



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação da técnica de ultrassom como processo oxidativo avançado: um estudo bibliográfico

Autor: Gabriela Bachi Cervelin

Orientadora: Liliana Amaral Feris

Co-orientadora: Keila Guerra Pacheco Nunes

Porto Alegre, novembro de 2020

Autor: Gabriela Bachi Cervelin

Avaliação da técnica de ultrassom como processo oxidativo avançado: um estudo bibliográfico

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientadora: Liliana Amaral Feris

Co-orientadora: Keila Guerra Pacheco Nunes

Banca Examinadora:

Débora Pez Jaeschke, Pós Doutoranda, DEQUI/UFRGS

Luciane Ferreira Trierweiler, Professora Adjunta, DEQUI/UFRGS

Porto Alegre

2020

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química e a UFRGS, pela oportunidade de realizar minha formação.

A Profa Liliana, pela orientação nesse trabalho, pelo exemplo de dedicação e propósito como profissional e principalmente pela constante gentileza, carinho e incentivo durante minha caminhada no curso.

A Keila, pelo grande auxílio ao longo de todo esse trabalho, por estar sempre presente e disposta esclarecendo minhas dúvidas e pelo apoio durante todos esses meses.

Aos meus amigos da Engenharia, com certeza vocês foram exemplo de dedicação ao longo desses anos. Foram também professores, psicólogos e família. O suporte e parceria de todos vocês foram fundamentais para que hoje eu estivesse concluindo essa etapa. Tenho certeza de que vocês estarão comigo nas próximas etapas que virão! Um agradecimento especial a minha amiga Izabella que enfrentou essa etapa final comigo, obrigada por todo auxílio e paciência, nos vemos em Portugal.

Aos meus amigos de tantos anos, por entenderem diversas vezes a distância física e os finais de semana corridos, pelas visitas e principalmente por permanecerem comigo mesmo que virtualmente. Vocês são parte da minha história. Obrigada Gê, obrigada Gustavo.

Ao meu namorado Gabriel, pelo constante suporte e paciência, por ser inspiração, por ser amigo e companheiro, e pelo amor, carinho e parceria durante esses anos e os que virão!

A minha família, especialmente aos meus pais Carlos e Sonia, por me proporcionar todo o suporte para essa graduação e por todas as outras oportunidades, por me ensinar, incentivar, educar, apoiar e amar, e por serem os melhores pais que eu poderia ter. Obrigada também a minha irmã e minhas dindas, por serem minhas confidentes e amigas. E agradeço também a minha avó Assumpta, que sempre sonhou em ter um dos netos formados e que agora me acompanha de um lugar melhor.

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias através da história possibilitou o acesso a uma nova gama de produtos como itens de limpeza e higiene pessoal, cosméticos e medicamentos. Muitos desses produtos contêm em sua formulação compostos que não são removidos nas estações de tratamentos de água e efluentes convencionais. Ao serem despejados em corpos hídricos, esses compostos alteram as propriedades da água, impactando negativamente no meio ambiente. Diversos estudos da literatura reportam a presença desses contaminantes, chamados de contaminantes emergentes (CEs) em diversos ecossistemas, bem como seus efeitos adversos em seres vivos. Devido à ineficiência dos tratamentos convencionais em remover essa classe de poluentes, novas tecnologias denominadas processos oxidativos avançados (POAs) têm surgido como alternativas à degradação desses compostos. Os POAs visam à degradação de contaminantes orgânicos, através da geração de radicais altamente reativos, em compostos menores que podem ser tratados em uma etapa sequente ou até a sua mineralização. Neste contexto, o presente trabalho analisa e discute estudos selecionados com ênfase na degradação de fármacos e produtos de cuidados pessoais utilizando o ultrassom como um processo oxidativo avançado. Este trabalho analisa a influência dos principais parâmetros operacionais da técnica, como pH, concentração inicial, frequência e potência ultrassônica na eficiência de remoção de contaminantes emergentes mediante trabalhos encontrados na literatura. Os resultados demonstram que as melhores condições operacionais a serem utilizadas no processo são dependentes das características físico-químicas do poluente alvo, principalmente a concentração inicial na solução. Frequências médias apresentam bons resultados para compostos voláteis e não voláteis. Potências ultrassônicas elevadas também demonstram taxas de degradações maiores para poluentes de ambas as características de volatilidade. Meios ácidos favorecem a degradação por determinar em qual zona de degradação o poluente irá ser degradado. A técnica ultrassônica é eficiente e uma relevante alternativa a problemática ambiental de contaminação da água por poluentes emergentes.

Palavras-chave: *ultrassom, tratamento de efluentes, contaminantes emergentes, fármacos*

ABSTRACT

The development of new technologies throughout history has enabled access to a new range of products such as cleaning and personal hygiene items, cosmetics and medicines. Many of these products contain in their formulation compounds that are not removed in conventional water and wastewater treatment plants. When discharged into water bodies, these compounds alter the properties of water, negatively impacting the environment. Several studies in the literature report the presence of these contaminants, called emerging contaminants (ECs) in several ecosystems, as well as their adverse effects on living beings. Due to the inefficiency of conventional treatments to remove this class of pollutants, new technologies called advanced oxidative processes (AOPs) have emerged as alternatives to the degradation of these compounds. AOPs aim the degradation of organic contaminants, through the generation of highly reactive radicals, into smaller compounds that can be treated in a sequential stage or even their mineralization. In this context, the present work analyzes and discusses selected studies with an emphasis on the degradation of drugs and personal care products using ultrasound as an advanced oxidative process. This work analyzes the influence of the main operational parameters of the technique, such as pH, initial concentration, frequency and ultrasonic power on the removal efficiency of emerging contaminants through works found in the literature. The results demonstrate that the optimal operational conditions are dependent on the physical and chemical characteristics of the target pollutant, mainly the initial concentration in the solution. Medium frequencies show good results for volatile and non-volatile compounds. High ultrasonic potencies also demonstrate higher degradation rates for pollutants of both volatility characteristics. Acidic pH favors degradation by determining in which degradation zone the pollutant will be degraded. The ultrasonic technique is efficient and a relevant alternative to the environmental problem of water contamination by emerging pollutants.

Keywords: *ultrasound, effluent treatment, emergent contaminants, pharmaceuticals*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das etapas do processo de tratamento de efluentes.....	7
Figura 2: Zonas de reação em uma bolha de cavitação	11

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes tipos de efluentes e contaminantes comumente encontrados nesses efluentes	3
Tabela 2: Principais técnicas de processos oxidativos avançados	8
Tabela 3: Resumo dos trabalhos de remoção de contaminantes emergentes pelo processo de ultrassom.....	18

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Poluição da água	3
2.2	Contaminantes Emergentes	5
2.3	Tratamento de Efluentes	6
2.3.1	Processos Oxidativos Avançados	8
2.3.2	Ultrassom	9
3	Materiais e Métodos	16
4	Resultados	17
4.1	Tratamento de CEs por ultrassom: pesquisas avaliadas	17
4.2	Influência da frequência	23
4.3	Influência da potência	23
4.4	Influência do pH	24
4.5	Influência da concentração inicial	25
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	27
	REFERÊNCIAS	29

1 Introdução

Com o crescimento populacional e o desenvolvimento industrial e agrícola, o uso da água é crescente, bem como a poluição desse recurso natural. Com o aumento da população, cresce também a demanda por mais alimentos e uma ampla gama de produtos de cuidados pessoais, medicamentos e outras tecnologias que proporcionaram o bem-estar e a saúde.

Novas tecnologias de produção e uma variedade de novos produtos consomem mais recursos e geram mais resíduos, tanto na forma de embalagens, como na contaminação de águas através de tratamentos ineficientes, resíduos gerados na produção ou descarte incorreto. Já a agricultura tende cada vez mais a utilizar pesticidas, fungicidas e diversos agrotóxicos a fim de otimizar a produção e garantir uma quantidade maior de alimentos para suprir a demanda mundial.

Pesquisas apontam a detecção de substâncias não convencionais, principalmente fármacos e produtos de cuidados pessoais, em diferentes ecossistemas em diversas localidades. Essas substâncias são denominadas Contaminantes Emergentes (CEs), de origem sintética ou natural, que possam causar efeitos ambientais e humanos adversos. A presença contínua desses compostos em corpos hídricos pode causar implicações como disruptura das funções endócrinas, resistência bacteriana, genotoxicidade e alergias devido a sua bioacumulação no ambiente (De Andrade et al., 2018).

Essas substâncias são de origem humana e introduzidas no meio ambiente através de diferentes formas, mas principalmente através do descarte de efluentes em recursos hídricos, uma vez que podem ser encontradas em baixas concentrações em estações de tratamento de água e efluentes (Sophia A. e Lima, 2018).

A grande maioria dos CEs são poluentes persistentes que dificilmente são degradados por processos convencionais (Bai et al., 2018; De Andrade et al., 2018). Por este motivo, a implementação de novas tecnologias para garantir a sua remoção vem sendo estudadas e aplicadas. Uma alternativa aos processos terciários usuais são os processos oxidativos avançados (POAs), que buscam remover ou degradar os contaminantes que persistiram após o tratamento convencional.

Esses processos são caracterizados por um grande número de reações com espécies reativas geradas ou por resposta direta com o oxidante administrado. Esses radicais possuem alto poder oxidativo e atacam quimicamente muitos compostos orgânicos recalcitrantes como os CEs e, por não serem seletivos, são excelentes para a conversão e mineralização de uma ampla gama de poluentes (Gogoi et al., 2018).

A adaptabilidade dos POAs é uma vantagem pelo fato de existirem diversos métodos para a criação de radicais hidroxila, disponibilizando diversos tipos de técnicas para serem avaliadas conforme as necessidades particulares de cada tratamento.

