



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

MAIRLANE SILVA DE ALENCAR

**DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE QUATRO PESTICIDAS UTILIZANDO
TECNOLOGIAS NÃO TÉRMICAS COM FOCO NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

FORTALEZA

2026

MAIRLANE SILVA DE ALENCAR

DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE QUATRO PESTICIDAS UTILIZANDO
TECNOLOGIAS NÃO TÉRMICAS COM FOCO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

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.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2026

MAIRLANE SILVA DE ALENCAR

DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DE QUATRO PESTICIDAS UTILIZANDO
TECNOLOGIAS NÃO TÉRMICAS COM FOCO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

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.

Aprovada em: 24/02/2026.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Renata de Oliveira Silva
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

A Deus.

Ao meu esposo e a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar durante essa caminhada.

Ao meu esposo Iann, pelo amor, apoio, paciência e incentivo, por sempre acreditar e torcer por mim.

A minha família, Rivalda, Claudio, Nazaré, Mayrla, Mariana, João Gabriel, Ana Luiza, Maria Fernanda, Leda, Evandro, Lays, Cauan pelo carinho, compreensão e por sempre torcerem pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, pela excelente orientação, confiança e inúmeras contribuições ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora Dra. Renata de Oliveira Silva e prof. Dra. Carla Bastos Vidal, pela disponibilidade, atenção e contribuições que enriqueceram esse trabalho.

Ao laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processo (A&DP) e ao Laboratório de Química Instrumental (LQI) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (Nutec), pela infraestrutura e suporte técnico que possibilitaram a realização desta pesquisa.

Aos integrantes do A&DP, Dayanne e Mayara, por todo auxílio e aprendizado.

Ao prof. Dr. Emilio de Castro Miguel do Laboratório de Biomateriais, pela contribuição com os testes de toxicidade.

Aos meus amigos do trabalho, Cleidiane, Crisiana, Denilson, Felipe, Renata, Luana, Nayara, Raquel, Luiza, Rubens, pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos do mestrado, Mikaelly, Rebecca e Carlos, pelo companheirismo e pela troca de conhecimento, tornando essa jornada mais leve.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, pelos ensinamentos e contribuições para minha formação.

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O uso crescente de pesticidas na agricultura tem causado sérios impactos ambientais, contaminando solos e águas, e por consequência, causa também riscos à saúde humana. Os processos convencionais utilizados atualmente para o tratamento de água são ineficazes com relação a remoção de pesticidas, o que impulsiona a busca por novas alternativas a fim de minimizar esses impactos. Com isso, tecnologias não térmicas têm se destacado como alternativas promissoras para o tratamento de água contaminadas, principalmente por operar sem adição de produtos químicos e por possuírem muitas espécies reativas altamente oxidantes capazes de degradar pesticidas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo degradar simultaneamente quatro pesticidas (aldrin, dieldrin, clorpirifós e deltametrina) em solução aquosa utilizando ultrassom, plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD), plasma de descarga luminescente e plasma de descarga corona. Diferentes condições operacionais foram investigadas para cada técnica: densidade de potência (3125, 4687,5 e 6250 W/L) e tempo (3, 6,5 e 10 minutos) no ultrassom; vazão de fluxo (10, 20 e 30 mL/min) e tempo (5, 10 e 15 minutos) na descarga luminescente; e frequência (50, 500 e 100Hz; 5, 10 e 15 kHz) e tempo (5, 10 e 15 minutos) nas descargas de barreira dielétrica e corona, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos em batelada e as taxas de degradação foram quantificadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). De modo geral, as eficiências de degradação foram satisfatórias, com resultados variando de 60,33 a 99,98%. O ultrassom em curtos tempos e na menor potência já atingiu resultados acima de 98% de degradação de todos os pesticidas e tecnologias estudadas, o que gera ainda mais interesse em termos econômicos. No processamento utilizando o DBD, o aldrin obteve degradação acima de 99% em todas as condições operacionais testadas, mesmo esse pesticida sendo um poluente orgânico persistente. Na descarga luminescente obteve resultados bem semelhantes e acima de 95% de eficiência de degradação dos quatro pesticidas. A descarga corona apresentou maior eficiência na degradação do aldrin e atingiu melhores resultados no maior tempo estudado (15 minutos). Apesar da elevada eficiência de degradação dos pesticidas, a identificação dos subprodutos formados não foi conclusiva pela técnica analítica empregada. Entretanto, com os ensaios de toxicidade por zebrafish concluiu-se que não houve formação de subprodutos tóxicos durante todos os processamentos estudados.

Palavras-chave: tecnologias não térmicas; plasma frio; ultrassom.

ABSTRACT

The increasing use of pesticides in agriculture has caused serious environmental impacts, contaminating soils and water, and consequently, also poses risks to human health. The conventional processes currently used for water treatment are ineffective in removing pesticides, which drives the search for new alternatives to minimize these impacts. As a result, non-thermal technologies have stood out as promising alternatives for treating contaminated water, mainly because they operate without the addition of chemicals and possess many highly oxidizing reactive species capable of degrading pesticides. In this context, the present work aimed to simultaneously degrade four pesticides (aldrin, dieldrin, chlorpyrifos, and deltamethrin) in aqueous solution using ultrasound, dielectric barrier discharge (DBD) plasma, glow discharge plasma, and corona discharge plasma. Different operational conditions were investigated for each technique: power (3125, 4687,5 and 6250 W/L) and time (3, 6.5, and 10 minutes) for ultrasound; flow rate (10, 20, and 30 mL/min) and time (5, 10, and 15 minutes) for glow discharge; and frequency (50, 500, and 1000 Hz; 5, 10, and 15 kHz) and time (5, 10, and 15 minutes) for the dielectric barrier and corona discharges, respectively. The experiments were conducted in batch mode, and degradation rates were quantified by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Overall, the degradation efficiencies were satisfactory, with results ranging from 60.33 to 99.98%. Ultrasound, even at short times and the lowest power, already achieved degradation results above 98% for all studied pesticides and technologies, which generates even more interest in economic terms. In the processing using DBD, aldrin achieved degradation above 99% in all operational conditions tested, despite this pesticide being a persistent organic pollutant. Glow discharge yielded very similar results, with degradation efficiency above 95% for the four pesticides. Corona discharge showed the highest efficiency in aldrin degradation and achieved the best results at the longest time studied (15 minutes). Despite the high degradation efficiency of the pesticides, the identification of the formed byproducts was inconclusive using the analytical technique employed. However, based on the zebrafish toxicity assays, it was concluded that no toxic byproducts were formed during any of the studied treatments.

Keywords: non-thermal technologies; cold plasma; ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Fórmula estrutural do pesticida a) Aldrin e b) Dieldrin..... | 17 |
| Figura 2 - Fórmula estrutural do Clorpirifós | 18 |
| Figura 3 - Fórmula estrutural da Deltametrina | 18 |
| Figura 4 - Uso de pesticidas, principais países (2022) | 19 |
| Figura 5 - Fenômeno de cavitação e algumas possíveis reações no processo com ultrassom em água..... | 21 |
| Figura 6 - Esquema de um sistema de plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) | 23 |
| Figura 7 - Esquema de um sistema de plasma de descarga luminescente..... | 24 |
| Figura 8 - Esquema de um sistema de descarga corona | 26 |
| Figura 9 - Sistema de ultrassom | 29 |
| Figura 10 - Sistema de DBD | 29 |
| Figura 11 - Sistema de descarga luminescente | 30 |
| Figura 12 - Sistema de descarga corona | 31 |
| Figura 13 - Sistema de Micro Extração em Fase Sólida na amostra aquosa com os pesticidas | 32 |
| Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Aldrin utilizando o Ultrassom..... | 36 |
| Figura 15 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Aldrin utilizando a descarga luminescente | 37 |
| Figura 16 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Dieldrin utilizando a descarga corona | 39 |
| Figura 17 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Clorpirifós utilizando o DBD | 41 |
| Figura 18 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Clorpirifós utilizando a descarga corona | 41 |
| Figura 19 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação da Deltametrina utilizando o Ultrassom..... | 43 |
| Figura 20 - Cromatograma (a) do branco da fibra, (b) da amostra aquosa com os pesticidas antes dos processamentos e (c) da amostra aquosa com os pesticidas após o processamento utilizando a descarga luminescente | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 21 - Imagens obtidas após 24h e 96h de exposição do teste de toxicidade para o controle negativo (água), positivo (dicloroanilina) e das amostras tratadas por DBD nas concentrações de 1, 10 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ | 47 |
| Figura 22 - Taxa de sobrevivência do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de DBD..... | 48 |
| Figura 23 - Taxa de eclosão do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de DBD..... | 48 |
| Figura 24 - Taxa de deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de DBD..... | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Pesticidas e suas respectivas concentrações iniciais estudadas..... | 27 |
| Tabela 2 - Sumário do planejamento experimental | 31 |
| Tabela 3 - Taxas de degradação do aldrin em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona | 35 |
| Tabela 4 - Taxas de degradação do dieldrin em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona | 38 |
| Tabela 5 - Taxas de degradação do clorpirifós em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona | 40 |
| Tabela 6 - Taxas de degradação do deltametrina em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona | 42 |
| Tabela 7 - Condição operacional ótima para cada pesticida e processamento estudado..... | 44 |
| Tabela 8 - Pesticidas e seus respectivos tempos de retenção | 46 |
| Tabela 9 - Faixa de tempo, potencia, energia consumida e custos operacionais para cada processo | 49 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. OBJETIVOS (GERAL E ESPECÍFICOS) | 15 |
| 2.1 Objetivo geral | 15 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 15 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 3.1 Pesticidas (definição, vantagens, desvantagens, classificação, usos e pesticidas estudados) | 16 |
| 3.2 Tecnologias não térmicas | 19 |
| 3.2.1 Ultrassom | 20 |
| 3.2.2 Plasma..... | 22 |
| 3.2.2.1 <i>Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)</i> | 23 |
| 3.2.2.2 <i>Plasma de Descarga Luminescente</i> | 24 |
| 3.2.2.3 <i>Plasma de Descarga Corona</i> | 25 |
| 4. METODOLOGIA | 27 |
| 4.1 Materiais | 27 |
| 4.2 Degradação dos Pesticidas | 28 |
| 4.2.1 Degradação de pesticidas por ultrassom | 28 |
| 4.2.2 Degradação de pesticidas por plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) .. | 29 |
| 4.2.3 Degradação de pesticidas por plasma de Descarga Luminescente (<i>Glow Discharge</i>) | 30 |
| 4.2.4 Degradação de pesticidas por plasma de Descarga Corona | 30 |
| 4.3 Análises Químicas | 31 |
| 4.3.1 Extração via MEFS | 31 |
| 4.3.2 Quantificação e Identificação dos compostos via CG/EM..... | 32 |
| 4.4 Cálculo do consumo energético e custos operacionais | 33 |
| 4.5 Teste de toxicidade por zebrafish | 34 |
| 4.6 Análise Estatística | 34 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 Aldrin | 35 |
| 5.2 Dieldrin | 37 |
| 5.3 Clorpirifós | 39 |
| 5.4 Deltametrina | 42 |
| 5.5 Condição operacional ótima | 43 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.6 | Identificação dos produtos de degradação | 44 |
| 5.7 | Toxicidade por zebrafish | 46 |
| 5.8 | Análise do consumo energético e custos operacionais..... | 49 |
| 6. | CONCLUSÃO | 51 |
| | REFERÊNCIAS | 52 |
| | ANEXO A – Cromatogramas das amostras após os processamentos | 57 |
| | APÊNDICE A – Resultados dos cálculos de energia consumida e custos operacionais de todos os parâmetros analisados..... | 59 |
| | APÊNDICE B – Resultado das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o Ultrassom | 60 |
| | APÊNDICE C – Resultado das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de descarga luminescente | 61 |
| | APÊNDICE D – Resultado das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de descarga corona..... | 62 |

1. INTRODUÇÃO

Diante do crescimento demográfico acelerado mundial, a demanda por alimentos no mundo aumentou e conseqüentemente, intensificou-se o uso de pesticidas na agricultura. Os pesticidas são insumos agrícolas utilizados para proteger as culturas contra pragas e doenças, além de garantir maior produtividade e segurança alimentar. No entanto, são produtos tóxicos que podem causar diversos impactos ambientais, contaminando solos e águas, reduz a biodiversidade, afetando organismos não-alvos e também traz riscos à saúde humana (SOUZA; SOUZA, 2022; FAO, 2024).

As águas contaminadas por pesticidas é uma preocupação global de saúde e representam uma ameaça tanto a vida aquática, afetando diretamente as plantas aquáticas, peixes e outros organismo, como também a saúde humana, pois compromete a qualidade da água, reduzindo sua potabilidade (PANIS *et al.*, 2022; BARIZON *et al.*, 2022).

Em 2022, houve aumento na utilização de defensivos agrícolas de 4% em relação a 2021, aumento de 13% na última década e duplicou a quantidade desde 1990, o que causa preocupação tanto no ponto de vista ambiental, como também de saúde pública (FAO, 2024).

Diante de toda essa problemática da contaminação nas águas por pesticidas e que gera muitos impactos ambientais e de saúde humana, é preciso estudar e desenvolver produtos e/ou técnicas que mimetizem essa situação (GAVAHIAN; SARANGAPANI; MISRA, 2021).

Embora os processos convencionais de tratamento de água sejam eficientes na remoção de partículas e na desinfecção, eles apresentam baixa eficiência na degradação de pesticidas, principalmente aqueles classificados como poluentes persistentes. Outro processo é a adsorção, que é uma técnica que vem sendo estudada e aplicada na remoção de pesticidas, porém possui limitações, pois não promove efetivamente a degradação dos pesticidas e sim retém esses compostos em outra fase, ou seja, gera outras formas de resíduos que precisará de um outro tratamento para ser descartado (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Portanto, processos de oxidação avançada com foco em tecnologias não térmicas, como ultrassom e plasma frio têm sido estudados a fim de degradar resíduos de pesticidas em águas e alimentos. Ambas as tecnologias possuem diversas vantagens: operam a temperatura ambiente, não necessita da adição de produtos químicos, pode utilizar uma fonte de energia renovável, tornando o processo mais sustentável, o processamento é rápido (tempos reduzidos

de processamento comparada a outras técnicas), além de alta eficiência de degradação (ANDRADE; AUGUSTI; LIMA, 2021; GAVAHIAN *et al.*, 2021).

Durante o processamento para a remoção de pesticidas em água, o ultrassom por meio de cavitação acústica, gera microbolhas que colapsam criando regiões de alta temperatura e pressão, com isso promovem a ionização da molécula da água, bem como gera a formação de radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila, que se ligam às moléculas de pesticidas, obtendo assim a degradação desses compostos (WANG *et al.*, 2023).

Descarga de Barreira Dielétrica (DBD), descarga luminescente e descarga corona são exemplos de técnicas de plasma frio. O plasma é uma atmosfera gasosa ionizada e durante a formação do plasma são formadas várias espécies reativas, como radicais, moléculas, e assim como no ultrassom, essas espécies reagem com as moléculas de pesticidas e vão alterar e/ou degradar as moléculas perigosas a saúde (ZHANG *et al.*, 2017).

Nesse contexto, como forma de minimizar os impactos ambientais e de saúde pública e mitigar o problema de resíduos de pesticidas em águas, o presente trabalho tem como objetivo degradar quatro pesticidas (Aldrin, Dieldrin, Clorpirifós e Deltametrina) utilizando diferentes tecnologias não térmicas (ultrassom, plasma de descarga de barreira dielétrica, plasma de descarga luminescente e plasma de descarga corona) para servir como tratamento de água, bem como avaliar a toxicidade dos subprodutos formados durante o processo.

2. OBJETIVOS (GERAL E ESPECÍFICOS)

2.1 Objetivo geral

- Degradar os pesticidas Aldrin, Dieldrin, Clorpirifós e Deltametrina utilizando técnicas de ultrassom, plasma de Descarga de Barreira Dielétrica, plasma de descarga luminescente e plasma de descarga corona, visando à aplicação no tratamento de água.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência das técnicas de ultrassom, Descarga de Barreira Dielétrica plasma de descarga luminescente e plasma de descarga corona na degradação de quatro pesticidas: Aldrin, Dieldrin, Clorpirifós e Deltametrina, quantificando a porcentagem degradada.
- Avaliar as melhores condições operacionais das quatro técnicas utilizadas.
- Avaliar a toxicidade das amostras de água após tratamento com as tecnologias não térmicas, utilizando embriões de zebrafish para verificar se houve a formação de subprodutos tóxicos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Pesticidas (definição, vantagens, desvantagens, classificação, usos e pesticidas estudados)

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura – FAO, os pesticidas podem ser definidos como qualquer substância ou uma mistura de substâncias que são utilizadas para prevenção, destruição ou controle de espécies indesejadas durante a produção, processamento, armazenamento ou comercialização de alimentos e commodities agrícolas. Além disso, auxiliam no crescimento da planta e fornecem melhor padrão de qualidade aos produtos plantados (MORAES, 2019).

As principais desvantagens dos pesticidas é que são produtos perigosos, pois provocam danos ao meio ambiente, contaminando solos e águas, como também a saúde humana, que pode levar desde sintomas mais leves como, dores de cabeça, náuseas, diarreia, como também problemas mais severos, como dificuldade respiratórias, paralisias, câncer e dependendo do grau de intoxicação pode levar até mesmo ao óbito (SOUZA *et al.*, 2022).

Pesticidas, também chamados de defensivos agrícolas, podem ser classificados quanto à sua: finalidade, grupo químico e toxicidade. Quanto à finalidade depende do organismo-alvo que se deseja prevenir, por exemplo, se for insetos, utiliza-se um produto que seja inseticida, se for fungos, utiliza-se fungicidas (IPCS, 2018).

Existem vários grupos químicos que são classificados de acordo com as moléculas e estruturas dos pesticidas. O grupo organofosforado são derivados de ácidos contendo fósforo em sua molécula, como o clorpirifós e malation. Já o grupo carbamatos são derivados do ácido carbâmico. Os piretróides são derivados das piretrinas naturais das flores de *Chrysanthemum cinerariifolium*, como a deltametrina e cipermetrina. Os organoclorados são compostos à base de carbono com radicais cloro e são do grupo de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), alguns exemplos são o Aldrin e Dieldrin (PARANÁ, 2018).

