



AVALIAÇÃO DO PROCESSO H_2O_2/UV COMO PÓS-TRATAMENTO E
REMOÇÃO DA ATRAZINA DE UM EFLUENTE SECUNDÁRIO DE ETE PARA
FINS DE REUSO

Bruno Santos Souza

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti
Santiago Esplugas Vidal

Rio de Janeiro
Setembro de 2011

AVALIAÇÃO DO PROCESSO H₂O₂/UV COMO PÓS-TRATAMENTO E
REMOÇÃO DA ATRAZINA DE UM EFLUENTE SECUNDÁRIO DE ETE PARA
FINS DE REUSO

Bruno Santos Souza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof . Roberto Guardani, D.Sc.

Prof . Luiz Alberto Cesar Teixeira, Ph.D.

Prof^ª. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. Tito Livio Moitinho Alves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2011

Souza, Bruno Santos

Avaliação do Processo de H₂O₂/UV como Pós-Tratamento e Remoção da Atrazina de um Efluente Secundário de ETE para Fins de Reuso / Bruno Santos Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVIII, 165 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Santiago Esplugas Vidal

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 142-159.

1. Atrazina. 2. H₂O₂/UV. 3. Efluentes. 4. Reuso. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

À minha querida mãe, Marlene S. Souza, ao meu pai Nilson M. de Souza e ao meu irmão Rodrigo S. Souza pela presença constante em minha vida.

Dedico também este trabalho a um colaborador super especial, Renato D. Falcão, um quase coorientador desta tese, participando ativa e intensamente com valiosas sugestões, ensinamentos e amizade.

“Saber viver sem ser reconhecido é uma arte. Se algum dia alguém te disser que o teu trabalho não é de um profissional. Lembre-se: a Arca foi construída por amadores, o Titanic, por profissionais”.

Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade da vida.

Aos meus orientadores, Prof^ª Márcia Dezotti (PEQ/COPPE/UFRJ) e Prof^º Santiago Esplugas Vidal (Departament d'Enginyeria Química/Universitat de Barcelona), pela orientação, apoio e atenção disponibilizada durante todo o desenvolvimento do trabalho. Um agradecimento particular a Prof^ª Marcia por ter-me realizado um precioso sonho, o de estudar no exterior.

Un agradecimiento personal al Prof^º Santiago Esplugas y a la Prof^ª Carme Sans por todo el apoyo y la atención que proporcionaran durante todo el desarrollo del desenvolvimiento de la tesis durante la estancia en que estuve en su grupo de laboratorio, en Barcelona.

A todos os amigos que caminharam e que seguem caminhando comigo desde que entrei na COPPE, em 2008, Amanda, Bárbara, Bianca, Bruna, Cláudia, Claudinei, Elisângela S., Elisângela (técnica), Felipe, Isabelli, João Paulo, Rafael, Simone e Thiago pelo companheirismo nos bons e maus momentos. Agradeço a Samanta pela camaradagem, afeição e ajuda em Barcelona/Brasil. Lembro também do saudoso amigo, que nos deixou ao longo dessa jornada, Gustavo Krause.

A los amigos del otro lado del Atlántico, en la Península, Ana, Angel, Bea, Blaia, Bruno D., Carlos, Carolina, Eliana, Fina, João Henrique, Marc, Maria del Mar, Marta, Natalia, Oscar, Roger, Sergi, Cris Janet, Violete, Ywann, por las risas en las horas del café o de la comida con las charlas polémicas. A los míos amigos de piso Monica, Francisco (Fran), Íria, Sonia y Chatin, por todo los momentos preciosos. Muchísimas gracias a todos por teneren enriquecidome los días con vuestra presencia cuando estuve lejos de mí familia. A la encreíbele ciudad de Barcelona y sus ciudadanos que me recibieron tan bien durante los 15 meses que ahí estuve.

Ao PEQ e ao Departamento de Engenharia Química da UB pela possibilidade de aprendizado e utilização das suas estruturas. A CAPES e ao CNPq pelas bolsas de auxílio ao D.Sc. no Brasil e em Barcelona.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE H₂O₂/UV COMO PÓS-TRATAMENTO E
REMOÇÃO DA ATRAZINA DE UM EFLUENTE SECUNDÁRIO DE ETE PARA
FINS DE REUSO

Bruno Santos Souza

Setembro/2011

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Santiago Esplugas Vidal

Programa de Engenharia Química

Este trabalho avaliou a degradação da atrazina em baixa concentração em água ultra pura e em efluente secundário proveniente de uma unidade de tratamento de esgotos empregando o processo H₂O₂/UV e a radiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ($[\text{atrazina}]_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo fotônico de $1,49 \times 10^{-5} \text{ Einteins s}^{-1}$). Obteve-se uma eficiência de remoção da atrazina de 99,3% após 35 minutos de reação. Análises microbiológicas revelaram a inativação de microrganismos presente no efluente com 4 minutos de tratamento. A técnica de CLAE-MS permitiu sugerir nove possíveis compostos resultantes da transformação da atrazina, sete, pelo processo de H₂O₂/UV e outros dois pela fotólise direta, os quais possibilitaram sugerir rotas de degradação da atrazina pelas duas técnicas empregadas. A remoção da atrazina e outras substâncias orgânicas contribuíram para a diminuição da toxicidade aguda do efluente monitorado pelo bioensaio LuminoTox®. O efluente tratado pelo processo de H₂O₂/UV pôde ser enquadrado para reutilização segundo diversas normativas de reuso de efluentes.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the Doctor degree of Science (D.Sc.)

EVALUATION OF H₂O₂/UV PROCESS AS POST-TREATMENT AND ATRAZINE
REMOVAL OF A SECONDARY EFFLUENT FROM WWTP TO WATER REUSE
PURPOSE

Bruno Santos Souza

September/2011

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Santiago Esplugas Vidal

Department: Chemical Engineering

This work evaluated the atrazine degradation in low concentration in ultra pure water and secondary effluent from a wastewater treatment plant using H₂O₂/UV process and UV radiation ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ($[\text{atrazine}]_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.1 \text{ mg L}^{-1}$ and photon flow of $1.49 \times 10^{-5} \text{ Einteins s}^{-1}$) reaching an atrazine removal efficiency of 99.3% after 35 min of reaction. Microbiological analyses showed the microorganisms inactivation with 4 min of treatment. The HPLC-MS technique allowed to suggest nine possible intermediates formed during the degradation of the atrazine, seven, from the process of H₂O₂/UV and others two due to direct photolysis making it possible to suggest degradation routes of the atrazine for the two employed techniques. The removal of atrazine and other organic substances contributed to the reduction of acute toxicity of the effluent using LuminoTox® bioassay. The effluent treated by H₂O₂/UV process is fit to be reused according several normatives of effluent reuse.

Sumário

1. Introdução e Objetivos.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. A problemática do Crescimento.....	4
2.1.1. O esgotamento e a contaminação da água.....	5
2.1.2. Contaminação em águas por substâncias orgânicas.....	6
2.2. A utilização de pesticidas.....	9
2.2.1. Atrazina.....	12
2.2.1.1. Degradação da ATZ.....	16
2.3. Desinfecção.....	18
2.4. Reuso.....	22
2.4.1. Requisitos de qualidade para água de reuso.....	26
2.4.1.1. Reuso em irrigação agrícola.....	27
2.4.1.2. Reuso na indústria.....	29
2.4.1.3. Reuso para recarga de aquíferos.....	31
2.4.1.4. Reuso para fins recreativos.....	31
2.4.1.5. Reuso urbano não-potável.....	32
2.5. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	34
2.5.1. Reações envolvendo o radical OH.....	37
2.5.1.1. Abstração do átomo de hidrogênio.....	37
2.5.1.2. Reação radical-radical.....	38
2.5.1.3. Adição eletrofílica.....	38
2.5.1.4. Transferência eletrônica.....	38
2.5.2. Irradiação UV.....	38
2.5.3. Peroxidação Assistida pela Irradiação UV (H ₂ O ₂ /UV).....	41
2.5.3.1. Cinética de Oxidação.....	45
2.5.4. Exposição do radical OH nos POA.....	48

2.6.	Toxicidade	50
2.6.1.	Toxicidade utilizando sementes de alface <i>Lactuca sativa</i>	51
2.6.2.	Toxicidade utilizando o teste Microtox®	54
2.6.3.	Toxicidade utilizando o teste LuminoTox®.....	56
2.7.	Cidade de Barcelona.....	57
2.8.	Motivação do trabalho.....	60
3.	Materiais e Métodos	61
3.1.	Efluente	61
3.1.1.	Coleta e época das amostragens	63
3.1.2.	Posicionamento da ETE <i>Gavà-Viladecans</i>	64
3.2.	Realização dos experimentos	66
3.3.	Materiais.....	67
3.4.	Preparo das soluções	68
3.5.	Peroxidação Assistida pela Irradiação UV (H ₂ O ₂ /UV)	68
3.5.1.	Instalação experimental.....	69
3.6.	Métodos, controles e determinações analíticas utilizados nos ensaios	70
3.6.1.	Inativação de microrganismos.....	71
3.1.1.	Determinação do contaminante atz e seus sub-produtos.....	73
3.1.2.	Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)	79
3.1.3.	Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)	80
3.1.4.	Determinação do carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB)	80
3.1.5.	Determinação da concentração de H ₂ O ₂	81
3.1.6.	Determinação dos sólidos suspensos totais (SST).....	82
3.1.7.	Determinação da turbidez	83
3.1.8.	Determinação da absorbância em 254 nm (UV ₂₅₄)	83
3.1.9.	Avaliação da toxicidade	83
3.1.9.1.	Toxicidade com a <i>Lactuca sativa</i>	84

3.1.9.2.	Teste LuminoTox®	85
3.1.9.3.	Teste Microtox®.....	86
3.1.10.	Determinação do fluxo radiante das lâmpadas UV	88
3.1.11.	Quantificação da exposição do radical OH no processo de H ₂ O ₂ /UV	89
3.2.	Parâmetros de qualidade utilizados para o Reuso do efluente.....	90
3.3.	Fluxograma com as principais etapas experimentais.....	66
4.	Resultados e discussões.....	91
4.1.	Caracterização do Efluente.....	91
4.2.	Desinfecção.....	93
4.3.	Tratamento fotoquímico (H ₂ O ₂ /UV) e Fitolítico (UV).....	95
4.4.	Tratamento Químico (H ₂ O ₂).....	100
4.5.	Parâmetros físico-químicos	102
4.6.	Identificação de intermediários de oxidação da ATZ.....	105
4.6.1.	Rota proposta para a degradação da ATZ.....	110
4.7.	Proposta de Reuso do efluente tratado pelo processo H ₂ O ₂ /UV	114
4.8.	Efeito da [H ₂ O ₂] sobre a remoção de matéria orgânica pelo processo H ₂ O ₂ /UV 116	
4.9.	Efeito da [H ₂ O ₂] no processo H ₂ O ₂ /UV para a biodegradabilidade	121
4.10.	Efeito da [H ₂ O ₂] do processo H ₂ O ₂ /UV sobre a alteração da matéria orgânica 123	
4.11.	Quantificação da exposição do radical OH no processo H ₂ O ₂ /UV	125
4.12.	Relação da [H ₂ O ₂] _{consumido} versus carbono orgânico dissolvido removido	128
4.13.	Produção quântica dos fótons	130
4.14.	Avaliação da Toxicidade.....	132
4.14.1.	Bioensaios com as sementes de <i>Lactuca sativa</i>	133
4.14.2.	Bioensaios com o teste Microtox®	134
4.14.3.	Bioensaios com o teste LuminoTox®.....	135
4.15.	Energia Consumida.....	136