O ultrassom é um processo que pode ser destacado entre os POAs pois tem se mostrado um processo altamente eficiente, não apenas na remoção deste tipo de contaminantes, mas

também em sua degradação e na conversão de outros poluentes recalcitrantes na água (Meng et al., 2019). Outro atrativo do processo sonoquímico é a não geração de subprodutos nocivos ao ambiente, podendo ser uma alternativa mais limpa a outros POAs.

Nesse contexto, o presente trabalho revisa e discute as contribuições de pesquisas sobre a degradação de CEs, especialmente fármacos e produtos de cuidados pessoais, devido aos potenciais riscos ao ambiente e saúde humana via ultrassom como processo oxidativo avançado. Visa também avaliar parâmetros que influenciam na eficiência do referido processo.

2 Revisão Bibliográfica

Esta seção introduz os conceitos de contaminantes emergentes, bem como, faz uma breve síntese sobre poluição da água, tratamento de efluentes convencionais e os processos oxidativos avançados, com ênfase na teoria do processo sonoquímico.

2.1 Poluição da água

O consumo de água tem aumentado mundialmente em cerca de 1% ao ano desde a década de 1980 devido ao crescimento populacional e desenvolvimento socioeconômico (UNESCO, 2017). É esperado que a demanda global de água continue aumentando a uma taxa semelhante até 2050, representando um aumento de 20 a 30% acima do nível atual de uso de água (UNESCO, 2017).

A grande maioria das atividades humanas que usam águas produzem águas residuais e, conforme a demanda cresce, a quantidade de efluente produzido e sua carga geral de poluição aumentam continuamente em todo o mundo. De acordo com Sophia A. e Lima (2018), é estimado que 1500 km³ de águas residuais são geradas em média, o equivalente a seis vezes o valor de águas existentes em rios no mundo. Mais de 80% dos efluentes do mundo são lançados no meio ambiente sem tratamento adequado (UNESCO, 2017). Aproximadamente 90% das águas de abastecimento nas grandes cidades está contaminada, 70% desta contaminação é proveniente de esgoto doméstico e 33% de efluentes industriais lançados diretamente em lagos e rios sem tratamento (Sophia A. e Lima, 2018).

Uma vez descarregada em corpos hídricos, a água residual é diluída, transportada a jusante ou se infiltra nos aquíferos, onde pode afetar a qualidade e disponibilidade do abastecimento de água doce (UNESCO, 2017). O destino final quando despejadas em rios e lagos costuma ser o oceano, com consequências negativas para o meio ambiente marinho.

A composição das águas residuais municipais varia consideravelmente de acordo com a variedade de contaminantes liberados por várias fontes domésticas, industriais, comerciais, da agricultura e outros, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Diferentes tipos de efluentes e contaminantes comumente encontrados nesses efluentes

Efluente	Contaminantes regularmente encontrados
Esgoto doméstico	Excrementos humanos (microrganismos patogênicos), nutrientes, matéria orgânica, poluentes emergentes
Esgoto municipal	Gama muito ampla de contaminantes, como microrganismos patogênicos, nutrientes, matéria orgânica, metais pesados e poluentes emergentes

Escoamento urbano	Gama muito ampla de contaminantes, incluindo produtos incompletos de combustão (hidrocarbonetos aromáticos, fuligem da combustão de combustível fóssil), borracha, óleo de motor, metais pesados, lixo não degradável (especialmente plásticos de estradas e estacionamentos), lixo orgânico, partículas suspensas, fertilizantes e pesticidas
Escoamento agrícola	Microrganismos patogênicos, nutrientes de fertilizantes aplicados ao solo e pesticidas e inseticidas
Cultivo de gado	Cargas orgânicas e resíduos veterinários como antibióticos e hormônios de crescimento artificiais
Aquicultura terrestre (lagoas de assentamento)	Tipicamente ricos em matéria orgânica, sólidos suspensos, nutrientes dissolvidos e poluentes emergentes
Esgoto industrial	Os contaminantes dependem do tipo de indústria, mas variam entre componentes químicos, matéria orgânica e resíduos sólidos
Atividades de mineração	Rejeitos geralmente contém sólidos em suspensão, sais dissolvidos, cianeto e metais pesados, elementos radioativos
Geração de energia	Geralmente contém nitrogênio (amônia, nitrato), sólidos totais dissolvidos, sulfato e metais pesados
Lixiviação de aterro	Contaminantes orgânicos e inorgânicos, com concentrações potencialmente altas de metais e produtos químicos orgânicos perigosos

Fonte: UNESCO (2017)

Após ou durante os processos de tratamento de águas residuais, são avaliados e determinados diversos parâmetros para garantir a qualidade e potabilidade da água. A caracterização do efluente é feita através de parâmetros físicos, químicos e biológicos, e uma vez que o efluente ainda apresente valores superiores aos estabelecidos para determinado uso, é considerado contaminado.

Os parâmetros físicos avaliados são cor, turbidez, temperatura, sabor/odor, condutividade elétrica e presença de sólidos. Já os químicos são salinidade, alcalinidade, dureza, pH, corrosividade, presença de impurezas orgânicas e inorgânicas (metais pesados), presença de íons ferro e manganês, nitrogênio, fósforo, cloretos, fluoretos e de agrotóxicos. A

caracterização biológica trata da presença de microrganismos patogênicos, coliformes, algas e bactérias.

A matéria orgânica contida no efluente é monitorada através da demanda química e bioquímica de oxigênio. A demanda química de oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica, através de um agente químico. A demanda bioquímica de oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica por ação de bactérias aeróbias.

2.2 Contaminantes Emergentes

Além dos contaminantes que podem ser comumente encontrados em efluentes, diversas outras substâncias são consideradas poluentes, mesmo não sendo constantemente monitoradas por lei. Essas substâncias são denominadas Contaminantes Emergentes (CEs), e segundo Philip e colaboradores (2017), são qualquer substância química (sintética e/ou natural), microrganismo ou qualquer produto de sua transformação que não sejam comumente monitoradas no ambiente porém possam causar efeitos adversos no meio ambiente e em humanos.

Segundo Zhou, Lin e Li (2020), os CEs têm como origem a descarga de efluentes de estações de tratamento, rejeitos industriais e da agricultura/pecuária, esgoto doméstico e hospitalar, resíduos de construções e da coleta de lixo municipal. Em águas superficiais e subterrâneas são detectados em níveis vestigiais, isto é, da ordem de ppb (ng L^{-1}) a ppm (mg L^{-1}) (Bai et al., 2018).

Os contaminantes emergentes podem ser compostos perfluorados, nanomateriais e microplásticos, compostos farmacêuticos, drogas ilícitas, biocidas, hormônios, retardantes de chama, subprodutos de desinfecção, adoçantes artificiais, toxinas de algas, plastificantes, conservantes e líquidos iônicos (Bai et al., 2018). Os CEs podem ser divididos em três grandes grupos: produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e compostos desreguladores endócrinos (Gogoi et al., 2018).

Os fármacos são um grande grupo de variadas substâncias químicas orgânicas complexas, definidas e biologicamente ativas com propriedades farmacológicas e utilizados com fins medicinais para a manutenção da saúde humana e animal (Puckowski et al., 2016). São classificados de acordo com a finalidade do tratamento e os de maior uso são antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, β -bloqueadores, reguladores lipídicos, drogas psiquiátricas e outras (Papageorgiou et al., 2016). Os compostos farmacêuticos são constantemente introduzidos no meio ambiente como resultado do uso médico, veterinário e na agricultura. Estão presentes principalmente no esgoto devido a excreção, através da urina e fezes, de parte da dosagem administrada que não é absorvida pelo organismo juntamente com seus metabólitos (Puckowski et al., 2016).

A classe de produtos de cuidados pessoais (PCPs) inclui componentes químicos encontrados em produtos de consumo. Alguns PCPs mais comuns são encontrados em produtos cosméticos, hormônios modificados, esteróides, perfumes, xampus, desinfetantes, sabonetes, loções, pasta de dente e protetor solar (Gogoi et al., 2018). Os PCPs possuem em

sua composição óleos, surfactantes, bactericidas, compostos de alto peso molecular, absorvedores de radiação ultravioleta, agentes sequestrantes, pigmentos e fragrâncias, dentre outros (Yamaguchi et al., 2017).

De acordo com Philip et al. (2017), a presença de CEs em matrizes aquosas aumenta proporcionalmente ao desenvolvimento de indústrias e tecnologias. A presença de CEs já foi reportada em águas residuais tratadas, além de águas consideradas potáveis, águas superficiais e lençóis freáticos (Gogoi et al., 2018). De Andrade, Oliveira e Silva (2018) relatam que a presença de CEs em águas provocam perturbações hormonais, genotoxicidade, toxicidade aquática, e desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes. Na saúde humana, a exposição a esses contaminantes tem efeitos como desenvolvimento de resistência antibiótica, ruptura endócrina, efeitos alergênicos e carcinogenicidade (Bai et al., 2018).

Zhanf, Xia e Hong (2016) relatam que cerca de 75% dos compostos de amônio quaternário (característicos de PCPs) consumidos acabam em sistemas de tratamento de águas residuais e depois são descarregados no meio ambiente. Van De Voorde et al. (2012) mencionam a presença do cloreto de benzalcônio, um surfactante comum, em diversas concentrações em esgotos e lodos, águas superficiais, efluentes de hospitais, descargas de estações de tratamento de águas residuais, águas pluviais e sedimentos urbanos. Puckowski et al. (2016) abordam a presença de diferentes antibióticos no ecossistema e reportam estudos destes antibióticos encontrados em músculos e fígados de animais (suínos, bovinos, peixes e aves), plantas e seres vivos aquáticos (crustáceos, moluscos, mexilhões e peixes), em peles de anfíbios e répteis, verduras e hortaliças (rabanete, aipo, coentro e radite) e outros alimentos como leite, mel e ovos.

