
 Fonte: Autoria própria.

A análise de estimativa de efeitos nos fornece como informação o quanto as variáveis independentes e a associação das mesmas são influentes no processo, considerando um nível de confiança de 95% ($P < 0,05$). A coluna (P) nos indica a probabilidade de uma determinada variável independente não influenciar o parâmetro dependente estudado. Nesse caso, quanto menor o valor de P, maiores são as chances da variável independente estudada possuir efeitos significativos dentro do processo. Na coluna dos efeitos, por sua vez, quando o valor obtido para uma determinada variável independente for positivo, significa que o mesmo afeta positivamente o processo, ou seja, o aumento desta variável implica em uma maior degradação. Por outro lado, valores negativos para as variáveis independentes implicam no efeito oposto, fazendo com que um aumento neste parâmetro afete negativamente a capacidade de degradação.

A voltagem e o tempo foram as variáveis independentes que apresentaram significância nas análises de estimativa de efeitos, sendo influentes na degradação de diazinon ao nível de confiança de 95%. Observou-se que ambas as variáveis apresentaram valores positivos para seus efeitos, mostrando que a aplicação de uma maior voltagem e tempo de tratamento levaram a uma tendência de maior degradação das moléculas de diazinon no sistema estudado. É possível observar estes resultados em ensaios, como por exemplo em 28 a 30, 37 a 39 e 40 a 42 (Tabela 4), em que há o aumento gradual na degradação à medida que a voltagem e o tempo são aumentados, ficando evidente que estas variáveis possuem influência primordial no processo de degradação do diazinon. O efeito da voltagem sob a degradação está relacionado com a densidade de espécies reativas na região de plasma. O aumento da voltagem leva a uma maior geração de elétrons mais energéticos, que causam reações dissociativas e que levam à

geração de maiores quantidades de radicais livres e compostos instáveis que degradam as moléculas de diazinon (CONG *et al.*, 2020; LIAO *et al.*, 2017; SARANGAPANI *et al.*, 2016). As observações acerca da voltagem e do tempo estão de acordo com os resultados obtidos em trabalhos como os de Gracy *et al.* (2019), Mousavi *et al.* (2017) e Sarangapani *et al.* (2016), no qual utilizaram sistemas semelhantes na degradação de clorpirifós, diclorvós, malation e endosulfan, obtendo maiores degradações para voltagens e tempos mais elevados.

Embora voltagens mais elevadas promovam a maior degradação em virtude do aumento na geração de espécies reativas, observamos que a variável independente mais influente no sistema de plasma estudado foi o tempo. Os efeitos do tempo possuem valores para os parâmetros linear e quadrático positivos, indicando que quanto mais tempo de exposição ao tratamento, maiores são as degradações obtidas. Além disso, observa-se que os efeitos quadráticos são superiores aos lineares, nos mostrando que a degradação possui uma relação crescente e não linear em relação ao tempo. O efeito do tempo sob a degradação pode ser explicado pelas espécies de vida longa produzidas em plasma com atmosfera de ar úmido como ozônio, peróxido, oxigênio singlete e alguns óxidos de nitrogênio que são concentradas ao se dissolverem no meio, promovendo maior degradação (MISRA, 2015).

Nota-se ainda que a associação de efeitos entre a voltagem e tempo (Voltagem x Tempo) também foi significativa e apresentou efeitos superiores aos parâmetros individualmente. Neste caso, além de reforçar a ideia de que quanto maior a voltagem e o tempo, maiores serão os níveis de degradação, o maior valor do parâmetro (Voltagem x Tempo) nos indica um efeito sinérgico entre as duas variáveis. Outro ponto que deve ser observado é que mesmo o termo quadrático da voltagem não tendo sido significativo, seu valor pode estar indicando que há um limite no qual o aumento da voltagem resulta em aumento de degradação de diazinon. Assim, utilizar voltagens altas, que para o plasma estão entre 50 e 80 kV ou maior pode não aumentar a degradação como esperado, contudo, dentro da faixa de voltagem estudada a mesma possui uma relação linear e crescente entre voltagem e degradação (CONG *et al.*, 2020; SARANGAPANI *et al.*, 2016).

Além do exposto, mesmo a frequência não sendo significativa individualmente, a mesma apresentou efeitos positivos no processo quando analisada em associação com o tempo (Frequência x Tempo). Logo, o resultado da análise de efeitos reforça a hipótese feita anteriormente, na qual a frequência é um parâmetro importante e que deve ser considerada em processamentos por plasma.

Ainda que seja necessário um estudo mais específico a fim de caracterizar as espécies formadas para uma determinada faixa de frequência e a interação das mesmas com as

moléculas alvo, uma análise de estimativa de efeitos semelhante ao proposto na Tabela 5 pode ser realizada, visando esclarecer um pouco mais acerca dos efeitos da frequência sob o processo de degradação do diazinon. Nas Tabelas 6 e 7, temos as análises de estimativa de efeitos para os compostos 2 e 4 oriundos da degradação do diazinon e encontrados nas análises por GC-MS. Devido ao fato dos compostos 2 e 4 serem os que apresentaram maiores variações em sua formação com a frequência, os mesmos foram os selecionados para este estudo.

Tabela 6 – Análise de estimativa de efeitos das variáveis independentes sob a degradação do diazinon e formação do Composto 2 ($P < 0,05$).

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(45)	P
Média	2,86410	0,503781	5,68520	0,000001
Voltagem (L)	1,02740	0,486699	2,11095	0,040365
Voltagem (Q)	1,36218	0,842987	1,61589	0,113108
Frequência (L)	-1,02294	0,280996	-3,64043	0,000700
Frequência (Q)	0,20993	0,237485	0,88397	0,381410
Tempo (L)	-0,89052	0,486699	-1,82972	0,073921
Tempo (Q)	-0,40194	0,842987	-0,47680	0,635811
Voltagem x Frequência	-0,11161	0,344148	-0,32430	0,747212
Voltagem x Tempo	2,19846	0,596082	3,68819	0,000606
Frequência x Tempo	-0,16886	0,344148	-0,49065	0,626060

Voltagem (kV); Frequência (Hz); Tempo (min); (L) – Linear; (Q) – Quadrático
 Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Análise de estimativa de efeitos das variáveis independentes sob a degradação do diazinon e formação do Composto 4 ($P < 0,05$).

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(45)	P
Média	-0,048094	0,455305	-0,105631	0,916345
Voltagem (L)	-0,031988	0,439867	-0,072721	0,942350
Voltagem (Q)	0,737082	0,761871	0,967463	0,338484
Frequência (L)	0,613740	0,253957	2,416707	0,019779
Frequência (Q)	0,108890	0,214633	0,507333	0,614399
Tempo (L)	2,028196	0,439867	4,610935	0,000033
Tempo (Q)	2,027946	0,761871	2,661796	0,010739
Voltagem x Frequência	-0,030661	0,311033	-0,098577	0,921912
Voltagem x Tempo	-0,017989	0,538724	-0,033392	0,973510
Frequência x Tempo	0,652738	0,311033	2,098615	0,041494

Voltagem (kV); Frequência (Hz); Tempo (min); (L) – Linear; (Q) – Quadrático
 Fonte: Autoria própria.

As análises de estimativa de efeitos mostram que as variáveis significantes para a degradação do diazinon de forma a obter o Composto 2 são a voltagem e a frequência (Tabela 6). Nesse caso, ao aumentar a voltagem do sistema, teremos a tendência de maior formação do composto em questão. No entanto, o valor negativo para o efeito da frequência significa que o

aumento deste parâmetro irá reduzir a formação do Composto 2, enquanto que para frequências menores teremos uma maior formação do mesmo.

Por outro lado, o Composto 4 (Tabela 7) apresentou valor significativo e positivo para o efeito da frequência, apresentando um comportamento oposto ao observado para o Composto 2. Nesse caso, é possível notar uma maior tendência de formação do Composto 4 quando o sistema trabalha em frequências mais elevadas (800 ~ 1000 Hz), mostrando que a hipótese realizada anteriormente referente a ação da frequência sob as espécies formadas e o tipo de interação destas com as moléculas de diazinon são pertinentes.

A partir da regressão dos dados para a degradação total de diazinon apresentada na Tabela 4, foi possível definir a equação do modelo para a variável resposta (degradação) em função das variáveis independentes (voltagem, frequência, tempo) e seus efeitos combinados. A Equação 2 apresenta o modelo matemático obtido pela análise estatística, em que (V) é a voltagem, (t) é o tempo e (F) é a frequência. A partir da Equação 2 é possível estimar a degradação, desde que os parâmetros estejam inseridos dentro da faixa estudada neste trabalho.

$$\begin{aligned} \text{Degradação} = & 13,17607 + 0,00290V - 0,00584V^2 - 0,00454F - 0,80820t \\ & + 0,01382t^2 - 0,00009V.F + 0,01658V.t + 0,00014F.t \end{aligned} \quad (2)$$

Para verificar a significância do modelo, é necessário utilizar um teste estatístico. Para isso, foi realizado o teste F a partir da análise de variância (ANOVA), no qual o modelo é tido como significativo estatisticamente quando o valor de F calculado é superior ao valor de F tabelado. A Tabela 8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a degradação total do diazinon sob as condições de voltagem, frequência e tempo apresentados na Tabela 4.

Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação total do diazinon em um sistema de plasma DBD. O valor de F_{tabelado} , $F(9; 45; 0,05) = 2,095$.

Fator	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{Calculado}	p
Σ	135,13	9	135,13	96,54	1,36
Falta de Ajuste	120,84	35	3,45	2,47	0,0023
Erro	62,99	45	1,40		
Total SS	318,96	89			

Fonte: Autoria Própria

Nesta análise, estamos considerando como hipótese verdadeira (H_1) o fato de que a equação do modelo é apropriada para estimar a massa de diazinon degradada no processo, enquanto que a hipótese de nulidade (H_0) resulta em um modelo inadequado e que não possui boa representatividade do processo. Realizando um comparativo entre $F_{\text{calculado}}$ e $F_{(9;45;0,05)}$ (Tabelado), podemos perceber que $F_{\text{calculado}}$ da regressão possui valor 46 vezes superior ao valor de $F_{(9;45;0,05)}$ tabelado. Neste caso, como $F_{\text{calculado}}$ na regressão é superior a F_{tabelado} , rejeitamos a hipótese de nulidade em favor da hipótese verdadeira, no qual foi fortemente significativa. Sendo assim, o teste estatístico nos mostra que o modelo representa bem os dados experimentais, e que o mesmo pode ser utilizado para estimar a degradação obtida em um sistema de plasma DBD dentro das condições estudadas ao nível de 95% de confiança.