5. Conclusões	140
6. Recomendações.....	141
7. Referência Bibliográfica.....	142
8. Apêndice A	160
9. Apêndice B	161
10. Apêndice C	162
11. Apêndice D	163
12. Apêndice E	164
13. Apêndice F.....	165

Lista de Figuras

Figura II. 1 Estrutura molecular da atrazina	12
Figura II. 2: Estrutura molecular do pCBA.....	48
Figura II. 3: (A) Aspecto do desenvolvimento da semente de alface após o período de incubação de 120 horas. (B) fases do crescimento da semente	52
Figura II. 4: Aspecto da bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	54
Figura II. 5: Aspecto de uma alga <i>C. vulgaris</i>	57
Figura II. 6: Mapa da Espanha, destacando suas comunidades autônomas	58
Figura II. 7: Identificação do rio Llobregat, Espanha (extraído e adaptado da página web http://maps.google.com).....	59
Figura III. 1: Foto por satélite da localização da área de coleta de amostras (removida da página web: http://maps.google.com.br/)	62
Figura III. 2: Ilustração da ETE Gavà-Viladecans (removida e adaptado de http://www.amb.cat)	62
Figura III. 3: Foto por satélite da localização da ETE Gavà-Viladecans (círculo de linha cheia) evidenciando os seus arredores (removida e adaptada da página web: http://maps.google.com.br/)	64
Figura III. 4: Foto por satélite da localização da ETE Gavà-Viladecans (círculo de linha cheia) e da parte central metropolitana da cidade de Barcelona (círculo tracejado), (removida e adaptada da página web: http://maps.google.com.br/)	65
Figura III. 5: Ilustração do sistema do foto-reator. (a) recobrimento protetor de alumínio, (b) reator encamisado de 2,05L, (c) lâmpadas de Hg de baixa pressão, (d) agitador e placa magnética, (e) acesso para coleta de amostra, (f) acesso ao sistema de banho termostatizado.....	69
Figura III. 6: Fotografia da instalação do sistema fotoquímico.....	70
Figura III. 7: Equipamento de HPLC. (1) Sistema de bombas; (2) Reservatórios de eluentes para a fase móvel; (3) Amostrador automático (Autosampler) e injetor; (4) Reservatório de resíduos; (5) Depósito de Colunas; (6) Detector de UV; (7) sistema de controle de temper	73
Figura III. 8: Aspecto dos materiais para extração em fase sólida da Waters®.(a) discos Oasis HLB. (b) cartucho Oasis HLB. (Extraídos da página web http://waters.com)	74

Figura III. 9: Instalação da etapa de concentração da ATZ utilizando os discos Oasis HLB. (1) Disco de extração; (2) Bomba à vácuo; (3) Sistema de extração composto por Kitasato, base de suporte para o disco e funil de boca larga.....	75
Figura III. 10: Ilustração da etapa de concentração da ATZ utilizando o cartucho Oasis HLB.....	76
Figura III. 11: Instalação da etapa de concentração/extração da ATZ utilizando os cartuchos HLB. (1) Sistema manifold; (2) Cartuchos de extração; (3) Recipientes para armazenagem de amostra; (4) Solventes para condicionamento do cartucho e extração dos analitos; (5) Bomba à vácuo; (6) Suporte para coleta dos analitos; (7) Tubos de bombeamento	77
Figura III. 12: Ilustração de um equipamento MS-TOF	79
Figura III. 13: Kit LuminoTox®, composto do leitor, cubeta, seringa de cultura (âmbar) e seringa para inserção da organismo teste	86
Figura III. 14: Ilustração do equipamento Microtox® M500	87
Figura III. 15: Fluxograma ilustrando as etapas de trabalho executadas. (1) Seqüência de processo realizado com amostras de efluentes coletados dia 13 de Outubro de 2009; (2) Seqüência de processo realizado com amostras de efluentes coletados dia 3 de Fevereiro de 2010.....	67
Figura IV. 1: Evolução da inativação dos microrganismos indicadores pela irradiação UV. (fluxo de energia UV =7,02 J s ⁻¹). Legenda: ufc = unidade formadora de colônia; ufp = unidade formadora de placa.....	93
Figura IV. 2: Evolução da inativação dos microrganismos indicadores pelo processo H ₂ O ₂ /UV. ([H ₂ O ₂] ₀ = 5,1 mg L ⁻¹ e fluxo de energia UV = 7,02 J s ⁻¹). Legenda: ufc = unidade formadora de colônia; ufp = unidade formadora de placa.....	93
Figura IV. 3: Perfil de degradação da ATZ em amostras de ES, ES com baixa alcalinidade e em água ultra pura empregando o tratamento H ₂ O ₂ /UV e irradiação UV. Condições: [ATZ] ₀ = 100 µg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 5,1 mg L ⁻¹ , fluxo de energia = 7,02 J s ⁻¹	97
Figura IV. 4: Ajuste cinético segundo um modelo de pseudo-primeira ordem para a degradação da ATZ em diferentes matrizes. Condições: [ATZ] ₀ = 100 µg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 5,1 mg L ⁻¹ , fluxo de energia = 7,02 J s ⁻¹	99
Figura IV. 5: Perfil de degradação da ATZ em amostras de ES e em água ultra pura empregando o tratamento exclusivo com H ₂ O ₂	101
Figura IV. 6: Concentrações de H ₂ O ₂ residual para o tratamento da degradação da ATZ em amostras de ES e em água ultra pura empregando o tratamento exclusivo com H ₂ O ₂	102
Figura IV. 7: Remoção de COD e redução da absorbância em UV ₂₅₄ ao longo do tempo para o processo H ₂ O ₂ /UV para as amostras de ES em baixas e altas	

concentrações de alcalinidade. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$, fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	103
Figura IV. 8: Variação da turbidez para o processo fotoquímico aplicado em amostras de ES. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	104
Figura IV. 9: Variação da concentração de sólidos suspensos totais para o processo fotoquímico aplicado em amostras de ES. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	105
Figura IV. 10: Cromatogramas obtidos para a degradação da ATZ em água ultra pura para diferentes tempos de reação. (A) para o processo H_2O_2/UV e (B) para a irradiação UV. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	107
Figura IV. 11: Estrutura molecular da ATZ em (A). Espectro de massa e estruturas propostas para subprodutos da degradação da ATZ em água ultra pura, em (B) para o processo de H_2O_2/UV após 1,5 minutos de tratamento e em (C) para a irradiação UV após 13 minutos de tratamento.....	108
Figura IV. 12: Rota proposta para a degradação da ATZ pelo processo H_2O_2/UV segundo os resultados obtidos pela identificação dos intermediários por HPLC-TOF-MS.....	111
Figura IV. 13: Rota proposta para a degradação da ATZ pela irradiação UV segundo os resultados obtidos pela identificação dos intermediários por HPLC-TOF-MS	113
Figura IV. 14: Efeito do aumento da razão molar de H_2O_2/COD no processo H_2O_2/UV sobre a matéria orgânica em amostras de ES. Fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	117
Figura IV. 15: Perfil de consumo de peróxido de hidrogênio ao longo da reação fotoquímica utilizando diferentes razões molares iniciais de H_2O_2/COD em amostras de ES. Fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	118
Figura IV. 16: Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de degradação de COD em amostras de ES utilizando o processo H_2O_2/UV em diferentes condições de tratamento. Fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	119
Figura IV. 17: Perfil de redução do parâmetro UV_{254} amostras de ES utilizando o processo H_2O_2/UV em diferentes condições de tratamento. Fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	120
Figura IV. 18: Efeito do aumento da razão molar de H_2O_2/COD no processo H_2O_2/UV sobre a biodegradabilidade em amostras de ES. Fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	122
Figura IV. 19: Efeito do aumento da razão molar H_2O_2/COD no processo H_2O_2/UV sobre os valores das frações de matéria orgânica em amostras de ES. Fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	124
Figura IV. 20: Valores de $R_{OH,UV}$ para as diferentes condições oxidativas usadas nas amostras de ES e água ultra pura (Milli-Q) para o processo H_2O_2/UV após 2 h de tratamento. $[pCBA]_0 = 240 \text{ mg L}^{-1}$	126

Figura IV. 21: Concentração do radical OH em função da radiação UV atribuída à decomposição do composto de prova em amostras de ES em diferentes cenários oxidativos. $[pCBA]_0 = 240 \text{ mg L}^{-1}$	127
Figura IV. 22: Relação de peróxido de hidrogênio versus COD eliminado com diferentes razões molares $[H_2O_2]/[COD]$ para o processo H_2O_2/UV para amostras de ES. Fluxo de energia $=7,02 \text{ J s}^{-1}$	128
Figura IV. 23: Correlação entre o parâmetro Φ referente a degradação da matéria orgânica e a razão molar H_2O_2/COD no processo H_2O_2/UV . Fluxo de energia $=7,02 \text{ J s}^{-1}$	132
Figura IV. 24: Alongamento da raiz da semente de alface <i>L. sativa</i> após 120 h de exposição a amostras submetidas a diferentes períodos de tempo de irradiação do processo H_2O_2/UV . Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia $=7,02 \text{ J s}^{-1}$	133
Figura IV. 25: Resultados das análises de toxicidade realizadas com o bioensaio LuminoTox® para amostras de ES e ES + ATZ tratadas pelo processo H_2O_2/UV . Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$	135

Lista de Tabelas

Tabela II. 1: Relação de determinados compostos emergentes (BARCELÓ, 2003).....	7
Tabela II. 2: Algumas ocorrências de determinados compostos emergentes em diversas matrizes.....	8
Tabela II. 3: Ocorrências de alguns pesticidas detectados em amostras de águas.....	11
Tabela II. 4: Ocorrências da ATZ em diversas matrizes	15
Tabela II. 5: Energias de dissociação de algumas ligações químicas (25 °C, 1 atm e em estado gasoso).....	17
Tabela II. 6: Resultados de eficiência de remoção de alguns estudos de degradação da ATZ por diferentes técnicas aplicados em matrizes diversas.....	17
Tabela II. 7: Valores de qualidade de águas de reuso para irrigação agrícola propostos em diversos países: culturas de consumo em cru, de consumo após processamento industrial.....	28
Tabela II. 8: Valores limites de qualidade de águas residuárias tratadas para irrigação de campos de golfe e espaços verdes sem restrição de acesso	28
Tabela II. 9: Valores de Coliformes, turbidez e SST recomendados em água de aquecimento em caldeira	29
Tabela II. 10: Valores limites recomendados em água de reuso para torres de refrigeração	30
Tabela II. 11: Valores para os principais parâmetros de qualidade de água para produção de diversos tipos de papel.....	30
Tabela II. 12: Valores limites dos parâmetros de qualidade de água para reutilização em recarga de aquíferos em território americano e espanhol.....	31
Tabela II. 13: Valores limites da USEPA referentes à qualidade da água de reuso para fins recreativos	32
Tabela II. 14: Valores limites de qualidade de águas de reuso para fins urbano não-potável.....	32
Tabela II. 15: Valores limites dos principais parâmetros para água de reuso em edificações brasileiras	33
Tabela II. 16: Alguns exemplos do uso dos POA aplicadas em amostras de efluentes	35
Tabela II. 17: Potencial de redução padrão (EPH) de alguns elementos.....	36