De acordo com Sophia e Lima (2018), os CEs não são regulados ou são apenas parcialmente regulados até mesmo em países desenvolvidos. A legislação brasileira vigente não abrange a necessidade de tratamentos que removam contaminantes emergentes em estações de tratamento de efluentes (De Andrade et al., 2018). Como as estações de tratamento municipais não necessariamente monitoram contaminantes emergentes e, diariamente cerca de 2 milhões de toneladas de esgoto são descarregadas em corpos aquáticos (Sophia e Lima, 2018), os CEs passam a ser uma ameaça ao meio ambiente e à saúde.

2.3 Tratamento de Efluentes

O tratamento convencional de efluentes é um processo consolidado, constituído por uma sequência de etapas que podem variar de acordo com as características o efluente tratado. Para o processo ser adequado e efetivo, as estações de tratamento de efluentes (ETEs) aplicam cinco etapas onde são realizados processos químicos, físicos e biológicos, apresentados na Figura 1.

O pré tratamento é a primeira etapa física, onde é feita a separação e a remoção de sólidos grosseiros por gradeamento ou desarenação. A etapa seguinte é o tratamento primário, constituído por processos físico-químicos que removem sólidos em suspensão e material graxo, tais como neutralização, floculação e sedimentação. A terceira etapa, o tratamento secundário, é de característica biológica e pode ser aeróbico ou anaeróbico, é onde ocorre a remoção da matéria orgânica dissolvida e transformação desta em gás carbônico, material

celular e água. Em seguida é feita uma decantação que clarifica a água e separa o lodo restante.

O tratamento terciário, quarta etapa, visa a remoção de contaminantes residuais como macronutrientes, metais pesados, compostos recalcitrantes e patogênicos que exigem um maior grau de tratamento. Os processos terciários podem variar de acordo com o tipo de contaminação do efluente e são a etapa mais onerosa das ETEs. As técnicas aplicadas mais comuns são filtração, osmose reversa, ozonização, membranas, adsorção com carvão ativado e a cloração, que é o tratamento mais difundido e aplicado por ser eficaz, simples e de menor custo.

Por fim, a última etapa é o tratamento do lodo, que é a junção da matéria orgânica, sólidos suspensos e produtos resultante das etapas químicas removidos ao longo do processo. Consiste em remover a água diminuindo o volume dos resíduos através da filtração para posterior disposição final adequada em aterros, utilização na agricultura ou incineração.

Figura 1: Fluxograma das etapas do processo de tratamento de efluentes



Fonte: Autor

Como diferentes matrizes implicam em diferentes tipos de processos, o tratamento convencional pode não ser suficiente para garantir a qualidade necessária do efluente, já que ao final deste os micropoluentes orgânicos seguem presentes no fluido. Técnicas complementares de tratamento avançado foram desenvolvidas para solucionar a ineficiência da remoção de contaminantes emergentes pelo processo tradicional. As técnicas alternativas principais são a adsorção e a separação por membranas, que atuam pela transferência de fase dos poluentes, e os processos oxidativos avançados, que modificam a química dos compostos até sua mineralização (Guillossou et al., 2019).

A mineralização de um composto é a transformação deste em menores frações biodegradáveis, tais como CO₂, H₂O e componentes inorgânicos, e não apenas a transferência do composto para outra fase. Em ambos os processos de adsorção e separação por membranas os contaminantes apenas se transferem para outra fase, a torta filtrante ou a membrana, portanto ainda existe a necessidade de descarte adequado destes, geralmente em aterros. Os processos oxidativos avançados então se destacam entre as tecnologias de tratamento de águas residuais por serem métodos eficientes e de menor impacto ambiental.

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado como uma nova alternativa tecnológica de tratamento de efluentes. Têm sido aplicados com resultados positivos para a remoção ou mineralização de poluentes recalcitrantes, e também como pré-tratamento para converter contaminantes de difícil degradação em compostos de cadeias mais curtas que possam ser tratados por métodos convencionais ou biológicos posteriormente (Bagal e Gogate, 2014).

Todos os POAs são processos baseados na geração e uso de espécies transitórias de elevado poder oxidante, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). O radical $\bullet\text{OH}$ tem alto poder oxidante, elevado potencial padrão de redução, baixa seletividade e é superior aos oxidantes convencionais como o peróxido de hidrogênio, possibilitando assim a degradação ou mineralização de componentes orgânicos (Acosta, 2016).

De acordo com Araújo et al. (2016), os POAs podem ser divididos em quatro principais grupos de acordo com o método de geração de radicais (químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos), conforme mostrado na Tabela 2. A eficácia do tratamento depende da geração de radicais livres, portanto para um melhor desempenho uma combinação de POAs também pode ser utilizada.

Tabela 2: Principais técnicas de processos oxidativos avançados

Químicos	Fotoquímicos	Sonoquímicos	Eletroquímicos
Fenton	Foto-Fenton	Ultrassom (US)	Eletro-Fenton
O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	US/O ₃	Sonoeletroquímico
O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	US/ H ₂ O ₂	Sonoeletro-Fenton
	O ₃ /UV	Fotocatálise/US	Fotoeletro-Fenton
	H ₂ O ₂ /UV	Sono-Fenton	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV		

O processo Fenton é o POA químico de maior destaque, envolvendo reações de geração do radical hidroxila através do peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos ou férricos em meio ácido. Os POAs fotoquímicos associam a irradiação UV com agentes oxidantes fortes, tais como ozônio, peróxido de hidrogênio, Foto-Fenton e Fotocatálise heterogênea. As reações ocorrem através da ação direta do peróxido de hidrogênio ou do ozônio gerando

radicais, pela excitação e degradação das moléculas pela irradiação da luz UV ou pela fotocatalise com um catalisador de TiO_2 formando radicais hidroxila (Araújo et al., 2016).

POAs eletroquímicos têm como fundamento a transferência de elétrons diretamente por oxidação anódica ou indiretamente pelo processo eletro-Fenton. Também existem as combinações de técnicas eletroquímicas com outras técnicas de processos oxidativos avançados, tais como Fotoeletro-Fenton, sonoeletroquímico e sonoeletro-Fenton. Já os POAs sonoquímicos se utilizam da radiação ultrassônica para gerar radicais hidroxila e através da cavitação acústica criar um ambiente oxidativo. Podem ser combinações do ultrassom com ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e Sono-Fenton (Araújo et al., 2016).

2.3.2 Ultrassom

O ultrassom vem sendo aplicado como uma alternativa de catalisador para processos oxidativos avançados. A transformação sonoquímica se baseia nos princípios acústicos de transferência de energia para gerar um ambiente oxidativo com reações que provoquem a degradação e/ou mineralização de compostos.

Uma propagação de ondas de qualquer faixa de frequência, inclusive ondas ultrassônicas, estão associadas a uma mudança no meio através de uma perturbação e a transferência de energia (Margulis, 1995). Oscilações acústicas de frequência maior que 15 a 20 kHz são chamadas de ultrassom. O efeito do ultrassom se dá pela propagação de ondas acústicas em um meio líquido, o que ocasiona um fenômeno chamado cavitação, e não pela utilização direta da energia pelos reagentes líquidos (Vichare et al., 2000).

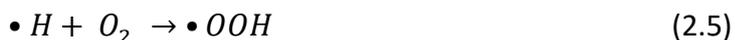
A cavitação acústica pode ser definida como um processo cíclico de formação (nucleação), crescimento rápido (expansão) e colapso (implosão) de microbolhas em intervalos de tempo muito pequenos (Acosta, 2016). A cavitação gera diversos movimentos de bolhas por um campo sonoro, assim produzindo efeitos como reações químicas, erosão, sonoluminescência e emissão de som (Margulis, 1995).

O início do fenômeno de cavitação acontece quando uma onda longitudinal ultrassônica atravessa um meio líquido variando a pressão local, que provoca intensas oscilações de volume dos núcleos de cavitação já existentes. Esse conteúdo de gás livre (núcleos) são pequenas bolhas flutuantes no líquido ou bolsas de gás presas nos limites entre o líquido e o sólido que comporta o meio (Sivasankar et al., 2007). Então, ciclos constantes de compressão e expansão causam o aumento do tamanho da bolha, até que esta atinge um tamanho crítico e implode, liberando quantidades de calor e pressão em pontos localizados do líquido (Antonio et al., 2000). Além da cavitação, o ultrassom gera uma turbulência violenta em solução aquosa, o que melhora a transferência de massa de reações químicas na solução (Yang et al., 2019).

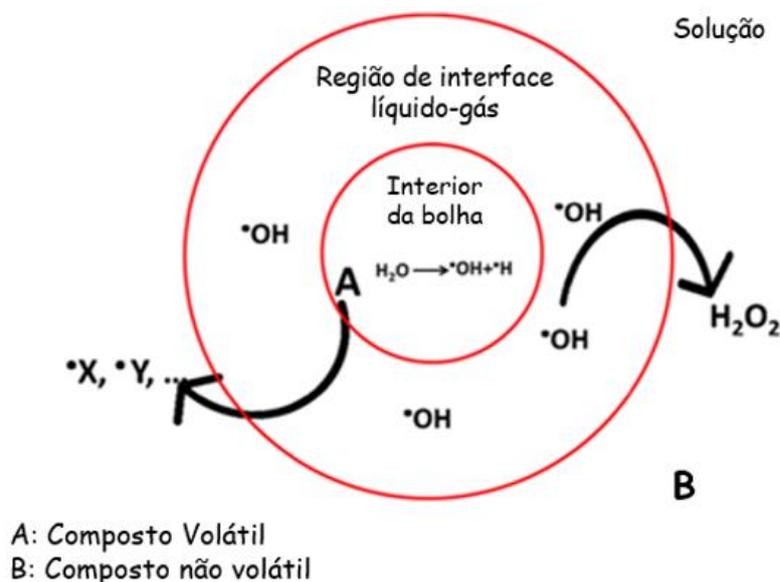
Como tratamento oxidativo avançado, o mecanismo inicia primeiramente pela formação de cavidades de bolhas quando as ondas ultrassônicas incidem na solução a ser tratada, essas bolhas então crescem, alcançam um tamanho instável e entram em colapso (Araújo et al., 2016). Ao implodir, na interface entre o gás das bolhas e o líquido da solução podem ser alcançadas altas temperaturas e pressões que são liberadas quando estas entram em colapso.