A Figura 7 apresenta a superfície de resposta para a massa de degradação total de diazinon em função da voltagem e do tempo de processamento, no qual a mesma nos apresenta as regiões em que o sistema de plasma DBD conseguiu alcançar os menores e os maiores níveis de degradação para diferentes voltagens e tempos de tratamento.

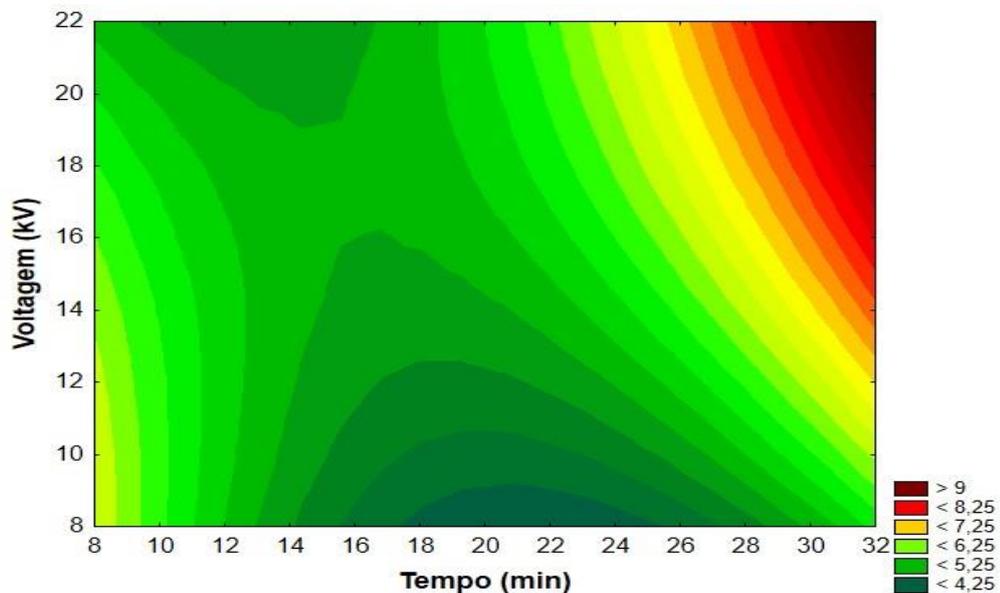


Figura 7 – Superfície de resposta para a massa de degradação total (mg/L) de diazinon em função da voltagem e do tempo em um sistema de plasma DBD. (Autoria Própria).

Observa-se na análise (Figura 7) que os maiores níveis de degradação de diazinon estão contidos em uma região com voltagem e tempos elevados, conforme foi visto anteriormente. Porém, analisando os eixos do gráfico é possível observar que o tempo atribui uma variação maior na degradação quando comparada aos efeitos da voltagem. Esta observação pode ser notada quando fixamos um tempo (exemplo: 20 min) e variamos a voltagem, podendo

perceber que não há um ganho tão significativo na degradação quanto se fixarmos a voltagem (exemplo: 20 kV) e variarmos o tempo. Neste caso, é mais viável deixar por um período mais prolongado de tratamento mantendo uma voltagem adequada, do que um tempo curto com voltagem elevada.

Em termos de processamento por plasma, poder trabalhar em voltagens menores alcançando bons níveis de degradação é uma grande vantagem, pois requer equipamentos menos robustos, além de garantir maior vida útil e segurança na utilização do equipamento que sobreaquece demasiadamente para voltagens elevadas.

Além do exposto, nota-se ainda que seria possível obter uma maior degradação de diazinon se fossem usados voltagens e tempos um pouco superiores aos limites propostos pelo trabalho (30 min e 20 kV). As extrapolações destes parâmetros no gráfico (Figura 7) mostram que ainda havia margem para o aumento da capacidade de degradação do sistema de Plasma DBD.

As Figuras 8 e 9 apresentam as superfícies de resposta para a massa dos compostos 4 e 2 respectivamente. Para o primeiro, consideramos um estudo da frequência pelo tempo e para o segundo consideramos a frequência e a voltagem, que correspondem aos fatores significantes nas análises de efeitos.

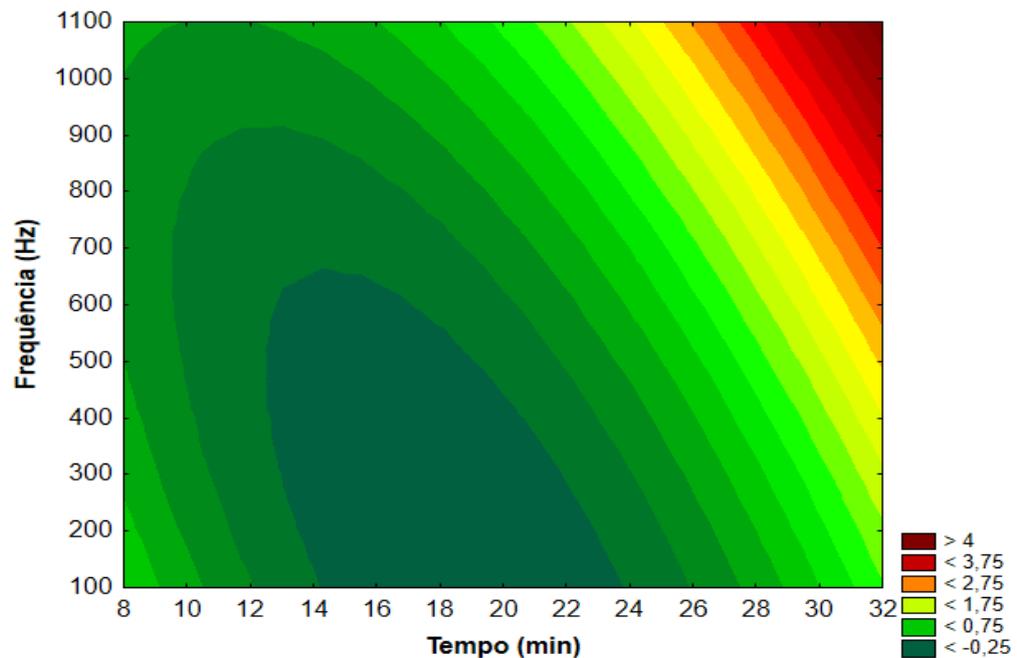


Figura 8 – Superfície de resposta para a massa de degradação (mg/L) do composto 4, formado na degradação do diazinon. A massa de degradação está em função das variáveis independentes significantes na formação deste subproduto, frequência e tempo. (Autoria Própria).

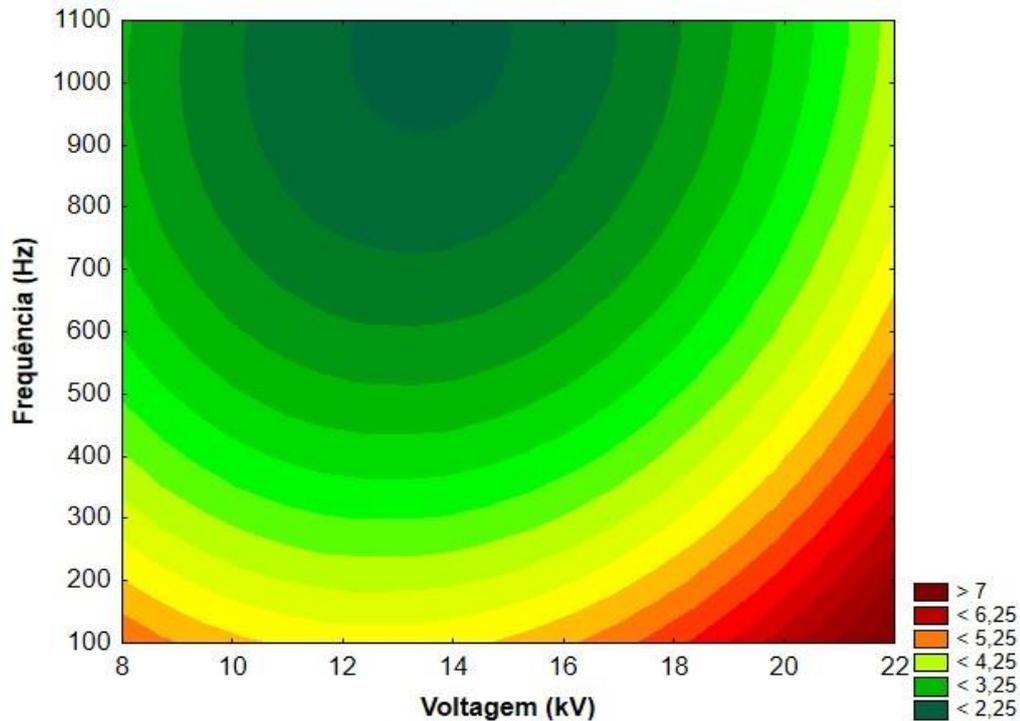


Figura 9 – Superfície de resposta para a massa de degradação (mg/L) do composto 2, formado na degradação do diazinon. A massa de degradação está em função das variáveis independentes significativas na formação deste subproduto, frequência e tempo. (Autoria própria).

É possível perceber a influência da frequência no processo de degradação, pois há formação de diferentes compostos de degradação a depender da faixa de frequência trabalhada. O composto 4 (Figura 8), por exemplo, necessita de um tempo suficientemente longo (≤ 30 min) e frequências de tratamento elevadas (800 ~ 1000 Hz), enquanto que o composto 2 (Figura 9) é formado para voltagens mais altas (≤ 20 kV) e frequências menores (100 ~ 400 Hz). Nesse contexto, fica evidente que não somente a voltagem e o tempo, mas também a frequência possui influência sob os tipos de compostos obtidos durante a degradação de pesticidas por plasma.

4.2 Processamento por Plasma de Descarga Luminescente (*Glow discharge*)

Neste trabalho, também foi realizada uma avaliação da capacidade do plasma de descarga luminescente em degradar moléculas de diazinon em meio aquoso. Observou-se inicialmente que, ao contrário da tecnologia de plasma DBD, nem todas as configurações testadas neste sistema possuíram capacidade em degradar efetivamente as moléculas do pesticida. No primeiro ensaio por exemplo, não foram detectados nenhum nível de degradação nas três repetições experimentais realizadas, fato este que pode estar associado a baixa concentração de espécies reativas formadas em fluxos de 10 mL/min, além do tempo

insuficiente para que estas poucas espécies alcançassem algum nível de degradação significativa.