Tabela II. 18: Faixa de valores energéticos referentes aos intervalos de regiões do espectro de radiação	39
Tabela II. 19: Alguns exemplos da importância da técnica de H ₂ O ₂ /UV para a eliminação de contaminantes em diferentes matrizes.....	44
Tabela II. 20: Alguns exemplos do teste de toxicidade com a <i>L. sativa</i> em diferentes substâncias.....	53
Tabela II. 21: Alguns exemplos do teste de toxicidade empregando o Microtox®	55
Tabela IV. 1: Caracterização físico-química e biológica do efluente secundário	91
Tabela IV. 2: Faixa de valores típicos de alguns parâmetros em efluentes após um tratamento biológico de ETE	92
Tabela IV. 3: Recuperação da ATZ para a etapa de extração em fase sólida	96
Tabela IV. 4: Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ATZ em diferentes processos e matrizes	99
Tabela IV. 5: Intermediários de oxidação propostos identificados por HPLC-TOF-MS	110
Tabela IV. 6: Sugestão de enquadramento do efluente tratado pelo processo H ₂ O ₂ /UV e pela irradiação UV para reuso (tempo reacional = 5 minutos)	114
Tabela IV. 7: Sugestão de enquadramento do efluente tratado, pelo processo H ₂ O ₂ /UV para reuso (tempo reacional = 60 minutos).....	115
Tabela IV. 8: Recomendações de enquadramento do efluente tratado, pelo processo H ₂ O ₂ /UV para reuso (tempo reacional = 100 minutos).....	115
Tabela IV. 9: Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD com o processo H ₂ O ₂ /UV	120
Tabela IV. 10: Valores de Φ referentes a degradação da ATZ determinados em diferentes matrizes pelo processo H ₂ O ₂ /UV e fotodegradação direta por UV.....	130
Tabela IV. 11: Valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e de Φ referentes a degradação da matéria orgânica em ES determinados em diferentes razões H ₂ O ₂ /COD.....	131
Tabela IV. 12: Resultados do teste de toxicidade utilizando a semente <i>L. sativa</i>	134
Tabela IV. 13: Levantamento teórico dos custos e consumos de energia das lâmpadas UV e do H ₂ O ₂ para o tratamento de ES para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	137
Tabela IV. 14: Custo do H ₂ O ₂ por m ³ de ES tratado.....	138
Tabela IV. 15: Custo teórico da energia elétrica estimada por massa de carbono degradado para o processo H ₂ O ₂ /UV	139

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

"nós permitimos que esses produtos químicos fossem utilizados com pouca ou nenhuma pesquisa prévia sobre seu efeito no solo, na água, animais selvagens e sobre o próprio homem."

Rachel Carson,

Primavera Silenciosa (*Silent Spring*), 1962.

Publicado nos EUA, durante a década de 60 do século XX, o livro "Primavera Silenciosa" é considerado uma das primeiras obras a relatar as consequências adversas da utilização de pesticidas. Em seu livro, Rachel Carson inicia um debate sobre as implicações da atividade humana sobre o meio ambiente e o passivo ambiental resultante dessa contaminação para a sociedade. Nesta obra, a autora adverte que a utilização de produtos químicos para combater pragas interfere com o estado natural do meio ambiente. Seu pioneirismo em denunciar os prejuízos ambientais causados pelos pesticidas à natureza foi tão incisivo, que nos anos seguintes muitas das substâncias listadas pela autora como perigosas, foram proibidas ou sofreram restrições em diversos países.

Acredita-se que as piores alterações no meio ambiente estão relacionadas aos lançamentos indevidos dos três tipos de resíduos: sólido, líquido e gasoso. Os efeitos adversos causados pelas poluições aquática, atmosférica ou do solo, sem dúvida atingem os seres vivos de uma forma geral e são fruto de práticas desenvolvidas pelo homem no cumprimento de ações como, exploração de recursos naturais, atividades do processamento industrial, ou mesmo práticas simples do dia a dia da população, que acabam gerando resíduos de diversas naturezas.

Em particular, em relação à problemática das águas, o cenário não é bom, atualmente este insumo sofre de um descaso no que tange ao despejo indevido de efluentes em corpos hídricos e para piorar, existe uma demanda crescente de fontes de água para o abastecimento, além de uma emergente preocupação com sua progressiva escassez em todas as regiões do globo. Por essa razão, têm-se estimulado pesquisas e tecnologias cada vez mais eficientes para o tratamento de efluentes visando à reutilização de águas residuárias tratadas.

A poluição hídrica é consequência essencialmente do descarte de esgoto sanitário e efluentes industriais, com ou sem tratamento. O esgoto sanitário muitas

vezes é despejado in natura em corpos receptores, tais como rios, mares, lagos e córregos, prática esta realizada devido a uma precária ação de saneamento básico por parte dos serviços públicos. Uma alternativa é justamente a gestão destas águas residuárias, que implica no tratamento adequado para controlar a contaminação que este tipo de resíduo pode ocasionar ao meio ambiente.

Um dos mais importantes problemas associados a contaminação de fontes de águas se refere a presença de uma ampla variedade de compostos orgânicos, entre esses, os pesticidas (KUSTER *et al.*, 2010).

Tendo em foco projetos que viabilizem o reuso de água, pesquisas direcionadas as tecnologias de tratamento de águas residuárias, com custos competitivos, nunca foram tão importantes. As tecnologias empregadas nas estações de tratamento de esgoto não são eficientes para atingir níveis que permitam a reutilização e a remoção de compostos orgânicos específicos, como os fármacos e pesticidas, de forma que existe a necessidade de se implantar outros processos de tratamento para esses efluentes. Dentro desta conjuntura, se destacam os processos oxidativos avançados como um dos principais recursos para alcançar níveis desejáveis ao reuso e inativação microbiológica.

Os processos oxidativos avançados, devido a sua capacidade de oxidar diversos tipos de compostos, como a técnica de H_2O_2/UV , tem sido preferencialmente utilizados para tratar efluentes com matrizes orgânicas complexas, rendendo resultados excelentes em relação à redução da matéria orgânica e a adequação do efluente tratado a algum tipo de reutilização.

O objetivo deste estudo foi avaliar o processo de H_2O_2/UV para tratar amostras de efluente secundário provenientes de uma estação de tratamento de esgoto, que utiliza o tratamento biológico por lodo ativado, para a degradação de um micro contaminante (atrazina) presente em baixas concentrações e a redução dos parâmetros físico-químicos e biológicos visando adequá-lo ao reuso.

Os objetivos específicos foram:

- Inativação de microrganismos indicadores de patógenos;
- Identificação dos intermediários provenientes da transformação da atrazina pelos processos de H_2O_2/UV e fotólise direta e sugestão de uma rota de degradação;

- Avaliação da redução da matéria orgânica em amostras de efluentes utilizando o processo fotoquímico em condições mais oxidantes;
- Avaliação da biodegradabilidade de amostras de efluente utilizando o processo fotoquímico em diferentes condições oxidantes.
- Monitoramento da produção do radical OH em diversos cenários oxidativos em matrizes de efluente secundário e água ultra pura;
- A utilização de testes toxicológicos empregando diferentes níveis tróficos para o bioensaio, tais como a *Lactuca sativa* (sementes de alface), a alga *Chlorella vulgaris* e a bactéria *Vibrio fischeri* como ferramentas para a avaliação da toxicidade de amostras de efluente não tratado e após o tratamento pelo processo de H₂O₂/UV;
- Levantamento do custo energético do sistema das lâmpadas UV em diferentes cenários oxidativos;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A PROBLEMÁTICA DO CRESCIMENTO

Com o desenvolvimento econômico da sociedade, o acesso aos bens de consumo, incluindo os produtos de higiene pessoal, medicamentos e de limpeza doméstica, cresce de forma vertiginosa. As indústrias cosméticas, farmacêuticas, de produtos de limpeza e alimentos manufaturados se beneficiaram desse desenvolvimento e aproveitaram a nova demanda elevando suas produções. Além disso, o consumo de alimentos em ascensão também incentiva o crescimento de lavouras. De um ponto de vista econômico, esse aumento só traz benefícios à sociedade, no entanto, o meio ambiente invariavelmente é afetado.

Quando descompromissado com o desenvolvimento sustentável, o crescimento de um país tem, eventualmente, despejos de resíduos com elevadas cargas de produtos químicos ao meio ambiente, realizados pelos setores industriais ou agrários. As lavouras são consideradas grandes vilãs por utilizarem descontroladamente e em quantidades cada vez mais elevadas produtos químicos para combater ou controlar pragas.

Somado a isso, há o enorme consumo de água por parte das indústrias, irrigação de lavouras ou consumo direto da população.

Neste contexto, a água é um insumo correntemente afetado pela sua má administração pelo homem. Como exemplo, tem-se a Revolução Industrial, onde o grau de poluição aumentou tanto, que as repercussões deixaram de ser locais e passaram a ser planetária. A partir deste período histórico a humanidade deixou de conviver com um ambiente natural em harmonia para coexistir em um meio modificado resultante da intervenção da sociedade moderna. Pode-se dizer que, embora com muito empenho se restaure o meio ambiente, não se retornará às condições do meio ambiente de antigamente.

2.1.1. O ESGOTAMENTO E A CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

A dificuldade de acesso as fontes limpas de águas naturais do planeta promove uma desigualdade para atender as necessidades de todos os habitantes. Alterações na paisagem do planeta, com as mudanças nos ciclos naturais de congelamento e de descongelamento da água, aliada a desarmonia das precipitações pluviométricas e modificações nos regimes de evapotranspiração podem estar associadas com o atual problema hídrico mundial. As atividades que provocaram a escassez hídrica são difíceis de serem determinadas, no entanto o impacto é catastrófico ao meio ambiente. A falta de água doce e sua distribuição desigual, somada aos problemas de qualidade, leva a sociedade a estabelecer recomendações para o uso deste recurso hídrico indispensável à vida.

Segundo a UNESCO a maior parte das fontes naturais de água doce do mundo, cerca de 60%, está concentrada em nove países. São em ordem de quantidade hídrica, em bilhões de m³: Brasil (6.220), Rússia (4.059), Estados Unidos (3.760), Canadá (3.290), China (2.800), Indonésia (2.530), Índia (1.850), Colômbia (1.200), Peru (1.100). Em seguida, vêm os quinze países da União Européia com 1.171 bilhões de m³. De outro lado, estão os países em situação precária quase sem recursos hídricos, como: Kuwait, Bahrain, Malta, Gaza, Emirados Árabes, Líbia, Singapura, Jordânia, Israel e Chipre.

Desde os tempos mais antigos, o ser humano se habituou em despejar seus detritos nos cursos de água. Esse procedimento não causou problemas significativos até a primeira Revolução Industrial, em 1760, pois os rios, lagos e oceanos possuem uma capacidade de “autolimpeza”. Com o crescimento da industrialização, a ação do homem sobre a natureza começou a produzir profundas alterações. O volume de resíduos despejados nas águas tornou-se cada vez maior, superando a capacidade limitada de autopurificação dos cursos de água. Além disso, passou a ser lançada nos corpos d'água grandes quantidades de substâncias químicas não biodegradáveis e muitas vezes com toxicidade.

Nos últimos anos, a qualidade de água é o tema central de diversos fóruns internacionais. Destacando-se a Conferencia Mundial sobre a Água (*Mar Del Plata*, na Argentina, 1977), onde se estabeleceram objetivos de desenvolvimento, que posteriormente foram aprovados na Assembléia Geral das Nações Unidas no ano de 2000. Mesmo ano em que se criou o Programa Mundial de Avaliação dos Recursos Hídricos (WWAP, *World Water Assessment Programme*) para avaliar as questões

relacionadas com as águas doces, proporcionar recomendações e desenvolver estudos de caso. Desde então, a cada período de tempo, atualizam-se os dados sobre a situação da água (volume, consumo, distribuição, etc.) a nível mundial com o relatório de desenvolvimento de recursos hídricos no mundo (WWDR - *World Water Development Report*), principal produto da WWAP. O último relatório (WWDR3) publicado durante o 5º fórum Mundial de Água, em Istambul, Turquia, em 2009, foca o uso da água ao desenvolvimento sustentável, incentivando a inovação tecnológica para adaptar-se à nova demanda e ao dinamismo do crescimento demográfico.