Uma vez que a bolha colapsa, temperaturas nas faixas de 2000 a 5000 K e cerca de 500 atm de pressão podem ser atingidas na cavitação (Teoria dos Hotspots) (Araújo et al., 2016; Meng et al., 2019; Moholkar et al., 2000; Teo et al., 2001). Nessas condições, o vapor aprisionado nas bolhas se decompõe em vários radicais que entram em contato com o líquido durante a ruptura da bolha, induzindo então reações químicas ou a aceleração das mesmas (Sivasankar et al., 2007).

A formação desses radicais OH livres, bem como a alta temperatura desprendida da implosão das bolhas, são os dois principais fatores dominantes na degradação de um componente por sonólise (Meng et al., 2019). As temperaturas extremas liberadas favorecem a decomposição de compostos orgânicos através da pirólise de moléculas presentes na solução (Bagal e Gogate, 2014). Porém, a pirólise dos componentes é um aditivo que colabora na degradação desejada, a principal forma de degradação ocorre pelos radicais altamente reativos gerados pela implosão característica da irradiação ultrassônica. De acordo com Monteagudo et al. (2018), as condições criadas pela cavitação acústica provocam a dissociação térmica de moléculas da água e oxigênio dissolvido que formam radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), átomos de hidrogênio e oxigênio altamente reativos ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$) e radicais hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$). A formação desses radicais e as reações mencionadas são apresentadas pelas Equações 2.1 a 2.5.



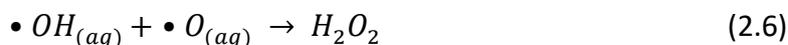
Os radicais podem atacar os poluentes no interior da bolha em colapso e/ou na interface gás-líquido, o que depende do caráter hidrofóbico ou hidrofílico das moléculas orgânicas (Acosta, 2016). Como mostrado na Figura 2 e de acordo com Villegas-Guzman et al. (2015), três zonas reativas são identificadas durante o processo: (I) dentro das bolhas de cavitação, onde poluentes voláteis e vapor de água são pirolisados; (II) a interface, a zona mais próxima da bolha de cavitação, onde poluentes orgânicos não voláteis ou semivoláteis com características hidrofóbicas reagem facilmente com radicais hidroxila ou são degradados por pirólise devido às altas temperaturas dessa zona; e (III) a solução, o principal local de compostos hidrofílicos degradados por radicais hidroxila ejetados de implosões por bolhas.

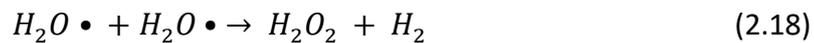
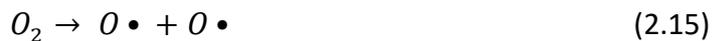
Figura 2: Zonas de reação em uma bolha de cavitação

Fonte: Rayaroth et al., 2016

Segundo o mecanismo proposto por Pang, Abdullah e Bhatia (2011), a sonólise em soluções com baixas concentrações de poluentes gera radicais hidroxila, que se recombinam fora da bolhas para formar peróxido de hidrogênio que é liberado no sistema (Equação 2.6). Caso a solução possua uma alta concentração inicial do composto a ser degradado, os radicais hidroxila então atacam diretamente essas moléculas. Conforme a concentração inicial do composto aumenta, a reação dada pela Equação 2.8 é dominante e conseqüentemente a degradação do composto é maior. O que irá determinar a reação preferencial, além da concentração inicial, será a taxa de formação de radicais a uma determinada potência.

Segundo Acosta (2016), que avaliou a degradação do antibiótico sulfadiazina (SDZ) por processo foto-Fenton e por meio do ultrassom, as seguintes reações dadas pelas Equações 2.6 a 2.19 ocorrem durante a degradação ultrassônica:





As reações do radical hidroxila predominam na interface bolha-líquido, e com uma concentração mais alta, a difusão de poluentes em direção a bolha de cavitação é favorecida aumentando a probabilidade de contato com radicais hidroxila (Serna-Galvis et al., 2019a).

Os mesmos autores (Serna-Galvis et al., 2019a) também avaliaram o efeito da hidrofobicidade na sonólise e observaram que os compostos mais hidrofóbicos apresentaram maiores taxas de degradação. Esse efeito foi atribuído a maior proximidade desses poluentes das bolhas de cavitação e conseqüentemente, maior suscetibilidade a reagir com radicais hidroxila.

Para que haja um bom rendimento das reações, é preciso que algumas condições do processo sejam consideradas. Alguns estudos (Beckett e Hua, 2001; Papadopoulos et al., 2016) relatam a degradação sonoquímica como função de sete parâmetros: tempo de reação, frequência e potência do ultrassom, concentração inicial de poluente, matriz de água, pH e temperatura.

A frequência do ultrassom e a potência determinarão o número e o tamanho das bolhas de cavitação em colapso e, eventualmente, a concentração de radicais livres no volume líquido (Papadopoulos et al., 2016).

A frequência aplicada é um dos parâmetros mais significativos no processo de oxidação ultrassônica, uma vez que o tamanho, a duração das bolhas de cavitação e a violência da implosão destas, que determinam a produção de radicais OH, estão relacionados com a frequência ultrassônica. De acordo com Rao, Yang e Xue (2016), com o aumento da frequência ocorre um aumento de temperaturas, pressões e do número e do colapso de bolhas de cavitação. Portanto, uma menor geração de eventos de cavitação e geração de OH é observado em baixas frequências. Porém, bolhas maiores implodem mais violentamente liberando cerca de 100 a 200 vezes mais energia, e conseqüentemente promovendo reações térmicas (Naddeo et al., 2012).

Como abordado anteriormente, com o aumento da energia liberada pode haver geração de efeito térmico na solução aquosa, favorecendo a degradação por pirólise. Já em altas frequências a pirólise dos poluentes é desfavorecida, porém a geração de radicais hidroxila na solução é maior (Beckett e Hua, 2001; Rao et al., 2016). Vários estudos demonstraram que a frequência ideal é específica para cada caso e interdependente às propriedades físico-

químicas do substrato. Então, a frequência ótima é determinada principalmente pelo composto a ser tratado e pela eficiência da descarga de energia do fenômeno de cavitação, que depende da quantidade, tamanho e tempo de vida das bolhas (Beckett e Hua, 2001).

Na sonólise, a potência pode ser a intensidade ultrassônica ou densidade de potência. A intensidade ultrassônica está relacionada à área transmitida do ultrassom e a densidade de potência está relacionada ao volume de sonicação. A pressão acústica aumenta com a intensidade ultrassônica, aumentando o número de cavitação de bolhas e causando um colapso mais violento dessas, liberando assim mais radicais hidroxila na solução (Rayaroth et al., 2016). O aumento da potência também ocasiona uma maior vibração dos contaminantes presentes na solução, o que pode aproximar os poluentes em direção a interface líquido-bolha mais rapidamente (Rayaroth et al., 2016). Portanto, aumentar a densidade de potência geralmente aumenta o número e o tamanho das bolhas em colapso, levando a níveis de degradação superiores já que mais radicais são produzidos e por elevar a temperatura de colapso levando compostos voláteis a serem pirolisados dentro das bolhas de cavitação (Jiang et al., 2002; Puckowski et al., 2016).

Assim, a pulsação e o colapso das bolhas são gerados a uma taxa mais rápida resultando em um maior número de bolhas e conseqüentemente de radicais oxidativos, justificando os resultados encontrados na literatura indicada. Além disso, ocorre o aumento do tamanho das bolhas de cavitação elevando a temperatura de colapso e acelerando a degradação do composto

Outro fator que pode ser bastante significativo no processo é a composição da matriz aquosa, pois o coeficiente hidrofóbico ou hidrofílico da matriz interfere na difusão do poluente alvo (Rayaroth et al., 2016). A utilização de solventes orgânicos não é recomendada para o ultrassom, pois esses compostos possuem alta pressão de vapor e baixa tensão superficial, o que pode impedir o colapso das bolhas (Yang et al., 2019). Por esse motivo, a água é o meio reacional mais utilizado na sonólise.

Estudos comparativos de sonólise com matrizes de água destilada e água natural foram realizados para avaliação da degradação de dicloxacilina (Villegas-Guzman et al., 2015) e de paracetamol (Villaroel et al., 2014), onde ambos constataram uma melhor degradação na água natural. O melhor resultado foi atribuído a presença de íons bicarbonato na água natural, que podem reagir com o radical hidroxila gerado para formar o radical carbonato. Esse radical também pode reagir com o poluente provocando sua degradação com um mecanismo diferente.

É intuitivo cogitar que inserir um gás na solução a ser tratada com o ultrassom provavelmente facilite a formação de bolhas e conseqüentemente acelere a degradação do composto alvo. Porém, como demonstrado por Teo, Xu e Yang (2001), a introdução de gases externos, tais como gás argônio e ar na matriz, não garante uma taxa de degradação mais rápida e eficiente porque as bolhas de cavitação formadas podem ser possivelmente interrompidas ou destruídas pelo gás inserido.