A Tabela 9 apresenta as massas de degradação obtidas nos processamentos para cada condição operacional estudada, bem como o percentual dos compostos de degradação 1, 5 e 6 identificados por GC-MS respectivamente como 2-R1-6-R2-4-pirimidinol, 2,6-ditert-butil-pirimidin-4-ona e 2-R3-6-(propano-2-il) pirimidin-4-ona. Vale ressaltar, que a massa de degradados presente inicialmente na amostra controle foi (1,44 mg/L) e este valor já se encontra subtraído nas massas de degradado apresentados.

Tabela 9 – Massa de degradação de diazinon obtida em processamentos por plasma de descarga luminescente.

Ensaio	Condições Operacionais		Massa degradada (mg/L)	Subprodutos de degradação (%)		
	Fluxo (mL/min)	Tempo (min)		Composto 1	Composto 5	Composto 6
1	10	10	0,00 ^a	0,00	0,00	0,00
2	10	20	1,56 ± 0,06 ^b	1,03	43,90	55,07
3	10	30	3,66 ± 0,54 ^d	0,90	37,04	62,06
4	20	10	0,82 ± 0,07 ^{ab}	1,10	44,81	54,09
5	20	20	7,54 ± 0,68 ^c	1,04	42,25	56,97
6	20	30	6,11 ± 0,09 ^f	1,01	32,64	66,35
7	30	10	0,66 ± 0,39 ^{ab}	1,09	38,66	60,52
8	30	20	4,64 ± 0,40 ^e	1,07	43,66	55,54
9	30	30	8,19 ± 0,92 ^c	0,68	40,30	59,36

Composto 1 = 2-R1-6-R2-4-pirimidinol; Composto 5 = 2,6-ditert-butil-pirimidin-4-ona; Composto 6 = 2-R3-6-(propano-2-il) pirimidin-4-ona. Sobrescritos: Fisher LSD ($\alpha=0,05$). Fonte: Autoria própria.

Embora o primeiro ensaio não tenha apresentado qualquer nível de descontaminação, o aumento do fluxo de gás observado nos ensaios 4 e 7, para o mesmo tempo de processamento (10 min), apresentou um leve aumento na capacidade de degradação do sistema. A partir dos níveis de degradação obtidos nas demais condições experimentais, foi possível notar que 10 min de processamento é um período curto para o sistema de plasma luminescente, no qual foram obtidos baixos níveis de degradação.

Por outro lado, as demais condições operacionais estudadas apresentaram desempenho satisfatório em sua capacidade de descontaminação, uma vez que as degradações obtidas estão acima da concentração de diazinon normalmente encontrada em águas superficiais de lagos e rios, que estão em torno de 0,001 a 257,91 $\mu\text{g/L}$ (CHIDYA *et al.*, 2018; CRUZEIRO *et al.*, 2016; HASANUZZAMAN *et al.*, 2018; KUO *et al.*, 2012; WANG; SINGHASEMANON; GOH, 2017). A mínima degradação obtida no sistema foi de 0,66 ($\pm 0,39$) mg/L, enquanto que a máxima foi de 8,19 ($\pm 0,92$) mg/L, sendo suficientes para reduzir consideravelmente a concentração de diazinon em água e deixá-las em níveis seguros de uso.

A partir dos valores mínimos e máximos de degradação obtidos nos ensaios 7 e 9 respectivamente, foi possível observar que para um mesmo fluxo de 30 mL/min houve um aumento significativo na degradação causado pela variação do tempo de processamento de 10 para 30 min, que pode ser explicado pelo maior tempo de exposição do diazinon às espécies reativas formadas pelo plasma.

Analisando os ensaios 3, 6 e 9, em que o tempo de tratamento foi mantido em 30 min e o fluxo variou em 10, 20 e 30 mL/min, foi possível observar que assim como o tempo, o fluxo de gás também possui forte influência sob a capacidade de degradação. A partir dos dados (Tabela 9), nota-se que fixando o tempo, a degradação obtida em 30 mL/min foi maior que a degradação obtida em 20 mL/min e que por sua vez, foi superior ao nível de degradação alcançado em 10 mL/min. Neste caso, a hipótese é que o aumento do fluxo de gás dentro do sistema permite uma maior ionização e conseqüentemente, maior formação de espécies reativas na região de plasma que irão reagir com as moléculas de diazinon, levando a sua degradação.

Além do exposto, observou-se de uma maneira geral que o sistema de plasma de descarga luminescente foi mais estável que o plasma DBD, alcançando menores desvios padrões e maior reprodutibilidade nos dados. Os menores desvios padrões observados para o plasma de descarga luminescente devem-se ao maior controle que esta tecnologia nos permite ter sob a pressão do sistema, fluxo de gás e a pureza do mesmo, que influem na capacidade de ionização das espécies. Dessa forma, o ambiente mais controlado proporciona menor variação na capacidade de degradação deste sistema quando comparado ao DBD, que possuem algumas variáveis como a eficiência do sistema elétrico e a umidade do ar que podem variar e são difíceis de obter controle adequado.

De forma a realizar um estudo estatístico acerca dos efeitos das variáveis independentes no processo, foi realizada uma análise de estimativa de efeitos dos dados experimentais, na qual foram estudadas a influência do fluxo, tempo e suas associações na capacidade de degradação do diazinon em um sistema de plasma de descarga luminescente. A Tabela 10 apresenta os efeitos das variáveis independentes estudadas sob a variável dependente (degradação), sendo os valores em negrito, aqueles que foram significativos ao nível de 95% de confiança.

Tabela 10 - Análises de estimativa de efeito das variáveis independentes na degradação de moléculas de diazinon, em um sistema de plasma de descarga luminescente ao nível de 95% de confiança ($P < 0,05$).

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(45)	P
Média	5,76940	0,29171	19,77805	0,00000
Fluxo (L)	2,83244	0,31955	8,86386	0,00001
Fluxo (Q)	-3,42587	0,55348	-6,18974	0,00016
Tempo (L)	5,64101	0,31955	17,65304	0,00000
Tempo (Q)	-2,85062	0,55348	-5,15040	0,00060
Fluxo x Tempo	2,31105	0,39137	5,90509	0,00023

Fluxo (mL/min); Tempo (min); (L) – Linear; (Q) – Quadrático. Fonte: Autoria própria.

Os dados apresentados nas análises de estimativa de efeitos (Tabela 10) mostram que as duas variáveis independentes, fluxo e tempo, foram significativas no processo de degradação considerando um nível de confiança de 95% ($P < 0,05$). Assim como observado na tecnologia anterior (DBD), o tempo mais uma vez foi o parâmetro mais significativo do processo, no qual seu valor linear positivo indica uma tendência de que quanto maior o tempo, maior será o nível de degradação alcançado. Estes resultados podem ser observados nos ensaios 1 a 3 e 7 a 9, em que o fluxo de gás foi mantido constante, obtendo aumento na degradação conforme o tempo é aumentado. Uma vez que foi utilizado ar sintético para a produção da atmosfera de plasma, as espécies de vida longa como oxigênio singleto e peróxido de hidrogênio também são produzidos nesta tecnologia e passam a se concentrar na solução. Embora o plasma de descarga luminescente não apresente formação significativa de ozônio, a condição de baixa pressão favorece um maior nível de ionização, o que leva a uma maior liberação de luz UV que também auxilia no processo de degradação, pois promove a homólise da água e aumenta a concentração de radicais hidroxila em solução (MISRA, 2015).

O fluxo de gás no interior do sistema também foi uma variável significativa para o processo, e sua influência sob a degradação deve-se à maior quantidade de moléculas de oxigênio disponíveis para ionização. Além do aumento da densidade de espécies reativas na região de plasma, o fluxo de gás possui influência sob o tempo de residência das espécies reativas no interior do sistema. Com isso, o aumento do fluxo gasoso favorece o processo de degradação, uma vez que proporciona maior ionização e quantidade de colisões entre as espécies reativas e as moléculas de diazinon (ZHANG *et al.*, 2017).

Analisando o fator (Fluxo x Tempo) que representa os efeitos associados entre os dois parâmetros estudados, é possível notar que as variáveis de processo fluxo e tempo, possuem efeitos sinérgicos na capacidade de degradação de diazinon, ou seja, o efeito na variável dependente (degradação) ocasionado pelo aumento do fluxo pode favorecer e ser também favorecido pelo aumento no tempo de tratamento. Embora possuam efeitos sinérgicos,

é necessário notar que ambas as variáveis independentes apresentaram valores quadráticos negativos, bem como significativos nas análises de estimativa de efeitos (Tabela 10). Este resultado nos mostra que inicialmente haverá ganho na capacidade de degradação com o aumento do tempo e fluxo de gás utilizado no processo, mas que há um limite no qual os aumentos destes parâmetros favorecem a degradação. Estes resultados podem ser melhor visualizados a partir das Figuras 10 e 11, no qual apresentam os gráficos de superfície de resposta para a degradação total do diazinon e para seus compostos de degradação.

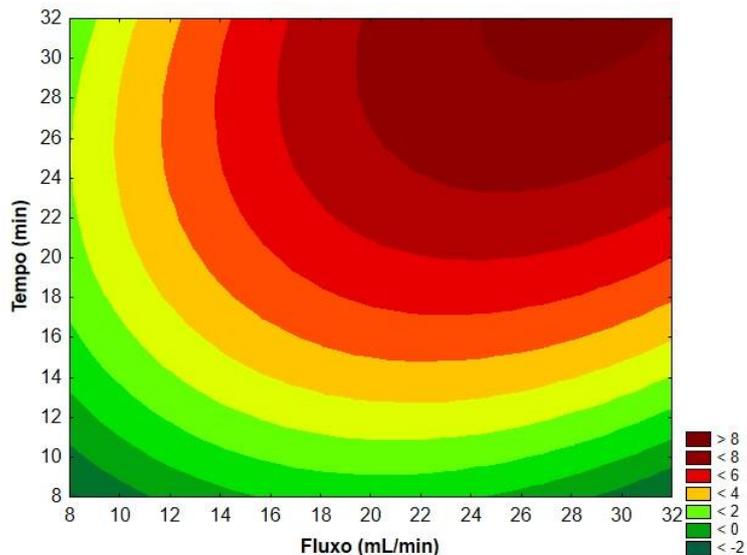


Figura 10 – Superfície de resposta para a massa de degradação total (mg/L) de diazinon em função do tempo e fluxo de gás em um sistema de plasma de descarga luminescente. (Autoria Própria).