2.1.2. CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS POR SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

A geração de resíduos cresce em função do grau de industrialização de um país e problemas ambientais decorrentes da contaminação por substâncias orgânicas têm sido detectados com maior frequência (NAKAMURA & DAISHIMA, 2005; SÁENZ & Di MARZIO, 2009).

Um entendimento da complexidade dos efluentes domésticos e industriais é essencial para o planejamento do tratamento, disposição de resíduos e gerenciamento ambiental. Os contaminantes presentes em um sistema incluem compostos orgânicos voláteis, surfactantes, pesticidas, fármacos, entre muitos outros. A presença destas substâncias muitas vezes dificulta o tratamento dos efluentes, pois muitas não são facilmente degradadas biologicamente, conseqüentemente atingem o meio ambiente.

Os poluentes emergentes são aqueles que vêm sendo detectados recentemente nos corpos de água. Este grupo de novos contaminantes não contam com regulamentações específicas de controle e têm a característica de não serem necessariamente persistentes, uma vez que seu grau de eliminação é compensado pelo constante ingresso ao meio ambiente devido ao grande uso pela população (BARCELÓ, 2003). A agência de proteção ambiental americana (USEPA) já identificou mais de 30 poluentes emergentes em 65 classes de águas.

A Tabela II. 1 apresenta alguns poluentes emergentes frequentemente encontrados em meio aquático.

Tabela II. 1: Relação de determinados compostos emergentes (BARCELÓ, 2003)

Contaminantes emergentes	
Grupos de compostos	Exemplos
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos (de uso veterinário e humano)	Trimetropim, eritromicina, sulfametoxazol
Analgésicos e antiinflamatórios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofen, ácido acetil salicílico, diclofenaco, fenoprofen
Anti-epiléptico	Carbamazepina
β-bloqueadores	Metoprolol, propranolol,
Esteroides e hormônios	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
Produtos de higiene pessoal	
Produtos ativos de creme solares	Benzofenona
Repelentes de insetos	N,N-dietiltoluamida
Antissépticos bucais	Triclosan
Detergente e seus metabólitos	Etoxilatos de Alquilfenol, alquilfenoles (nonilfenol e octilfenol), carboxilatos de alquilfenol

Muitos fármacos foram desenvolvidos para serem persistentes com o objetivo de manterem sua atividade terapêutica operacional até o momento da sua utilização. Por apresentarem esta característica, sua presença no ambiente aquático pode trazer problemas irreversíveis à biota, uma vez que os sistemas de tratamento de águas e esgotos não promovem a eliminação eficiente dessas substâncias (QUINN *et al.*, 2008; ANDREOZZI *et al.*, 2003).

Segundo um relatório da *AWWA Research Foundation* (2008) a primeira documentação informando a existência de estrógenos no meio ambiente foi produzida por Stumm-Zollinger e Fair, em 1965, em um estudo da Universidade de Harvard. O primeiro relato de compostos farmacêuticos em amostras de águas foi publicado por Garrison *et al.* (1976). Essas informações remotas ajudaram a fornecer uma perspectiva sobre o impacto que substâncias antropogênicas possuem sobre o meio ambiente.

A Tabela II. 2 apresenta alguns poluentes emergentes identificados em amostras de águas.

Tabela II. 2: Algumas ocorrências de determinados compostos emergentes em diversas matrizes

Matriz	Composto	Localização	Concentração Média (ng L⁻¹)	Referência
Água de Rio	Ibuprofeno ^a	Espanha ^{a,b} ;	150 ^a ;	Gros <i>et al.</i> , 2006 ^{a,b} ;
	Trimetropim ^b	EUA ^c	20 ^{b,c} ;	Kolpin <i>et al.</i> , 2002 ^c
	Ciprofloxacina ^c			
Efluente tratado por ETE	Ibuprofeno ^a	Croácia ^{a,b} ;	800 ^a ;	Gros <i>et al.</i> , 2006 ^{a,b} ;
	Trimetropim ^b	Alemanha ^c	310 ^b ;	Ternes, 1998 ^c
	Naproxeno ^c		300 ^c	
Efluente bruto de ETE	Ibuprofeno ^a	Croácia ^{a,b} ;	900 ^a ;	Gros <i>et al.</i> , 2006 ^{a,b} ;
	Trimetropim ^b	Itália ^c	4220 ^b ;	Castiglioni <i>et al.</i> , 2006 ^c
	Amoxicilina ^c		130 ^c	
Águas tratadas por ETA	Atenolol ^a ;	Espanha ^a ;	12 ^a ;	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2011 ^a ;
	Estriol ^b	EUA ^b	17 ^b	Benotti <i>et al.</i> , 2009 ^b
Águas subterrâneas	Ofloxacin ^a ;	Espanha ^a ;	4 ^a ;	Teijon <i>et al.</i> , 2010 ^a ;
	Sulfametaxazol ^b ;	EUA ^{b,c}	1110 ^b ;	Barnes <i>et al.</i> , 2008 ^{b,c}
	Ibuprofeno ^c		3110 ^c	

Outra ocorrência interessante é a identificação do diclofenaco de sódio e do ibuprofeno em amostras de água de um rio da cidade de Berlim, Alemanha. O estudo de monitoramento de compostos emergentes ao longo do rio, realizado por Heberer (2002), divulgou que as maiores concentrações daqueles fármacos apareceram em um ponto adjacente a uma estação de tratamento de esgoto, sugerindo, segundo o próprio autor, que a estação de tratamento estaria funcionando como um agente concentrador daqueles fármacos.

2.2. A UTILIZAÇÃO DE PESTICIDAS

O uso do termo “pesticida” pode ser para alguns leitores um pouco polêmico, pois seu significado se confunde com praguicida, agrotóxico ou defensivo agrícola. No entanto, o termo “pesticida”, apesar de bastante comum, oficialmente não existe na língua portuguesa, existindo apenas por neologismo. No Brasil, segundo a Norma Regulamentadora Rural 5 (NRR-5) de 2008 o termo agrotóxico é utilizado para indicar o uso, através da atividade humana, de produtos químicos destinados ao cultivo de plantas com o intuito de prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente qualquer agente patogênico ou forma de vida animal ou vegetal, que seja nocivo às plantas ou animais úteis, incluindo seus produtos e subprodutos, e ao homem (NRR-5/2008, da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS).

De acordo com a USEPA em 2006, que definiu o termo *pesticides*, palavra em inglês com a tradução para o português de “pesticidas”, como sendo todas as substâncias ou misturas de substâncias de natureza química que tem como objetivo impedir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga. Por sua vez, ainda segundo a USEPA pragas são os organismos vivos que ocorrem onde não são pretendidos, causando dano às colheitas ou aos seres humanos ou a outros animais. O termo “pesticida” pode ser usado de forma geral, usado para englobar os termos mais específicos, como acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, moluscicidas, nematocidas e rodenticidas, destinados ao combate de ácaros, bactérias, fungos, ervas, insetos, moluscos, nematóides e roedores, respectivamente (USEPA *definitions*, 2006).

Assim, devido à controvérsia em decorrência dos significados destes substantivos, este estudo utilizará o termo **pesticida** para designar o contaminante atrazina e as outras substâncias químicas empregadas na agricultura.

Desde o início do seu desenvolvimento, a produção agrícola está diretamente relacionada com a aplicação de pesticidas. O manejo de produtos comerciais agrícolas no sentido de controle de pragas para o cultivo de diversas culturas, muitas vezes, não é realizado com a devida recomendação, como descarte de materiais contaminados, estocagem e proteção. A falta de preparo dos agricultores sobre a utilização destes produtos é um dos principais fatores responsáveis por problemas que afetam o meio ambiente.

O uso de substâncias químicas com propriedades pesticidas é conhecido há algum tempo, mas foi a partir de 1930 que a ação se intensificou, com a introdução do

alquiltiocianato, considerada a primeira substância orgânica sintética empregada no controle de pragas em lavouras. No entanto, o que acabou se destacando foi o diclorodifenil-tricloroetano (DDT), sintetizado em 1939 por Muller e posteriormente produzido em escala comercial em 1943 por ser o mais eficiente. Desde então, outros compostos organoclorados, com diferentes mecanismos de ação e seletividade, foram sendo incorporados à lista de substâncias para controle de organismos infestantes em lavouras (NUNES & RIBEIRO, 1999).

O aumento da utilização de pesticidas nas últimas décadas contribuiu para o rendimento da colheita e o decréscimo nos custos de produção (BOWMER *et al.*, 1998). As funções básicas dos pesticidas na agricultura incluem a elevação da produção com aumento da produtividade, a melhoria da qualidade dos produtos e a redução do trabalho e dos gastos com energia. No entanto, o uso de pesticidas tem provocado problemas ambientais e à saúde humana (KOLPIN *et al.*, 2000; BATTAGLIN *et al.*, 2003; SCHULZ, 2004; COUTINHO *et al.*, 2005).

O Brasil, desde a década de 70, destaca-se como um dos maiores consumidores mundiais de pesticidas. Cerca de 670 marcas comerciais são comercializadas no Brasil, sendo que 56% dos produtos registrados são considerados como genéricos. Em 2004 foram comercializados cerca de 230 mil toneladas de pesticidas com faturamento da ordem de US\$ 4,5 milhões (SINDAG, 2006).

Para reforçar a segurança no uso destes produtos, o Governo Federal Brasileiro, publicou o Decreto nº 3.964, de 21 de dezembro de 2000, que sujeita as indústrias a informar todas as matérias-primas, ingredientes inertes e aditivos usados para a fabricação dos pesticidas. Tais informações devem constar no rótulo e nas bulas para informar ao consumidor sobre todos os componentes contidos na formulação do produto. Além disso, desde 1985, já estão proibidas a venda e utilização de substâncias consideradas nocivas e popularmente conhecidas no mundo como os "doze sujos" (*dirty dozen*), termo que representam o DDT; os três drins: Eldrin, Aldrin, Dieldrin; os Clordane e Lindane; o Heptacloro; o Gama BHC; o Parathion; os Azodrin e Nuvacron; o Aldicarb (Temik); os Gelecron e Fundal; os 2-4-3T ("Agente Laranja"), EDB e DBCP; o Paraquat e os Fungicidas à base de mercúrio.

As consequências do uso de pesticidas quando aplicados, ainda que de maneira correta, à agricultura é a eventual contaminação do solo e em alguns casos a posterior contaminação de fontes hídricas. Condição algumas vezes amenizada quando a concentração residual dos poluentes sofre degradação natural por via química, biológica ou por fotólise. Isto ocorre quando há condições específicas para

promover a degradação, como a presença de bactérias remediadoras ou uma exposição adequada ao sol. Entretanto, devido a características como alta massa molecular e persistência a degradação não é favorecida facilmente, permanecendo no meio ambiente por longos períodos de tempo sem sofrer qualquer alteração. Dependendo das características do solo, essas moléculas podem ser adsorvidas nas superfícies das partículas e posteriormente lixiviadas, onde os principais destinos, muitas vezes, são as fontes de águas superficiais e subterrâneas.

Estudos realizados ao redor do mundo vêm identificando diversos pesticidas em corpos hídricos. Ricart *et al.* (2010) identificaram 20 diferentes pesticidas presentes em amostras de água e de sedimentos provenientes do rio *Llobregat* em Barcelona, Espanha, incluindo compostos triazínicos, organofosforados, anilidas, tiocarbamatados e cloroacetilados em concentrações que variaram na faixa de 0,03 – 785 ng L⁻¹, para amostras de águas, e entre 0,03 – 43,20 ng g⁻¹, para amostras de sedimentos.

A Tabela II. 3 apresenta algumas ocorrências de alguns pesticidas detectados em diversas matrizes aquosas.

Tabela II. 3: Ocorrência de alguns pesticidas detectados em amostras de águas.