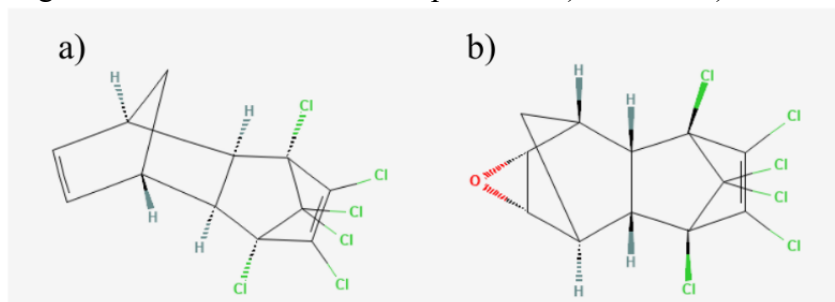
Quanto a classificação toxicológica, em 2019, a ANVISA aprovou um novo marco regulatório dos pesticidas no Brasil, que atualiza os critérios de avaliação e classificação toxicológica desses produtos, alinhado ao Sistema Globalmente Harmonizado (GHS), que padroniza critérios com países da União Europeia e Ásia. A classificação possui seis categorias, variando de extremamente tóxico até não classificado, para produtos de baixíssimo potencial de dano, no qual cada categoria indica danos em caso de contato com a boca (oral), pele

(dérmico) e nariz (inalatória). Além de estabelecer mudanças na rotulagem com o uso de cores, palavras de alerta e pictogramas, facilitando a identificação dos riscos à saúde humana e promovendo maior segurança no uso desses produtos (ANVISA, 2019).

Durante a aplicação de pesticidas, os agricultores e trabalhadores rurais podem se contaminar diretamente ao manusear esses produtos caso não estejam utilizando os equipamentos de proteção adequados. Outra forma de intoxicação por pesticidas é através de frutas, verduras ou outros alimentos que estejam contaminados com esses compostos. Durante a aplicação desses produtos, pode haver dispersão pelo vento, ou seja, partículas podem atingir áreas adjacentes, bem como pode contaminar os solos que persistem por longos períodos e as águas das chuvas podem promover a lixiviação, transportando esses pesticidas para rios e lagos, contaminando ecossistemas aquáticos e fontes de água potável (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018; FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007; GERMANO, 2024; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2023).

Aldrin e Dieldrin (figura 1) são pesticidas pertencentes ao grupo organoclorados e fazem parte da lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo, que é um tratado internacional criado para proteger o meio ambiente e a saúde humana, que visa garantir a eliminação segura desses poluentes, além de limitar sua produção e uso. Esses compostos são encontrados em solos e águas, e devido sua alta persistência, a degradação desses compostos é lenta. A via mais comum de intoxicação por esses compostos é através de alimentos, mas também pode ocorrer pelo contato com o ar, águas e solos contaminados, e os principais sintomas são cefaleia, tontura, tremor muscular e convulsões. Possui valores máximos permitidos em água para consumo humano, onde soma de Aldrin e Dieldrin não pode ultrapassar 0,03 µg/L na portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 e na Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008 (SILVA; NEVES; FRAGOSO, 2022; BRASIL, 2021; BRASIL, 2008).

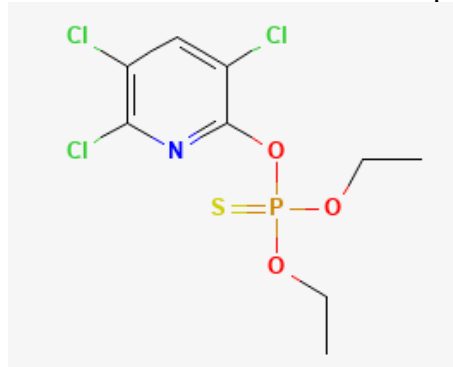
Figura 1 - Fórmula estrutural do pesticida a) Aldrin e b) Dieldrin



Fonte: PubChem (2025)

O clorpirifós é um composto organofosforado, pertencente a classe dos inseticidas e amplamente utilizado na agropecuária e em 2022, segundo o Relatório de comercialização de agrotóxicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o clorpirifós ficou dentro dos dez pesticidas mais comercializados do Brasil (BRASIL, 2024). Este composto apresenta alta persistência em ecossistemas aquáticos, principalmente devido seus efeitos neurotóxicos em organismos aquáticos e humanos, o que levanta sérias preocupações sobre seus impactos (ANVISA, 2021). A figura 2 ilustra a fórmula estrutural do clorpirifós.

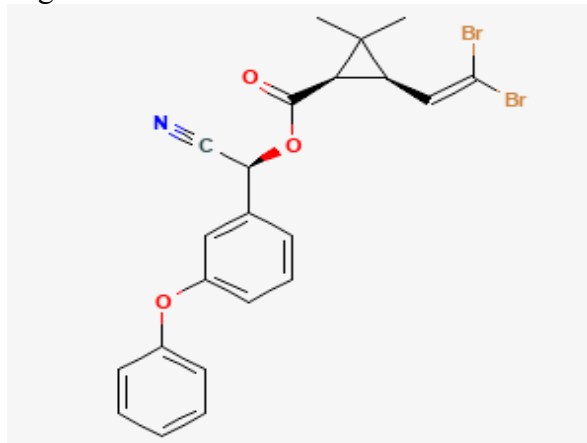
Figura 2 - Fórmula estrutural do Clorpirifós



Fonte: PubChem (2025)

Deltametrina é um inseticida e acaricida, pertencente ao grupo químico dos piretróides, seu uso tem aumentado devido às crescentes restrições de pesticidas organofosforados. Os resíduos de deltametrina são encontrados em solos, produtos agrícolas, atmosferas e águas, ou seja, contamina o meio ambiente e põe em risco a saúde humana, e isso afeta diretamente organismos aquáticos, animais e humanos. Alguns dos efeitos de intoxicação desse composto em humanos são doenças na pele e problemas respiratórios. A figura 3 representa a fórmula estrutural da deltametrina (ETTISH *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2021).

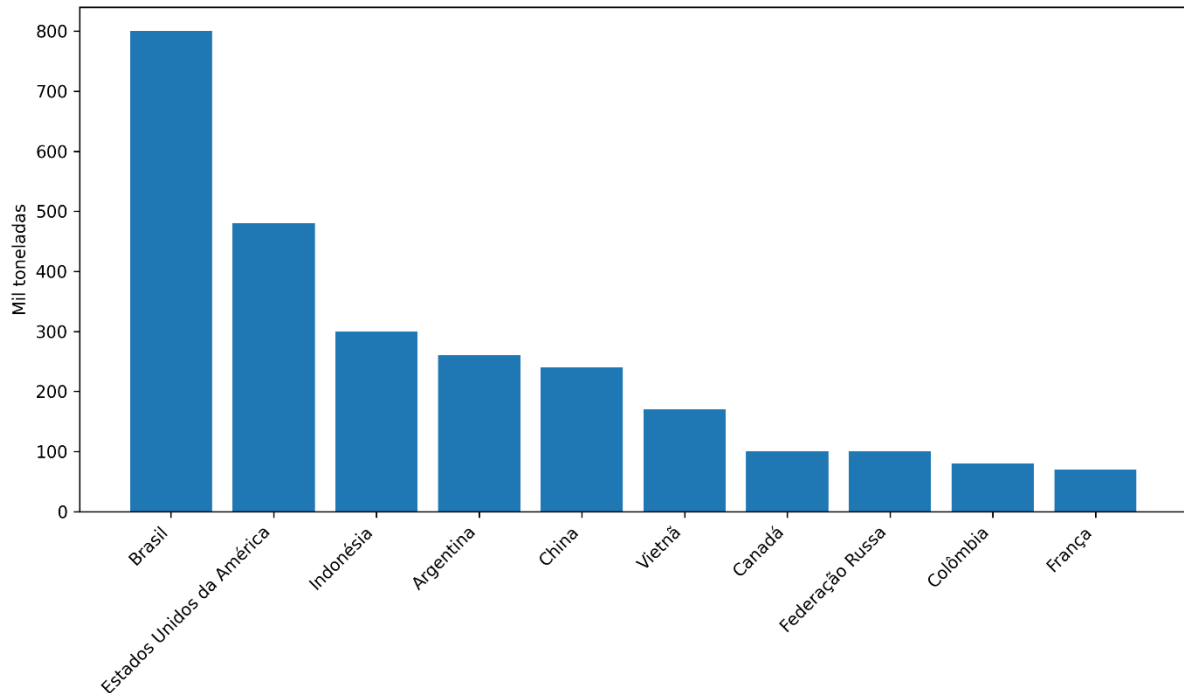
Figura 3 - Fórmula estrutural da Deltametrina



Fonte: PubChem (2025)

A figura 4 mostra que em 2022 o Brasil foi o maior usuário mundial de pesticidas, chegando a 800 kt de aplicações de pesticidas para uso agrícola e com uma diferença significativa para os EUA que ficou em segundo lugar (FAO, 2024). O que gera cada vez mais preocupações acerca dos impactos que podem causar no ambiente e na sociedade como um todo.

Figura 4 - Uso de pesticidas, principais países (2022)



Fonte: Adaptado de FAO (2024)

3.2 Tecnologias não térmicas

A contaminação dos solos e águas por poluentes orgânicos representa um dos grandes desafios ambientais da atualidade, com inúmeros impactos tanto para ecossistemas como para a saúde pública, com isso, técnicas precisam ser estudadas e desenvolvidas para minimizar essa problemática. Diante desse cenário, tecnologias não térmicas têm se tornado objeto de estudo no tratamento de água devido suas vantagens como, alta eficiência de degradação, baixo consumo de energia e poluição secundária insignificante (AGGELOPOULOS, 2022). Além disso, Marotta e Paradisi (2025) relatam que não necessita da adição de produtos químicos ou catalisadores, não precisa de calor e possui operações curtas e fáceis. Essas tecnologias incluem plasma frio, ultrassom e campos elétricos pulsados.

Tecnologias não térmicas também têm sido estudadas para indústria alimentícia, já que se destaca por sua versatilidade, contribuindo para a melhoria da conservação, otimização da

transferência de massa e preservação dos atributos sensoriais e nutricionais devido principalmente à não aplicação de calor (SCUDINO *et al.*, 2023).

O princípio de funcionamento dessas técnicas está relacionado com a formação de espécies altamente reativas como, radicais (de oxigênio e hidroxila), moléculas (como, peróxido de hidrogênio e ozônio) e luz UV (SARANGAPANI *et al.*, 2016).

Tratamentos convencionais de água, como coagulação, floculação, decantação, filtração, cloração, não possuem eficiência significativa na remoção de contaminantes orgânicos. Nesse sentido, técnicas não térmicas, como ultrassom e plasma frio têm se destacado nos últimos anos (ANDRADE *et al.*, 2021). Guo *et al.* (2024) estudaram a combinação de ultrassom e plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD) na degradação de poluentes orgânicos na água e obtiveram uma eficiência de degradação de 97,3% do alaranjado de metila, o que indicou um aumento de 17,3% de eficiência comparado ao plasma DBD sozinho.

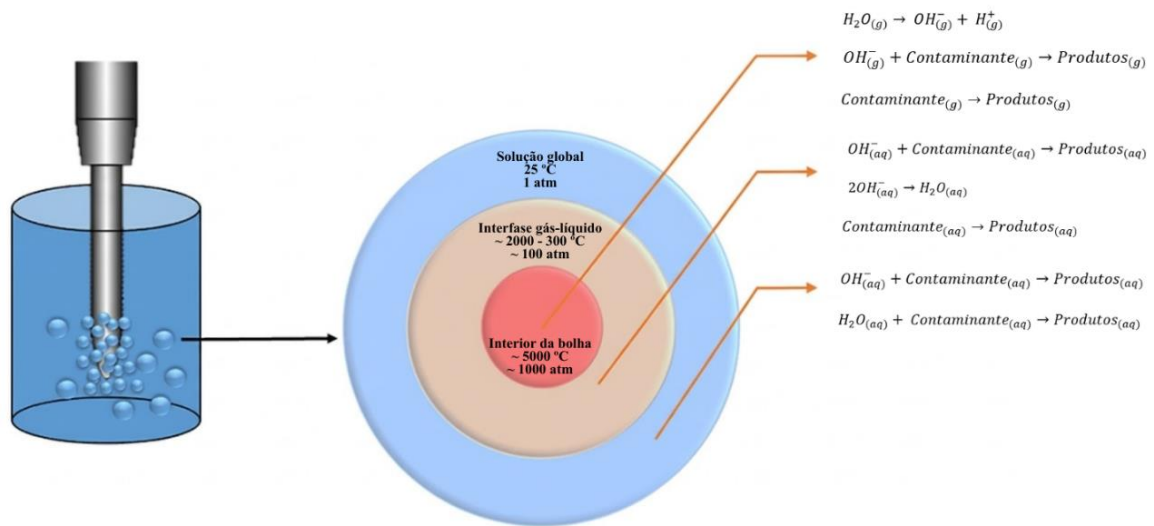
3.2.1 Ultrassom

O ultrassom é processo oxidativo avançado (POA) que gera radicais altamente oxidantes em soluções aquosas, principalmente radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Segundo Wang *et al.* (2019), o ultrassom pode ser considerado um processo verde, o que gera mais uma vantagem na utilização desse processo, como também sua metodologia pode ser facilmente aplicada em larga escala. O ultrassom promove a cavitação acústica que gera a formação, crescimento e colapso de microbolhas, liberando assim energia suficiente para dissociar as moléculas da água e gerar radicais livres. Essas espécies reativas vão reagir com as moléculas dos pesticidas, promovendo sua degradação e a formação de diferentes intermediários e produtos de transformação. Esta técnica pode estar associada com outros processos oxidativos avançados, a fim de potencializar a eficiência de degradação de pesticidas (WANG *et al.*, 2023; ANDRADE *et al.*, 2021).

A figura 5 ilustra o fenômeno de cavitação na água, as ondas ultrassônicas atravessam o meio líquido (água), essas ondas criam ciclos de compressão e expansão, transmitindo energia vibracional as moléculas adjacentes. Durante o processo de expansão, a pressão local diminui, permitindo assim a formação de microbolhas, que vão crescendo ao longo dos ciclos até colapsar. A implosão dessas cavidades gera temperaturas extremas e pressões que podem atingir 1000 atm, criando pontos quentes altamente reativos. A energia liberada durante o colapso das bolhas é suficiente para quebrar ligações químicas e dissociar as moléculas da água, formando radicais livres, na figura 5 podemos observar também algumas possíveis reações que

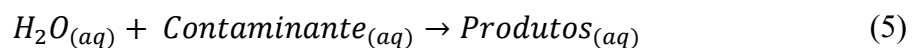
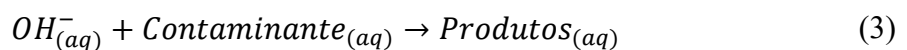
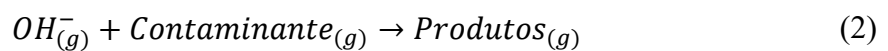
podem acontecer durante o processamento de ultrassom em soluções aquosas para degradar contaminantes (ANDRADE *et al.*, 2021).

Figura 5 - Fenômeno de cavitação e algumas possíveis reações no processo com ultrassom em água



Fonte: adaptado de Andrade *et al.* (2021)

As reações a seguir são algumas das reações que ocorrem no processamento utilizando ultrassom em soluções aquosas, quando há o colapso das microbolhas isso leva a ionização das moléculas da água, produzindo espécies altamente reativas como o radical hidroxila e o radical hidrogênio. Pode haver também a recombinação desses radicais originando por exemplo, o peróxido de hidrogênio e o oxigênio singlete. Esses mecanismos favorecem a quebra das ligações químicas, resultando na formação de intermediários (JOSEPH *et al.*, 2009).

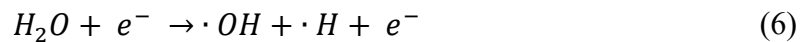


Lebik-Eldahi *et al.* (2020) estudaram a degradação do pesticida tiametoxan em água utilizando o ultrassom e posteriormente adicionando persulfato ativado. Foram capazes de degradar parcialmente o pesticida utilizando apenas o ultrassom, onde obtiveram resultados de 45,7% de eficiência de degradação, mas o processo foi favorecido na presença de persulfato, alcançando a remoção completa de tiametoxan.

3.2.2 Plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e apresenta propriedades diferentes de sólidos, líquidos e gases. Em resumo, é uma atmosfera gasosa parcial ou completamente ionizada, onde coexistem espécies carregadas e neutras, como átomos excitados, íons, moléculas, elétrons (MAROTTA e PARADISI, 2025; GAVAHIAN *et al.*, 2021). O plasma pode ser observado em fenômenos como raio, auroras boreais e nas estrelas. Podem ser classificados baseados em seus níveis de energia termodinâmica, podem ser plasma térmico (quente) e plasma não térmico (frio) (SARANGAPANI *et al.*, 2016; MOUTIQ *et al.*, 2020).

Para a formação do plasma, utiliza-se qualquer fonte de energia capaz de ionizar um gás ou mistura de gases e para tornar o processo sustentável, pode utilizar fontes de energias renováveis e com isso levar uma abordagem verde para o tratamento de água (MOUTIQ *et al.*, 2020). Assim como o ultrassom, o plasma também promove a formação de várias espécies reativas, como radicais hidroxila, oxigênio atômico, moléculas (peróxido de hidrogênio e ozônio, por exemplo), espécies reativas de nitrogênio e luz UV, o que o torna também um processo oxidativo avançado (SARANGAPANI *et al.*, 2016).



O plasma frio em contato com a água pode iniciar o processo de degradação de compostos considerados ambientalmente persistentes. Dentre as vantagens na utilização de plasma frio estão a alta eficiência de degradação de poluentes orgânicos, não há necessidade da adição de produtos químicos ou catalisadores, operam a temperatura ambiente, alguns operam a pressão atmosférica, modo de operação simples e prático e não há necessidade de calor ser fornecido (MAROTTA e PARADISI, 2025).