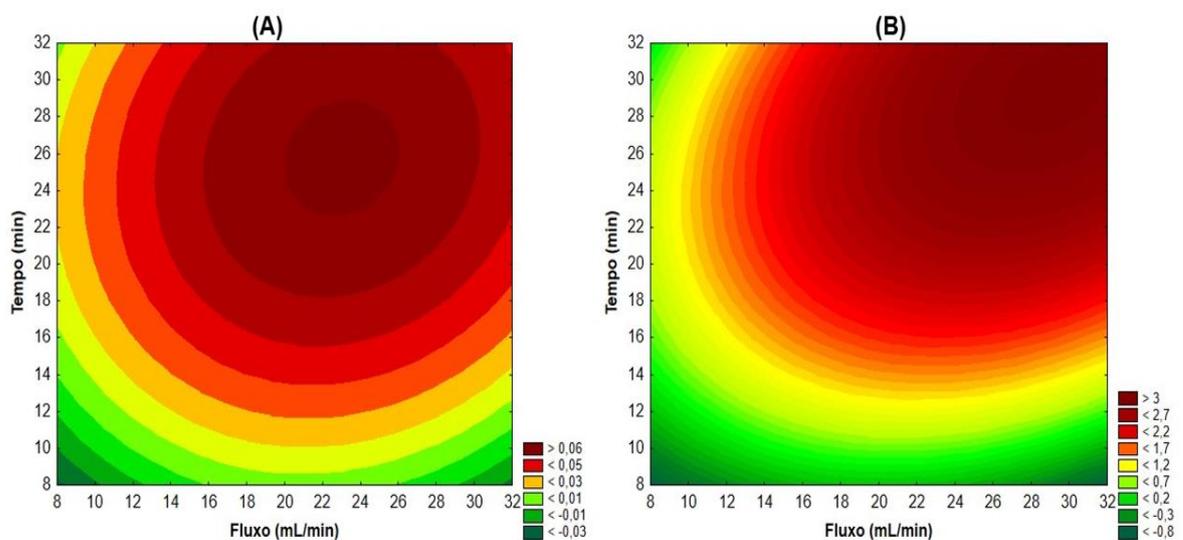


Figura 11 – Superfície de resposta para a massa de degradação (mg/L) do Composto 1 (A) e Composto 5 (B), formados na degradação do diazinon em um sistema de plasma de descarga luminescente. A massa de degradação está em função das variáveis independentes significativas na formação destes subprodutos, fluxo e tempo. (Autoria própria).

Observa-se graficamente (Figura 10) que o fluxo e o tempo apresentam influência semelhante sob a degradação, podendo ser ajustadas ambas as variáveis independentes a fim de obter maiores níveis de descontaminação. Nesse contexto, nota-se que o ideal é manter o fluxo de gás do sistema próximo a 30 mL/min, devido a maior ionização e formação de espécies reativas do plasma. O tempo de processamento, por sua vez, deve ser mantido entre 20 e 30 min, de forma a obter um nível de degradação suficiente para uma boa descontaminação da água.

Conforme mencionado anteriormente, é possível notar que há um limite no qual o aumento do fluxo de gás e do tempo de processamento proporcionam aumento na degradação. Analisando a Figura 11, é possível observar claramente que há uma região em que é obtida a máxima degradação do sistema e conforme são aumentados o fluxo ou o tempo, a tendência é que haja uma queda gradual na capacidade da mesma. Em razão do efeito quadrático (negativo) do fluxo ser maior e mais significativo do que o efeito do tempo (Tabela 10), podemos atribuir a esta variável a maior responsabilidade pela redução na capacidade de degradação.

É importante notar que o aumento do fluxo de gás irá beneficiar até certo ponto a formação de espécies reativas. No entanto, os dados mostram que há um limite na capacidade de ionização do sistema, no qual após alcançado este limite, o aumento do fluxo de gás não irá proporcionar maior ionização, mas sim uma diluição das espécies reativas formadas naquele ambiente. Além do exposto, aumentar o fluxo de gás excessivamente causará redução do tempo de residência das espécies reativas formadas no plasma e conseqüentemente uma menor colisão entre as mesmas e as moléculas do pesticida, fazendo com que a degradação seja reduzida. Resultados semelhantes a estes foram observados no trabalho de Bai *et al.* (2010), em que inicialmente o aumento do fluxo de gás (oxigênio) proporcionou ganhos na degradação do pesticida organofosforado diclorvos (DDV), mas que decresceu após novos aumentos na variável. Por sua vez, no trabalho de Guo *et al.* (2019) relatou-se um incremento inicial na degradação do antibiótico enrofloxacin (EFA) ao aumentar o fluxo de ar, que chegou a um platô na capacidade de degradação do sistema quando o fluxo excedeu 4 L/min.

De forma a obter uma equação capaz de estimar a capacidade de degradação do sistema de plasma de descarga luminescente, foi realizada uma regressão dos dados para a degradação total de diazinon apresentado na Tabela 9. A Equação 3 apresenta o modelo matemático obtido pela análise estatística, em que a variável resposta (Degradação) está em função das variáveis independentes do processo: fluxo de gás (f), tempo (t) e a associação de seus efeitos ($f.t$).

$$\text{Degradação} = -10,6349 + 0,5957f - 0,0171f^2 + 0,6211t - 0,0143t^2 + 0,0116.f.t \quad (3)$$

Para realizar a validação deste modelo, realizou-se o teste estatístico F a partir da análise de variância (ANOVA), no qual o modelo é tido como significativo quando o valor de F da regressão é superior ao valor de F tabelado. A Tabela 11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a degradação total do diazinon em um sistema de plasma de descarga luminescente sob condições de fluxo e tempo apresentados na Tabela 9.

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação total do diazinon em um sistema de plasma de descarga luminescente. O valor de F_{tabelado} , $F(5; 9; 0,05) = 3,482$.

Fator	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{Calculado}}$	P
Σ	150,08	5	150,08	489,91	0,0010
Falta de Ajuste	14,44	3	4,81	15,71	0,00064
Erro	2,76	9	0,31		
Total SS	167,27	17			

Fonte: Autoria Própria.

Comparando o valor obtido para F calculado (489,91) e F_{tabelado} (3,482), observamos uma regressão altamente significativa, em que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi 140 vezes superior ao F_{tabelado} . Portanto, o teste estatístico nos mostra que o modelo representa adequadamente os dados experimentais, e que o mesmo pode ser utilizado para estimar a degradação obtida em um sistema de plasma de descarga luminescente a partir das variáveis significativas no processo em um nível de confiança de 95% ($P < 0,05$). Vale ressaltar que este modelo é válido para prever a degradação do sistema desde que os parâmetros de processo, fluxo e tempo, estejam dentro da faixa estudada.

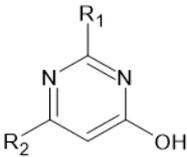
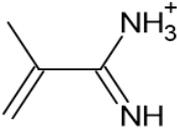
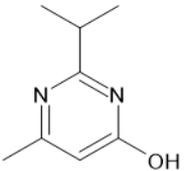
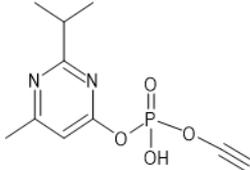
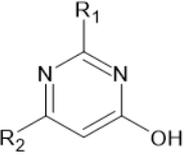
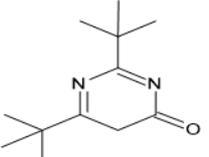
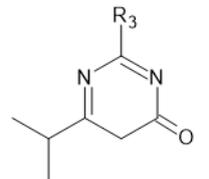
4.3 Identificação dos compostos e possíveis vias de degradação

O tratamento de defensivos agrícolas por tecnologias como o plasma gera um conjunto de subprodutos de degradação que variam a depender das espécies reativas formadas e de como elas interagem com a molécula alvo. A forma ou o mecanismo no qual ocorrerá a degradação depende não só de fatores associados ao sistema de plasma como distância entre os eletrodos, voltagem, tempo de tratamento e tipo de gás utilizado, mas também da estrutura química e o tipo de pesticida a ser degradado (MOUTIQ *et al.*, 2020; GAVAHIAN; SARANGAPANI; MISRA, 2021). Nesse contexto, tendo em vista que alguns produtos de degradação formados podem vir a exceder a toxicidade do pesticida original, identificar os

intermediários formados após o tratamento por plasma é fundamental para ter conhecimentos a respeito dos mecanismos de degradação envolvidos e se a tecnologia de fato promoveu uma degradação eficiente (DORRAKI *et al.*, 2016).

A Tabela 12 apresenta os compostos de degradação do diazinon após tratamento por plasma de barreira dielétrica e descarga luminescente. A mesma apresenta ainda o tempo de retenção (t_R), nome do composto, a razão massa carga (m/z) e a estrutura molecular de cada subproduto de degradação encontrado.

Tabela 12 – Produtos de degradação do diazinon identificados por GC-MS.

Equipamento	t_R (min)	Composto	Íons característico (m/z)	Estrutura Molecular
DBD	9,23	(1) - 2-R ₁ -6-R ₂ -4-pirimidinol	41, 57, 71, 205, 220	
	9,58	(2) - 2-metilprop-2-enimidamídio	43, 57, 71, 85	
	10,16	(3) - 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol	44, 57, 69, 137, 152	
	12,47	(4) - etinil 6-metil-2- (propan-2-il) pirimidin-4-il hidrogenofosfato	43, 57, 71, 112, 256	
Descarga Luminescente	9,23	(1) - 2-R ₁ -6-R ₂ -4-pirimidinol	41, 57, 71, 205, 220	
	9,00	(5) - 2,6-ditert-butil-pirimidin-4-ona	191, 206	
	9,76	(6) - 2-R ₃ -6- (propano-2-il) pirimidin-4-ona	43, 57, 71, 85, 226	

A molécula do diazinon possui um conjunto de grupos funcionais em sua estrutura, como o grupo tiofosfato, pirimidínico, éter alquílico e um grupo isopropil, na qual são regiões que oferecem diversas possibilidades para reações químicas com as espécies formadas pelo plasma, que irão promover a desativação das funções do pesticida (KHAN *et al.*, 2020). Tendo em vista que a atmosfera utilizada para a produção do plasma neste trabalho foi ar atmosférico, e o diazinon foi exposto ao plasma em meio aquoso, as principais reações de degradação envolveram processos oxidativos causados pelas Espécies Reativas de Oxigênio (ROS) e hidrólise que levou à divisão da molécula e conseqüentemente a inativação de sua função. Além disso, segundo Chamberlain *et al.* (2012), Pisarenko *et al.* (2015) e seus colaboradores as reações de pesticidas em água na grande maioria dos casos envolvem hidrólise, fotólise e processos de oxidação-redução, sendo este último causados por espécies reativas de oxigênio e elétrons aquosos respectivamente.