Matriz	Pesticida	Localização	Faixa ou valor de concentração (ng L⁻¹)	Referência
Água de Rio	Simazina ^a ; Dietilatrazina ^b ; Terbutilazina ^c	Rio Llobregat, Espanha	(0,14 – 53,6) ^a ; (27,1 – 27,1) ^b ; (0,13 – 21,9) ^c	Ricart <i>et al.</i> , 2010
Efluente doméstico (ED) não tratado	Diuron ^a ; Tebucanazol ^b	ETE de Depurbaix, Espanha ^a ; ETE de Agrinio, Grécia ^b	(181 – 512)x10 ^{3,a} ; 1893 ^b	Teijon <i>et al.</i> , 2010 ^a ; Stamatis <i>et al.</i> , 2010 ^b
ED pós tratamento secundário	Tebuconazol ^a	ETE de Agrinio, Grécia ^a	1735 ^a	Stamatis <i>et al.</i> , 2010 ^a
ED pós tratamento UV	Diuron	ETE de Depurbaix, Espanha	(24 – 512)x10 ³	Teijon <i>et al.</i> , 2010

Efluente secundário pós filtro de areia e cloração	Penconazol ^a ; Pirimetaniil ^b	ETE de Agrinio, Grécia ^{a,b}	45,1 ^a ; 574,2 ^b	Stamatis <i>et al.</i> , 2010 ^{a,b}
Água de estação de tratamento de Águas	Terbutilazina	Espanha	(0,01 – 0,24) ^a ;	Paune <i>et al.</i> , 1998;
Poços de águas subterrâneas	Carbofuran ^a ; Diuron ^b ;	EUA ^a ; Espanha ^b	(2,29 – 18,32) ^a ; (270 – 155x10 ³) ^b ;	Smith <i>et al.</i> , 1999 ^a ; Teijon <i>et al.</i> , 2010 ^b

2.2.1. ATRAZINA

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um pesticida da família das s-triazinas e foi registrada em 1958 pela empresa CIBA-GEIGY (van MAANEM *et al.*, 2001). A atrazina foi introduzida no setor primário no qual o Brasil e os EUA ganham destaque quanto ao largo uso em plantações.

Segundo os próprios fabricantes o ingrediente ativo é absorvido pelas plantas através das raízes e é transferido, via xilema, até as folhas inibindo a fotossíntese, conseqüentemente induz o sintoma “clorose” (situação onde as plantas não produzem suficiente clorofila acarretando em um amarelamento das folhas) e a necrose, e posteriormente a morte das plantas infestantes (RODRIGUES, 2005; CHRISTOFOLETTI, 2008).

As plantas infestantes sensíveis à atrazina (Figura II. 1) sofrem com os efeitos deletérios da clorose e necrose nos tecidos, enquanto que nas espécies tolerantes, como é o caso do milho, cana-de-açúcar e sorgo, o pesticida é metabolizado em formas não tóxicas (PRADE *et al.*, 1998).

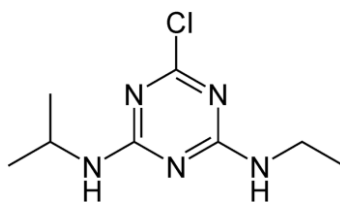


Figura II. 1 Estrutura molecular da atrazina

Segundo Hallberg (1989) a atrazina (ATZ) já foi encontrada em águas subterrâneas, em uma frequência 10 a 20 vezes maior que o segundo contaminante da lista de ocorrências catalogada nos EUA.

Legislações dos Estados Unidos e do Brasil estabelecem concentrações máximas permitidas para cada pesticida em água, sendo o limite máximo permitido para o pesticida ATZ em água destinada ao consumo humano de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos Estados Unidos (USEPA, 2010) e de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no Brasil (Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, 2004). A Comunidade Européia (CE) foi mais restritiva, estabeleceu em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas destinadas para consumo humano e em $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a concentração total de pesticidas (DORES *et al.*, 2001). Embora, altamente restringida pela CE, a detecção da atrazina em águas destinadas ao consumo permanecia em níveis superiores aos limites máximos estipulados pelo Conselho da União Européia, conjuntura que levou a uma drástica atitude por meio deste conselho, com a proibição deste pesticida na maioria dos países constituintes de seu bloco, como é o caso da França, Espanha, Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Áustria e Itália

Problemas resultantes da exposição à ATZ, associando-a a anomalias sexuais em sapos, efeitos tóxicos ao meio ambiente, propensão ao desenvolvimento de inflamações na próstata e atrasar a puberdade em ratos de laboratório que foram expostos em experimentos que utilizavam concentrações de ATZ próximas as regulamentadas pelos Estados Unidos (STANKO *et al.*, 2010), fizeram com que a USEPA iniciasse uma nova avaliação do uso deste produto químico, contudo ainda sem data prevista para o término do estudo. A agência americana espera publicar em 2011 um parecer a respeito da exposição da ATZ embasados em resultados de estudos na área de saúde aplicados à agricultura, assim como, estudos epidemiológicos e em cobaias de laboratório (USEPA, 2011).

A ATZ se encontra na lista de 33 substâncias perigosas da comunidade européia sob o número EU 217-617-8.

Benvenuto *et al.* (2010) identificaram compostos triazínicos em amostras de rios de regiões da Itália e Espanha e detectaram a presença da ATZ em sete de um total de onze rios estudados das regiões de Valencia, Espanha (em quatro amostras de um total de seis rios), e no norte de Milão, Itália (em três amostras de um total de cinco rios). Outros dez compostos triazínicos também foram identificados no estudo. As concentrações variaram de $787 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ para 2-hidroxiterbutilazina, identificada no delta do rio Elbro, na Espanha, a $2,0 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ para o terbutrin, determinado no

pântano de *Pego-Oliva*, na Espanha. A ATZ, quando determinada acima do limite de quantificação, esteve na faixa de 4 – 9 ng L⁻¹, somente para a região da Espanha. Em outro estudo, *Loos et al.* (2009) relataram a ocorrência da ATZ em quase 70 % de amostras de água provenientes de mais de 100 rios de 27 países da região da Europa e a concentração máxima deste composto nas amostras foi de 46 ng L⁻¹.

As ocorrências deste pesticida em amostras de águas têm sido relatadas e quantificadas em diversas concentrações e nas mais variadas matrizes, seja pelo uso em lavouras onde o pesticida entra em contato com o solo e posteriormente é lixiviado para as águas subterrâneas ou para canais adjacentes à lavoura, ou seja, pelo despejo de resíduos de efluentes provenientes de indústrias que utilizam tal composto para algum fim.

Em solos, os possíveis mecanismos envolvidos no processo de sorção de pesticidas em geral são: pontes de hidrogênio, transferência de carga, ligação de Van-der-Waals e sorção hidrofóbica. A sorção é dependente das características químicas do pesticida, das propriedades do solo e de seus constituintes como tipo de matéria orgânica, argilas, óxidos, pH do solo, entre outros. As substâncias húmicas são apontadas como sendo os principais sítios de sorção da ATZ no solo via pontes de hidrogênio (*TRAGHETTA et al.*, 1996).

Estudos mostram que a ATZ pode ser encontrada em diversos sistemas aquosos e em diversas regiões do planeta. Em alguns destes estudos os níveis excedem o limite estabelecido para água potável nos EUA, Europa e Brasil como pode ser observado na Tabela II. 4.

As designações comerciais em que a ATZ pode estar presente são amplas. Internacionalmente, as principais fontes deste produto são a *Primextra Gold*, a *Gesaprime* e a *Graminex A*, já no Brasil, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a ATZ pode ser comercializada simples ou em misturas, estando presente em 40 marcas registradas para a distribuição, dentre elas se destacam como maiores produtores a Bayer CropScience Ltda com os registros da Antrazinax, Atrazinax 500, Primaiz 500 SC, Triamex 500 SC e a Alliance WG e a Syngenta Proteção de Cultivos Ltda, distribuindo a Atrazin Té, Atrazine T, Gesaprim 500 Ciba-Geigy, Gesaprim GrDa, Proof, Primóleo, Primestra Gold, Primatop SC, Primaiz Gold e Primagram Gold.

Tabela II. 4: Ocorrência da ATZ em diversas matrizes.

Matriz	Localização	Faixa ou Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Águas adjacentes de campos de plantio (córregos)	Diversas localidades dos EUA ^a ; Mato Grosso, Brasil ^b	(0,2 – 1000) ^a ; [(8 – 18) x10 ⁻³] ^b	[Readman <i>et al.</i> , 1993; Pereira & Hostettler, 1993; Perreira <i>et al.</i> , 1992; Schottler <i>et al.</i> , 1994] ^a ; Laabs <i>et al.</i> ,2002 ^b
Águas de rios	Rios do Minnesota, Ohio, Mississippi, Iowa, Illinois (EUA) ^a ; Rio Llobregat, Espanha ^b ; Rio Cuiabá, MG-Brasil ^c ; Rio Detroit, Canadá ^d	(0,054 – 24) ^a ; [(0,05 – 1,08) x10 ⁻³] ^b ; [(2 – 10) x10 ⁻³] ^c ; [(6,7 – 78,6) x10 ⁻³] ^d	(Pereira & Hostettler, 1993; Larson <i>et al.</i> , 1995; Soloman <i>et al.</i> , 1996) ^a ; Ricart <i>et al.</i> , 2010 ^b ; Laabs <i>et al.</i> ,2002 ^c ; Hua <i>et al.</i> , 2006 ^d
Efluente doméstico não tratado	ETE de Harbin, China ^a ; ETE de Depurbaix, Espanha ^b	0,238 ^a ; 4000 – 9000 ^b	Kong, <i>et al.</i> , 2008 ^a ; Teijon <i>et al.</i> , 2010 ^b
Efluente doméstico após tratamento secundário	ETE de Harbin, China	0,184	Kong, <i>et al.</i> , 2008
Efluente doméstico após tratamento terciário por UV	ETE de Depurbaix, Espanha	4000 - 9000	Teijon <i>et al.</i> , 2010
Águas pluviais	17 diferentes localizações de Ontário, Canadá ^a ; Mato Grosso,Brasil ^b	(0,010 – 0,445) ^a ; [(17 – 148) x10 ⁻³] ^b	Hall, <i>et al.</i> , 1993 ^a ; Laabs <i>et al.</i> ,2002 ^b
Águas de Reservatórios	Estados Unidos	> 88,4	Fisher-Scherl <i>et al.</i> , 1991

Poços de águas subterrâneas	Estados Unidos (Pensilvânia, Maryland, Virgínia) ^a ; Estados Unidos (2460 regiões) ^b	0,013 – 88 ^a detectado em 30% das amostras com máximo de 4,2 ^b	(Readman <i>et al.</i> , 1993; Chapman & Stranger, 1992) ^a ; Kolpin <i>et al.</i> , 2005 ^b
Poços de águas de fazendas	Canadá	0,1 – 74	Chapman & Stranger, 1992 e Belluck <i>et al.</i> , 1991

2.2.1.1. DEGRADAÇÃO DA ATZ

Muitos estudos focam a degradação da molécula da ATZ, de fato ela pode ser eliminada de diversos sistemas aquosos e por diversas técnicas. Na natureza, apesar de não ser fácil, a ATZ pode sofrer degradação via biodegradação em solos através de microrganismos do tipo *Rhizobium sp* (BOUQUARD *et al.*, 1997). Segundo Traghetta *et al.* (1996) a meia vida em solo da ATZ varia entre 1,5 mês a 5 anos.