O tempo do processo influencia no quanto o poluente vai ser exposto às reações de degradação da sonólise. A degradação é proporcional ao tempo de exposição, como mostrado por Papadopoulos et al (2016) e Meng et al.(2019). Porém, Villegas-Guzman et al. (2015)

demonstraram que existe um limite de degradação quando todo poluente é consumido, e tempos adicionais ao necessário para atingir essa condição não obrigatoriamente levam a uma mineralização do composto.

O pH também tem uma relevância significativa na taxa de degradação, pois indica a posição que o composto se encontra no processo de acordo com seu comportamento hidrofóbico ou hidrofílico e sua natureza característica, iônica ou molecular. A polaridade do composto determinará se a degradação do poluente será via pirólise ou via reação com o radical formado pela implosão das bolhas de cavitação, pois de acordo com a polaridade o contaminante estará localizado na solução (compostos hidrofílicos, não voláteis), na interface bolha-líquido (compostos hidrofóbicos, semivoláteis), ou dentro da bolha de cavitação (compostos hidrofóbicos, voláteis) (Monteagudo et al., 2018).

Conforme Villaroel et al. (2014), a faixa de pH da solução não afeta diretamente a taxa de peróxido de hidrogênio na ausência de substrato. Dessa forma, a taxa de formação de radicais hidroxila independe da faixa de pH inicial. Neste estudo, os autores relatam que em altas faixas de pH a degradação do paracetamol diminui devido a ionização do grupo hidroxila deste que, portanto, passa a apresentar um comportamento mais hidrofílico e não pode entrar na bolha, levando sua degradação a ocorrer principalmente na solução, onde uma proporção menor de radicais hidroxila está disponível.

Os autores Monteagudo et al. (2018), Villaroel et al. (2014) e Villegas-Guzman et al. (2015) obtiveram resultados que indicam que a degradação ultrassônica em meio ácido (pH 3.0 – 5.6) é maior que a obtida em soluções aquosas básicas (pH 9.5 – 12.0). Esse efeito é atribuído ao caráter orgânico dos poluentes estudados, pois estes são encontrados em sua forma molecular em baixos valores de pH, sendo mais hidrofóbicos nessa condição do que em sua forma aniônica em altas faixas de pH. Portanto, esses poluentes têm uma maior tendência a se acumularem próximo a bolhas de cavitação a pHs baixos, onde a concentração de radicais é maior e conseqüentemente a degradação também. Assim, a influência do pH durante a degradação ultrassônica de um composto deve-se à estrutura e propriedades químicas deste.

Outros fatores cruciais para a eficiência da degradação de um poluente são a concentração inicial do substrato e a presença de radicais derivados das reações de sonólise da água. Como abordado anteriormente, a concentração inicial determina qual a reação dominante do processo e os radicais formados são os responsáveis por atacar os componentes, ambos interferindo diretamente na taxa de degradação.

Estudos de diversos autores vêm demonstrando que a técnica de degradação por ultrassom é uma promissora alternativa aos tratamentos tradicionais de efluentes. Kidak e Doğan (2018) avaliaram a degradação do antibiótico amoxicilina por sonólise em três diferentes frequências e obtiveram uma remoção superior a 99% a 575 kHz. Zhang et al. (2019) analisaram a degradação do corante rodamina B (RB), obtendo resultados superiores a 98% em uma hora.

Já outros autores têm estudado os efeitos degradativos do ultrassom em combinação com outras técnicas mais consolidadas, o que pode vir a ser interessante para complementar processos já instalados. Şahinkaya (2013) avaliaram a combinação do processo de oxidação por eletro-Fenton (EF) com sonólise para a degradação de um corante (RB5) e obtiveram resultados de 98% de remoção utilizando as duas técnicas. Serna-Galvis et al. (2019b) trataram

efluentes reais de um hospital e avaliaram a degradação de diclofenaco, loratadina e outros 13 fármacos por processo sono-foto-Fenton, obtendo uma degradação de aproximadamente 91%.

3 Materiais e Métodos

O trabalho desenvolvido seguiu a base do estudo exploratório, mediante pesquisa bibliográfica com base em bancos de dados como Science Direct, Sistema LUME UFRGS e Google Acadêmico. Foram selecionados trabalhos a partir do ano 2000, que avaliassem a degradação de contaminantes emergentes (fármacos ou PCPs) por ultrassom analisando os parâmetros operacionais escolhidos.

Os termos de pesquisa utilizados para a consulta foram: poluentes, contaminantes emergentes, fármacos, ultrassom, sonicação, tratamento de efluentes, tratamento de água, processos oxidativos avançados. Foram selecionados para a elaboração do trabalho 26 artigos.

O estudo seguiu as seguintes etapas:

Etapa 1: Seleção das fontes de consulta.

Etapa 2: Pesquisa e coleta de bibliografia e armazenamento no software Mendeley.

Etapa 3: Leitura exploratória dos materiais selecionados, a fim de identificar os parâmetros operacionais mais relevantes da técnica.

Etapa 4: Leitura seletiva, a fim de selecionar os trabalhos mais específicos, com os parâmetros de processo escolhidos (frequência, potência, concentração inicial e pH) para abordar na pesquisa.

Etapa 5: Registro das condições operacionais extraídas da literatura na Tabela 3.

Etapa 6: Interpretação e discussão dos dados.

4 Resultados

4.1 Tratamento de CEs por ultrassom: pesquisas avaliadas

A Tabela 3 apresenta os trabalhos de pesquisa selecionados para análise no presente estudo, os quais estão relacionados ao tratamento de contaminantes emergentes por meio de ultrassom como um processo oxidativo avançado. Os mesmos também tratam dos parâmetros fundamentais para a eficiência de remoção deste POA. Os parâmetros essenciais para a sonodegradação eficaz de contaminantes emergentes são a frequência, potência, concentração inicial e pH (Lastre-Acosta et al., 2015; Vega-Garzon et al., 2017).

Tabela 3: Resumo dos trabalhos de remoção de contaminantes emergentes pelo processo de ultrassom

Referência	CEs	Frequência (kHz)	Potência	pH	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)	Resultados Obtidos
Singla et al. (2004)	Ácido Benzóico	355	30 W	2,5 a 6,5	0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mM	A taxa de degradação foi favorecida em uma solução com pH inferior ao pKa do ácido benzóico (pH 2,5). Durante a degradação a formação de intermediários mono-hidroxi substituídos foram observados como produtos iniciais.
Chakinala et al. (2007)	Ácido salicílico	20	200 W	4,2; 7,2 e 11	0.5 mM	A taxa de degradação é maior em pH ácido. Redução de 15% de degradação com o aumento de pH de 4.2 para 7.2 e de 20% de pH 7.2 para 11.
Kıdak e Doğan (2018)	Amoxicilina	575; 861 e 1141	75 W	7 e 10	25 e 100	A mais alta remoção foi alcançada na frequência ultrassônica de 575 kHz (> 99%) em pH 10 após 90 min, mas a mineralização alcançada foi em torno de 10%.
Nejuma et al. (2014)	Atenolol	200; 350; 620 e 1000	20 a 80 W	4; 6 e 8	1 a 50x10 ⁻⁶ mol dm ⁻³	Degradação de 93% após 60 min de sonólise. A eficiência da mineralização é de 62%. Cerca de 90% da degradação ocorreu na frequência de 350 kHz e pH 4. A degradação é mais eficiente em concentrações mais baixas.
Zúñiga-Benítez et al. (2016)	Benzofenona-3	20	40,2; 55,9; 73,8 e 80,1 W	2; 6,5 e 10	1,5 a 4,5	Após 60 min uma diminuição de 91,4% na concentração do poluente foi alcançada com a maior potência. A remoção diminuiu de 90,8 para 61,1% com o aumento da concentração inicial. A degradação foi mais rápida em pH 2, de 80,91%.

Vega-Garzon et al., 2017	Benzofenona-3	574; 856 e 1134	140 e 200 W L ⁻¹	-	1	O valor máximo de degradação de 79,2% foi obtido para uma frequência de 574 kHz e uma densidade de potência de 200 W L ⁻¹ .
Rao et al. (2016)	Carbamazepina	200 a 400	100	6	0,025 mM	Taxa de degradação foi maior na menor frequência (200 kHz) e inversamente proporcional a concentração inicial. Foram identificados 21 componentes intermediários da degradação.
De Bel et al. (2009)	Ciprofloxacino	520	92 W L ⁻¹	3; 7 e 10	15	Degradação mais rápida em pH 3 e 10 em comparação com pH neutro 7. Uma diminuição da atividade antibacteriana devido ao tratamento foi observada (solução tratada em pH 3 pode ser considerada biodegradável).
De Bel et al. (2011)	Ciprofloxacino	544; 801 e 1081	200 W	7	0,15; 1,5 e 15	Degradação máxima na frequência mais baixa, de 544 kHz. Em pH 7, 57% da ciprofloxacina foi degradada após 120 min. Taxa de degradação aumentou quase quatro vezes ao comparar o tratamento em pH 7 e pH 10 com pH 3.
Nie et al. (2014)	Diclofenaco	585	160 W L ⁻¹	7	0,05 mM	A taxa de degradação é de $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em 585 kHz. Mineralização total no nitrogênio e parcial do carbono.
Güyer e Ince (2011)	Diclofenaco	577; 861 e 1145	120 W	3, 5.7 e 9	15; 30; 70 e 130 μM	A concentração inicial, o pH e a frequência de operação que resultaram na degradação máxima foram 30 μM , 3 e 861 kHz, respectivamente.