Analisando os compostos de degradação obtidos, foi possível definir as possíveis rotas de degradação para o diazinon em ambas as tecnologias. Os compostos 1 ao 4 foram obtidos na degradação por plasma de barreira dielétrica e a partir dos mesmos foi possível propor duas rotas de desativação da mesma conforme apresentado na Figura 12.

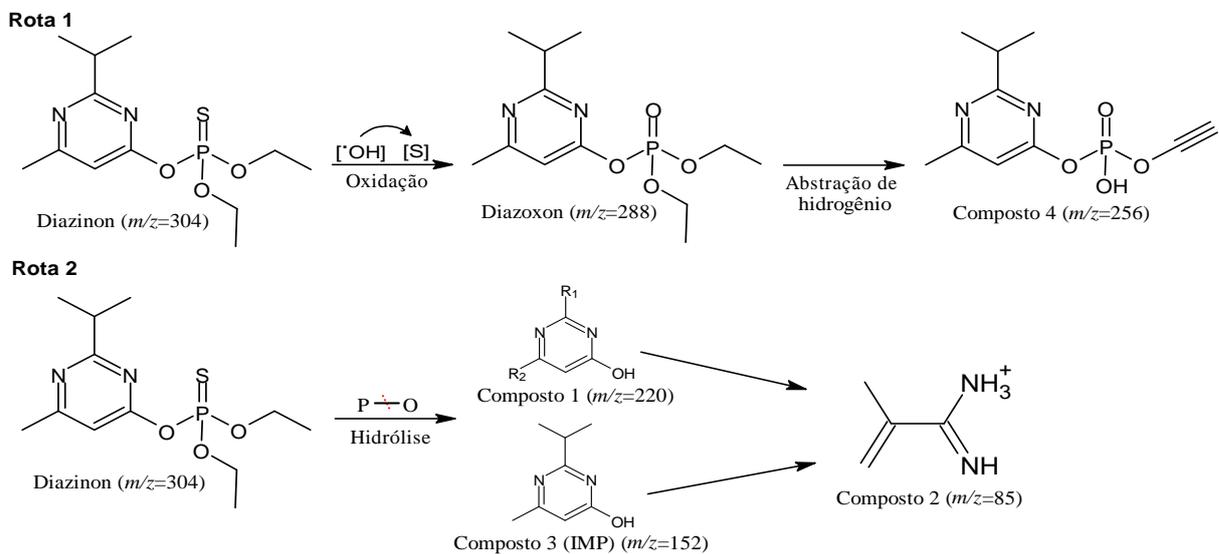


Figura 12 – Rotas de degradação do diazinon por plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD). R1 e R2 (Composto 1) podem ser CH_3 , $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-COH-CH}_3$ ou $\text{CH}_3\text{-CH-OH}$. (Autoria Própria).

Na primeira rota proposta, observa-se primeiramente o ataque da ligação P=S por radicais de oxigênio, como por exemplo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que leva a uma oxidação da

porção tiofosfato da molécula, transformando-a em P=O (CONG *et al.*, 2020; KOULOUMBOS *et al.*, 2003). Essa dessulfuração oxidativa leva à formação do diazoxon ($m/z = 288$), que embora não identificado nas análises, é citado em trabalhos como os de Wang e Shih (2014), como o principal intermediário da oxidação do grupo tiofosfato e que rapidamente é degradado por outros processos. De fato, os resultados mostram que após a oxidação da ligação P=S houve um novo processo de quebra da molécula, em que a mesma é mediada, segundo Bai *et al.* (2010) e Dorraki *et al.* (2016), por radicais de oxigênio como $\cdot\text{O}$ e $\cdot\text{OH}$ que conseguem promover abstração de hidrogênio das cadeias metílicas. As abstrações de hidrogênio observadas foram na porção $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O}$ da molécula ligada ao tiofosfato, no qual posteriormente observa-se a perda desta estrutura e formação do Composto 4, que foi identificado como etinil 6-metil-2-(propan-2-il) pirimidin-4-il hidrogenofosfato, com tempo de retenção de 12,47 min e $m/z = 256$.

Contrário ao que foi visto na primeira rota, na segunda observou-se a quebra do diazinon em duas estruturas menores por meio de reações de hidrólise que causam a cisão da ligação P-O ou C-O, dividindo a molécula entre os grupos pirimidina e tiofosfato (KHAN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2011). Embora existam essas duas possibilidades de cisão, a energia de dissociação envolvida em P-O é menor e possui maior probabilidade de ocorrer. A quebra por hidrólise da molécula leva à formação do Composto 3 identificado nas análises por GC-MS como 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol (IMP) e $m/z = 152$. A molécula do IMP encontrada está de acordo com outros trabalhos como Ahmadifard *et al.* (2019), Wang e Shih (2016), que promoveram a degradação do diazinon e identificaram o IMP como um dos intermediários na desativação deste pesticida.

O Composto 1 foi identificado como 2-R₁-6-R₂-4-pirimidinol, com tempo de residência de 9,23 min e $m/z = 220$. Analisando sua estrutura, observa-se que o mesmo também é originado por uma quebra da ligação P-O no diazinon, que como discutido anteriormente, ocorre por reações de hidrólise. As estruturas R₁ e R₂ observadas nos carbonos 2 e 6 respectivamente, são regiões propícias ao ataque de espécies reativas do plasma e podem variar sua estrutura a depender das reações nestas regiões. Por exemplo, trabalhos como de Khan *et al.* (2020), Wang e Shih (2014) reportam um conjunto de hidroxilações que podem ocorrer nos carbonos primário e terciário do grupo isopropil, resultando na formação dos intermediários 2-hidroxi-diazinon e hidroxi-diazinon. Vale ressaltar, que os produtos hidroxilados do diazinon formados pelo ataque das estruturas R₁ e R₂ podem passar ainda por um processo de desidratação, levando a formação de derivados isopropenil do diazinon (ZHANG *et al.*, 2011). Apesar dos relatos acerca das hidroxilações e desidratações encontradas na literatura, os compostos originários destas reações não foram detectados nas análises realizadas por GC-MS.

O Composto 2, por sua vez, foi identificado como 2-metilprop-2-enimidamídio com tempo de retenção 9,58 min e $m/z = 85$. Observa-se que a estrutura encontrada é originada provavelmente pela cisão do anel pirimidina dos compostos 1 e 3, que pode ocorrer devido ao intenso bombardeamento eletrônico nesta região da molécula por parte das espécies produzidas pelo plasma.

Além do exposto, as estruturas do grupo pirimidina identificados nos Compostos 1 e 3 também nos mostram que a principal via de degradação do diazinon é sua quebra em duas moléculas menores que levam à desativação do pesticida. Embora o grupo pirimidina tenha sido detectado, as análises por GC-MS realizadas não conseguiram identificar a porção tiofosfato da molécula devido a sua baixa volatilidade. Na literatura, a metade tiofosfato do diazinon é um subproduto identificado como dietiltiofosfato, que por sua vez, também pode sofrer ataque radicalar na ligação P=S e sofrer oxidação (P=O) formando o dietilfosfato (FIROZJAEI *et al.*, 2015). As estruturas químicas para o dietiltiofosfato e o dietilfosfato são apresentados na Figura 13.

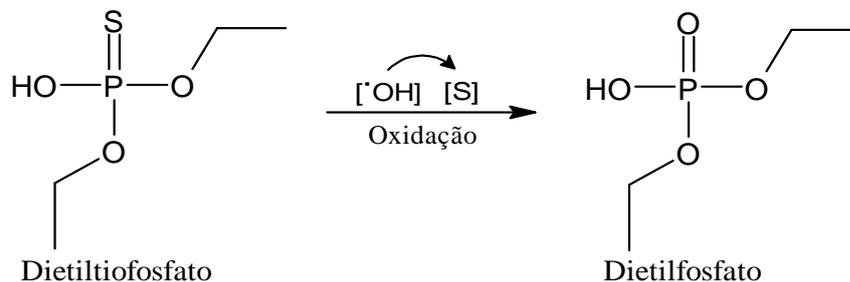


Figura 13 – Estrutura química do dietil tiofosfato e seu produto de oxidação, dietilfosfato.

Dos três compostos de degradação formados no plasma de descarga luminescente, observou-se que um dos compostos foi igual ao subproduto de degradação obtido nos tratamentos por plasma DBD, enquanto que os outros dois compostos obtidos foram distintos. Analisando a estrutura dos Compostos 1, 5 e 6 identificados por GC-MS, foi possível definir uma rota de degradação para o diazinon tratado por plasma luminescente, em que o Composto 3 é possivelmente um intermediário dos demais compostos formados. A Figura 14 ilustra a rota de desativação do diazinon proposta para esta tecnologia.