Segundo Tuhkanen (2004) a ATZ exibe uma forte absorção na faixa do ultravioleta (UV-C), sofrendo fotólise sob emissões de radiação monocromáticas e policromáticas. Os principais produtos formados durante a degradação por UV são: a hidróxi-atrazina, o desisopropilhidróxi-atrazina, o desetilhidróxi-atrazina e o desetil-desisopropil-atrazina. Ainda segundo Tuhkanen (2004) o produto majoritário proveniente da degradação da ATZ pela irradiação UV ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) é a hidróxi-atrazina, representando cerca de 90% dos subprodutos de transformação da fotólise da ATZ. A Tabela II. 5 apresenta as energias de ligação de alguns grupamentos químicos que estão presentes na molécula da ATZ. Verifica-se que a etapa de descloração é favorecida, pois a energia compartilhada na ligação C-Cl não é tão forte quanto as outras e por isso ela é mais suscetível à quebra durante a irradiação UV.

Adams & Randtke (1992) foram os pioneiros no estudo de degradação da atrazina em amostras de água ultra pura e águas superficiais. Os autores verificaram que a degradação da ATZ pelo radical OH pode ser mais efetiva que pela ozonização. Posteriormente, outros estudos utilizando diversos processos oxidativos confirmaram que o ataque do radical OH era primordial quando comparado à fotólise direta ou à ozonização via O₃ molecular somente (De LAAT *et al.*, 1997; BELTRÁN *et al.*, 1994a; BELTRÁN *et al.*, 1994b).

Tabela II. 5: Energias de dissociação de algumas ligações químicas (25 °C, 1 atm e em estado gasoso).

Ligação	Energia de dissociação (kJ mol ⁻¹)
C-Cl	331
C-C	347
C-O	360
N-H	390
C-H	411
C=C	602
C=N	615
C=O	799

Fonte: Huheey *et al.*, 1993

A Tabela II. 6 reúne os resultados de eficiência de remoção de ATZ realizados em alguns estudos de monitoramento da degradação da ATZ.

Tabela II. 6: Resultados de eficiência de remoção de alguns estudos de degradação da ATZ por diferentes técnicas aplicados em matrizes diversas

Matriz	Tratamento	Condições de tratamento	[ATZ] ₀ (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Esgoto	Biológico (anaeróbio/aeróbio)	Capacidade 325.000 m ³ /dia	238,0	6,30 - Após tratamento anaeróbio; 0,45 - Após tratamento aeróbio	Kong <i>et al.</i> , 2008
Água ultra pura	Eletro-Fenton	Anodo de carbono-feltro (60 cm ²) e anodo de BDD (Diamante de Boro Dopado – 5 cm ²). Célula cilíndrica de 6 cm de diâmetro e capacidade de 150 mL, Solução 0,1 mM de Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O, pH 3, intensidade de corrente de 250 mA	43,1	Após 10 h de tratamento: 100 - eliminar a ATZ; 82 – reduzir o COD	Balci <i>et al.</i> , 2009

Água ultra pura	O ₃ /UV (254nm)	Irradiação UV = 2,8x10 ⁻⁶ Einsteins s ⁻¹ ; tr = 50 min; [O ₃] ₀ = 73 g m ⁻³	21,6	100	Bianchi <i>et al.</i> , 2006
Água ultra pura	UV(254nm)/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] = 5 mM; pH = 3; Irradiação UV = 6,35x10 ⁻⁶ Einsteins s ⁻¹ ; tr = 40 s	0,1	90	De Laat <i>et al.</i> , 1999
Água ultra pura	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	([H ₂ O ₂] ₀ = 0,4mM; [Fe ²⁺] ₀ = 0,2mM) ^a ; ([H ₂ O ₂] ₀ = 17x10 ⁻³ mM; [Fe ²⁺] ₀ = 50x10 ⁻³ mM) ^b ; pH = 2; tr = 23 min	2,15	> 98 ^a ; 40 ^b	Chan & Chu, 2005
Água destilada	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (254nm)	[H ₂ O ₂] ₀ = 10 mM; [Fe ²⁺] ₀ = 5 x10 ⁻² mM; Irradiação UV = 1,2x10 ¹⁹ Einsteins L ⁻¹ s ⁻¹ ; pH = 2,8; tr = 30 min	48,9	98,8	Huston & Pignatello, 1999
Água ultra pura	UV (254 nm)	pH = 8,2; Irradiação UV = 0,96 mW cm ⁻² ; tr = 90 min	10	98	Chen <i>et al.</i> , 2009
Água de rio	Ozônio	[O ₃] ₀ = 1,5 – 2,0 mg L ⁻¹ ; pH = 7,5; fluxo = 8L min ⁻¹ ;	(6,7 – 78,6)x 10 ⁻⁶	66 - 96	Hua <i>et al.</i> , 2006

2.3. DESINFECÇÃO

O objetivo principal da desinfecção é promover a inativação de microrganismos em geral, como bactérias e vírus patogênicos. A utilização do cloro é muito empregada para realizar a desinfecção de águas, um desinfetante largamente aplicado devido a seu efeito germicida, a sua facilidade de aplicação, de controle e especialmente pelo seu custo (PIRES, 1997). Os compostos clorados mais utilizados para a desinfecção

são: hipoclorito de sódio (NaOCl), cloro gasoso (Cl₂), dióxido de cloro (ClO₂), cloraminas (monocloramina, NH₂Cl, dicloramina, NHCl₂, e tricloramina, NCl₃) e hipoclorito de cálcio [Ca(OCl)₂] (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010).

A inativação dos microrganismos patogênicos por cloração está relacionada às suas propriedades oxi-redutoras que promovem uma lesão na membrana celular assim como alterações no DNA dos microrganismos. No entanto, nas últimas décadas a descoberta de patogênicos anteriormente desconhecidos, como microrganismos resistentes a antibióticos, levou a mudanças no setor de abastecimento de água quanto ao uso dos inativadores microbiológicos. A cloração, embora apresente algum nível de inativação para estes novos patogênicos, não garante uma desinfecção adequada com elevada eficiência sobre microrganismos emergentes (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010).

Outra técnica com larga aplicação, porém de maior custo que a cloração, é a desinfecção utilizando a radiação UV, que tem se mostrado ser uma boa alternativa ao cloro, principalmente após o surgimento dos problemas causados pela cloração, como a geração de subprodutos carcinogênicos, e também, pela necessidade de altas dosagens e longo tempo de contato. Segundo Tedaldi & Loehr (1991) a radiação UV proporciona um alto grau de inativação de patogênicos em pouco tempo de exposição. Estudos empregando a radiação UV como ferramenta para inativação de microrganismos veiculados em amostras de águas e efluentes de esgotos sanitários têm ganhado força ao longo das décadas (CAMPOS & PIZZIRANI, 1977, *apud* SOUZA, 2006; SAMPAIO, 1985, *apud* SOUZA, 2006; DANIEL, 1993 *apud* SOUZA, 2006; SOUZA 2000; COLETTI, 2003).

Ao incidir nas células dos microrganismos patogênicos, a radiação UV pode comprometer o material genético afetando a capacidade de reprodução além de inativá-los. Quando o comprimento de onda situa-se entre 200-280 nm a irradiação UV é considerada eficiente para a inativação de patogênicos, alcançando um melhor desempenho entre 255 a 265 nm (ASANO *et al.*, 2007). Este mecanismo de inativação atinge de uma forma geral todos os microrganismos patogênicos (bactérias, vírus e protozoários), no entanto, é menos eficaz para os ovos de helmintos, que são bastante resistentes a inativação por UV (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010). A eficiência do processo é associada a presença de sólidos em suspensão na água, que podem afetar negativamente a remoção de patogênicos. Além de dispersarem a radiação incidente, as partículas em suspensão constituem verdadeiros escudos protetores que impedem a radiação UV de atingir os microrganismos que estão adsorvidos na superfície das partículas.

Outro agente químico utilizado para inativação de microrganismos patogênicos é o ozônio. Além de agir como desinfetante é um potente oxidante, contudo, não é muito utilizado no Brasil, mas empregado em países da Europa e pequenas unidades de tratamento de água dos EUA (DANIEL *et al.*, 2001). Seu mecanismo de inativação fundamenta-se na oxidação dos compostos que formam a membrana celular e o citoplasma dos microrganismos, e com a destruição do DNA afeta a sua capacidade de reprodução. Apesar de ser mais eficiente na desinfecção de água, a sua aplicação é pequena comparativamente a outros processos, devido principalmente aos seus elevados custos. Uma vantagem adicional da ozonização, que, além da desinfecção, é proporcionar a oxidação de teores residuais de poluentes presentes na água, como os compostos não biodegradáveis, pesticidas, desreguladores endócrinos, corantes, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010).

Em relação aos microrganismos indicadores, estes são usados para sugerir a ocorrência de contaminação fecal, verificar a eficiência de processos de tratamento de água, de esgoto doméstico e possível pós-contaminação em redes de água. No entanto, por limitações de ordem prática e econômica é impossível analisar todos os potenciais organismos patogênicos presentes nos corpos hídricos e amostras de água ou efluentes domésticos tratados. Por este motivo, microrganismos indicadores são frequentemente utilizados para avaliar águas e efluentes. Infelizmente, não há um organismo indicador universal reconhecido e válido para todas as situações. Segundo Hestetler (1984) *apud* Souza, (2006) a escolha dos indicadores adequados leva em consideração alguns critérios, como apresentar características de persistência e de crescimento semelhantes, o indicador deve estar presente nas fontes poluidoras em índices elevados, os testes devem indicar somente o organismo indicador sem reações falso-positivas, dentre outras.

Os indicadores comumente utilizados segundo a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde são:

- (i) *Escherichia coli* – uma bactéria de origem exclusivamente fecal do grupo coliforme termotolerantes, apresenta bacilos gram-negativos e não formadoras de esporos. Do grupo de bactérias dos coliformes fecais a *E. coli* é o indicador geralmente utilizado por ser considerado o mais específico de contaminação recente. No entanto, não fornece qualquer informação quantitativa quanto à presença de patogênicos não bacterianos na água, como os protozoários, vírus e ovos de helmintos.

- (ii) *Clostrídios Sulfito Redutores (CSR)* – O gênero *Clostridium* é composto por várias espécies, e cada uma delas é caracterizada por possuir um conjunto de fatores de virulência distinto. Dentre essas espécies, destaca-se o grupo dos *Clostrídios sulfito redutores*, que se caracteriza por reduzir o sulfito a sulfeto de hidrogênio. Além disso ele é um indicador de contaminação fecal, embora não sejam exclusivamente de origem fecal, por isso é menos específico que *E. coli*. Considerados bacilos gram-positivos, formadores de esporos e imóveis. Podem sobreviver em água por muito mais tempo do que organismos do grupo coliforme. Por serem resistentes à inativação são fortes indicadores de eficiência de desinfecção para o tratamento de água.
- (iii) Colifagos somáticos (SOMCPH) – São bacteriófagos, vírus que infectam bactérias, encontrados no meio ambiente. São considerados organismos apropriados para avaliar a qualidade da água e como modelo de vírus entérico humano.
- (iv) Bacteriófago utilizando a cepa CB390 de *E.coli* como hospedeiro (*Escherichia coli host strain CB390*) – Os colifagos somáticos quando infectam distintas cepas de *E. coli* são transformadas à nível molecular e passam a identificar fagos somáticos e outros grupos de fagos específicos. A USEPA recomenda o uso da cepa CB390, pois é eficaz na detecção de um número determinado de fagos, como a soma de bacteriófagos somáticos e os colifagos com RNA F-específicos.

Estudos de elucidação do mecanismo dominante da inativação de microrganismos indicadores de patogênicos durante a aplicação de agentes inativadores já são conhecidos no meio científico (CHO *et al*, 2010; MANES *et al.*, 1999; OGUMA *et al.*, 2001).