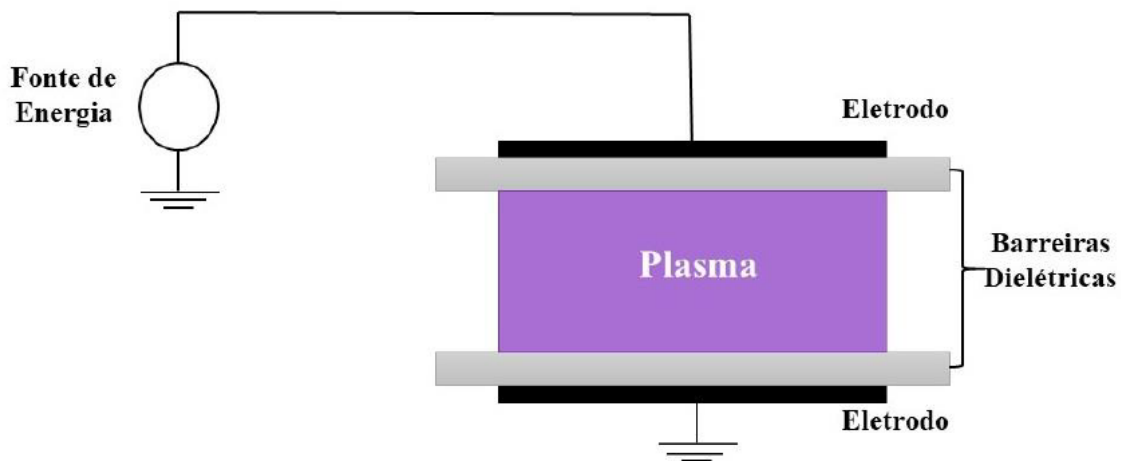
Existem diversas configurações do plasma, desde a descarga utilizada para formar o plasma, que irá depender de qual tipo de amostra se deseja tratar, pois existem descargas que são mais apropriadas para líquidos, outras para amostras sólidas, outra configuração é a forma como irá expor a amostra sob a ação do plasma. Outro fator importante é o gás usado, que pode

ser hélio, argônio, ar sintético, oxigênio e ar atmosférico, e a escolha do gás interfere diretamente tanto nos custos operacionais, como também nas espécies reativas que serão formadas.

3.2.2.1 Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

Uma das abordagens mais comuns para a geração de plasma frio é a Descarga de Barreira Dielétrica (DBD), no qual o plasma é gerado entre dois eletrodos através de uma fonte de energia como ilustra na figura 6, que são recobertos por um material dielétrico ou uma barreira dielétrica, no qual interrompe as correntes elétricas, previne a formação de arcs voltaicos e facilita a ionização do gás entre os eletrodos. A configuração do DBD possui uma grande versatilidade com relação aos materiais dielétricos, diversos tipos de gases podem ser utilizados, podem ser operados em diferentes frequências, voltagens, distâncias entre os eletrodos, fluxo de gases, diferentes geometrias de eletrodos, sendo cada uma dessas variáveis importantes para a eficiência do processo. Os materiais dielétricos podem ser vidro, cerâmica, óxidos metálicos, materiais poliméricos e de papel. Com relação aos gases utilizados no processo podem ser hélio, argônio, vapores e ar atmosférico (COUTINHO *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2024).

Figura 6 - Esquema de um sistema de plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)



Fonte: Júnior (2022)

Dentre as diversas vantagens faladas anteriormente sobre o DBD, podemos destacar também um grande número de espécies reativas que são formadas, além de poder ser operado em pressão atmosférica e utilizando ar atmosférico para geração do plasma. As espécies mais comuns e observadas no DBD que são formadas na atmosfera gasosa e se difundem no líquido, iniciando o processo de degradação dos pesticidas em soluções aquosas devido aos elevados

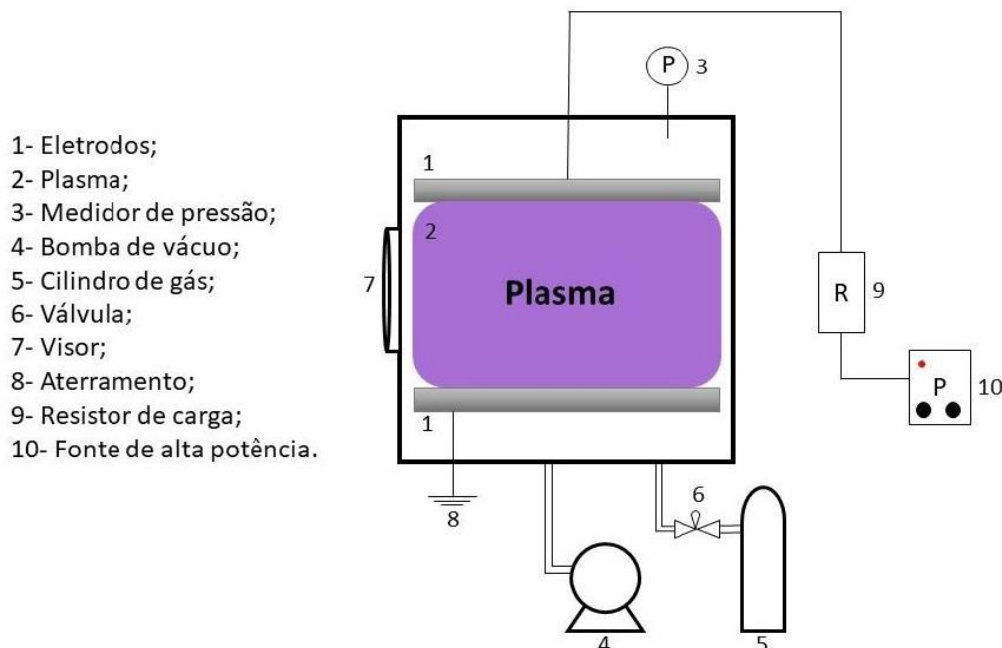
potenciais de redução são os radicais hidroxilas, ozônio e peróxido de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2017).

Xu *et al.* (2023) degradaram o pesticida clorpirifós em água utilizando DBD e foram investigados vários parâmetros como diferentes potências de descarga, diferentes concentrações iniciais, diferentes tempos de tratamento e componentes típicos da água (Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ácido Húmico (AH)). Os resultados mostraram que conforme aumenta a potência e o tempo de tratamento e a concentração inicial diminui, melhora a eficiência de degradação desse composto. Sarangapani *et al.* (2016) obtiveram eficiência de degradação de 78,98% para diclorvos, 69,62% para malation e 57,71% para endossufan utilizando o DBD com 80kV de potência e 8 minutos de tratamento de plasma.

3.2.2.2 Plasma de Descarga Luminescente

O plasma a vácuo é outra tecnologia de plasma frio que vem sendo amplamente estudada, é também conhecida como descarga luminescente ou seu termo em inglês *glow discharge*. A figura 7 ilustra o esquema de um reator de plasma de descarga luminescente, esse tipo de plasma é formado quando há uma diferença de potencial entre dois eletrodos, induzindo assim a ionização do gás presente em uma câmara de vácuo (ORAGI, 2008; ATTRI; ARORA; CHOI, 2013).

Figura 7 - Esquema de um sistema de plasma de descarga luminescente



Fonte: Júnior (2022)

Esta técnica embora não gere grandes quantidades de ozônio, o principal processo de degradação dos compostos ocorre por fotodegradação direta, causando a quebra de algumas ligações e também pela homólise da água que é induzida pela luz UV que produz radicais hidroxilas e auxilia no processo de degradação dos contaminantes orgânicos (ORAGI, 2008).

Um parâmetro bastante importante no plasma a vácuo é a vazão do gás, pois influencia diretamente a ionização do gás dentro da câmara de vácuo e também o processo de transferência de massa das espécies reativas. Então, aumentar o fluxo gasoso pode aumentar o número de colisões entre as espécies reativas e auxiliar em uma maior eficiência de degradação. Porém, ao mesmo tempo, esse aumento excessivo pode diminuir a concentração de espécies reativas, o que limita diretamente o processo, pois o equipamento pode não conseguir gerar espécies reativas na mesma proporção (ORAGI, 2008).

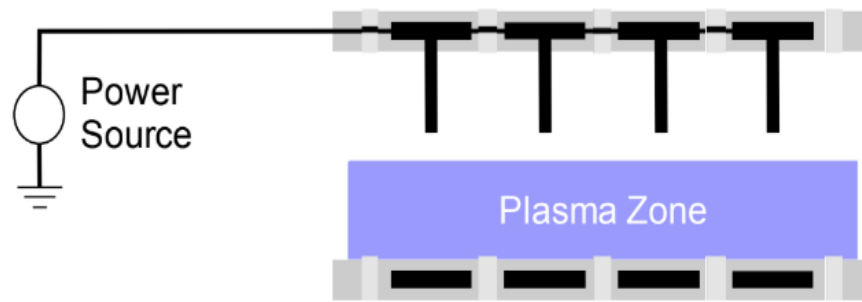
No trabalho de Júnior (2022), o autor investigou a degradação de diazinon em soluções aquosas utilizando plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD) e descarga luminescente. Afim de buscar as melhores condições operacionais de cada método, foi variado alguns parâmetros como, voltagem, frequência e tempo de processamento no DBD e fluxo de gás e tempo no plasma de descarga luminescente. Partindo de uma solução de diazinon a 20 mg/L, alcançou valores de 9,44 mg/L no DBD e 8,19 mg/L no plasma a vácuo.

3.2.2.3 Plasma de Descarga Corona

A descarga corona é um tipo de descarga elétrica que ocorre quando um gás é submetido a um campo elétrico intenso, geralmente é gerado entre dois eletrodos (positivo e terra), sendo um eletrodo de geometria pontiaguda e um eletrodo plano. Essa configuração concentra o campo elétrico na ponta do eletrodo promovendo assim a formação do plasma, ou seja, a ionização do gás, gerando íons, fótons, elétrons e várias espécies reativas. A descarga corona começa no eletrodo de descarga e termina no eletrodo de aterramento quando campos elétricos fortes são aplicados. Os eletrodos possuem diâmetro pequeno para formar campos elétricos locais intensos e assim formar o plasma. (CHANG; LAWLESS; YAMAMOTO, 1991)

A figura 8 representa um esquema de um plasma de descarga corona, o esquema é composto por eletrodos de agulhas conectados a uma fonte de energia de alta tensão, através dessa fonte, um forte campo elétrico na ponta desses eletrodos ioniza o gás, que geralmente é ar atmosférico, iniciando assim a descarga corona e gerando uma zona de plasma contendo elétrons, íons, radicais livres que irão promover as modificações físicas e/ou químicas na amostra.

Figura 8 - Esquema de um sistema de descarga corona



Fonte: Apostila de Plasma Frio do A&DP

Bolobajev *et al.* (2021) degradaram o herbicida alacloro em meio aquoso por descarga corona e confirmaram que esta técnica demonstrou alta eficiência superando a aplicação convencional de ozônio. Propuseram também quatro vias de oxidação do alacloro, onde todas foram iniciadas com o radical hidroxila.

4. METODOLOGIA

Os experimentos de degradação dos quatro pesticidas em solução aquosa utilizando as técnicas de ultrassom, plasma de descarga de barreira dielétrica, plasma de descarga luminescente, plasma de descarga corona foram realizados no Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos (A&DP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, e a solução aquosa com os pesticidas e as análises de quantificação foram realizadas no Laboratório de Química Instrumental (LQI) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (Nuteq).

4.1 Materiais

Foram utilizados os padrões analíticos: Aldrin, Dieldrin, Clorpirifós e Deltametrina da Sigma-Aldrich. Foram preparadas as soluções de 1000 mg/L de cada pesticida e posteriormente foi preparada uma solução aquosa multicomponente com os quatro pesticidas para serem realizados os processamentos com as concentrações iniciais dispostas na tabela 1.

Tabela 1 - Pesticidas e suas respectivas concentrações iniciais estudadas

| Pesticidas | Concentração inicial |
|-------------------|-----------------------------|
| Aldrin | 5 µg/L |
| Dieldrin | 5 µg/L |
| Clorpirifós | 15 µg/L |
| Deltametrina | 40 µg/L |

Fonte: elaborada pelo autor.

A escolha dos pesticidas estudados foi baseada em pesticidas que são monitorados pelas legislações nacionais e internacionais, como a Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabelece os padrões de qualidade da água para consumo humano, bem como em pesquisas sobre a incidência desses compostos na região do estado do Ceará (DUAVÍ, 2015). Optou-se também por estudar diferentes classes de pesticidas (organoclorados, organofosforado e piretróide), afim de comparar a eficiência dos processos de degradação em função das características estruturais.

As concentrações iniciais do aldrin, dieldrin e clorpirifós foram escolhidas através de uma pesquisa realizada entre os anos de 2018 a 2022, no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) do Ministério da Saúde, que indicou que essa é a média de concentração encontrada nas águas de abastecimento. Neste sistema encontra-se todos os pesticidas que são monitorados pela Portaria GM/MS nº 888/2021

que estabelece valores máximos permitidos em água para consumo humano. A deltametrina não é monitorada por essa legislação, mas foi encontrada em 2015 em alguns rios do estado do Ceará com concentração chegando em 170 µg/L, porém como a análise foi feita em uma micro extração em fase sólida (será explicada posteriormente) e esse valor já se considera alto para a extração, optou-se por utilizar a maior concentração da curva de calibração utilizada na extração desse composto no LQI, por isso a concentração escolhida foi 40 µg/L.

Nos quatro processos analisados foi utilizado um planejamento fatorial completo 3^2 com ponto central em triplicata, variando dois parâmetros (frequência e tempo, por exemplo) e cada um variando em três níveis (mínimo, médio e máximo). O ponto central representa a média dos parâmetros e esse ponto é feito em triplicata para avaliar a pureza do erro experimental e verificar a adequação do método. Isso resultou em 11 processamentos para cada sistema estudado.

4.2 Degradação dos Pesticidas

4.2.1 Degradação de pesticidas por ultrassom

Para o tratamento com o ultrassom, utilizou-se um sistema de ultrassom (Unique, modelo DES500) que consiste em um controlador, um transdutor e uma sonda (figura 9). A sonda é imersa na solução aquosa com os pesticidas onde o ultrassom será transmitido e a fim de buscar as melhores condições operacionais variou-se a densidade de potência (3125, 4687,5 e 6250 W/L), no qual esses valores são equivalentes as porcentagens de potência 50, 75 e 100% do equipamento e tempo de processamento (3, 6,5 e 10 minutos).

O processo ocorreu em batelada e a sonicação ocorreu em um béquer encamisado com 80 mL da solução aquosa dopada, a temperatura foi mantida constante a 25 °C com o auxílio de um banho termostaticado modelo TE-2005 da Tecnal.

Figura 9 - Sistema de ultrassom



Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.2 Degradação de pesticidas por plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

A figura 10 representa o esquema do sistema de plasma de Descarga de Barreira Dielétrica, que consiste em uma fonte de alta voltagem modelo PLS0130 da marca Inergiae Conversores Estáticos, no qual varia voltagens (1 a 30 kV) e frequências (50 a 1000 Hz). A fonte é conectada ao sistema de descarga de barreira dielétrica, que consiste em duas placas de alumínio planas de geometria circular de 8 cm de diâmetro, onde ficará a placa de petri com a solução aquosa com os pesticidas, essas placas são separadas por duas placas de acrílico que vão atuar como barreiras dielétricas e evitar a formação de arcos voltaicos. O plasma foi gerado utilizando ar atmosférico e a distância entre os eletrodos foi de 1,3 cm que é a altura que corresponde a placa de petri.

Figura 10 - Sistema de DBD



Fonte: elaborada pelo autor.

O processo ocorreu em batelada, onde foram utilizados 25 mL da solução aquosa dopada, colocados na placa de petri e transferidos para o sistema DBD para a degradação dos pesticidas. O planejamento experimental consistiu em fixar a voltagem em 15 kV e variou a frequência (50, 500 e 1000 Hz) e tempo de processamento (5, 10 e 15 minutos). Todos os processamentos foram realizados com pressão e temperatura ambiente (25°C).

4.2.3 Degradação de pesticidas por plasma de Descarga Luminescente (*Glow Discharge*)

O sistema de plasma à vácuo consiste em uma câmara de plasma modelo PE-50 da Plasma Etch e uma bomba de vácuo, ilustrado na figura 11. O processo de degradação dos pesticidas ocorreu em batelada, colocando 40 mL da solução aquosa dopada em tubo de Falcon de 50 mL, deixando um espaço vazio (headspace) para que a energia produzida no interior da câmara de plasma fosse transferida para o ar no interior dos recipientes e os mesmos fossem também ionizados. O gás utilizado para a produção da atmosfera de plasma foi ar sintético. Como forma de encontrar as melhores condições operacionais para este processo foi utilizado um planejamento experimental que consistiu em variar o fluxo de gás (10, 20 e 30 mL/min) e tempo de processamento (5, 10 e 15 minutos), mantendo a voltagem em 80 kV e pressão de 0,3 atm (vácuo).

Figura 11 - Sistema de descarga luminescente



Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.4 Degradação de pesticidas por plasma de Descarga Corona

O sistema de descarga corona é composto por uma fonte de energia de alta voltagem modelo ALT0350PD da Inergiae Conversores Estáticos, onde regula frequência e tensão, dezesseis eletrodos do tipo agulha e uma superfície plana de aço inox que é o aterramento

(figura 12). O gás utilizado para formação do plasma foi o ar atmosférico. O tratamento ocorreu sob pressão e temperatura ambiente. O processo de degradação dos pesticidas ocorreu em batelada, colocando 20 mL da solução aquosa com os pesticidas em uma placa de petri e transferido para o sistema de descarga corona. A descarga corona ocorre diretamente na amostra, diferentemente do DBD, com a placa de petri sem a tampa.

Figura 12 - Sistema de descarga corona



Fonte: elaborada pelo autor.

A fim de buscar as melhores condições operacionais, fixou-se a tensão em 15 kV e variou-se a frequência (5, 10 e 15 kHz) e o tempo de processamento (5, 10 e 15 minutos). Ao final de cada processamento, as amostras foram armazenadas sob refrigeração até serem analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

A tabela 2 apresenta um sumário do planejamento experimental, mostrando os processos e as condições operacionais testadas.