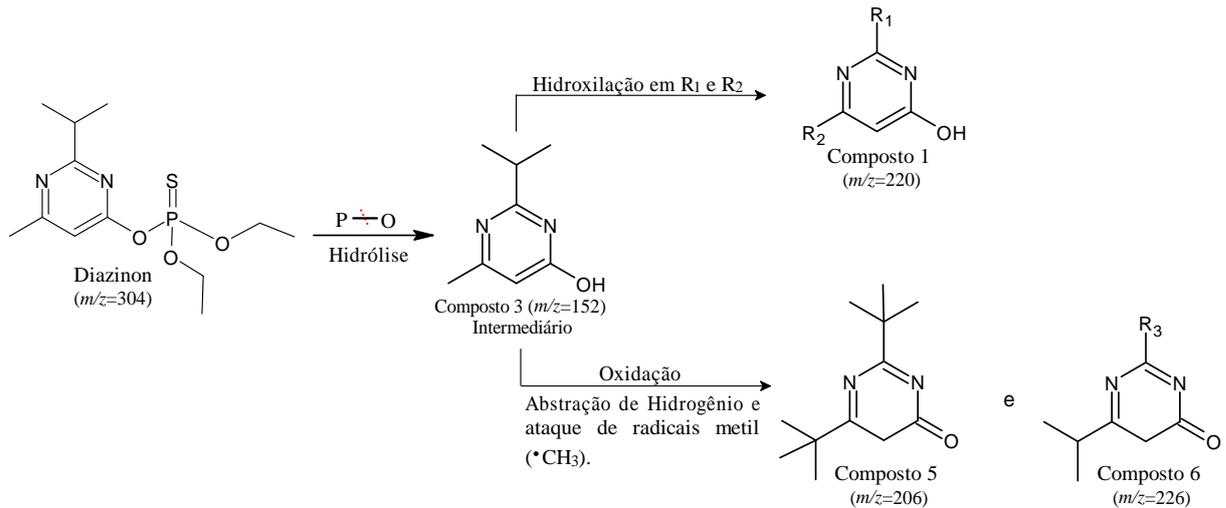


Figura 14 – Rota de degradação do diazinon por plasma de descarga luminescente. R_1 , R_2 e R_3 podem ser CH_3 , $CH_3-CH-CH_3$, $CH_3-COH-CH_3$ ou $CH_3-CH-OH$. (Autoria Própria).

Assim como observado após os tratamentos por plasma DBD, o Composto 1 identificado como 2- R_1 -6- R_2 -4-pirimidinol, também foi um dos subprodutos de degradação obtidos com o tratamento em meio aquoso de diazinon por plasma de descarga luminescente. Conforme citado anteriormente, o composto 1 é um dos produtos obtidos pela hidrólise da molécula que leva ao rompimento da ligação $P-O$ e as estruturas R_1 e R_2 são regiões suscetíveis à hidroxilações e desidratações que também levam à desativação do pesticida.

Por outro lado, os compostos 5 e 6 identificados respectivamente como 2,6-ditert-butil-pirimidin-4-ona ($m/z = 206$) e 2- R_3 -6-(propano-2-il)-pirimidin-4-ona ($m/z = 226$), foram observados somente após o processamento por plasma de descarga luminescente. Analisando as estruturas, ficou evidente que o principal mecanismo envolvido na degradação do diazinon por este sistema de plasma foi a quebra da molécula em dois fragmentos menores, na qual a porção pirimidínica foi identificada por GC-MS e a parcela referente ao tiofosfato não. A quebra da molécula ocorre por reações de hidrólise, que posteriormente sofrem oxidação no carbono 4 ($C-OH$ em $C=O$) que levam à perda da aromaticidade da estrutura. Além disso, é possível observar a formação de um grupo terc-butil no segundo carbono do composto 5, que pode ser resultado de ataque radicalar ao carbono terciário que remove o hidrogênio e em seguida é novamente atacado por um radical metil que é inserido na estrutura. De maneira semelhante, os grupos terc-butil e isopropil respectivamente formados no sexto carbono dos compostos 5 e 6, possivelmente são resultantes de abstrações de hidrogênios com posterior inserção de cadeias metílicas, causadas devido ao ataque radicalar das mesmas. A formação de radicais metil pela decomposição do diazinon e de seus subprodutos é reportado por Kouloumbos *et al.* (2003), e a rota de formação dos compostos 5 e 6 é ilustrado na Figura 14.

De maneira geral, os resultados das análises por GC-MS mostraram que o principal mecanismo de desativação do diazinon por plasma foi a quebra da molécula em duas estruturas menores. Com exceção do composto 4 que ainda possui estrutura próxima ao do pesticida original, fica evidente que os subprodutos obtidos tanto na degradação por plasma de barreira dielétrica quanto por descarga luminescente apresentaram a estrutura do anel pirimidina, mostrando que, de fato, houve a quebra da molécula e conseqüentemente a desativação de suas funções.

Como uma forma de avaliar a toxicidade dos compostos de degradação obtidos após o processamento, o trabalho de Gavahian, Sarangapani e Misra (2021), sugerem a comparação da *Lethal Dose* (dose letal) LD₅₀ entre o pesticida original e seus produtos de degradação. A LD₅₀ é referida como a quantidade de uma substância que ao ser ingerida, leva a morte de 50% da população testada e a mesma é expressa como a quantidade de substância por kg de peso corporal do organismo. Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA), a LD₅₀ oral pode ser classificada em alta toxicidade para valores menores que 50 mg/kg, toxicidade moderada para 50 a 500 mg/kg e baixa toxicidade para valores entre 500 e 5000 mg/kg (US EPA, 2013).

Para isto, foram comparados a dose letal LD₅₀ oral do diazinon e do 2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol (IMP) que foi utilizado como referência para este estudo, uma vez que as estruturas dos demais compostos obtidos são semelhantes. Realizando este comparativo, observou-se que a LD₅₀ do diazinon em ratos é de 1340 mg/kg, enquanto que a LD₅₀ do IMP é de 2700 mg/kg, nos mostrando que os compostos de degradação obtidos no processamento do diazinon por plasma são menos tóxicos (US EPA, 2004; MÜCKE; ALT; ESSER, 1970). No entanto, a respeito do etinil 6-metil-2-(propan-2-il) pirimidin-4-il hidrogenofosfato (composto 4), não é possível tirar conclusões a respeito de sua toxicidade, uma vez que estes dados não foram encontrados na literatura.

5 CONCLUSÃO

Os sistemas de plasma frio estudados, a saber, descarga de barreira dielétrica (DBD) e descarga luminescente (*glow discharge*), foram eficientes na desativação do pesticida. A tecnologia de plasma por descarga de barreira dielétrica alcançou sua degradação mais significativa de 9,44 ($\pm 0,09$) mg/L em condições de 20 kV, 30 min e 200 Hz. A voltagem e o tempo atuaram de forma sinérgica proporcionando aumento da capacidade de degradação do diazinon conforme uma destas ou ambas eram aumentadas. O tempo foi a variável independente mais influente nos processamentos por plasma DBD sendo possível trabalhar com voltagens menores, proporcionando maior segurança e vida útil para o processo, ao mesmo tempo que são alcançados níveis equivalentes de degradação.

Por sua vez, a frequência também apresentou significância na degradação do diazinon, influenciando nos tipos de compostos de degradação obtidos durante o processo, fato este que está associado aos tipos de espécies produzidas no plasma a depender da frequência utilizada e de como as mesmas interagem com as moléculas alvo. Nesse contexto, fica evidente a importância da frequência nos processamentos por plasma, sendo esta uma variável que deve ser levada em consideração, uma vez que a mesma traz diferenças aos resultados obtidos.

Para o caso do plasma de descarga luminescente, foi observado que com exceção da primeira condição experimental (10 mL/min e 10min), todas as demais configurações conseguiram degradar o diazinon, sendo a máxima degradação para este sistema de 8,19 ($\pm 0,92$) mg/L observada para a condição ótima de 30 mL/min e 30 min. Assim como para o plasma DBD, nesta tecnologia o tempo e o fluxo atuaram de forma sinérgica, no qual o aumento destes parâmetros ocasionou ganhos na capacidade de degradação. No entanto, os resultados mostraram que é de suma importância avaliar para cada caso, qual o fluxo de gás ideal, pois o aumento excessivo desta variável irá diluir as espécies reativas de plasma produzidas no meio, bem como reduzir o tempo de retenção destas espécies, causando redução na capacidade de descontaminação do sistema.

As análises por GC-MS comprovaram a degradação do diazinon, em que os principais mecanismos de desativação do pesticida envolveram processos de oxidação no grupo (P=S em P=O) e hidrólise da ligação (P-O) causadas especialmente por espécies reativas de oxigênio (ROS) como $\cdot\text{O}$ e $\cdot\text{OH}$ produzidas no plasma, que levaram à quebra da molécula em dois grupos menores como pirimidina e tiofosfato. Além do exposto, a comparação entre a LD₅₀ para o diazinon e demais compostos mostrou que os subprodutos de degradação encontrados possuem menor toxicidade.

Os sistemas de plasma frio estudados apresentaram potencial de degradação superior a concentração de diazinon normalmente encontrada em corpos de água. Portanto, o plasma é uma tecnologia eficiente para o tratamento de água contaminada por diazinon em condições médias de contaminação encontradas pelo mundo (0,001 a 257,91 $\mu\text{g/L}$).

REFERÊNCIAS

- A. Carmalin Sophia; LIMA, Eder C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 150, p. 1-17, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- ABEDI-FIROOZJAH, Reza et al. Non-thermal techniques: a new approach to removing pesticide residues from fresh products and water. **Toxin Reviews**, [S.L.], p. 1-14, 23 set. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15569543.2020.1786704>.
- AHMADIFARD, T. et al. Photocatalytic Degradation of Diazinon in Aqueous Solutions Using Immobilized MgO Nanoparticles on Concrete. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 17, n. 9, 25 set. 2019. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0154>.
- AHMED, Mohammad Boshir et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 323, p. 274-298, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.
- AKTAR, Wasim; SENGUPTA, Dwaipayan; CHOWDHURY, Ashim. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 1-12, 1 mar. 2009. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>.
- ALISTE, Marina et al. Solar-driven photocatalytic treatment as sustainable strategy to remove pesticide residues from leaching water. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 7, p. 7222-7233, 27 dez. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-07061-2>.
- ALVES JR, C., Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações. EDUFRN, 2001.
- ARDA, Gede; HSU, Chuang Liang. NONTHERMAL PLASMA: a review on its prospects on food processing. **Jurnal Teknik Pertanian Lampung (Journal Of Agricultural Engineering)**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 48, 31 mar. 2020. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Lampung. <http://dx.doi.org/10.23960/jtep-l.v9i1.48-54>.

ATTRI, Pankaj; ARORA, Bharti; CHOI, Eun Ha. Retracted Article: utility of plasma. **Rsc Adv.**, [S.L.], v. 3, n. 31, p. 12540-12567, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41277f>.

AGGARWAL, Vaneet et al. Diazinon—Chemistry and Environmental Fate: a california perspective. **Reviews Of Environmental Contamination And Toxicology**, [S.L.], p. 107-140, 22 out. 2012. Springer New York. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-5577-6_5.

BAI, Yanhong; CHEN, Jierong; YANG, Yun; GUO, Limei; ZHANG, Chunhong. Degradation of organophosphorus pesticide induced by oxygen plasma: effects of operating parameters and reaction mechanisms. **Chemosphere**, [S.L.], v. 81, n. 3, p. 408-414, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.071>.