De um modo geral, durante os processos de inativação química, as células dos microrganismos sofrem uma liberação de proteínas, peroxidação de lipídeos, mudanças na permeabilidade da célula, danos nas enzimas intracelulares e mudanças morfológicas. Contudo, a superfície da célula constitui a primeira e mais importante proteção do microrganismo (CHO *et al*, 2010). Em particular, com o uso da radiação UV esse dano à superfície da célula não ocorre. A morte celular é induzida através de prejuízos às funções intracelulares com um ataque direto ao DNA (OGUMA *et al.*, 2001; PERDIZ *et al.*, 2000).

2.4. REUSO

A idéia de reutilização da água não é nova e tem sido praticada em diversos países, em diferentes setores (ASANO *et al.*, 2007).

Considerada pela Organização das Nações Unidas (ONU) e pela União Européia (UE) como estratégica na conservação dos recursos hídricos, as práticas de reutilização de água tem sido fortalecidas e incentivadas com o passar dos anos. Pode-se citar como exemplo de incentivo a Agenda 21 (ONU, 1992 e 2002), plano de ação de implementação global, nacional e local, assinado por 178 governos durante a Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente e Desenvolvimento ocorrido no Rio de Janeiro, em 1992, e posteriormente reafirmado na Cimeira Mundial de Joanesburgo, em 2002. Dentre seus objetos de discussão há um capítulo inteiramente dedicado à proteção dos recursos de água doce numa perspectiva de uso e gestão, com apelo a implementação da reutilização de águas residuais na agricultura, como instrumento de prevenção, controle da poluição e combate a degradação dos recursos hídricos (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010).

O reuso de efluentes tratados, para fins não potáveis tem sido cada vez mais aceito, uma vez que essa prática favorece a redução da coleta de água dos mananciais. A viabilidade tem sido comprovada em muitos países preservando grandes volumes de águas, como ocorre em grande escala em Singapura e Israel (ASANO *et al.*, 2007). Enquanto que o tratamento de efluente convencional tem como objetivo atender aos padrões de lançamento, a motivação para o reuso é a conservação de fontes naturais, redução da degradação do meio ambiente e muitas vezes assegurar o abastecimento de água.

A água de reuso é obtida essencialmente a partir da instalação de unidades de “polimento”, geralmente localizadas após as unidades de tratamentos primários (operações físicas, coagulação/floculação) e secundários (processos biológicos). Incluem-se como tratamentos terciários os sistemas de ultrafiltração em membrana; tratamento específico de oxidação química e desinfecção; dentre outros. No entanto, há casos onde o uso de etapas sofisticadas não é necessário, como ocorre particularmente nas indústrias, com os casos de poluição térmica, que são os mais fáceis para adequação ao reuso, bastando somente realizar o resfriamento da água para a reinclusão no sistema.

No que toca as necessidades urbanas, muitos países já empregam alguma utilização de água de reuso a partir de efluentes, como exemplo, pode-se citar os

modernos edifícios da cidade de Bombay, Índia, que vem empregando uma técnica de reuso para complementar o sistema de ar condicionado. Nestes edifícios, o esgoto gerado é tratado *in situ* por diferentes processos (gradeamento, aeração prolongada, decantação, filtro de areia e cloração) e após o tratamento é bombeado para um reservatório no topo do prédio, de onde é distribuído para o sistema de ar condicionado, a água refrigerada é recirculada podendo suprir entre 150 a 250 m³/dia dependendo do tamanho do prédio. Um outro exemplo é os Estados Unidos, onde o estado da Califórnia ganha destaque com fortes intervenções de revitalização de águas subterrâneas. Desde o final da década de 60, do século passado, o esgoto doméstico tratado nas ETE e após um tratamento terciário é reinjetado diretamente nos reservatórios de água subterrâneos. Uma vez, reinjetado o esgoto tratado acaba se diluindo com água natural e as rochas de características porosas dentro do subsolo auxiliam na filtração natural, tornando a água apropriada ao consumo potável, de acordo com os critérios de abastecimento local (POLEZI, 2003).

O interesse real da aplicação dos efluentes das ETE como fonte de água de reuso reside no fato de as ETE representarem uma fatia representativa das águas residuárias. Ademais, muitas das vezes, elas já estão instaladas dentro dos centros urbanos, que facilita o escoamento para o lugar de destino, como ocorre em Tóquio, no Japão, onde prédios comerciais do distrito de Shinjuku utilizam água de reuso proveniente da ETE de Ochiai que trata o esgoto doméstico da própria cidade de Tóquio. Outro fato está na grande vazão de efluentes recebida por estas unidades. Por estes e outros motivos o uso de efluentes de ETE como fonte de águas reutilizáveis tem ganhado força, pois incorrem em amplas atividades, como irrigação na agricultura, aplicações urbanas, recargas de aquíferos subterrâneos e superficiais, paisagismo, aquicultura e reuso industrial.

Apesar de o Brasil ser considerado, em termos de volume, um país rico em reservas de água doce a desigualdade de distribuição deste recurso também é fato. Considerando-se a heterogeneidade climática, relevos, centros de economia e condições socioeconômicas e culturais, a questão do recurso hídrico no Brasil adquire contornos muito variáveis, abrangendo regiões ricas em água potável e regiões semi-áridas, de baixa pluviosidade, incluindo áreas urbanas ou zonas rurais com dificuldades de sobrevivência (ANA, 2002).

Em relação ao desenvolvimento de atuações brasileiras com destaque dentro da conjuntura do reaproveitamento de água, a companhia de saneamento básico do estado de São Paulo (SABESP) é um exemplo. Ela é pioneira em possuir um programa de água de reuso, ativo desde 1997, considerado o maior do Brasil, ele é

responsável por fornecer mais de 110 milhões de litros de água por mês para reutilização com fins não potáveis, como lavagem de ruas e veículos, processos industriais e irrigação de áreas verdes. Atualmente, a SABESP está envolvida com as obras de concepção do maior projeto de água de reuso para fins industriais do hemisfério sul, o projeto Aquapolo. É uma parceria entre a SABESP e a empresa Foz do Brasil, previsto para uma produção de água não potável, a partir do esgoto tratado, destinada ao pólo petroquímico de Capuava, no ABC paulista (SABESP, 2011).

No panorama internacional, muitos países buscam tecnologias cada vez mais específicas e eficientes para obter novas fontes de água das mais amplas procedências. Diferentes tratamentos físicos, químicos ou biológicos ou combinações destes estão disponíveis e podem ser utilizados para atingir a qualidade de reutilização desejada para um efluente. O tratamento oxidativo ou por membranas são os mais indicados quando se almeja obter qualidades nobres de um efluente tratado. Singapura se destaca no cenário internacional de água de reuso potável, que proporcionou a criação em 2002 de sua marca *NEWater®*. Um símbolo comercial gerenciado pela agência nacional de águas de Singapura, reflete um elevado grau de purificação dado a seu produto, qualidades atingidas graças à implementação de técnicas combinadas de microfiltração, osmose inversa e desinfecção por UV aplicadas a efluentes provenientes de ETE localizadas no próprio centro metropolitano da cidade de Singapura (*PUB, Singapore National Water Agency*).

São poucos os trabalhos que visam empregar tecnologias oxidativas avançadas em amostras de efluentes secundários visando alguma modalidade de reuso. Polezi (2003) empregou o tratamento H_2O_2/UV (potência de 42 W, significando uma radiância de 38 mWs cm^{-2}) em amostras provenientes do tratamento biológico da ETE de Jesus Neto, em São Paulo, (valores médios de turbidez = 8 UNT; cor aparente = 32 UC; pH = 6,8; DQO = 34 mg L^{-1} ; DBO₅ = 13 mg L^{-1} ; coliformes totais = 8×10^5) verificando se a qualidade final da água atenderia as metas estabelecidas para parâmetros físico-químicos e biológicos na água de reuso. O autor concluiu que este POA pode ser aplicado para obter uma água de reuso que atende a demanda de uma indústria local segundo padrões de qualidade estabelecidos pela própria indústria. Os melhores resultados foram obtidos nas seguintes condições: $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, tempo de exposição = 10,8 minutos e vazão de recirculação = 30 L min^{-1} , obtendo-se taxas de remoção aproximadas de cor aparente, DQO, COT e Turbidez iguais a 50; 50; 40; 20%, respectivamente, assim como a inativação de coliformes, atingindo a ausência dos mesmos. Ademais, conseguiu-se uma redução na concentração de Benzeno e Tolueno com uma eficiência de redução de 97%.

Os projetos para implantação de sistemas para obter água para reuso são sempre cogitados como a esperança de uma alternativa a escassez de fontes de água, contudo, ainda são desproporcionais à seriedade do problema, e as principais causas apontam para a inexistência de legislação pertinente, a falta de conhecimento e divulgação deficiente das tecnologias.

Os principais suportes legislativos da política nacional brasileira que legislam sobre a utilização da água são o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a Agência Nacional de Águas (ANA) e o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). A gestão ambiental da água no Brasil foi oficializada com a criação da lei nº 9.433/97 que estabeleceu o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). Este conselho institui políticas para a gestão unificada dos recursos hídricos em conformidade com a lei, promovendo usos múltiplos, como a conservação, o uso racional e a diminuição da poluição das águas. Por outra perspectiva, a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre a classificação dos corpos de água com diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de despejos de efluentes tratados em corpos receptores ou redes coletoras.

Normas de reutilização dos esgotos domésticos tratados, águas servidas, efluentes industriais tratados e águas pluviais, para fins “menos nobres”, são regidas pela Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT) item nº 13.969/97, a qual define parâmetros de qualidade da água em função da reutilização.

Um ato administrativo interno válido neste contexto, é a Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004, publicada pela Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde (SVS/MS), que institui responsabilidades ao sistema de abastecimento de água, isto é, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para especificamente para consumo humano, ou seja, fixa um padrão de potabilidade de água.

As regulamentações contendo parâmetros de qualidade para uso e reuso de águas ou efluentes no Brasil ainda não está adequada a realidade brasileira, uma vez que são adotados padrões e referenciais internacionais ou orientações técnicas produzidas por instituições privadas. Em outros casos, alguns estados brasileiros adotam normativas de reuso específicas, como o Manual de Conservação e Reuso da Água em Edificações criado pela Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) junto com outros parceiros ambientais. Em particular, esta publicação traz orientações para a implantação de programas de conservação de água em edificações

comerciais, residenciais e industriais, no entanto válido apenas para o seu território. Neste âmbito, não há ainda uma legislação brasileira oficial específica fixando limites de qualidade para águas de reuso. Contudo, em relação a prática de reuso, a primeira normativa brasileira que prevê expressamente a utilização da água de reuso não potável na irrigação foi elaborada recentemente, pelo CNRH aprovando a Resolução nº 121, de 16 de dezembro de 2010, que estabelece diretrizes e critérios para a prática de reuso direto não potável de água na modalidade agrícola e florestal, no entanto, não estabelece padrões limites para a prática do reuso (7ª Ed. do Conjunto de Normas Legais do CNRH).

A legislação espanhola foi considerada uma das mais novas normativas e específica para reuso de efluentes domésticos com a criação do Real Decreto 1620/2007 para reuso de águas. Ela foi gerada em um esforço para conservar os recursos de água em seu território, com a implementação pelo governo espanhol de normativas fixando valores limites para parâmetros de qualidade de água tratada. O Real Decreto 1620/2007 estabeleceu um regime legal de reutilização de águas provenientes de ETE prevendo diversas aplicações segundo critérios de qualidade estabelecidos. Por outro lado, segundo Hespanhol & Prost (1994) a primeira legislação a contemplar o reuso de água foi o “*Royal Commission on Sewage Disposal in England*”, em 1865, que aprovou oficialmente tal prática. Depois, em 1918 o Departamento de Saúde do Estado da Califórnia, nos EUA, estabeleceu critérios de qualidade para a modalidade irrigação. Critérios estes que atualmente se transformaram em uma das mais complexas e rigorosas legislações em uso no mundo. Contudo, devido a uma constituição que permite que os estados compartilhem soberania com o governo federal, estas unidades da federação dos EUA possibilitaram o desenvolvimento diferenciado de diversas regulamentações referindo-se ao reuso de águas residuárias, porém destacam-se os estados da Califórnia e da Flórida, que possuem critérios específicos para o reuso potável indireto e planejado. No entanto, no que se refere as diretrizes federais, estas ficam estabelecidas pela agência de proteção ambiental americana (*United States Environmental Protection Agency-USEPA*).