Tabela 2 - Sumário do planejamento experimental

| | | |
|-----------|--|----------------------------|
| Ultrassom | Densidade de potência: 3125, 4687,5 e 6250 W/L | Tempo: 3, 6,5 e 10 minutos |
| DBD | Frequência: 50, 500 e 1000 Hz | Tempo: 5, 10 e 15 minutos |
| Glow | Fluxo de gás: 10, 20 e 30 mL/min | Tempo: 5, 10 e 15 minutos |
| Corona | Frequência: 5, 10 e 15 kHz | Tempo: 5, 10 e 15 minutos |

Fonte: elaborada pelo autor.

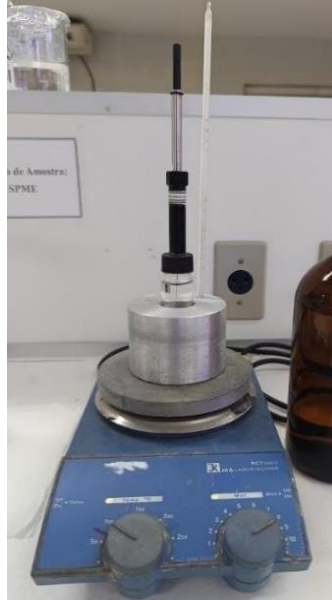
4.3 Análises Químicas

4.3.1 Extração via MEFS

Antes e após os processamentos, as amostras foram analisadas utilizando uma técnica analítica chamada Micro Extração em Fase Sólida (MEFS), onde utiliza-se uma fibra de Poliacrilato com espessura de 85 μm acoplado a um Holder para extração dos pesticidas. Foi utilizado 35 mL da solução aquosa com os pesticidas que é transferida para um vial de 40 mL com tampa rosqueada e septo de silicone. A fibra fica em contato direto com a amostra por 20 minutos (figura 13), a 65 °C e com agitação magnética para que ocorra a adsorção dos

compostos na fibra. Passado o tempo de extração, a fibra é levada para o cromatógrafo gasoso onde ocorrerá a dessorção dos pesticidas por 8 minutos.

Figura 13 - Sistema de Micro Extração em Fase Sólida na amostra aquosa com os pesticidas



Fonte: elaborada pelo autor.

4.3.2 Quantificação e Identificação dos compostos via CG/EM

Para quantificar a porcentagem de degradação dos pesticidas e quais subprodutos podem ter sido formados durante os quatro processamentos que foram propostos, utilizou-se um Cromatógrafo Gasoso acoplado à Espectrometria de Massas (CG/EM). Foi utilizado um CG-EM da Thermo Scientific, modelo Focus GC e espectrômetro de massas modelo DSQII. A separação dos pesticidas ocorreu em uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura, o gás de arraste utilizado foi o Hélio com vazão de 1,2 mL/min. A amostra foi injetada no modo splitless com a temperatura do injetor em 250 °C. A rampa de aquecimento do forno do CG iniciou-se em 90 °C que foi mantida por 1 minuto, depois elevou-se para 280 °C com uma taxa de 6 °C/min, posteriormente aumentou a temperatura até 300 °C com uma taxa de 15 °C/min e deixou por 5 minutos, totalizando a corrida cromatográfica em 27 minutos. Com relação a detecção e quantificação dos compostos, o detector opera por meio de impacto de elétrons com energia eletrônica de 70 eV, a temperatura da fonte de íons foi 250 °C e a temperatura da linha de transferência foi 280 °C. Para quantificar foi utilizado o modo de *selected ion monitoring* (SIM) e para obter os possíveis subprodutos foi utilizado o modo full scan (40-500 m/z).

Para o cálculo da porcentagem de degradação dos pesticidas utilizou-se a equação 12.

$$Degradação = \left(\frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} \right) * 100 \quad (12)$$

Onde $A_{inicial}$ é a área do pico inicial da solução dopada antes do processamento e A_{final} é a área do pico final da solução após o processamento.

Os subprodutos formados foram identificados por meio dos seus respectivos espectros de massa, que foram comparados com a biblioteca presente no software (Xcalibur) do CG-EM, que possui bibliotecas de espectros de massa do NIST.

4.4 Cálculo do consumo energético e custos operacionais

Para a análise de viabilidade econômica das tecnologias não térmicas empregadas, determinou-se o consumo energético total de cada tratamento. O consumo de energia elétrica, expresso em kWh, foi calculado considerando a potência demandada por cada sistema e o tempo de tratamento, conforme a Equação 13.

$$E_{total} = \frac{P * t}{1000 * 60} \quad (13)$$

Onde, P é a potência em W, t é o tempo de tratamento em minutos, 1000 é fator de conversão de W para kW e 60 o fator de conversão de minutos para horas.

Com base no consumo de energia elétrica calculado, foi estimado o custo operacional elétrico por volume de água tratada, considerando uma tarifa de 0,71 R\$/kWh. Essa tarifa foi estimada considerando o subgrupo industrial (B3) da Enel Ceará, com base na Resolução Homologatória nº 3.445 de 15 de abril de 2025 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). O custo foi calculado conforme a Equação 14 e é expresso em R\$/m³.

$$C = \frac{E_{total} * 0,71}{V_{tratado}} \quad (14)$$

Onde E_{total} é o consumo de energia elétrica em kWh, 0,71 é a tarifa da Enel Ceará em R\$/kWh e $V_{tratado}$ é o volume de amostra tratado em m³.

4.5 Teste de toxicidade por zebrafish

Após a degradação dos pesticidas, é importante avaliar se o tratamento com as tecnologias não térmicas estudadas resultará em subprodutos tóxicos. Com isso, foi realizado um teste de toxicidade utilizando o organismo modelo *Danio rerio* (zebrafish).

A avaliação da toxicidade foi realizada seguindo o protocolo da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) – Teste nº 236: Teste de toxicidade aguda em embriões de peixe (FET), que tem como objetivo determinar a toxicidade de substâncias químicas em estágios embrionários de peixes (*Danio rerio*) (OCDE, 2013). O teste foi realizado no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

O teste inclui o controle positivo e negativo e três níveis de concentração (1, 10 e 100 µg/mL) da amostra com os pesticidas antes e após os tratamentos. O controle positivo foi realizado com o composto orgânico 3,4-dicloroanilina a 4 mg/L e o controle negativo foi realizado com água, ambos servem para garantir a sensibilidade e validação do teste. Os óvulos de zebrafish são expostos por 96h e a cada 24h, são avaliados os números de embriões que se encontram vivos, eclodidos e se possuem deformações. Ao final, foram calculadas as taxas de sobrevivência, eclosão e deformação nos embriões zebrafish.

4.6 Análise Estatística

Para avaliar a influência das variáveis operacionais na degradação simultânea dos pesticidas em água, os dados experimentais de eficiência de degradação foram processados e analisados estatisticamente utilizando o Software Statistic 10.0. A significância estatística dos efeitos principais e de suas interações foi avaliada através da Análise de Variância (ANOVA) e do gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, considerando um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aldrin

Na tabela 3 temos os resultados de degradação do pesticida aldrin nos quatro processamentos utilizados e mesmo o aldrin sendo considerado um poluente orgânico persistente (POP) devido sua estrutura molecular possuir vários átomos de cloro, estrutura cíclica, tornando sua molécula quimicamente estável e dificultando sua degradação, podemos observar que a degradação atingiu resultados satisfatórios, obtendo um mínimo de 80,82% e máximo de 99,98%.

Tabela 3 - Taxas de degradação do aldrin em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona

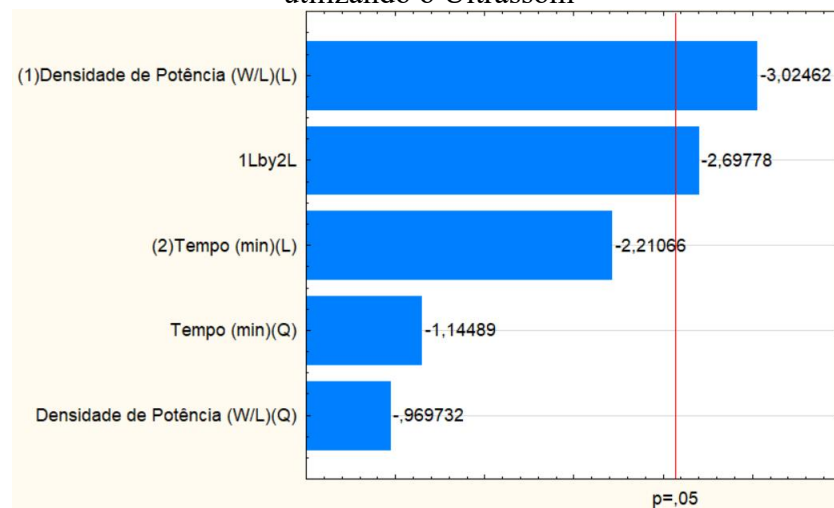
| Ultrassom | | | Descarga de Barreira Dielétrica | | |
|-----------------------------|-------------|----------------|---------------------------------|-------------|----------------|
| Densidade de Potência (W/L) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (Hz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 3125 | 3 | 98,97 | 50 | 5 | 99,54 |
| 3125 | 6,5 | 99,35 | 50 | 10 | 99,84 |
| 3125 | 10 | 99,40 | 50 | 15 | 99,82 |
| 4687,5 | 3 | 98,27 | 500 | 5 | 99,81 |
| 4687,5 | 6,5 | 97,96 | 500 | 10 | 99,82 |
| 4687,5 | 10 | 97,35 | 500 | 15 | 99,85 |
| 6250 | 3 | 97,06 | 1000 | 5 | 99,82 |
| 6250 | 6,5 | 96,95 | 1000 | 10 | 99,87 |
| 6250 | 10 | 80,82 | 1000 | 15 | 99,89 |
| Descarga Luminescente | | | Descarga Corona | | |
| Vazão (mL/min) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (kHz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 10 | 5 | 95,81 | 5 | 5 | 99,76 |
| 10 | 10 | 95,93 | 5 | 10 | 99,89 |
| 10 | 15 | 96,50 | 5 | 15 | 99,94 |
| 20 | 5 | 98,31 | 10 | 5 | 99,95 |
| 20 | 10 | 99,57 | 10 | 10 | 99,96 |
| 20 | 15 | 99,21 | 10 | 15 | 99,98 |
| 30 | 5 | 99,65 | 15 | 5 | 99,95 |
| 30 | 10 | 99,36 | 15 | 10 | 99,79 |
| 30 | 15 | 99,67 | 15 | 15 | 99,97 |

Fonte: elaborada pelo autor.

A maior condição operacional testada (6250 W/L de potência e 10 minutos de tratamento) no tratamento utilizando o ultrassom foi onde obteve-se a menor taxa de degradação do aldrin. Entretanto, nas condições mais brandas resultou em taxas acima de 98% de degradação. Esse resultado indica que a menor condição representa a densidade de potência ótima para a degradação do aldrin. Para valores maiores de densidades de potência, ocorre a

geração excessiva de bolhas, favorecendo sua coalescência e a formação de cavidades maiores, o que resulta em implosões menos intensas, reduzindo a formação de radicais livres e, conseqüentemente, levando a menores taxas de degradação (PIRSAHEB e MORADI, 2020). Esses resultados corroboram com a análise estatística do gráfico de Pareto apresentado na figura 14 para a degradação do aldrin utilizando o ultrassom, no qual evidencia que a densidade de potência linear é o fator de maior significância estatística ($p < 0,05$). O sinal negativo representa estatisticamente que ao aumentar a densidade de potência, causou uma diminuição na degradação desse composto.

Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Aldrin utilizando o Ultrassom



Legenda 1Lby2L: é a combinação da densidade de potência linear com o tempo linear.
Fonte: elaborada pelo autor.

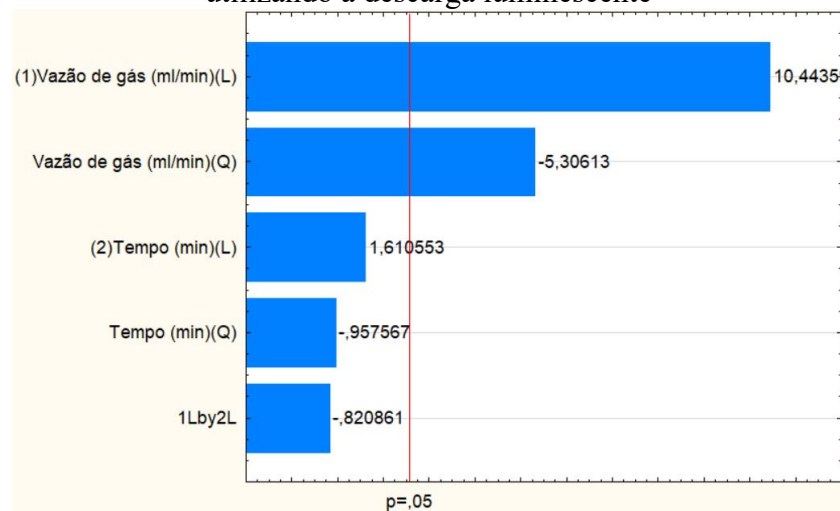
Houve também significância estatística na interação entre a densidade de potência e o tempo de processamento linear e possui sinal negativo, conforme apresentado no gráfico de Pareto (figura 14). Isso significa que combinar valores mais altos de densidade de potência com maiores tempos de processamento prejudica a degradação. Exatamente o que foi observado na maior densidade de potência (6250 W/L), com o aumento do tempo, a eficiência de degradação diminuiu. Enquanto que na menor densidade de potência, foi onde obteve-se a maior taxa de degradação, o que gera interesse em termos econômicos.

A degradação do aldrin utilizando o DBD e descarga corona apresentou eficiências acima de 99,5% em todas as condições testadas e na descarga luminescente em algumas condições operacionais. A concentração inicial do aldrin na amostra foi 5 $\mu\text{g/L}$ e após o tratamento, os níveis residuais ficaram abaixo de 0,03 $\mu\text{g/L}$, valor que corresponde ao valor máximo permitido (VMP) pela legislação brasileira com a Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021, pela Organização das Nações Unidas (OMS) e a União Europeia (UE). Esses

resultados demonstram que tanto o DBD como a descarga corona e luminescente são técnicas eficazes e promissoras para a degradação do aldrin em água, atendendo aos padrões de segurança para a qualidade da água e contribuindo para a mitigação de riscos ambientais e à saúde pública.

Na descarga luminescente, o gráfico de Pareto (Figura 15) indicou que a vazão de gás linear e quadrática foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), indicando que esse processo é fortemente influenciado por esse parâmetro para a degradação do aldrin. Entretanto, os efeitos do tempo e da interação entre eles, não apresentaram efeitos significativos, indicando que o aumento do tempo de tratamento não contribui de forma relevante para a degradação deste pesticida.

Figura 15 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Aldrin utilizando a descarga luminescente



Fonte: elaborada pelo autor.

A análise estatística para o DBD e descarga corona, não indicou efeitos significativos dos fatores operacionais avaliados ($p < 0,05$) e isso se deve ao fato da elevada eficiência de degradação ($> 99,5\%$) do aldrin todas as condições testadas.

5.2 Dieldrin

Os resultados das taxas de degradação do pesticida dieldrin nos quatro processamentos estão dispostas na tabela 4. Assim como o aldrin, o dieldrin também é um POP e as taxas de degradação também foram elevadas em todos os tratamentos, variando de 92,46% até 99,22%. Isso nos mostra o quão eficaz tem sido essas técnicas na degradação desses pesticidas.

Tabela 4 - Taxas de degradação do dieldrin em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona

| Ultrassom | | | Descarga de Barreira Dielétrica | | |
|-----------------------|-------------|----------------|---------------------------------|-------------|----------------|
| Potência (W/L) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (Hz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 3125 | 3 | 99,22 | 50 | 5 | 95,75 |
| 3125 | 6,5 | 99,07 | 50 | 10 | 95,12 |
| 3125 | 10 | 98,68 | 50 | 15 | 92,46 |
| 4687,5 | 3 | 98,68 | 500 | 5 | 92,82 |
| 4687,5 | 6,5 | 98,80 | 500 | 10 | 94,05 |
| 4687,5 | 10 | 99,03 | 500 | 15 | 93,00 |
| 6250 | 3 | 98,77 | 1000 | 5 | 94,67 |
| 6250 | 6,5 | 98,89 | 1000 | 10 | 92,89 |
| 6250 | 10 | 98,64 | 1000 | 15 | 92,98 |
| Descarga Luminescente | | | Descarga Corona | | |
| Vazão (mL/min) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (kHz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 10 | 5 | 97,50 | 5 | 5 | 96,44 |
| 10 | 10 | 97,45 | 5 | 10 | 97,44 |
| 10 | 15 | 97,83 | 5 | 15 | 98,22 |
| 20 | 5 | 97,63 | 10 | 5 | 95,29 |
| 20 | 10 | 97,58 | 10 | 10 | 97,02 |
| 20 | 15 | 97,57 | 10 | 15 | 97,91 |
| 30 | 5 | 96,73 | 15 | 5 | 92,57 |
| 30 | 10 | 96,99 | 15 | 10 | 93,68 |
| 30 | 15 | 97,51 | 15 | 15 | 97,01 |

Fonte: elaborada pelo autor.

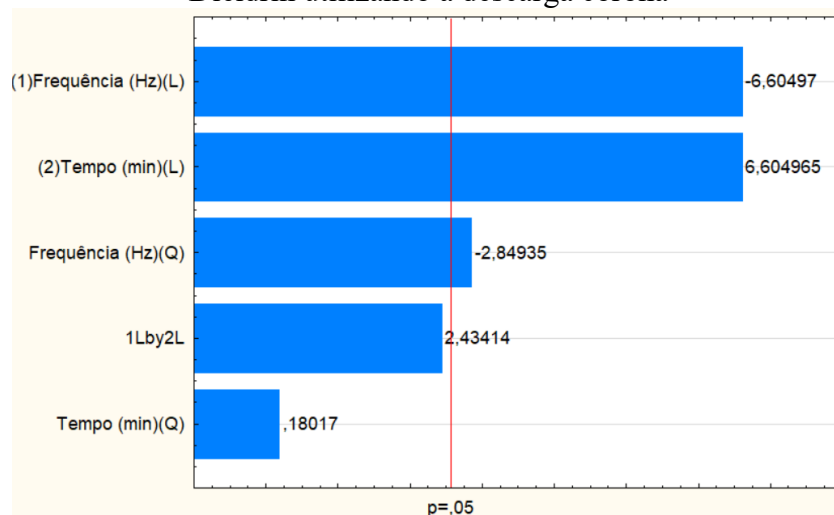
O tratamento utilizando o ultrassom foi onde obteve-se a maior taxa de degradação e na condição mais branda, em 3 minutos com 3125W/L de potência. E mesmo com o aumento do tempo e da potência, esse processamento manteve elevados índices de degradação, acima de 98%. Diante desses resultados, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas, devido à alta eficiência de degradação (todos os resultados acima de 98%)

A maior taxa de degradação utilizando o tratamento com DBD foi também na condição mais branda (50 Hz de frequência e 5 minutos), indicando relevância em termos econômicos.