BARANDA, Ana Beatriz et al. Static and Continuous flow-through pulsed light technology for pesticide abatement in water. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 340, p. 140-151, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.012>.

BARBA, Francisco J.; KOUBAA, Mohamed; PRADO-SILVA, Leonardo do; ORLIEN, Vibeke; SANT'ANA, Anderson de Souza. Mild processing applied to the inactivation of the main foodborne bacterial pathogens: a review. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 66, p. 20-35, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.011>.

BONNER, Matthew R.; ALAVANJA, Michael C. R.. Pesticides, human health, and food security. **Food And Energy Security**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 89-93, ago. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/fes3.112>.

BROSÉUS, R. et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. **Water Research**, [S.L.], v. 43, n. 18, p. 4707-4717, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.031>.

C.H. Walker, R. Sibly, S. Hopkin, D.B. Peakall, **Principles of Ecotoxicology**, CRC Press, 2012.

CHEN, Qiang; LI, Junshuai; LI, Yongfeng. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 48, n. 42, p.4240051, 24 set. 2015. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/00223727/48/42/424005>.

CARVALHO, Ana Paula Miléo Guerra; BARROS, Domingos Rodrigues; SILVA, Laiane Souza da; SANCHES, Edgar Aparecido; PINTO, Camila da Costa; SOUZA, Sérgio Michielon de; CLERICI, Maria Teresa Pedrosa Silva; RODRIGUES, Sueli; FERNANDES, Fabiano André Narciso; CAMPELO, Pedro Henrique. Dielectric barrier atmospheric cold plasma applied to the modification of Ariá (*Goeppertia allouia*) starch: effect of plasma generation voltage. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 182, p. 1618-1627, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.165>.

CHAMBERLAIN, Evelyn; SHI, Honglan; WANG, Tongwen; MA, Yinfa; FULMER, Alice; ADAMS, Craig. Comprehensive Screening Study of Pesticide Degradation via Oxidation and Hydrolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 354–363, 11 jan. 2012. <https://doi.org/10.1021/jf2033158>.

CHIDYA, Russel C. G.; ABDEL-DAYEM, Sherif M.; TAKEDA, Kazuhiko; SAKUGAWA, Hiroshi. Spatio-temporal variations of selected pesticide residues in the Kurose River in Higashi-Hiroshima city, Japan. **Journal Of Environmental Science And Health, Part B**, [S.L.], v. 53, n. 9, p. 602-614, 23 jul. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2018.1473972>.

CONG, Laixin; HUANG, Mingming; ZHANG, Jianhao; YAN, Wenjing. Effect of dielectric barrier discharge plasma on the degradation of malathion and chlorpyrifos on lettuce. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 101, n. 2, p. 424-432, 15 ago. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.10651>.

COUTINHO, Nathalia M. et al. Cold plasma processing of milk and dairy products. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 74, p. 56-68, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.008>.

CRUZEIRO, Catarina; ROCHA, Eduardo; PARDAL, Miguel Ângelo; ROCHA, Maria João. Seasonal-spatial survey of pesticides in the most significant estuary of the Iberian Peninsula – the Tagus River estuary. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 126, p. 419-427, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.005>.

DOJČINOVIĆ, Biljana P. et al. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 192, n. 2, p. 763-771, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.086>.

Dorraki, Naghme; Mahdavi, Vahideh; Ghomi, Hamid; Ghasempour, Alireza. Elimination of diazinon insecticide from cucumber surface by atmospheric pressure air-dielectric barrier discharge plasma. **Biointerphases**, v. 11, n. 4, p. 041007, dez. 2016 <https://doi.org/10.1116/1.4971382>.

EHLBECK, J; SCHNABEL, U; POLAK, M; WINTER, J; VON WOEDTKE, Th; BRANDENBURG, R; HAGEN, T von Dem; WELTMANN, K-D. Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 013002, 8 dez. 2010. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/1/013002>.

EKEZIE, Flora-Glad Chizoba et al. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: current applications and future trends. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 69, p. 46-58, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.007>.

FIROZJAEI, S. A. A. et al. A review on biodegradation of toxic organophosphate compounds. **Journal of Applied Biotechnology Reports**, v. 2, n. 2, p. 215–224, 2015.

FOSTER, John et al. Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification. *Ieee Transactions On Plasma Science*, [s.l.], v. 40, n. 5, p.1311-1323, maio 2012. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tps.2011.2180028>.

GANESAN, Abirami R.; TIWARI, Uma; EZHILARASI, P. N.; RAJAURIA, Gaurav. Application of cold plasma on food matrices: a review on current and future prospects. **Journal Of Food Processing And Preservation**, [S.L.], v. 45, n. 1, dez. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpp.15070>.

GAVAHIAN, Mohsen.; SARANGAPANI, Chaitanya.; MISRA, N. N. Cold plasma for mitigating agrochemical and pesticide residue in food and water: Similarities with ozone and

ultraviolet technologies. **Food Research International**, v. 141, p. 110-138, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110138>.

GOIANA, Mayara Lima; BRITO, Edy Sousa de; ALVES FILHO, Elenilson Godoy; MIGUEL, Emílio de Castro; FERNANDES, Fabiano André Narciso; AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de; ROSA, Morsyleide de Freitas. Corn starch based films treated by dielectric barrier discharge plasma. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 183, p. 2009-2016, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.210>.

GUO, He; JIANG, Nan; WANG, Huijuan; LU, Na; SHANG, Kefeng; LI, Jie; WU, Yan. Pulsed discharge plasma assisted with graphene-WO₃ nanocomposites for synergistic degradation of antibiotic enrofloxacin in water. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 372, p. 226-240, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.119>.

HASANUZZAMAN, M.; RAHMAN, M. A.; ISLAM, M. S.; SALAM, M. A.; NABI, M. R. Pesticide residues analysis in water samples of Nagarpur and Saturia Upazila, Bangladesh. **Applied Water Science**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1-6, 24 jan. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-018-0655-4>.

HASSAN, Siham S. et al. Novel bioadsorbents based on date pits for organophosphorus pesticide remediation from water. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 103593, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103593>.

HOSSEINI, Seyyede Faezeh; NASSEHINIA, Hamidreza; NAZARI, Hossein; SHAHAMAT, Yusuf Dadban; GHORABA, Zahra; MOEINIAN, Khalilollah. Determination of diazinon concentration by Gas Chromatography - Mass Spectrometry in underground drinking water resources located near the rice fields, before and after the pesticide spraying. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 170, p. 106600, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2021.106600>.

ISLAM, Md. Nazibul; BINT-E-NASER, Samavi Farnush; KHAN, Mohidus Samad. Pesticide Food Laws and Regulations. **Pesticide Residue In Foods**, [S.L.], p. 37-51, 2017. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-52683-6_3.

JIANG, Bo et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 236, p. 348-368, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.

JOLODAR, Neda Rafiee; KARIMI, Saeed; BOUTEH, Ehsan; BALIST, Jahanbakhsh; PROSSER, Ryan. Human health and ecological risk assessment of pesticides from rice production in the Babol Roud River in Northern Iran. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 772, p. 144729, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144729>.

KAILANI, Mohammed H.; AL-ANTARY, Tawfiq M.; ALAWI, Mahmoud A.. Monitoring of pesticides residues in soil samples from the southern districts of Jordan in 2016/2017. **Toxin Reviews**, [S.L.], p. 1-17, 28 mar. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15569543.2019.1580747>.

KHAN, Muhammad Saiful Islam; LEE, Na Ri; AHN, Jaehwan; KIM, Ji Young; KIM, Jong Hoon; KWON, Ki Hyun; KIM, Yun-Ji. Degradation of different pesticides in water by microplasma: the roles of individual radicals and degradation pathways. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 28, n. 7, p. 8296-8309, 14 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-11127-x>.

KOULOUMBOS, V. N. et al. Identification of photocatalytic degradation products of diazinon in TiO₂ aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 14, n. 8, p. 803–817, 1 ago. 2003. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(03\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(03)00333-7).

KUO, Jen-Ni; SOON, Alicia Y.; GARRETT, Christine; WAN, Michael T. K.; PASTERNAK, John P.. Agricultural pesticide residues of farm runoff in the Okanagan Valley, British Columbia, Canada. **Journal Of Environmental Science And Health, Part B**, [S.L.], v. 47, n. 4, p. 250-261, abr. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2012.636588>.

LAGUNAS-ALLUÉ, Laura; MARTÍNEZ-SORIA, María-Teresa; SANZ-ASENSIO, Jesús; SALVADOR, Arnaud; FERRONATO, Corinne; CHOVELON, Jean Marc. Photocatalytic degradation of boscalid in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates

and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 98, n. 3-4, p. 122-131, 1 ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.020>.

LANGLEY, Ricky L.; MORT, Sandra Amiss. Human Exposures to Pesticides in the United States. **Journal Of Agromedicine**, [S.L.], v. 17, n. 3, p. 300-315, jul. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/1059924x.2012.688467>.

LEE, Yunhee; KIM, Yun-Ji; KHAN, Muhammad Saiful Islam; NA, Yun-Cheol. Identification and determination of by-products originating from ozonation of chlorpyrifos and diazinon in water by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal Of Separation Science**, [S.L.], v. 43, n. 21, p. 4047-4057, 24 set. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.202000584>.

LI, Wei; WU, Ruiqing; DUAN, Jinming; SAINT, Christopher P.; VAN LEEUWEN, John. Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: removal and transformation to toxic oxon byproducts. **Water Research**, [S.L.], v. 105, p. 1-10, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.052>.

LIAO, Xinyu et al. Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: a review. **Food Control**, [S.L.], v. 75, p. 83-91, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.021>.

MAGUREANU, M; BRADU, C; PARVULESCU, V I. Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 51, n. 31, p. 313002, 10 jul. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aacd9c>.

Marczewski AW, Seczkowska M, Deryło-Marczewska A, Blachnio M (2016) Equilíbrio de adsorção e cinética de pesticidas fenoxiácidos selecionados em carvão ativado: efeito da temperatura. **Adsorption** 22 (4–6): 777–790. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9774-0>

MISRA, N. N.; SCHLÜTER, O. K.; CULLEN, P. J. **Cold plasma in food and agriculture: fundamentals and application**. London: Academic Press, 2016. 380 p.