Naddeo et al. (2010)	Diclofenaco	20	25 a 100 W L ⁻¹	3; 4,5 e 12	2,5; 4 e 5	Degradação de 65% após 60 minutos. É possível reduzir consideravelmente a toxicidade mas não eliminar totalmente nas condições aplicadas (toxicidade de 65% após 48h). Em baixas concentrações iniciais, a taxa de degradação aumenta linearmente com a concentração.
Naddeo et al. (2009)	Diclofenaco, Amoxicilina e Carbamazepina	20	25; 50; 75 e 100 W L ⁻¹	3 a 11	2,5 a 10	A conversão de produtos farmacêuticos é aprimorada com maior aplicação de densidades de potência e condições de pH ácidas. A taxa de reação aumenta com o aumento da concentração inicial dos poluentes.
Naddeo et al., 2013	Diclofenaco e carbamazepina	20	100; 200; 300 e 400 W L ⁻¹	<5,3	80; 40 e 5	Mais de 55% do diclofenaco foi degradado usando uma densidade de potência de 400 W L ⁻¹ em 60 min, na concentração inicial de 80 mg L ⁻¹ . Os resultados obtidos para CBZ foram muito semelhantes.
Villegas-Guzman et al. (2015)	Dicloxacilina	600	20; 40 e 60 W	3; 5; 7 e 9	6,4 a 0,85 mM	Mineralização total após 8 horas. Melhores resultados foram atingidos com pH 3 e potência de 60 W. Maior degradação em concentrações iniciais maiores, processo seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem.
Serna-Galvis et al. (2015)	Fluoxetina	600	20 a 60 W	3 a 11	2,9 a 162 μmol L ⁻¹	Após 6 horas, 15% de mineralização foi atingida. Uma concentração inicial mais alta leva a uma taxa de degradação de substrato maior. Razão de DBO/COD diminuiu de 0.05 para 0.41 em 6h, indicando que o composto é degradado em substâncias biodegradáveis removíveis em uma etapa biológica subsequente.
Adityosulindro et al., 2017	Ibuprofeno	12; 20; 580 e 862	25; 50 e 100 W L ⁻¹	2,6 a 8,0	20	A taxa de degradação aumentou com o aumento da frequência. Em todos os casos, a remoção de TOC foi baixa: 2%, 7%, 10% e 11% sob irradiação de 12, 20, 580 e 862 kHz, respectivamente. Isso indica a formação de produtos de degradação hidrofílicos.

Méndez-Arriaga et al. (2008)	Ibuprofeno	300	20; 40; 60 e 80 W	3; 5 e 11	3, 5 e 11	O ultrassom aumentou a degradação do IBP de 30 para 98% em 30 minutos. Maior taxa de degradação em pHs ácidos. A remoção completa foi alcançada. As demandas químicas e biológicas de oxigênio indicaram que o processo oxida o composto ibuprofeno em substâncias biodegradáveis removíveis em uma etapa biológica subsequente.
Ince et al. (2009)	Nonilfenol	20 e 861	0,46 e 0,23 W ml ⁻¹	3 a 10,8	20, 40, 100, 220 e 480 μM	A taxa de reação aumentou com o aumento das concentrações de soluto até um valor crítico, acima do qual declinou e estabilizou. A taxa de degradação foi lenta com pH 6, 2,2 vezes mais rápida em pH 3,0 e 4 vezes mais rápida em pH 10,8.
Hapeshi et al., 2010	Ofloxacina	20	130 a 640 W L ⁻¹	7	5 a 20	Remoção de 30% em alta potência (640 kHz). Em geral, a conversão aumentou com o aumento da energia do ultrassom e diminuição da concentração inicial do medicamento.
Villaroel et al. (2014)	Paracetamol	600	20 a 60 W	3 a 12	33 a 1323 μmol L ⁻¹	Remoção de 70% após 90 min. Os melhores resultados, foram encontrados em baixos valores de pH. A eficiência do processo mostrou-se aprimorada com o aumento da potência elétrica aplicada.
Isariebel et al. (2009)	Paracetamol e levodopa	574; 860 e 1134	9; 17; 22 e 32 W	5	25; 50; 100 e 150	95% de degradação em 574 kHz e 41% de mineralização. A conversão de poluentes e a DQO diminuem com o aumento da concentração inicial de soluto e diminuição da potência.

Lastre-Acosta et al. (2015)	Sulfadiazina	580; 860; e 1134	3,5 a 11 W	5 a 11	25; 50 e 70	A eficiência de remoção de 95% em pH 5,5. Conforme aumento da concentração inicial, a porcentagem de remoção diminuiu. Taxas de remoção mais altas foram observadas para 580 kHz, potência mais alta e em solução ligeiramente ácida (pH 5,5).
Wang et al. (2013)	Tetraciclina	20	100 a 500 W	2 a 11	5 a 50	A taxa de degradação é favorecida em pH mais alto e aumenta com o aumento da densidade de potência, mas diminuiu com o aumento da concentração inicial.
Vega et al., 2019	Triclosan	215; 373; 574; 856 e 1134	40; 76; 140 e 200 W L ⁻¹	6,9 e 10	1	A maior taxa de degradação foi obtida na frequência de 574 kHz e no nível de densidade de potência mais alto do equipamento, 200 W L ⁻¹ .
Shemer e Narkis (2004)	Trihalometano	20	18,4 W	3; 5; 7 e 10	0,1 a 300	A eficiência da sonólise dos THMs foi reduzida quando a concentração inicial de compostos orgânicos aumentou de 10 a 300 mg L ⁻¹ .

Os estudos apresentados mostram-se relevantes pois abordam as condições operacionais do ultrassom avaliadas no presente trabalho. Nesses estudos constam diversos parâmetros de operação para distintos poluentes emergentes, assim é possível analisar a influência de um mesmo parâmetro para determinado contaminante, ou a sua influência em compostos de diferentes características moleculares.

4.2 Influência da frequência

A frequência ultrassônica ótima é determinada pela volatilidade do composto a ser tratado. Vega-Garzon et al. (2017) relatam uma remoção de 79% de benzofenona-3 na frequência de 574 kHz. Vega, Soltan e Peñuela (2019) também demonstram que entre as frequências testadas para a degradação de triclosam (215, 373, 574, 856 e 1134 kHz), em 574 kHz houve a maior taxa de degradação. Já para o tratamento dos fármacos paracetamol e levodopa, Isariebel et al. (2009) reportam 95% de degradação e 41% de mineralização em 574 kHz. Para degradar a sulfadiazina, Lastre-Acosta et al. (2015) investigaram três diferentes frequências (580, 860 e 1134 kHz) e observaram taxas de remoções maiores para 580 kHz. Já Singla e colaboradores (2004) utilizaram uma frequência ótima de 355 kHz para degradar ácido benzóico.

De acordo com a literatura apresentada, a frequência ótima de operação para fármacos e PCPs está na faixa de 580 (kHz). Isso ocorre, pois frequências médias-baixas são mais eficazes para solutos hidrofóbicos, tais como moléculas orgânicas de fármacos e produtos de cuidados pessoais, que são em grande parte compostos voláteis. Devido a essa característica, estes contaminantes podem facilmente se difundir nas bolhas de cavitação e sofrer degradação por pirólise dentro desta, ou hidroxilação e decomposição térmica na interface (Lastre-Acosta et al., 2015).

Entretanto, para casos de fármacos não voláteis, valores de média-alta irradiação ultrassônica são mais eficazes pois geram mais radicais livres devido ao maior número e rápido colapso das microbolhas, resultando em um aumento da eficiência na produção de radicais OH e, conseqüentemente na degradação dos compostos presentes na solução (Güyer e Ince, 2011). Kıdak e Doğan (2018) estudaram a remoção de amoxicilina, não volátil, em água nas frequências de 575, 861 e 1141 kHz e obtiveram uma remoção superior a 99% e 10% de mineralização em 575 kHz. De Bel et al. (2011) estudaram a remoção de ciprofloxacino em água por ultrassom nas frequências de 544, 801 e 1081 kHz e obtiveram uma remoção máxima em 544 kHz. Já a degradação de diclofenaco em água foi maior em 861 kHz (Güyer e Ince, 2011). O ibuprofeno apresentou maior taxa de degradação em uma frequência de 862 kHz (Adityosulindro et al., 2017).

No entanto, existe uma frequência ótima que quando ultrapassada pode prejudicar a taxa de degradação. Quando a frequência é muito alta, o ciclo de compressão da onda para formar bolhas ocorre muito rapidamente, assim bolhas de tamanho muito pequeno são formadas e a frequência de eventos de colapso de bolhas é muito baixa para ser efetiva na degradação de contaminantes (Güyer e Ince, 2011; Lastre-Acosta et al., 2015). Para comprovarem isto, Güyer e Ince (2011) monitoraram a concentração de H₂O₂ em água Milli-Q em cada frequência estudada para a degradação de diclofenaco (577, 861 e 1145 kHz) e, para as duas menores frequências a concentração de H₂O₂ foi praticamente constante quando na frequência maior a concentração foi bastante inferior.

4.3 Influência da potência

A energia elétrica fornecida ao processo através da potência ultrassônica é um parâmetro crítico que pode determinar amplamente o desempenho da técnica. Para Naddeo et al.

(2009), o aumento da potência ultrassônica na degradação dos compostos diclofenaco, amoxicilina e carbamazepina favoreceu a conversão dos produtos farmacêuticos. Zúñiga-Benítez, Soltan e Peñuela (2016) testaram quatro diferentes potências (40,2; 55,9; 73,8 e 80,1 W L⁻¹) e também obtiveram resultados indicando que ao aumentar a potência, a extensão da degradação de benzofenona-3 é maior. Este mesmo padrão se repete na avaliação da degradação do ibuprofeno (Adityosulindro et al., 2017) e da ofloxacina (Hapeshi et al., 2010), onde as maiores taxas de degradação foram obtidas para as maiores potências aplicadas, 100 e 640 W L⁻¹ respectivamente.