No plasma de descarga luminescente, a degradação do dieldrin apresentou resultados semelhantes em todas as condições operacionais testadas, variando de 96,73% a 97,83%. Essa reduzida faixa de variação, indica que as alterações da vazão de gás e tempo de processamento não promoveram mudanças significativas. Conseqüentemente, a análise estatística indicou que não houve diferenças significativas entre os parâmetros analisados. Em termos do ponto de vista econômico, esses resultados mostram que utilizar a condição mais branda já é suficiente para alcançar elevadas taxas de degradação.

Na descarga corona houve uma variação de 92,57% até 98,22%, onde o maior desempenho foi obtido em 15 minutos com 5 kHz de frequência. Podemos observar também que com o aumento do tempo, em cada frequência, houve aumento na taxa de degradação, mostrando que a taxa de degradação tem influência com o tempo de exposição. Fato que é demonstrado na figura 16 do gráfico de Pareto, que indica a frequência linear e quadrática e o tempo de tratamento linear foram estatisticamente significativos para esse tratamento, ou seja, ambos os parâmetros possuem influência na eficiência do processo. A frequência apresentou efeito negativo e o tempo apresentou efeito positivo, indicando assim que menores frequências com maiores tempos de processamento favorecem a degradação do dieldrin, que foi onde obteve-se a maior eficiência de degradação.

Figura 16 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Dieldrin utilizando a descarga corona



Fonte: elaborada pelo autor.

5.3 Clorpirifós

Na tabela 5 temos os resultados de degradação do pesticida clorpirifós nos quatro processamentos utilizados e os dados indicam uma eficiência satisfatória, com taxas de degradação variando entre 83,20% a 99,75%.

Tabela 5 - Taxas de degradação do clorpirifós em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona

| Ultrassom | | | Descarga de Barreira Dielétrica | | |
|-----------------------|-------------|----------------|---------------------------------|-------------|----------------|
| Potência (W/L) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (Hz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 3125 | 3 | 99,55 | 50 | 5 | 86,64 |
| 3125 | 6,5 | 99,62 | 50 | 10 | 83,20 |
| 3125 | 10 | 99,75 | 50 | 15 | 84,71 |
| 4687,5 | 3 | 99,37 | 500 | 5 | 86,02 |
| 4687,5 | 6,5 | 99,51 | 500 | 10 | 88,80 |
| 4687,5 | 10 | 99,49 | 500 | 15 | 89,37 |
| 6250 | 3 | 99,41 | 1000 | 5 | 90,68 |
| 6250 | 6,5 | 99,54 | 1000 | 10 | 90,11 |
| 6250 | 10 | 98,52 | 1000 | 15 | 89,60 |
| Descarga Luminescente | | | Descarga Corona | | |
| Vazão (mL/min) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (kHz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 10 | 5 | 98,08 | 5 | 5 | 93,04 |
| 10 | 10 | 98,25 | 5 | 10 | 94,02 |
| 10 | 15 | 98,26 | 5 | 15 | 93,53 |
| 20 | 5 | 98,10 | 10 | 5 | 92,72 |
| 20 | 10 | 98,22 | 10 | 10 | 93,83 |
| 20 | 15 | 98,17 | 10 | 15 | 95,72 |
| 30 | 5 | 97,75 | 15 | 5 | 93,12 |
| 30 | 10 | 98,06 | 15 | 10 | 94,10 |
| 30 | 15 | 98,14 | 15 | 15 | 96,33 |

Fonte: elaborada pelo autor.

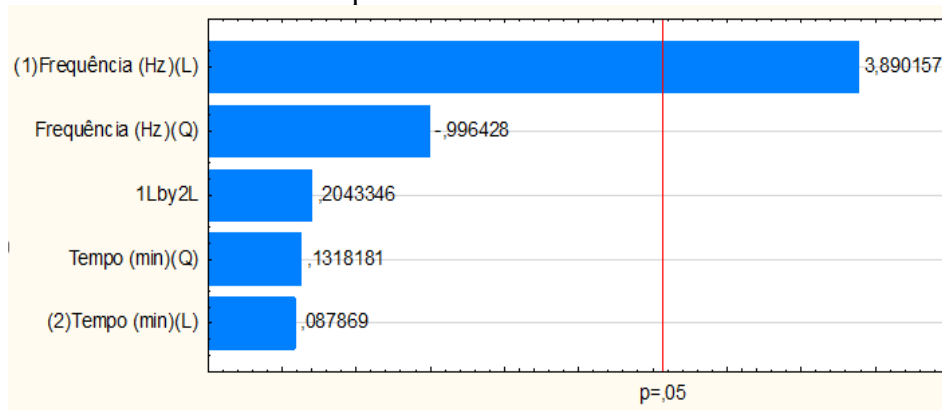
O processo utilizando o ultrassom, foi onde obteve os melhores resultados de degradação do clorpirifós, mesmo com a potência mínima e o menor tempo de processamento foi obtido resultados acima de 99% de degradação. Agarwal *et al.* (2016) também degradaram clorpirifós utilizando ultrassom e obtiveram 98,96% de eficiência de remoção após 20 minutos de processamento com concentração inicial de 1 mg/L, frequência 130 kHz e energia elétrica 500 W.

No processo utilizando DBD, observou-se que os resultados com maiores degradações foram obtidos na maior frequência (1000 Hz), ambos os tempos nessa determinada frequência foram obtidos resultados semelhantes, conforme foi observado na análise estatística do gráfico de Pareto (Figura 17) que apenas o efeito linear da frequência foi estatisticamente significativo e que o aumento do tempo não resulta em valores maiores de eficiência de degradação.

A frequência de 1000 Hz observada no DBD é caracterizada pela maior produção de ozônio e radical superóxido, e estes radicais devem ter sido fundamentais para a degradação do pesticida. Xu *et al.* (2023) removeram clorpirifós em água utilizando DBD e estudaram a

influência de diferentes potências do DBD e diferentes concentrações iniciais do pesticida e observaram que a quanto menor for a concentração inicial do clorpirifós, maior foi a degradação e obtiverem eficiência de remoção de 99,6% com concentração inicial de 20 mg/L.

Figura 17 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Clorpirifós utilizando o DBD

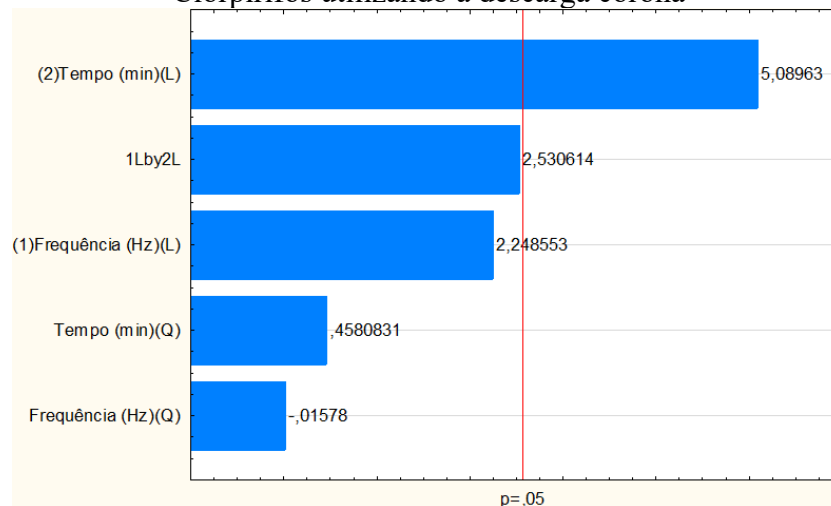


Fonte: elaborada pelo autor.

No plasma de descarga luminescente, os resultados foram semelhantes, variando entre 97,75% a 98,26%, sendo assim, então podemos escolher as condições mais brandas e econômicas (vazão: 10 mL/min e tempo de processamento: 5 minutos) como a melhor opção para a degradação do clorpirifós.

Enquanto no DBD houve efeito linear apenas na frequência para degradação do clorpirifós, no plasma de descarga corona houve efeito linear estatisticamente significativo no tempo de processamento ao nível de confiança de 95% (Figura 18), no qual foi observado um aumento na taxa de degradação com o aumento do tempo em cada frequência analisada e a maior taxa foi na maior frequência e maior tempo de processamento.

Figura 18 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação do Clorpirifós utilizando a descarga corona



Fonte: elaborada pelo autor.

5.4 Deltametrina

Na tabela 6 temos os resultados de degradação do pesticida deltametrina nos quatro processamentos utilizados e podemos observar que a degradação atingiu resultados variando de 60,33% até 99,24%.

Tabela 6 - Taxas de degradação do deltametrina em solução aquosa por ultrassom, descarga de barreira dielétrica, descarga luminescente e descarga corona

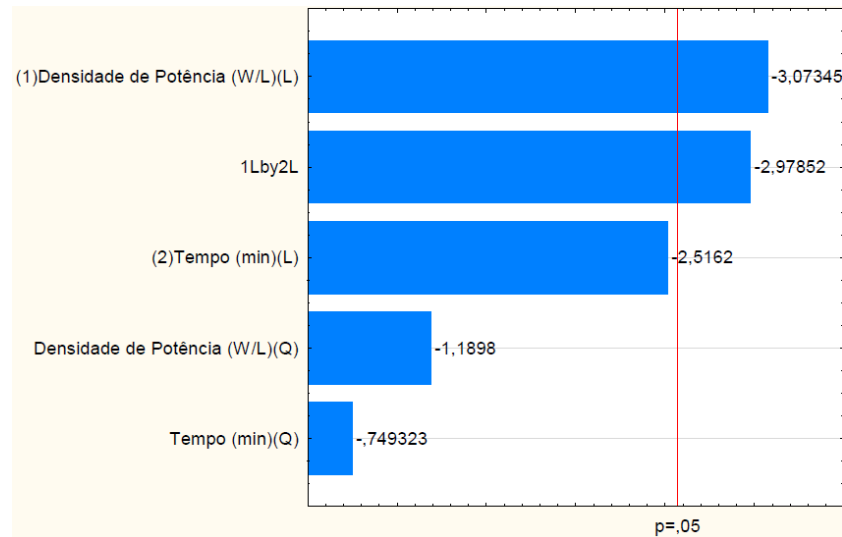
| Ultrassom | | | Descarga de Barreira Dielétrica | | |
|-----------------------|-------------|----------------|---------------------------------|-------------|----------------|
| Potência (W/L) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (Hz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 3125 | 3 | 98,76 | 50 | 5 | 97,20 |
| 3125 | 6,5 | 99,24 | 50 | 10 | 96,94 |
| 3125 | 10 | 98,92 | 50 | 15 | 96,71 |
| 4687,5 | 3 | 98,12 | 500 | 5 | 96,71 |
| 4687,5 | 6,5 | 97,23 | 500 | 10 | 92,27 |
| 4687,5 | 10 | 96,92 | 500 | 15 | 93,12 |
| 6250 | 3 | 98,31 | 1000 | 5 | 93,61 |
| 6250 | 6,5 | 93,44 | 1000 | 10 | 89,83 |
| 6250 | 10 | 73,07 | 1000 | 15 | 94,03 |
| Descarga Luminescente | | | Descarga Corona | | |
| Vazão (mL/min) | Tempo (min) | Degradação (%) | Frequência (kHz) | Tempo (min) | Degradação (%) |
| 10 | 5 | 98,59 | 5 | 5 | 95,79 |
| 10 | 10 | 97,55 | 5 | 10 | 96,74 |
| 10 | 15 | 97,29 | 5 | 15 | 97,93 |
| 20 | 5 | 98,22 | 10 | 5 | 91,48 |
| 20 | 10 | 98,15 | 10 | 10 | 93,51 |
| 20 | 15 | 95,03 | 10 | 15 | 98,53 |
| 30 | 5 | 98,89 | 15 | 5 | 93,56 |
| 30 | 10 | 98,81 | 15 | 10 | 60,33 |
| 30 | 15 | 98,71 | 15 | 15 | 90,20 |

Fonte: elaborada pelo autor.

O ultrassom mostrou-se mais eficiente na menor potência estudada e em 6,5 minutos alcançou a maior taxa de degradação da deltametrina comparando com todos os outros processos. Entretanto, na maior condição operacional testada (6250 W/L e 10 minutos), a eficiência caiu para 73%, sugerindo que a intensidade excessiva não favorece sua degradação, ou seja, para as condições testadas no presente trabalho com a menor potência e em curtos tempos já temos eficiências bastante elevadas, o que representa uma vantagem significativa em termos econômicos. A análise do gráfico de Pareto da figura 19 indicou que o fator de maior relevância estatística foi a densidade de potência, seguida pela interação entre os dois parâmetros, ambos na forma linear. Demonstrou que a eficiência do processo não depende

apenas da potência aplicada, mas também da combinação entre os dois parâmetros (densidade de potência e tempo de processamento).

Figura 19 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($p < 0,05$) para a degradação da Deltametrina utilizando o Ultrassom



Fonte: elaborada pelo autor.

No DBD também foi verificado que as maiores taxas de degradação foram na menor frequência estudada. Resultado semelhante a Wang *et. al* (2023), onde estudaram três frequências (50, 100 e 150 Hz) e a taxa de degradação foi maior na menor frequência estudada e degradaram o carbendazim utilizando DBD em solução aquosa e obtiveram 89,04% de remoção utilizando tensão de 160 kV, frequência de 50 Hz e um tempo de tratamento de 10 minutos.

O plasma de descarga luminescente obteve taxas superiores a 95% em todas as condições operacionais testadas, com destaque para a vazão de 30 mL/min e 5 minutos. E o plasma de descarga corona apresentou bons resultados em tempos mais prolongados nas frequências 5 e 10 kHz. No entanto, na maior frequência e maiores tempos, a eficiência caiu, principalmente em 10 minutos, onde obteve-se a menor taxa de degradação desse composto e também a menor observada entre todos os outros pesticidas e tratamentos.

5.5 Condição operacional ótima

Conforme mostrado anteriormente das tabelas 3 a 6, todos os pesticidas se degradaram e todas as tecnologias foram eficientes na degradação desses quatro compostos. O aldrin se degrada em dieldrin e provavelmente devido a esse efeito, o aldrin foi o pesticida mais suscetível à degradação.

A tabela 7 apresenta um sumário das condições operacionais ótimas para a degradação dos quatro pesticidas com os quatro processamentos utilizados. Podemos observar que a menor potência utilizada do ultrassom foi onde obteve-se os melhores resultados de degradação dos quatro pesticidas e o tempo de exposição foi variando para cada pesticida. No processamento utilizando o plasma de Descarga de Barreira Dieletrica (DBD) observou-se que o dieldrin, clorpirifós e deltametrina necessitou de 5 minutos (menor tempo estudado) para atingir sua maior eficiência de degradação, enquanto o aldrin obteve o melhor resultado no maior tempo de processamento. No plasma de Descarga Luminescente (DL) e da Descarga Corona (DC) necessitou de maiores tempos de processamento, exceto a deltametrina na DL.

Tabela 7 - Condição operacional ótima para cada pesticida e processamento estudado

| | Condição operacional ótima | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| | Ultrassom | DBD | DL | DC |
| Aldrin | 3125 W/L 10 min 99,40% | 1000 Hz 15 min 99,89% | 30 mL/min 15 min 99,67% | 10 kHz 15 min 99,98% |
| Diieldrin | 3125 W/L 3 min 99,22% | 50 Hz 5 min 95,75% | 10 mL/min 15 min 97,83% | 5 kHz 15 min 98,22% |
| Clorpirifós | 3125 W/L 10 min 99,75% | 1000 Hz 5 min 90,38% | 10 mL/min 15 min 99,26% | 15 kHz 15 min 96,33% |
| Deltametrina | 3125 W/L 6,5 min 99,24% | 50 Hz 5 min 97,20% | 30 mL/min 5 min 98,89% | 10 kHz 15 min 98,53% |

Fonte: elaborada pelo autor.

Apesar do aldrin ter tido as melhores eficiências de degradação nos maiores tempos de exposição (10 e 15 minutos), necessitando de mais tempo de energia para garantir valores maiores, todos os resultados foram satisfatórios, podendo escolher qualquer condição operacional estudada que terá resultados acima de 80% de degradação.