MISRA, N. N.; TIWARI, B. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S.; CULLEN, P. J.. Nonthermal Plasma Inactivation of Food-Borne Pathogens. **Food Engineering Reviews**, [S.L.], v. 3, n. 3-

4, p. 159-170, 5 out. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12393-011-9041-9>.

MISRA, N.N.. The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 45, n. 2, p. 229-244, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2015.06.005>.

MISRA, N.N.; JO, Cheorun. Applications of cold plasma technology for microbiological safety in meat industry. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 64, p. 74-86, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.04.005>.

MISRA, N.N.; PATIL, Sonal; MOISEEV, Tamara; BOURKE, Paula; MOSNIER, J.P.; KEENER, K.M.; CULLEN, P.J.. In-package atmospheric pressure cold plasma treatment of strawberries. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 125, p. 131-138, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.023>.

MOUSAVI, Seyyedeh Mahbubeh; IMANI, Sohrab; DORRANIAN, Davoud; LARIJANI, Kambiz; SHOJAEE, Mahmoud. Original Article. Effect of cold plasma on degradation of organophosphorus pesticides used on some agricultural products. **Journal Of Plant Protection Research**, [S.L.], v. 57, n. 1, p. 25-35, 1 ago. 2017. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/jppr-2017-0004>.

MOUTIQ, R. et al. Atmospheric Pressure Cold Plasma as a Potential Technology to Degrade Carbamate Residues in Water. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 40, n. 5, p. 1291–1309, set. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10093-z>.

MÜCKE, W.; ALT, K. O.; ESSER, H. O. Degradation of ¹⁴C-labeled Diazinon in the rat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 208–212, abr. 1970. <https://doi.org/10.1021/jf60168a020>.

ORAJI, Rahim. **The effect of plasma treatment on flax fibres**. 2008. 138 f. Dissertação (Mestrado), Department Of Agricultural And Bioresource Engineering, University Of Saskatchewan, Saskatoon, 2008.

PERALTA, Marcos E. et al. Nanomaterials with Tailored Magnetic Properties as Adsorbents of Organic Pollutants from Wastewaters. **Inorganics**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 24, 31 mar. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/inorganics8040024>.

PÉREZ-LUCAS, Gabriel et al. Decline of fluroxypyr and triclopyr residues from pure, drinking and leaching water by photo-assisted peroxonation. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 137, p. 358-365, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.039>.

PÉREZ-LUCAS, Gabriel; VELA, Nuria; AATIK, Abderrazak El; NAVARRO, Simón. Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. **Pesticides - Use And Misuse And Their Impact In The Environment**, [S.L.], 17 jul. 2019. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.82418>.

PERIS, Andrea; ELJARRAT, Ethel. Multi-residue Methodologies for the Analysis of Non-polar Pesticides in Water and Sediment Matrices by GC–MS/MS. **Chromatographia**, [S.L.], v. 84, n. 5, p. 425-439, 15 mar. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10337-021-04026-x>.

PHAN, Khanh Thi Kim; PHAN, Huan Tai; BRENNAN, Charles S.; PHIMOLSIRIPOL, Yuthana. Nonthermal plasma for pesticide and microbial elimination on fruits and vegetables: an overview. **International Journal Of Food Science & Technology**, [S.L.], v. 52, n. 10, p. 2127-2137, 18 jun. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.13509>.

PISARENKO, A. N. et al. Effects of molecular ozone and hydroxyl radical on formation of N-nitrosamines and perfluoroalkyl acids during ozonation of treated wastewaters. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 1, n. 5, p. 668–678, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5EW00046G>.

Pooja, M., & Latika, Y. (2014). Uses of pesticide in foods: curse for health. **Asian Journal of Bio Science**, 9, 123-128.

QI, Hang; HUANG, Qingguo; HUNG, Yen-Con. Effectiveness of electrolyzed oxidizing water treatment in removing pesticide residues and its effect on produce quality. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 239, p. 561-568, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.144>.

Ranjitha Gracy, T.K., Gupta, V., and Mahendran, R., 2019. Influence of low-pressure nonthermal dielectric barrier discharge plasma on chlorpyrifos reduction in tomatoes. *Journal of food process engineering*, [S.L.], v. 42, n. 6, set. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpe.13242>.

RODRIGUES, Flavio Thihara et al. Degradation of profenofos in aqueous solution and in vegetable sample by electron beam radiation. **Radiation Physics And Chemistry**, [S.L.], v. 166, p. 108441-600, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108441>.

ROMANI, Viviane Patrícia; OLSEN, Bradley; COLLARES, Magno Pinto; OLIVEIRA, Juan Rodrigo Meireles; PRENTICE-HERNÁNDEZ, Carlos; MARTINS, Vilásia Guimarães. Improvement of fish protein films properties for food packaging through glow discharge plasma application. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 87, p. 970-976, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.022>.

ROY, N. C.; HASAN, M. M.; TALUKDER, M. R.; HOSSAIN, M. D.; CHOWDHURY, A. N.. Prospective Applications of Low Frequency Glow Discharge Plasmas on Enhanced Germination, Growth and Yield of Wheat. **Plasma Chemistry And Plasma Processing**, [S.L.], v. 38, n. 1, p. 13-28, 20 jan. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-017-9855-1>.

SALEH, Iman A.; ZOUARI, Nabil; AL-GHOUTI, Mohammad A.. Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 19, p. 101026, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.

SALIMI, Maryam et al. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in aop technologies. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 189, n. 8, p. 500-600, 24 jul. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-017-6097-x>.

SARANGAPANI, Chaitanya; MISRA, N.N.; MILOSAVLJEVIC, Vladimir; BOURKE, Paula; O'REGAN, Finbarr; CULLEN, P.J. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold

plasma. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 9, p. 225-232, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.003>.

SARANGAPANI, Chaitanya; O'TOOLE, Grainne; CULLEN, P.J.; BOURKE, Paula. Atmospheric cold plasma dissipation efficiency of agrochemicals on blueberries. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [S.L.], v. 44, p. 235-241, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2017.02.012>.

SEGAT, Annalisa; MISRA, N.N.; CULLEN, P.J.; INNOCENTE, Nadia. Effect of atmospheric pressure cold plasma (ACP) on activity and structure of alkaline phosphatase. **Food And Bioproducts Processing**, [S.L.], v. 98, p. 181-188, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.01.010>.

SHANKAR, Aparajita et al. Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 1821-1830, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.016>.

SHAH, Muhammad Dawood; IQBAL, Mohammad. Diazinon-induced oxidative stress and renal dysfunction in rats. **Food And Chemical Toxicology**, [S.L.], v. 48, n. 12, p. 3345-3353, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2010.09.003>.

US EPA (2004). **Interim Reregistration Eligibility Decision (IRED): DIAZINON**. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <bit.ly/EPAGov>. Acesso em 12 jan 2022.

US EPA (2005). **Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria: Diazinon, Final**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-03/documents/ambient-wqc-diazinon-final.pdf>>. Acesso em 12 jan 2022.

US EPA (2013). **Recognition and Management of Pesticide Poisonings**. Overviews and Factsheets. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticide-worker-safety/recognition-and-management-pesticide-poisonings>>. Acesso em: 12 jan. 2022.

VANRAES, Patrick; GHODBANE, Houria; DAVISTER, Dries; WARDENIER, Niels; NIKIFOROV, Anton; VERHEUST, Yannick P.; VAN HULLE, Stijn W.H.; HAMDAR, Oualid; VANDAMME, Jeroen; VAN DURME, Jim. Removal of several pesticides in a falling

water film DBD reactor with activated carbon textile: energy efficiency. **Water Research**, [S.L.], v. 116, p. 1-12, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.004>.

VELA, Nuria et al. Photocatalytic oxidation of six endocrine disruptor chemicals in wastewater using ZnO at pilot plant scale under natural sunlight. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 35, p. 34995-35007, 20 mar. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-1716-9>.

WANG, C.; SHIH, Y. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. **Separation and Purification Technology**, v. 140, p. 6–12, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.005>.

WANG, C.; SHIH, Y. Facilitated ultrasonic irradiation in the degradation of diazinon insecticide. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 3, p. 110–116, maio 2016. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.003>.

WANG, Dan; SINGHASEMANON, Nan; GOH, Kean S.. A review of diazinon use, contamination in surface waters, and regulatory actions in California across water years 1992–2014. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 189, n. 7, p. 1-12, 5 jun. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-017-6026-z>.

XIAO, Hong-Wei et al. Recent developments and trends in thermal blanching – A comprehensive review. **Information Processing In Agriculture**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 101-127, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inpa.2017.02.001>.

ZARRINI, Gholamreza et al. Plasma can reduce Staphylococcus epidermidis biofilm formation on medical polymers. **Progress In Biological Sciences**, [S.L.], v. 6, n. 1, out. 2016. University of Tehran. <http://dx.doi.org/10.22059/pbs.2016.59005>.

ZEKKAOUI, Chemseddine; BERRAMA, Tarek; DUMOULIN, David; BILLON, Gabriel; KADMI, Yassine. Optimal degradation of organophosphorus pesticide at low levels in water using fenton and photo-fenton processes and identification of by-products by GC-MS/MS. **Chemosphere**, [S.L.], v. 279, p. 130544, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130544>.

ZHANG, Hao; MA, Danyan; QIU, Rongliang; TANG, Yetao; DU, Changming. Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: a review. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 313, p. 157-170, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.067>.

ZHANG, Xinyue; WAGATSUMA, Kazuaki. Comparative investigation of the emission characteristics between 6.78-MHz radio-frequency and direct-current glow discharge plasmas for atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S.L.], v. 147, p. 109-114, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.020>.

ZHANG, Yuanyuan; HOU, Yaxi; CHEN, Fang; XIAO, Zhiyong; ZHANG, Jianing; HU, Xiaosong. The degradation of chlorpyrifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradiation: effect of parameters and degradation pathway. **Chemosphere**, [S.L.], v. 82, n. 8, p. 1109-1115, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.081>.

ZHANG, Zhi-Hong; WANG, Lang-Hong; ZENG, Xin-An; HAN, Zhong; BRENNAN, Charles S.. Non-thermal technologies and its current and future application in the food industry: a review. **International Journal Of Food Science & Technology**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 1-13, 12 ago. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.13903>.

ZOLFAGHARI, Pezhman et al. Facile surface modification of immobilized rutile nanoparticles by non-thermal glow discharge plasma: effect of treatment gases on photocatalytic process. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 490, p. 266-277, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.077>.