De acordo com Adityosulindro et al. (2017), mais energia fornecida ao sistema pela potência acelera e intensifica o efeito cavitacional. Assim, a pulsação e o colapso das bolhas são gerados a uma taxa mais rápida resultando em um maior número de bolhas e conseqüentemente de radicais oxidativos, justificando os resultados encontrados na literatura indicada. Além disso, ocorre o aumento do tamanho das bolhas de cavitação elevando a temperatura de colapso e acelerando a degradação do composto (Naddeo et al., 2013).

Wang, Wang e Li (2013) avaliaram a sonicação do antibiótico tetraciclina alternando apenas a potência entre 100, 200, 300, 400 e 500 W. Os resultados encontrados indicam uma degradação levemente maior da tetraciclina em 400 W e não na potência máxima de 500 W, diferindo dos resultados apresentados anteriormente. Os autores apontam que quando a intensidade ultrassônica excedeu um valor ideal, um grande número de bolhas de gás apareceu na solução formando uma nuvem de bolhas que dispersaram a formação de ondas sonoras, o que por sua vez diminuiu a eficiência do processo.

4.4 Influência do pH

É bem conhecido que o pH das soluções influencia a degradação sonoquímica de contaminantes emergentes. A literatura, quase em sua totalidade, demonstra que pHs ácidos favorecem a degradação de composto orgânicos. A sonólise do paracetamol em água foi estudada para diferentes valores de pH (3 a 12) e os melhores resultados foram encontrados em baixos pHs (3,0 a 5,6) (Villaroel et al., 2014). Em pH 12 a taxa de degradação foi 80% menor que a de pHs ácidos.

Chakinala et al. (2007) avaliaram a degradação de ácido salicílico e obtiveram resultados superiores de conversão em pHs operacionais mais baixos, a taxa de degradação reduziu em 15% ao aumentar o pH de 4,2 para 7,2 e cerca de 20% quando o pH foi aumentado para 11. Naddeo et al. (2010) testaram valores de pH de 3; 4,5 e 11 para degradar diclofenaco por ultrassom, e a taxa de degradação foi superior em pH 3, seguido por pH 4,5 e, com pior resultado, pH 11. A sonicação de ibuprofeno avaliada por Méndez-Arriaga et al. (2008) também seguiu o mesmo padrão, apresentando maiores taxas de degradação em pHs baixos, na seguinte ordem pH 3 > pH 5 > pH 11. Cipofloxacino foi estudado por De Bel et al. (2009) em pHs 3, 7 e 10, a degradação em pH 3 foi quatro vezes mais rápida do que em pH 7. A constante do pH 10 foi levemente maior do que em pH 7 e foi justificada pelas diferentes formas das moléculas devido à sua desprotonação.

Todos estes resultados são justificados pela forma molecular dos compostos em diferentes valores de pH. Em valores de pH abaixo do pKa, as moléculas dos fármacos se encontram em

seu estado molecular, dessa forma, estas moléculas se acumulam na interface das bolhas e a maior taxa de degradação é atingida pois a velocidade de reação é maior (Méndez-Arriaga et al., 2008). Quando o pH é superior ao pKa, o estado iônico mais hidrofílico dos compostos prevalece e as reações de degradação passam a ocorrer na solução, onde há uma concentração menor de radicais. Os autores também apontam que em pHs básicos a recombinação dos radicais hidroxila em H_2O_2 é mais rápida do que o ataque dos radicais aos poluentes e seus subprodutos, desfavorecendo as reações de degradação (Naddeo et al., 2010).

Embora o pH não tenha nenhum efeito direto sobre a intensidade da cavitação em termos do número de eventos de cavitação ou a pressão / temperatura gerada devido ao colapso da cavidade (De Bel et al., 2009), ele resulta na modificação das propriedades físicas, incluindo a carga, de moléculas orgânicas com grupos funcionais ionizáveis e desempenha um papel importante na degradação sonoquímica.

4.5 Influência da concentração inicial

Para a avaliação deste parâmetro os resultados obtidos pelos autores divergiram quanto as taxas de degradação de acordo com as concentrações iniciais avaliadas.

A degradação do antibiótico dicloxacilina foi avaliada usando diferentes concentrações iniciais, de 6,4 μM a 0,85 mM, nas mesmas condições experimentais por Villegas-Guzman et al. (2015). Os resultados apontam que conforme a concentração do poluente aumentou, a taxa de degradação foi mais alta devido a uma maior facilidade de o radical hidroxila encontrar uma molécula do contaminante em solução. Ince et al. (2009) avaliaram a degradação de nonilfenol com concentrações de 20, 40, 100, 220 e 480 μM e atingiram maiores taxas de degradação para as maiores concentrações.

A influência da concentração inicial da fluoxetina foi estudada por Serna-Galvis et al. (2015), e os resultados também indicam que uma concentração mais alta leva a uma taxa de degradação de substrato maior. Uma relação linear foi observada em baixas concentrações (2,9 a 17,4 μM) e, em concentrações mais altas (40,5 a 162,0 μM), um platô foi atingido, indicando reações de primeira ordem. Para concentrações iniciais maiores, as reações de degradação costumam seguir uma cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, o que indica que a degradação ocorre via radical hidroxila, já que as moléculas se aproximam da bolha e são diretamente atacadas pelos radicais na solução (Serna-Galvis et al., 2015).

Entretanto, alguns autores sugerem diferentes modelos cinéticos para compostos orgânicos (Méndez-Arriaga et al., 2008; Villegas-Guzman et al., 2015). Por exemplo, para a degradação do atenolol os autores Nejmal, Manoj e Aravind (2014) observaram que a degradação é mais eficiente nas concentrações mais baixas testadas. Resultados similares na degradação de benzofenona-3 foram obtidos (Zúñiga-Benítez et al., 2016). A remoção do poluente diminuiu de 90,8 para 61,1% com o aumento da concentração, porém a taxa de degradação inicial aumentou com o aumento da concentração inicial. Shemer e Narkis (2005) obtiveram o mesmo resultado para a degradação de $CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$ e $CHBr_3$.

Esses resultados sugerem que a movimentação dos poluentes para a bolha ou a região de interface depende da concentração de soluto e dos subprodutos da reação (Shemer e Narkis, 2005). Para concentrações iniciais menores, é menor a probabilidade de os radicais hidroxila degradarem a molécula do contaminante na solução, não próxima a bolha. Entretanto, ao se aproximarem da bolha, sofrem reações via radical e reações térmicas, favorecendo a degradação.

Um aumento na concentração inicial de compostos orgânicos pode levar a uma diminuição nas temperaturas de colapso das bolhas, uma vez que mais moléculas orgânicas entram nestas, e uma diminuição na temperatura de colapso das bolhas leva a taxas de degradação decrescentes (Nejuma et al., 2014).

Em termos de concentração inicial de poluentes, a literatura não apresenta um padrão dominante na cinética das reações e seus efeitos nas taxas de degradação dos contaminantes. Todavia, a relação entre a concentração de um composto volátil na bolha de cavitação e sua concentração na solução influenciará a taxa de reação ultrassônica, visto que a temperatura de colapso depende da relação de calor específico da mistura de gás. Dessa forma, uma maior investigação na bibliografia disponível é necessária, bem como novos experimentos com diferentes compostos.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A partir da análise realizada no presente estudo foi possível concluir que o ultrassom é um processo que não gera resíduos químicos ou lodos em comparação a outros POAs como Fenton e catálise heterogênea, dessa forma se torna uma alternativa ambientalmente favorável e promissora.

A natureza do poluente a ser degradado é de extrema relevância para a eficiência do processo de ultrassom, visto que de acordo com a volatilidade do poluente, a degradação ocorrerá por reações distintas. Compostos hidrofóbicos e voláteis reagem dentro das bolhas de cavitação e na interface bolha/água, enquanto compostos hidrofílicos e não voláteis reagem na solução.

Ao longo desta revisão, avaliou-se a frequência, potência, pH e concentração inicial como os parâmetros fundamentais para o processo a partir da literatura abordada. Frequências médias, na faixa de 580 kHz, se mostraram eficazes na degradação de poluentes voláteis e não voláteis, e potências elevadas apresentaram maiores taxas de degradação. Para ambos os parâmetros foi demonstrado que existe um valor ideal que, quando excedido, prejudica a eficiência da degradação. O processo é favorecido em pHs ácidos para componentes orgânicos, como CEs, e a concentração inicial deve ser avaliada de acordo com o contaminante.

A degradação completa ou parcial dos contaminantes abordados foi alcançada, indicando que a técnica é eficiente. A mineralização não ocorreu em todos os casos, porém os compostos foram degradados em substâncias biodegradáveis que podem ser removidas em uma etapa biológica subsequente.

Uma das vantagens da técnica de sonicação é a não seletividade de contaminantes, podendo ser aplicada para qualquer componente orgânico. Todos os trabalhos estudados apresentaram uma boa eficiência da técnica, degradando ou mineralizando os poluentes. Além de eficiente, o ultrassom não gera resíduos poluentes como outros POAs. Outro ponto positivo é a operação fácil e segura, por ser um equipamento simples e que exige baixa manutenção. Por fim, a técnica é bastante escalável e promissora para ser aplicada como um tratamento terciário em ETEs.

Uma das desvantagens da técnica é o consumo energético requerido para a operação, principalmente em altas potências. Portanto, mais estudos baseados na estimativa de custo do processo de ultrassom são necessários, especialmente para o aumento de escala da tecnologia de oxidação avançada.

Como sugestões para trabalhos futuros também se propõe:

- Análise da influência de todos os parâmetros operacionais não avaliados no presente estudo (presença de gases dissolvidos, tempo de reação, temperatura e matriz aquosa), visto que a eficiência do processo depende deles.
- Avaliação do processo em matrizes de efluentes reais, uma vez que a matriz aquosa pode influenciar a eficiência do sistema de oxidação.