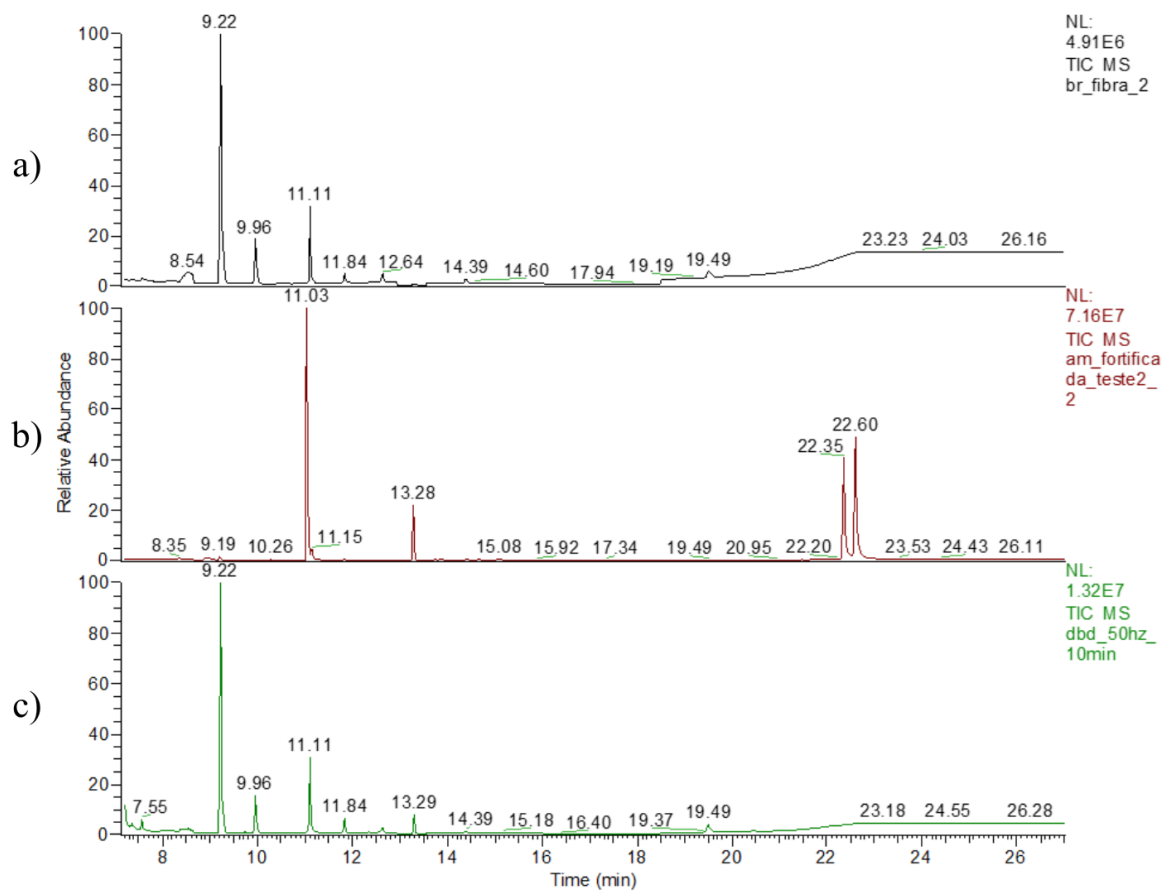
5.6 Identificação dos produtos de degradação

Como foram obtidos resultados bastante satisfatórios de eficiência de degradação dos quatro pesticidas estudados nas quatro tecnologias aplicadas, o próximo passo foi tentar identificar possíveis subprodutos formados. Com isso, foi realizada a extração das amostras após os processamentos e injetada no CG-EM no modo de varredura (Full Scan) que analisa um intervalo de razões massa/carga (m/z) de íons, no qual permite a identificação de múltiplos componentes e compostos desconhecidos em uma amostra. Entretanto, foram obtidos cromatogramas onde não foi possível obter informações conclusivas sobre os intermediários ou produtos finais da degradação. Esse resultado pode estar relacionado à completa mineralização

dos pesticidas ou em compostos que não são detectáveis nas condições analíticas utilizadas. Como o CG-EM possui limitações de não conseguir identificar compostos tóxicos não-voláteis que possam ter sido formados durante os processamentos, as amostras tratadas foram enviadas para testes de toxicologia com zebrafish.

Como forma de exemplificar, a figura 20 apresenta os cromatogramas do branco da fibra (figura 20a) utilizada para a adsorção dos compostos, da amostra aquosa com os pesticidas antes dos processamentos (figura 20b) e da amostra aquosa com os pesticidas após o processamento utilizando o plasma de descarga luminescente (figura 20c). Na figura 20b podemos observar os picos referentes aos pesticidas estudados e na tabela 8 temos os pesticidas e seus respectivos tempos de retenção.

Figura 20 - Cromatograma (a) do branco da fibra, (b) da amostra aquosa com os pesticidas antes dos processamentos e (c) da amostra aquosa com os pesticidas após o processamento utilizando a descarga luminescente



Na figura 20b podemos observar os picos referentes aos pesticidas estudados e na tabela 8 temos os pesticidas e seus respectivos tempos de retenção. Enquanto que na figura 20c podemos observar que os picos dos pesticidas estudados desapareceram e/ou diminuíram a intensidade, fato que evidencia a degradação dos compostos e houve o surgimento de outros

picos. Quando comparamos o cromatograma da figura 20c com a figura 20a, podemos observar que os picos que surgiram na figura 20c são os mesmos observados na figura 20a, concluindo assim que através da técnica utilizada, não foi possível obter produtos de degradação. Isso aconteceu com todos os demais processamentos.

Tabela 8 - Pesticidas e seus respectivos tempos de retenção

| Pesticidas | Tempo de retenção (TR) |
|--------------|------------------------|
| Clorpirifos | 11.03 |
| Aldrin | 11.15 |
| Dieldrin | 13.28 |
| Deltametrina | 22.35 e 22.60 |

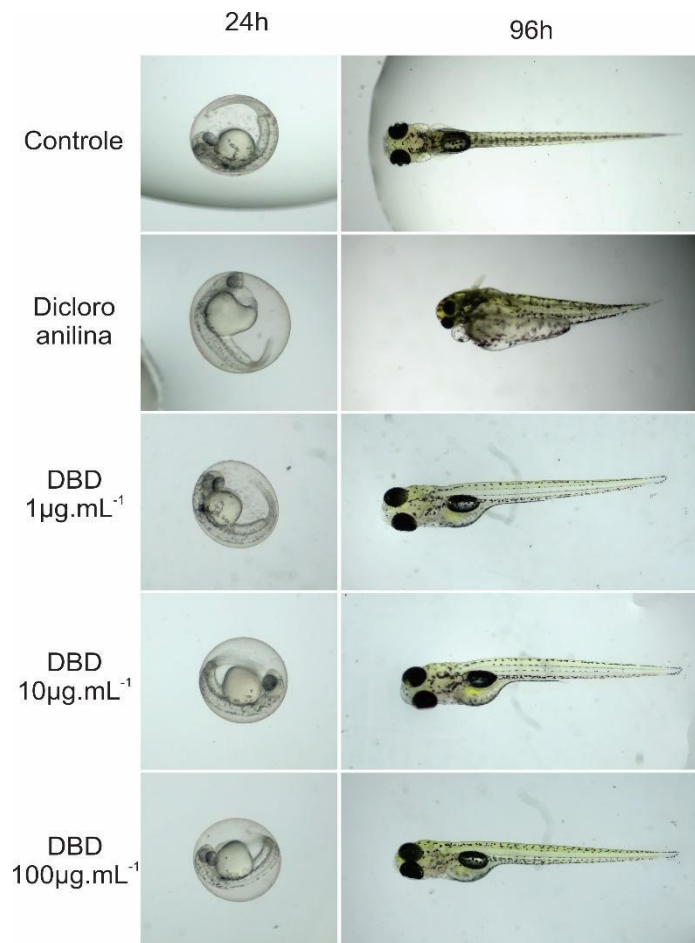
Fonte: elaborada pelo autor.

5.7 Toxicidade por zebrafish

Os ensaios realizados com os embriões de zebrafish permitiram avaliar a toxicidade das amostras de água após o tratamento com as tecnologias não térmicas empregadas, com a finalidade de buscar a possível formação de subprodutos tóxicos durante a degradação dos pesticidas. Na figura 22 temos os embriões de zebrafish após 24h e as larvas após 96h do controle negativo e positivo e das amostras de água após o tratamento com DBD, e podemos observar que, o controle negativo (água), apresentou desenvolvimento embrionário e larval normal, com embriões e larvas bem formadas e não apresentaram deformidades morfológicas. Os resultados quantitativos das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação utilizando o tratamento com o DBD estão dispostos nas figuras 23, 24 e 25, respectivamente. Os demais resultados com os outros processamentos (ultrassom, descarga luminescente e descarga corona) estão dispostos no Apêndice B, C e D, respectivamente.

Podemos observar também na figura 22 que o controle positivo (3,4-dicloroanilina) apresentou efeitos tóxicos evidentes, houve presença de deformações nas larvas após 96h de exposição, como edema no saco vitelino e retardamento do crescimento (tamanho menor comparado ao controle negativo). Nas figuras 23 e 25, há uma redução significativa da taxa de sobrevivência e aumento na taxa de deformidade, respectivamente, no qual confirma a sensibilidade e validação desse teste para a detecção de toxicidade.

Figura 21 - Imagens obtidas após 24h e 96h de exposição do teste de toxicidade para o controle negativo (água), positivo (dicloroanilina) e das amostras tratadas por DBD nas concentrações de 1, 10 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

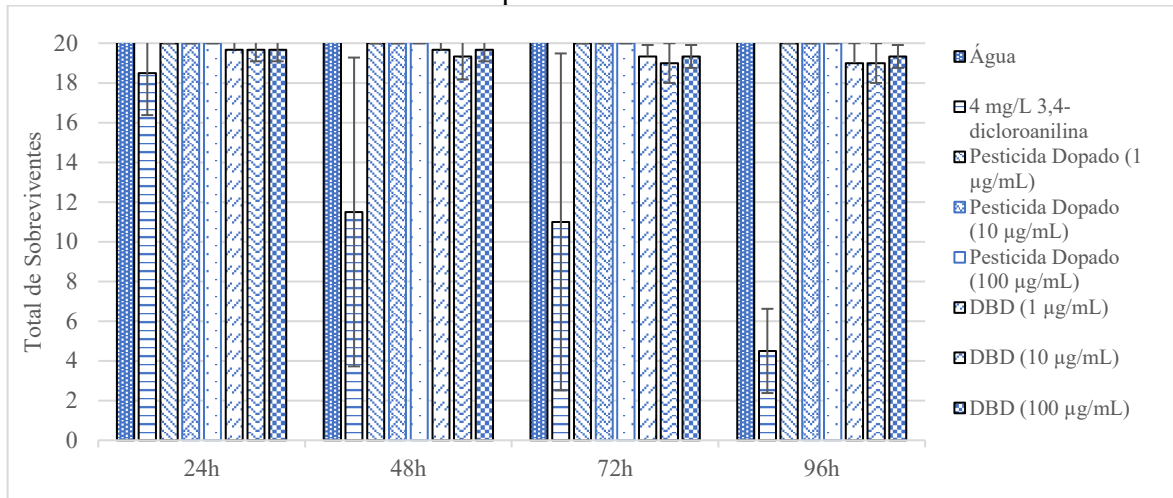


Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados para as amostras tratadas com DBD nos três níveis de concentrações (1, 10 e 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) indicaram comportamento semelhante ao do controle negativo, conforme apresentado na figura 22. Apresentaram altas taxas de sobrevivência e eclosão e baixas taxas de deformação ao longo de todo o período experimental, mesmo nas maiores concentrações testadas não foram observadas alterações significativas. Isso indica que o processo de degradação dos pesticidas aldrin, dieldrin, clorpirifós e deltametrina utilizando o plasma de descarga de barreira dielétrica não resultou em subprodutos tóxicos através do teste com zebrafish.

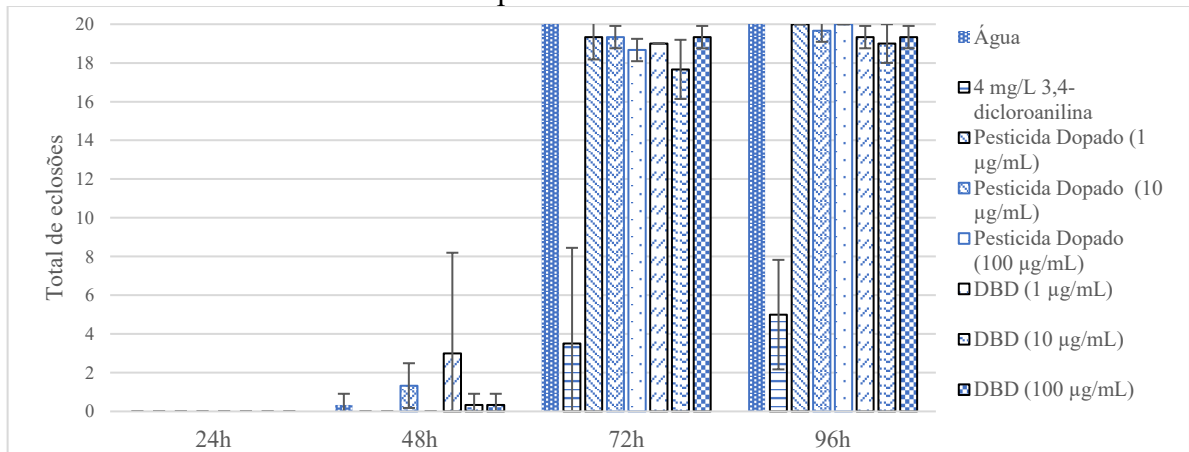
Assim como no tratamento com o DBD, resultados semelhantes foram observados para as demais tecnologias empregadas (ultrassom, descarga luminescente e descarga corona), nas quais apresentaram taxas de sobrevivência, eclosão e deformação comparáveis ao controle negativo. Concluindo assim que todas as tecnologias não térmicas estudadas não apresentaram subprodutos tóxicos através desse teste de toxicidade por zebrafish.

Figura 22 - Taxa de sobrevivência do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de DBD



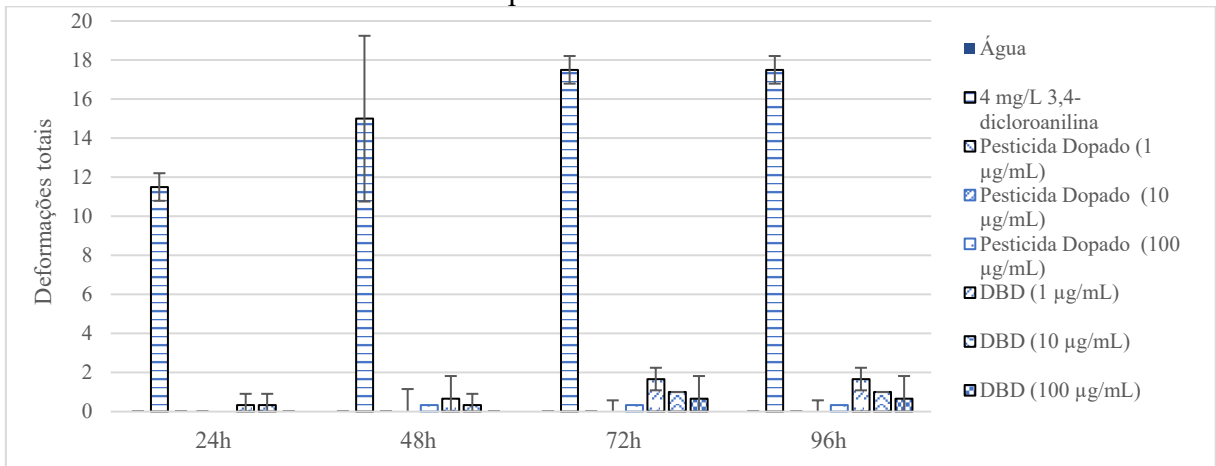
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 23 - Taxa de eclosão do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de DBD



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 24 - Taxa de deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de DBD



Fonte: elaborada pelo autor.

5.8 Análise do consumo energético e custos operacionais

Além de degradar os pesticidas em água utilizando as tecnologias não térmicas estudadas, é importante também analisar os custos e consumo energético, visto que a energia representa uma parte significativa do processo.

No apêndice A, encontra-se uma tabela com todos os valores de potência observada e os resultados dos cálculos de energia consumida e custos operacionais por volume tratado para cada tecnologia não térmica estudada. Na tabela 9 apresenta-se um resumo das faixas de tempo, potência, energia consumida e custos operacionais para cada tratamento, onde pode-se observar que houve uma grande variação na potência em cada tecnologia e conseqüentemente, na energia consumida e custo operacional.

Tabela 9 - Faixa de tempo, potencia, energia consumida e custos operacionais para cada processo

| Processo | Tempo (min) | Potência (W) | Energia Consumida (kWh) | Custo (R\$/m ³) |
|-----------------------|-------------|--------------|-------------------------|-----------------------------|
| Ultrassom | 3 – 10 | 220 – 282 | 0,011 – 0,047 | 98 – 417 |
| DBD | 5 – 15 | 24,2 – 48,0 | 0,002 – 0,012 | 71 – 426 |
| Descarga Luminescente | 5 – 15 | 288 – 348,3 | 0,024 – 0,087 | 426 – 1544 |
| Descarga Corona | 5 – 15 | 71,7 – 84 | 0,006 – 0,021 | 107 – 373 |

Fonte: elaborada pelo autor.

A descarga de barreira dielétrica e a descarga corona foram as tecnologias que apresentaram os menores custos operacionais em decorrência das baixas potências observadas. O DBD apresentou o menor consumo de energia (kWh) e menor custo operacional (R\$ 71,00/m³), entretanto, observou-se que com o aumento da frequência de 50 Hz para 1000 Hz, o valor da potência duplicou e com isso, elevou-se em 6 vezes os custos. Enquanto que na descarga corona, mesmo com o aumento da frequência de 5 kHz para 15 kHz, não houve uma variação tão significativa da potência, logo a variação dos custos não foi tão elevada comparada ao DBD.

No ultrassom, apesar das elevadas potências observadas, o custo por volume tratado ficou parecido com o DBD, devido ter sido um volume maior tratado. Enquanto no ultrassom o volume tratado foi 80 mL, no DBD foi 20 mL. Com o aumento do tempo de tratamento, observou-se um aumento significativo nos custos, indicando que tempos mais prolongados podem comprometer a viabilidade energética do processo.

A descarga luminescente apresentou os maiores valores de potência e, conseqüentemente os maiores consumos de energia, sendo assim a tecnologia com os mais elevados custos

operacionais. Apesar do elevado potencial de degradação dessa tecnologia, esses resultados indicam que o alto custo energético pode representar limitações para sua aplicação em larga escala.

6. CONCLUSÃO

As tecnologias não térmicas demonstraram eficiência na degradação simultânea dos pesticidas aldrin, dieldrin, clorpirifós e deltametrina em água. Os resultados obtidos, com taxas de degradação variando entre 60,33% e 99,98%, reforçam o potencial dessas técnicas e demonstram grande potencial de aplicação dessas tecnologias no tratamento de águas contaminadas por pesticidas.

O ultrassom se destacou por sua alta eficiência (acima de 98%) em curtos tempos e baixas potências com todos os pesticidas estudados, o que o torna ainda mais atrativo economicamente. O DBD se destacou na degradação do aldrin (acima de 99%), obteve melhores resultados com a frequência em 50 Hz para o dieldrin e deltametrina, porém com relação ao clorpirifós, as maiores eficiências de degradação foram na maior frequência utilizada (1000 Hz).

A descarga luminescente também se destacou bastante com eficiências acima de 95% em todas as condições operacionais testadas e com os quatro pesticidas. O plasma de descarga corona foi obtido melhores resultados nos maiores tempos de exposição (15 minutos) e foi nesse processamento onde obteve-se a menor taxa de degradação (60,33%) referente a deltametrina utilizando 10 kHz de frequência e 10 minutos de tempo de exposição.

O aldrin foi o pesticida que apresentou as maiores eficiências de degradação, com destaque para o DBD e descarga corona e algumas condições operacionais da descarga luminescente, alcançando concentrações que ficaram dentro dos limites máximos permitidos de água para consumo humano pela legislação brasileira, União Europeia e OMS.

Embora os resultados tenham sido satisfatórios na degradação simultânea dos quatro pesticidas nas diferentes técnicas utilizadas, não foi possível a identificação dos subprodutos formados através da técnica analítica utilizada. Entretanto, com a toxicologia por zebrafish concluiu-se que não houve formação de subprodutos tóxicos durante todos os processamentos estudados.

A aplicação dessas técnicas em sistemas de tratamento de água pode contribuir diretamente para o cumprimento do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS 6 – Água potável e saneamento), viabilizando a melhoria da qualidade da água, livre de contaminantes tóxicos, além de minimizar riscos à saúde humana.

REFERÊNCIAS

- AGGELOPOULOS, Christos A. Recent advances of cold plasma technology for water and soil remediation: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 428, p. 131657, jan. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.131657>. Acesso em: 11 nov. 2024.
- ANDRADE, F.V. de; AUGUSTI, R.; LIMA, G.M. de. Ultrasound for the remediation of contaminated waters with persistent organic pollutants: a short review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 78, p. 105719, out. 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105719>. Acesso em: 19 fev. 2025.
- 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). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41277f>. Acesso em: 19 jan. 2025.
- ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). **Documento preparatório – Reavaliação Clorpirifós**, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentes/agrotoxicos/reavaliacao-de-agrotoxicos-2/MotivosClorpirifos.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2025.
- ANVISA. **Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos>. Acesso em: 15 dez. 2025.
- AGARWAL S, TYAGI I, GUPTA VK, DEHGHANI MH, BAGHERI A, YETILMEZSOY K, AMRANE A, HEIBATI B, RODRIGUEZ-COUTO S. Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 221, p. 1237-1242, set. 2016. Elsevier BV.
- BARIZON, Robson Rolland Monticelli; KUMMROW, Fábio; ALBUQUERQUE, Anjaina Fernandes de; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida; DUTRA, Debora Renata Cassoli de Souza; PAZIANOTTO, Ricardo Antônio Almeida. Surface water contamination from pesticide mixtures and risks to aquatic life in a high-input agricultural region of Brazil. **Chemosphere**, [S.L.], v. 308, p. 136400, dez. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136400>. Acesso em: 02 nov. 2024
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Monografias autorizadas**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/4226json-file-1>. Acesso em: 09 fev. 2025.
- BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>. Acesso em: 09 fev. 2025.
- BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Resolução Homologatória nº 3.445, de 15 de abril de 2025**. Homologa o resultado do Reajuste Tarifário Anual de 2025 da Enel Distribuição Ceará. Disponível em: https://www.enel.com.br/content/dam/enel-br/informativos-regulaorios_ceará/tarifas-ceara/OO-0013-25-BTL-TABELA-SERVICOS-COBRAVEIS-CE-01-FINAL.pdf Acesso em: 26 jan. 2026.

BOLOBAJEV, Juri; GORNOV, Daniil; KORNEV, Iakov; PREIS, Sergei. Degradation of aqueous alachlor in pulsed corona discharge. **Journal Of Electrostatics**, [S.L.], v. 109, p. 103543, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103543>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103543>. Acesso em: 31 maio 2025.

COUTINHO, Nathalia M.; SILVEIRA, Marcelo R.; ROCHA, Ramon S.; MORAES, Jeremias; FERREIRA, Marcus Vinicius S.; PIMENTEL, Tatiana C.; FREITAS, Monica Q.; SILVA, Marcia C.; RAICES, Renata S.L.; RANADHEERA, C. Senaka. Cold plasma processing of milk and dairy products. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 74, p. 56-68, abr. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.008>. Acesso em: 19 jan. 2025.

DUAVÍ, Wersângela Cunha. “AGROTÓXICOS URBANOS”: OCORRÊNCIA, PARTICIPAÇÃO AMBIENTAL E ECOTOXICOLOGIA - RIO CEARÁ, FORTALEZA-CE, BRASIL. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17886>. Acesso em: 25 mar. 2024.

ETTISH, M. Nasr; EL-SAYYAD, Gharieb S.; WONG, Danny; ELSAYED, Mohamed A.; ABUZALAT, Osama. Efficient removal of Deltamethrin (pyrethroid ester insecticide) from water using novel chemically activated carbon derived from the inner stem bark of C. Verum tree. **Applied Surface Science Advances**, [S.L.], v. 9, p. 100245, jun. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100245>. Acesso em: 25 fev. 2025.

FARIA, Neice Müller Xavier; FASSA, Anaclaudia Gastal; FACCHINI, Luiz Augusto. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 25-38, mar. 2007. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-81232007000100008>. Acesso em: 18 dez. 2024.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Pesticides use and trade: 1990–2022**. 2024. Disponível em: <https://www.fao.org/statistics/highlights-archive/highlights-detail/pesticides-use-and-trade-1990-2022/en>. Acesso em: 14 set. 2024.

GAVAHIAN, M.; SARANGAPANI, C.; MISRA, N.N. Cold plasma for mitigating agrochemical and pesticide residue in food and water: similarities with ozone and ultraviolet technologies. **Food Research International**, [S.L.], v. 141, p. 110138, mar. 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110138>. Acesso em: 10 nov. 2024.

GERMANO, Robison Alex Leite. O IMPACTO DOS AGROTÓXICOS NA SAÚDE HUMANA E AMBIENTAL. **Revista Ft**, [S.L.], v. 29, n. 141, p. 21-22, 14 dez. 2024. Revista ft Ltda. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.69849/revistaft/ma10202412140721>. Acesso em: 20 jan. 2025.

GUO, He; YANG, Shuang; WANG, Jiabin; JIANG, Wenxuan; WANG, Yawen. Plasma coupled with ultrasonic for degradation of organic pollutants in water: revealing the generation of free radicals and the dominant degradation pathways. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 192, p. 793-802, dez. 2024. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2024.10.095>. Acesso em: 25 fev. 2025.

IPCS. Programa Internacional de Segurança Química – Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente / Organização Mundial da Saúde, Programa Internacional de Segurança Química; tradução Janaína Conrado Lyra da Fonseca, Mary Rosa Rodrigues de Marchi,

Jassyara Conrado Lyra da Fonseca. -- São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008. Disponível em: https://www2.unesp.br/Home/costsa_ses/20110610_084213.PDF. Acesso em: 21 jan. 2025.

JOSEPH, Collin G.; PUMA, Gianluca Li; BONO, Awang; KRISHNAIAH, Duduku. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 583-589, jun. 2009. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.002>. Acesso em: 27 ago. 2025.

JÚNIOR, Francisco Edmilson Rodrigues. **DEGRADAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA ORGANOFOSFORADO (DIAZINON) EM MEIO AQUOSO POR PLASMA FRIO**. 2022. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/67063/2/2022_dis_ferodriguesj%c3%banior.pdf. Acesso em: 08 set. 2024.

LEBIK-ELHADI, Hafida; FRONTISTIS, Zacharias; AIT-AMAR, Hamid; MADJENE, Farid; MANTZAVINOS, Dionissios. Degradation of pesticide thiamethoxam by heat – activated and ultrasound – activated persulfate: effect of key operating parameters and the water matrix. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 134, p. 197-207, fev. 2020. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.041>. Acesso em: 24 fev. 2025.

LOPES, Carla Vanessa Alves; ALBUQUERQUE, Guilherme Souza Cavalcanti de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, [S.L.], v. 42, n. 117, p. 518-534, jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0103-1104201811714>. Acesso em: 18 dez. 2024.

MAROTTA, Ester; PARADISI, Cristina. The importance of mechanistic studies in the development of cold plasma-based degradation of persistent organic pollutants in water. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 52, p. 100999, abr. 2025. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2025.100999>. Acesso em: 27 fev. 2025.

MORAES, Rodrigo Fracalossi de. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – Ipea. **AGROTÓXICOS NO BRASIL: PADRÕES DE USO, POLÍTICA DA REGULAÇÃO E PREVENÇÃO DA CAPTURA REGULATÓRIA**. Brasília, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/9371>. Acesso em: 21 nov. 2024.

MOUTIQ, R., PANKAJ, S.K., WAN, Z. *et al.* Atmospheric Pressure Cold Plasma as a Potential Technology to Degrade Carbamate Residues in Water. **Plasma Chem Plasma Process** **40**, 1291–1309 (2020). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10093-z>. Acesso em: 18 fev. 2025.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI). PubChem Compound Summary for CID 12310947, Aldrin. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12310947>. Acesso em: 15 jan. 2025.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI). PubChem Compound Summary for CID 2730, Chlorpyrifos. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2730>. Acesso em: 15 jan. 2025.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI). PubChem Compound Summary for CID 40585, Deltamethrin. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/40585>. Acesso em: 15 jan. 2025.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI). PubChem Compound Summary for CID 969491, Dieldrin. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/969491>. Acesso em: 15 jan. 2025.

OECD, Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test, OECD, 2013. <https://doi.org/10.1787/9789264203709-en>. Acesso em: 13 jan. 2026.

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. Disponível em: https://www.academia.edu/3772216/THE_EFFECT_OF_PLASMA_TREATMENT_ON_FLAX_FIBRES. Acesso em: 22 fev. 2025.

PANIS, Carolina; CANDIOTTO, Luciano Zanetti Pessôa; GABOARDI, Shaiane Carla; GURZENDA, Susie; CRUZ, Jurandir; CASTRO, Marcia; LEMOS, Bernardo. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environment International**, [S.L.], v. 165, p. 107321, jul. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2022.107321>. Acesso em: 12 out. 2024.

PARANÁ. SECRETARIA DA SAÚDE. **MATERIAL TÉCNICO - INTOXICAÇÕES AGUDAS POR AGROTÓXICOS**. 2018. Disponível em: https://www.saude.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-04/intoxicacoesagudasagrototoxicos2018.pdf. Acesso em: 21 jan. 2025.

PIRSAHEB, Meghdad; MORADI, Negin. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway : a systematic review. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 13, p. 7396-7423, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ra11025a>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/c9ra11025a>. Acesso em: 10 dez. 2025.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>. Acesso em: 06 nov. 2024.

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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.003>. Acesso em: 22 nov. 2024.

SCUDINO, Hugo; TAVARES-FILHO, Elson R.; GUIMARÃES, Jonas T.; MÁRSICO, Eliane T.; SILVA, Marcia C.; FREITAS, Mônica Q.; PIMENTEL, Tatiana C.; ESMERINO, Erick A.; CRUZ, Adriano G. Consumers' attitudes of high-intensity ultrasound in Minas Frescal cheese processing: an innovative approach with text highlighting technique. **Food Research International**, [S.L.], v. 167, p. 112702, maio 2023. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2023.112702>. Acesso em: 21 fev. 2025.

SILVA, Daianny Cristine Pereira da; NEVES, Patrick Mondaini das; FRAGOSO, Viviane Muniz da Silva. Contaminação por pesticidas organoclorados e seus efeitos na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro: uma revisão bibliográfica. **Revista Sustinere**,

[S.L.], v. 10, n. 2, p. 451-477, 13 dez. 2022. Universidade de Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.12957/sustinere.2022.61305>. Acesso em: 05 dez. 2024.

SOUZA, Larissa Oliveira Palagi de; SOUZA, Igor Oliveira Palagi de; SOUZA, Jupiter Palagi de. O USO DE PESTICIDAS: saúde humana, meio ambiente e aspectos tributários. **Manejo de Pragas e Doenças - A Busca Por Formas Sustentáveis de Controle - Volume 2**, [S.L.], p. 95-115, 2022. Editora Científica Digital. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.37885/220107198>. Acesso em: 12 out. 2024.

WANG, Jing; WANG, Zhenjun; VIEIRA, Carolina L.Z.; WOLFSON, Jack M.; PINGTIAN, Guiyou; HUANG, Shaodan. Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 55, p. 273-278, jul. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.017>. Acesso em: 09 fev. 2025.

WANG, Luyao; LUO, Dan; HAMD AOUI, Oualid; VASSEGHIAN, Yasser; MOMOTKO, Malwina; BOCZKAJ, Grzegorz; KYZAS, George Z.; WANG, Chongqing. Bibliometric analysis and literature review of ultrasound-assisted degradation of organic pollutants. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 876, p. 162551, jun. 2023. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162551>. Acesso em: 09 fev. 2025.

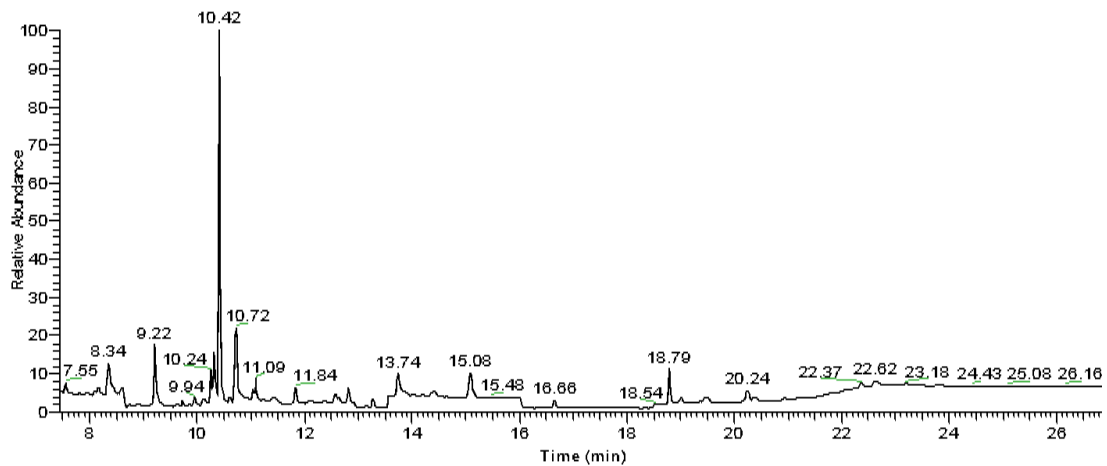
XU, Zimu; CHEN, Xueyan; JIN, Xin; HU, Shuheng; LAN, Yan; XI, Wenhao; HAN, Wei; CHENG, Cheng. Study on the effective removal of chlorpyrifos from water by dielectric barrier discharge (DBD) plasma: the influence of reactive species and different water components. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 473, p. 144755, out. 2023. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.144755>. Acesso em: 08 fev. 2025.

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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.067>. Acesso em: 19 jan. 2025.

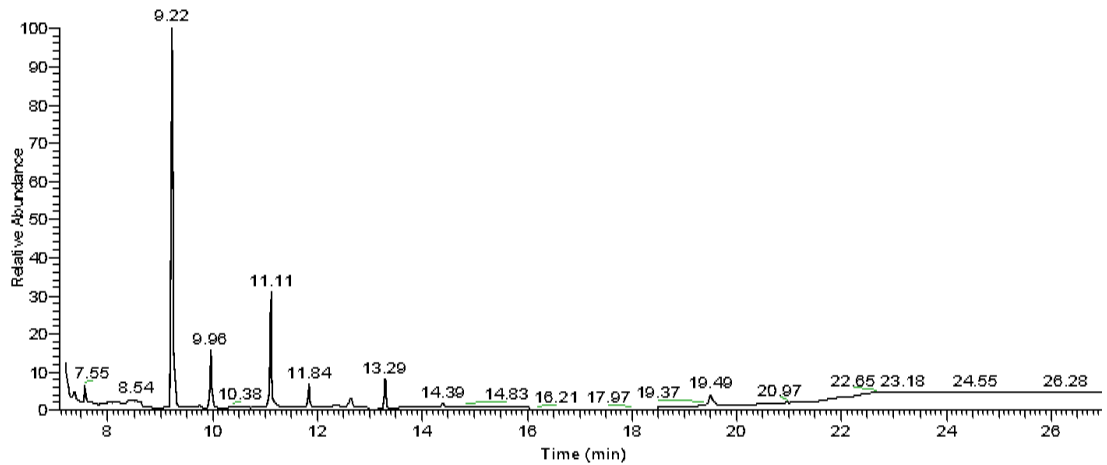
ZHOU, Bosheng; ZHAO, Haigang; YANG, Xiao; CHENG, Jun-Hu. Versatile dielectric barrier discharge cold plasma for safety and quality control in fruits and vegetables products: principles, configurations and applications. **Food Research International**, [S.L.], v. 196, p. 115117, nov. 2024. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2024.115117>. Acesso em: 19 jan. 2025.