- Avaliação da combinação do ultrassom com outra técnica de oxidação avançada ou processo convencional de tratamento de água que possa oferecer um alto percentual de remoção e mineralização do composto em estudo.
- Por fim, sugere-se um estudo experimental para complementar os resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, A. M. L. **Processos De Tratamento Não Convencionais Para Degradação Do Antibiótico Sulfadiazina Em Meio Aquoso**. São Paulo: [s.n.].
- ADITYOSULINDRO, S.; BARTHE, L.; GONZÁLEZ-LABRADA, K.; et al. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 889–896, 1 nov. 2017.
- ANTONIO, M.; MARTINES, U.; DAVOLOS, M. R.; et al. **O Efeito Do Ultra-Som Em Reações Químicas**. Araraquara: [s.n.].
- ARAÚJO, K. S. DE; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.
- BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. **Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review***Ultrasonics Sonochemistry*. Elsevier B.V., , 2014.
- BAI, X.; LUTZ, A.; CARROLL, R.; et al. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. **Chemosphere Journal**, 2018.
- BECKETT, M. A.; HUA, I. Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 15, p. 3796–3802, 19 abr. 2001.
- CHAKINALA, A. G.; GOGATE, P. R.; BURGESS, A. E.; et al. Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 5, p. 509–514, 2007.
- DE ANDRADE, J. R.; OLIVEIRA, M. F.; DA SILVA, M. G. C.; et al. **Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review***Industrial and Engineering Chemistry Research*American Chemical Society, , 7 mar. 2018.
- DE BEL, E.; DEWULF, J.; WITTE, B. DE; et al. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. **Chemosphere**, v. 77, n. 2, p. 291–295, 2009.
- DE BEL, E.; JANSSEN, C.; DE SMET, S.; et al. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 184–189, 2011.
- GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; et al. **Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review***Groundwater for Sustainable Development*Elsevier B.V., , 1 mar. 2018.
- GUILLOSSOU, R.; LE ROUX, J.; MAILLER, R.; et al. Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon

adsorption in comparison to conventional treatment? **Chemosphere**, v. 218, p. 1050–1060, 1 mar. 2019.

GÜYER, G. T.; INCE, N. H. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 114–119, 2011.

HAPESHI, E.; ACHILLEOS, A.; PAPAIOANNOU, A.; et al. Sonochemical degradation of ofloxacin in aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 12, p. 3141–3146, 2010.

INCE, N. H.; GÜLTEKIN, I.; TEZCANLI-GÜYER, G. Sonochemical destruction of nonylphenol: Effects of pH and hydroxyl radical scavengers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 739–743, 30 dez. 2009.

ISARIEBEL, Q. P.; CARINE, J. L.; ULISES-JAVIER, J. H.; et al. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 5, p. 610–616, 2009.

JIANG, Y.; ETRIER, C. P.; DAVID WAITE, T. **Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ultsonch>.

KIDAK, R.; DOĞAN, Ş. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 131–139, 1 jan. 2018.

LASTRE-ACOSTA, A. M.; CRUZ-GONZÁLEZ, G.; NUEVAS-PAZ, L.; et al. Ultrasonic degradation of sulfadiazine in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 918–925, 2015.

MARGULIS, M. A. **Sonochemistry and Cavitation**. Luxemburgo: Gordon and Breach Publishers SA, 1995.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; TORRES-PALMA, R. A.; PÉTRIER, C.; et al. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. **Water Research**, v. 42, n. 16, p. 4243–4248, 2008.

MENG, L.; GAN, L.; GONG, H.; et al. Efficient degradation of bisphenol A using High-Frequency Ultrasound: Analysis of influencing factors and mechanistic investigation. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 1195–1203, 20 set. 2019.

MOHOLKAR, V. S.; SABLE, S. P.; PANDIT, A. B. **Mapping the Cavitation Intensity in an Ultrasonic Bath Using The Acoustic Emission**. [s.l.: s.n.].

MONTEAGUDO, J. M.; EL-TALIAWY, H.; DURÁN, A.; et al. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: Degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 457–465, 5 set. 2018.

NADDEO, V.; MERIÇ, S.; KASSINOS, D.; et al. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4019–4027, 2009.

NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; KASSINOS, D.; et al. Ultrasonic degradation, mineralization and

detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 1, p. 179–185, 2010.

NADDEO, V.; RICCO, D.; SCANNAPIECO, D.; et al. Degradation of antibiotics in wastewater during sonolysis, ozonation, and their simultaneous application: Operating conditions effects and processes evaluation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

NADDEO, V.; LANDI, M.; SCANNAPIECO, D.; et al. Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 34–36, p. 6601–6608, 2013.

NEJUMAL, K. K.; MANOJ, P. R.; ARAVIND, U. K.; et al. Sonochemical degradation of a pharmaceutical waste, atenolol, in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 6, p. 4297–4308, 2014.

NIE, E.; YANG, M.; WANG, D.; et al. Degradation of diclofenac by ultrasonic irradiation: Kinetic studies and degradation pathways. **Chemosphere**, v. 113, p. 165–170, 2014.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. **Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater** *Desalination*, 15 ago. 2011.

PAPADOPOULOS, C.; FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; et al. Sonochemical degradation of ethyl paraben in environmental samples: Statistically important parameters determining kinetics, by-products and pathways. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 62–70, 1 jul. 2016.

PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547–569, 1 fev. 2016.

PHILIP, J. M.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Emerging Contaminants in Indian Environmental Matrices – A Review. **Chemosphere**, 2017.

PUCKOWSKI, A.; MIODUSZEWSKA, K.; ŁUKASZEWICZ, P.; et al. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 127, p. 232–255, 5 ago. 2016.

RAO, Y.; YANG, H.; XUE, D.; et al. Sonolytic and sonophotolytic degradation of Carbamazepine: Kinetic and mechanisms. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 371–379, 1 set. 2016.

RAYAROTH, M. P.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. **Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process** *Environmental Chemistry Letters* Springer Verlag, , 1 set. 2016.

ŞAHINKAYA, S. COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 601–605, 25 mar. 2013.

SERNA-GALVIS, E. A.; SILVA-AGREDO, J.; GIRALDO-AGUIRRE, A. L.; et al. Sonochemical

degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system. **Science of the Total Environment**, v. 524–525, p. 354–360, 5 ago. 2015.

SERNA-GALVIS, E. A.; BOTERO-COY, A. M.; MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; et al. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 154, p. 349–360, 1 maio 2019a.

SERNA-GALVIS, E. A.; SILVA-AGREDO, J.; BOTERO-COY, A. M.; et al. Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 623–632, 20 jun. 2019b.

SHEMER, H.; NARKIS, N. Effect of various reaction parameters on THMs aqueous sonolysis. **Chemosphere**, v. 59, n. 9, p. 1317–1321, 2005.

SINGLA, R.; ASHOKKUMAR, M.; GRIESER, F. **The mechanism of the sonochemical degradation of benzoic acid in aqueous solutions** *Res. Chem. Intermed.* [s.l.: s.n.].

SIVASANKAR, T.; PAUNIKAR, A. W.; MOHOLKAR, V. S. Mechanistic approach to enhancement of the yield of a sonochemical reaction. **AIChE Journal**, v. 53, n. 5, p. 1132–1143, maio 2007.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 15 abr. 2018.

TEO, K. C.; XU, Y.; YANG, C. **Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.nl/locate/ultsonch>.

UNESCO. **The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater: The Untapped Resource..** Paris: [s.n.].

VAN DE VOORDE, A.; LORGEUX, C.; GROMAIRE, M. C.; et al. Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 150–157, maio 2012.

VEGA-GARZON, L. P.; GOMEZ-MIRANDA, I. N.; PEÑUELA, G. A. Optimization of Bp-3 Ultrasound Degradation in a Multifrequency Reactor Using Response Surface Methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 43, p. 201–207, 1 maio 2017.

VEGA, L. P.; SOLTAN, J.; PEÑUELA, G. A. Sonochemical degradation of triclosan in water in a multifrequency reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4450–4461, 20 fev. 2019.

VICHARE, N. P.; SENTHILKUMAR, P.; MOHOLKAR, V. S.; et al. Energy analysis in acoustic cavitation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 5, p. 1480–1486, 2000.

VILLAROEL, E.; SILVA-AGREDO, J.; PETRIER, C.; et al. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1763–1769, 2014.

VILLEGAS-GUZMAN, P.; SILVA-AGREDO, J.; GIRALDO-AGUIRRE, A. L.; et al. Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 211–219, 2015.

WANG, X.; WANG, Y.; LI, D. Degradation of tetracycline in water by ultrasonic irradiation. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 4, p. 715–721, 2013.

YAMAGUCHI, M.; ARAKI, D.; KANAMORI, T.; et al. **Actual consumption amount of personal care products reflecting Japanese cosmetic habits**. [s.l: s.n.].

YANG, L.; XUE, J.; HE, L.; et al. **Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective** *Chemical Engineering Journal* Elsevier B.V., , 15 dez. 2019.

ZHANG, Q.; XIA, Y. F.; HONG, J. M. Mechanism and toxicity research of benzalkonium chloride oxidation in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 17, p. 17822–17830, 1 set. 2016.

ZHANG, X.; HAO, C.; MA, C.; et al. Studied on sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, 1 nov. 2019.

ZHOU, G. J.; LIN, L.; LI, X. Y.; et al. Removal of emerging contaminants from wastewater during chemically enhanced primary sedimentation and acidogenic sludge fermentation. **Water Research**, v. 175, 15 maio 2020.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; SOLTAN, J.; PEÑUELA, G. A. Application of ultrasound for degradation of benzophenone-3 in aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 77–86, 1 jan. 2016.