ANEXO A – Cromatogramas das amostras após os processamentos

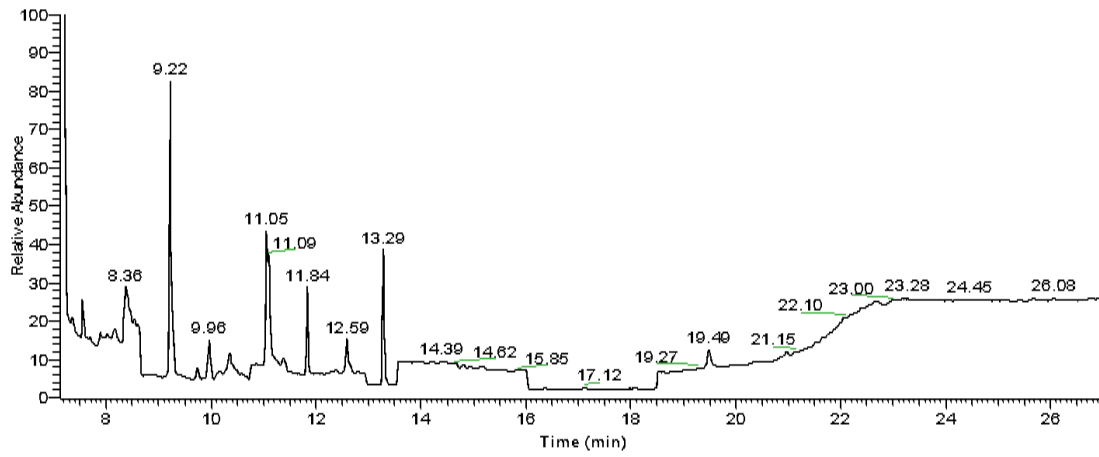
Amostra após processamento utilizando o sistema de ultrassom



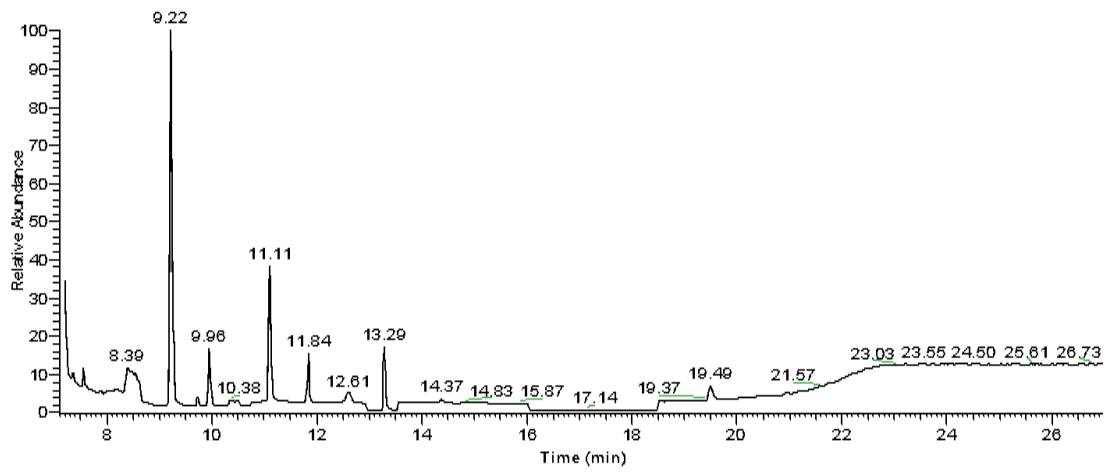
Amostra após processamento utilizando o sistema de descarga de barreira dielétrica (DBD)



Amostra após processamento utilizando o sistema de descarga luminescente



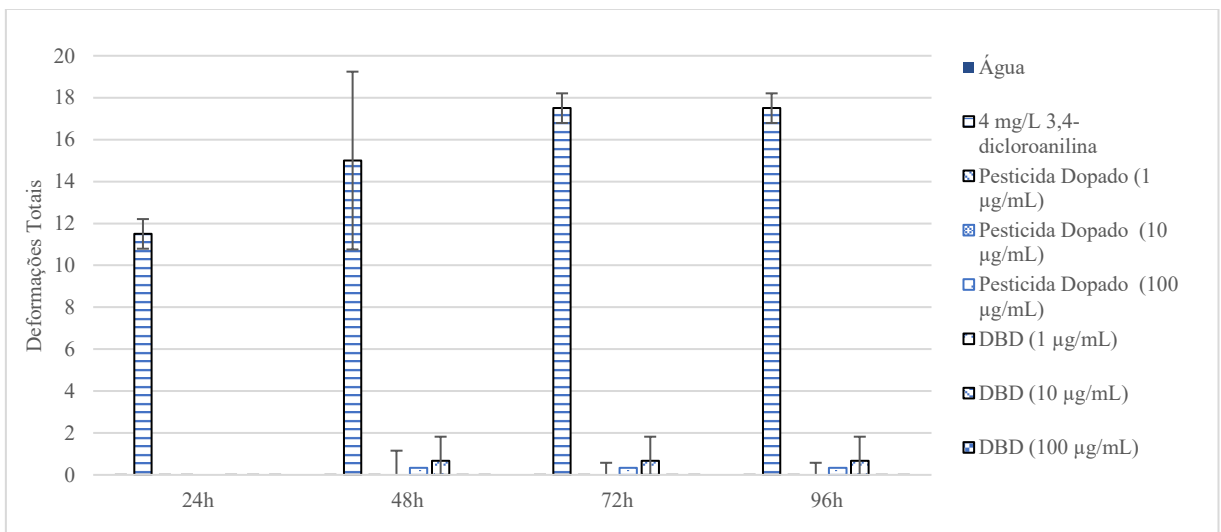
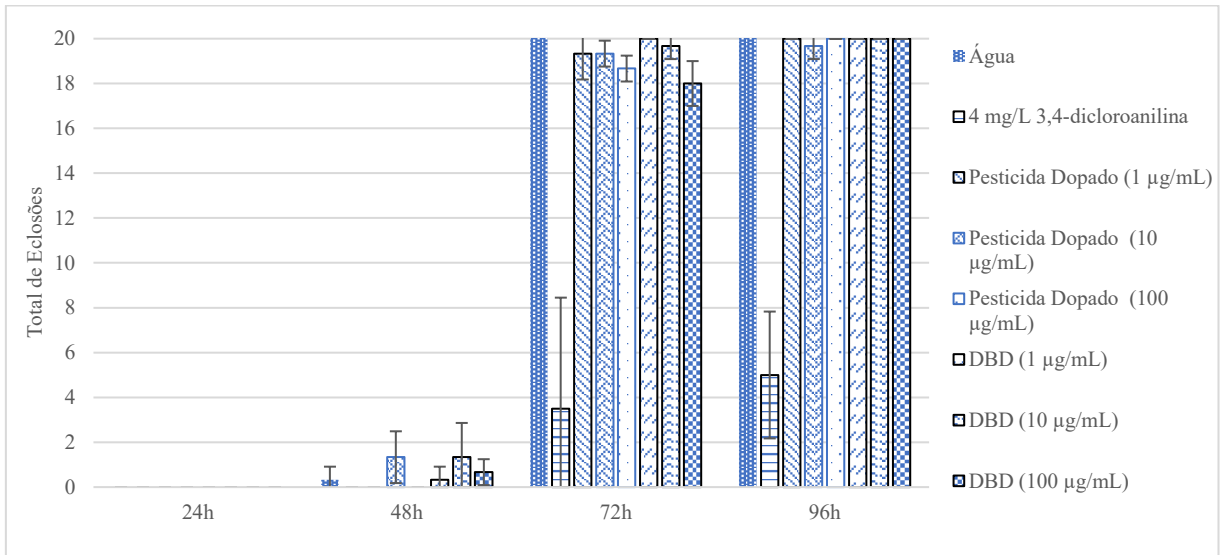
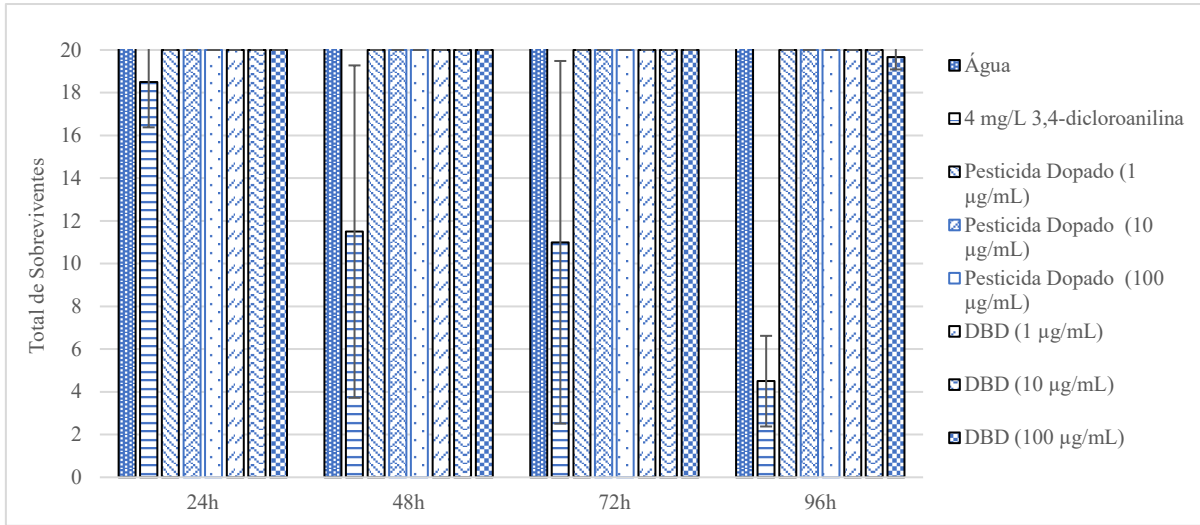
Amostra após processamento utilizando o sistema de descarga corona



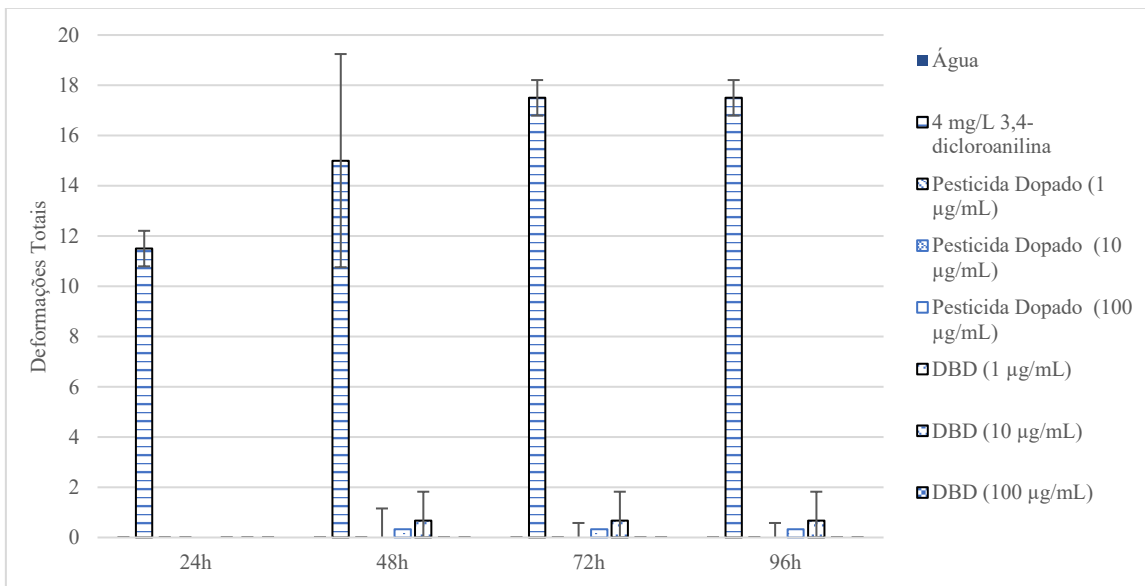
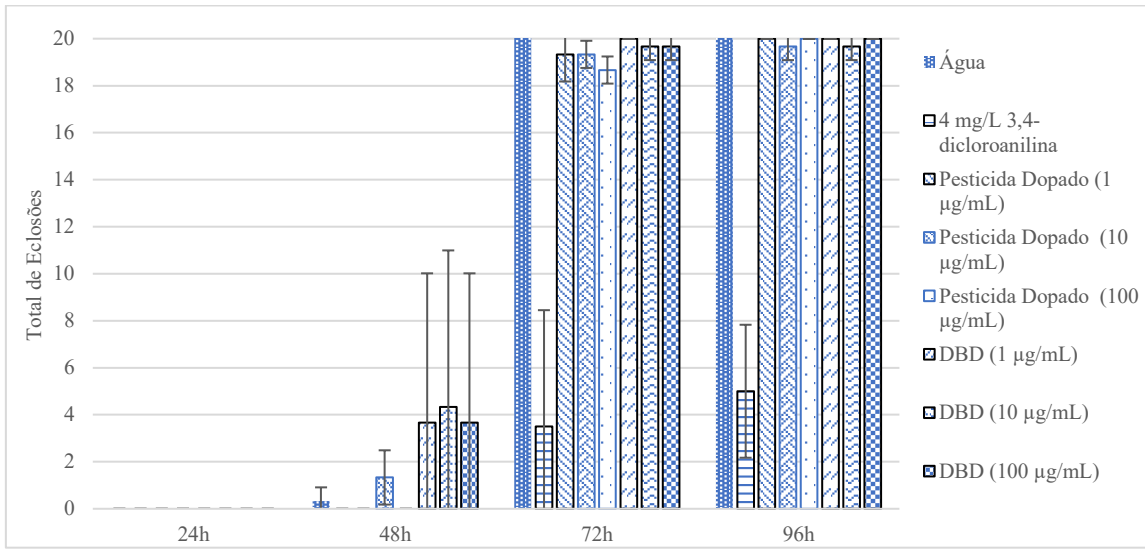
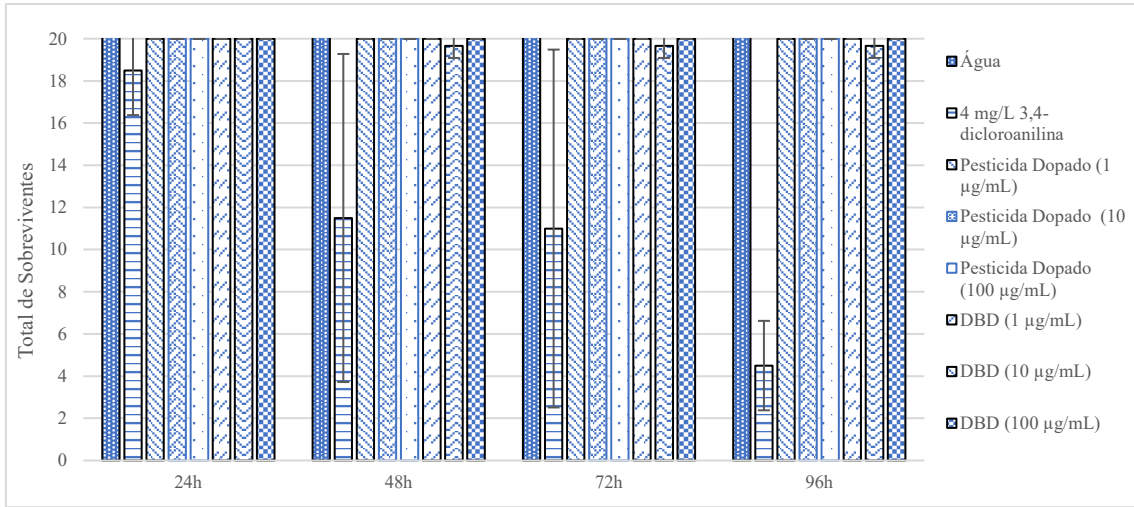
APÊNDICE A – Resultados dos cálculos de energia consumida e custos operacionais de todos os parâmetros analisados

| Processo | Densidade de Potência (W/L) | Frequência (Hz) | Fluxo de gás (mL/min) | Tempo (min) | Potência (W) | Energia Consumida (kWh) | Custo (R\$/m ³) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|-------------|--------------|-------------------------|-----------------------------|
| Ultrassom | 3125 | - | - | 3 | 220,0 | 0,011 | 97,63 |
| | 3125 | - | - | 6,5 | 221,5 | 0,024 | 213,00 |
| | 3125 | - | - | 10 | 222,0 | 0,037 | 328,38 |
| | 4687,5 | - | - | 3 | 240,8 | 0,012 | 106,50 |
| | 4687,5 | - | - | 6,5 | 240,8 | 0,026 | 230,75 |
| | 4687,5 | - | - | 10 | 240,8 | 0,040 | 355,00 |
| | 6250 | - | - | 3 | 280,0 | 0,014 | 124,25 |
| | 6250 | - | - | 6,5 | 279,9 | 0,030 | 266,25 |
| | 6250 | - | - | 10 | 282,0 | 0,047 | 417,13 |
| DBD | - | 50 | - | 5 | 24,2 | 0,002 | 71,00 |
| | - | 50 | - | 10 | 24,2 | 0,004 | 142,00 |
| | - | 50 | - | 15 | 24,2 | 0,006 | 213,00 |
| | - | 500 | - | 5 | 36,1 | 0,003 | 106,50 |
| | - | 500 | - | 10 | 36,1 | 0,006 | 213,00 |
| | - | 500 | - | 15 | 36,1 | 0,009 | 319,50 |
| | - | 1000 | - | 5 | 48,0 | 0,004 | 142,00 |
| | - | 1000 | - | 10 | 48,0 | 0,008 | 284,00 |
| | - | 1000 | - | 15 | 48,0 | 0,012 | 426,00 |
| Descarga Luminescente | - | - | 10 | 5 | 348,3 | 0,029 | 514,75 |
| | - | - | 10 | 10 | 348,3 | 0,058 | 1029,50 |
| | - | - | 10 | 15 | 348,3 | 0,087 | 1544,25 |
| | - | - | 20 | 5 | 312,0 | 0,026 | 461,50 |
| | - | - | 20 | 10 | 312,0 | 0,052 | 923,00 |
| | - | - | 20 | 15 | 312,0 | 0,078 | 1384,50 |
| | - | - | 30 | 5 | 288,0 | 0,024 | 426,00 |
| | - | - | 30 | 10 | 288,0 | 0,048 | 852,00 |
| | - | - | 30 | 15 | 288,0 | 0,072 | 1278,00 |
| Descarga Corona | - | 5000 | - | 5 | 71,7 | 0,006 | 106,50 |
| | - | 5000 | - | 10 | 71,7 | 0,012 | 213,00 |
| | - | 5000 | - | 15 | 71,7 | 0,018 | 319,50 |
| | - | 10000 | - | 5 | 71,8 | 0,006 | 106,50 |
| | - | 10000 | - | 10 | 71,8 | 0,012 | 213,00 |
| | - | 10000 | - | 15 | 71,8 | 0,018 | 319,50 |
| | - | 15000 | - | 5 | 84,0 | 0,007 | 124,25 |
| | - | 15000 | - | 10 | 84,0 | 0,014 | 248,50 |
| | - | 15000 | - | 15 | 84,0 | 0,021 | 372,75 |

APÊNDICE B – Resultado das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o Ultrassom



APÊNDICE C – Resultado das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de descarga luminescente



APÊNDICE D – Resultado das taxas de sobrevivência, eclosão e deformação do teste de toxicidade com zebrafish após tratamento com o plasma de descarga corona