2.4.1. REQUISITOS DE QUALIDADE PARA ÁGUA DE REUSO

Estabelecer critérios e requisitos de qualidade de águas residuárias tratadas destinadas a reutilização constitui um ponto chave no desenvolvimento de projetos de águas de reuso, pois caracteriza-se por sua especificidade, ao contrário de aspectos

como operações, processos de tratamentos, equipamentos, etc., que são comuns a outros projetos de engenharia, como a sanitária e ambiental (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010).

O sucesso da reutilização de águas residuárias tratadas depende fortemente da qualidade obtida para satisfazer a utilização pretendida. Por isso, a importância de normativas que definam valores e parâmetros de qualidade para águas de reuso, pois elas orientam a tomada de decisão. Vale destacar que a definição desses valores de referência para os parâmetros de qualidade de água estabelecidos para a construção de normativas e guias de águas residuárias tratadas com fins de reutilização, baseiam-se, segundo Monte & Albuquerque (2010) em todos ou alguns dos seguintes fatores:

- Prática estabelecida;
- Viabilidade técnica e econômica para atingir a qualidade requerida;
- Informação epidemiológica e toxicológica;
- Tipo de contato dos seres vivos em geral;
- Dados sobre nível de eficiência de processos de tratamento de águas residuárias;
- Simulação empregando modelos matemáticos;
- Avaliação e análise de risco (principalmente para compostos em quantidades vestigiais).

De um modo geral, o processo de elaboração de uma regulamentação sobre qualidade da água é um processo dinâmico e sujeito a revisões, mais ou menos periódicas, realizadas à medida que o conhecimento científico e tecnológico avança disponibilizando informações relevantes.

Assim, as Tabelas II.7 – II.15, contidas nos itens seguintes, resumem valores limites associadas aos mais importantes e usuais parâmetros de qualidade de águas de reuso, assim como seus diversos enquadramentos legais.

2.4.1.1. REUSO EM IRRIGAÇÃO AGRÍCOLA

Com base em experiências internacionais, percebe-se que há uma tendência no fortalecimento e expansão da aplicação da água de reuso principalmente para fins de irrigação agrícola, uma vez que esta atividade é a que demanda maior volume de água, além do fato da intensificação da produção agrícola. A Tabela II. 7 apresenta os valores ou faixas de valores para os parâmetros de algumas normas relativas à qualidade microbiológica de águas residuárias tratadas para fins em irrigação agrícola

de culturas de consumo de espécies cruas e de espécies destinadas a processamento industrial.

Tabela II. 7: Parâmetros de qualidade de águas de reuso para irrigação agrícola propostos em diversos países: culturas de consumo em cru, de consumo após processamento industrial.

País ou Legislação	Coliforme Total (ufc/100mL)	Coliforme fecal (ufc/100mL)	<i>E.coli</i> (ufc/100mL)	SST (mg L⁻¹)	Turbidez (UNT)
Portugal	-	100	-	-	-
Espanha	-	100	-	20	10
Itália	-	10 – 100	-	-	-
AQUAREC	-	0 – 1.000	-	35	-
USEPA	-	0	-	-	-
Califórnia, EUA	2,2 - 23	-	-	-	-
Flórida, EUA	-	25	-	-	-
Israel	-	10	-	-	-

(-) valor não fixado

A Tabela II. 8 apresenta os valores ou faixa de valores limites de padrões de qualidade microbiológica e físico-químicos para águas residuárias tratadas para fins de irrigação de campos golfe e outros espaços paisagísticos.

Tabela II. 8: Valores limites de qualidade de águas residuárias tratadas para irrigação de campos de golfe e espaços verdes sem restrição de acesso

País ou Agência protetora	Coliforme Total (ufc/100mL)	Coliforme fecal (ufc/100mL)	<i>E.coli</i> (ufc/100mL)	SST (mg L⁻¹)	Turbidez (UNT)
Portugal	-	200	-	-	-
Espanha	-	-	200	20	10
Itália	-	-	-	-	-
AQUAREC	-	-	-	-	-
USEPA	-	-	-	-	-
Califórnia, EUA	23 – 240	-	-	-	-
Flórida, EUA	-	200 – 800	-	-	-
Israel	250	-	-	-	-

(-) valor não fixado

2.4.1.2. REUSO NA INDÚSTRIA

Os custos elevados da água industrial associados às demandas crescentes têm levado as indústrias a avaliar as possibilidades internas de reuso. As atividades industriais que apresentam possibilidade de aplicação da água de reuso são principalmente as torres de resfriamento (água de *make-up*), águas de processo e caldeiras (MONTEIRO *et al.*, 2004).

(a) Reutilização de águas residuais para água de caldeira

As caldeiras de aquecimento destinam-se a produzir água quente ou vapor de água para aquecimento de outras unidades ou para mover as pás de turbinas. Cerca de 50% do volume de água reutilizada na indústria corresponde a água de aquecimento de caldeira (ASANO & VISVANATHAN, 2001). Desconsiderando os parâmetros como teores de metais, oxigênio dissolvido, pH e faixa de pressão de funcionamento da caldeira a Tabela II. 9 apresenta os valores e parâmetros mais comuns de qualidade adotados em alguns países para reutilização de águas residuárias para caldeiras.

Tabela II. 9: Valores de Coliformes, turbidez e SST recomendados em água de aquecimento em caldeira

País ou estado americano	Coliforme fecal (ufc/100mL)	<i>E. coli</i> (ufc/100mL)	Turbidez (UNT)	SST (mg L ⁻¹)
Austrália	-	1.000	-	30
Califórnia	240	-	10	5
Flórida	25	-	10	5
Itália	-	2.000	-	25
Panamá	200	-	3	-
Espanha	-	10.000	35	15

(-) valor não fixado

(b) Reutilização de águas residuais para torres de refrigeração

Os padrões de água que abastecem os sistemas de refrigeração são menos exigentes que os estabelecidos para água de caldeira, ou seja, podem ser obtidos através de tratamentos mais simples. Uma qualidade da água menos nobre é requerida devido à elevada robustez dos equipamentos e linhas hidráulicas que compõem o sistema de torres de refrigeração, que não são afetados facilmente por danos de corrosão aos equipamentos e tubulações (ASME – *American Society of*

Mechanical Engineers). A Tabela II. 10 apresenta os valores limites de qualidade de água de reuso para fins em torres de refrigeração com circuitos semi abertos e com recirculação segundo a USEPA (1992) e a legislação da Espanha.

Tabela II. 10: Valores limites recomendados em água de reuso para torres de refrigeração

País ou agência protetora	<i>E. coli</i> (ufc/100mL)	Turbidez (UNT)	SST (mg L ⁻¹)	BDO ₅ (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	pH
USEPA	-	50	100	25	75	6,9 - 9,0
Espanha	0	1	5	-	-	-

(-) valor não fixado

(c) Reutilização de águas residuais para a produção de papel

Como modelo de atividades que empregam a água reutilizada em processos, as indústrias de papel e produção da pasta de celulose são um grande exemplo de evolução tecnológica no sentido do uso eficiente de água, melhoras estas ocorridas muito em função da reciclagem da água. Especificamente, os requisitos de qualidade da água para a produção de pasta de celulose e de papel dependem do nível de produção pretendido, sendo que o papel branco, fino e brilhante requer água de qualidade mais elevada que os cartões e o papel pardo (ASANO *et al.*, 2007).

A Tabela II. 11 apresenta os valores de padrões de qualidade recomendados para a água de produção de diversos tipos de papel segundo normas da USEPA, 2004.

Tabela II. 11: Valores para os principais parâmetros de qualidade de água para produção de diversos tipos de papel

Parâmetro	Papel Pardo	Pasta Kraft	Papel Kraft Branqueado	Papel não branqueado	Papel branqueado
Turbidez (UNT)	70	35	40	140	14 – 56
SST (mg L ⁻¹)	40	10	10	10 – 30	10 – 30
SDT (mg L ⁻¹)	250 – 1.000	250 – 1.000	300	75 - 650	75 – 650
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	75 – 150	75 – 150	75	150	75 – 125
Cor (mg L ⁻¹ Pt-Co)	30	5	25	30 – 100	5 – 25

2.4.1.3. REUSO PARA RECARGA DE AQUÍFEROS

A utilização de águas residuárias tratadas para fins de recarga artificial de aquíferos satisfaz objetivos diversos, como o aumento do volume de águas subterrâneas. O controle da reposição hídrica assegura uma recuperação do volume de água subterrânea, garantindo o equilíbrio entre a captação e a recarga dessas águas (DÍAZ *et al.*, 2000, BOUWER, 2002, SEWRPC, 2006). A recarga artificial de águas subterrâneas constituiu uma metodologia ainda pouco abordada na legislação nacional, sendo mencionada pontualmente na legislação como a Portaria n.º 1450/2007. A Tabela II. 12 apresenta valores limites de parâmetros de qualidade de água residuárias tratadas para fins de recarga de aquíferos segundo normas americanas e espanholas.

Tabela II. 12: Valores limites dos parâmetros de qualidade de água para reutilização em recarga de aquíferos em território americano e espanhol

Parâmetro	EUA			Espanha	
	Califórnia	Washington	Fênix	Por percolação	Injeção direta
DBO₅ (mg L⁻¹)	20	5	12	-	-
SST (mg L⁻¹)	5 – 35	5	11	35	10
Turbidez (UNT)	2	5	-	-	2
Coliformes totais (ufc/100 mL)	0 – 1.000	23	3.500	1.000	0

2.4.1.4. REUSO PARA FINS RECREATIVOS

Outra modalidade da reutilização das águas tratadas é em aplicações recreativas, como a produção artificial de neve e a alimentação de lagos e lagoas naturais e artificiais para fins recreacionais como pesca, canoagem e natação. A reutilização da água para fins recreativos pode ser classificada como de uso recreativo restrito, quando se controla a relação de contato da água com o público, como na pesca, ou de uso recreativo não-restrito, quando se admite o contato direto com o ser humano, como na natação. A Tabela II. 13 apresenta, segundo a USEPA (2004), os valores limites de qualidade de águas residuais tratadas para usos recreativos.

Tabela II. 13: Valores limites da USEPA referentes à qualidade da água de reuso para fins recreativos

Parâmetro	Recreativo não-restrito	Recreativo restrito
Coliforme fecal (ufc/100 mL)	0 – 75	800
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	5	30
pH	6 – 9	6 – 9
SST (mg L ⁻¹)	30	30
Turbidez (UNT)	2	5

2.4.1.5. REUSO URBANO NÃO-POTÁVEL

O emprego de águas de reuso para fins urbanos não-potáveis inclui aplicações muito diversas, como combate a incêndios, lavagem de pavimentos e de vias em geral, lavagem de espaços da construção civil, controle de poeiras, preparo de concreto, fontes e espelhos de água, sistemas de ar condicionado e lavagem de meios de transporte.

Esta categoria de reuso não é muito comum, são mais aplicadas em países onde tais aplicações são mais abundantes. A abordagem prática trata de reutilização com restrições (como irrigação de áreas verdes e lavagens de veículos) ou sem restrições de acesso e contato humano (como lavagem de pavimentos e controle de poeiras). A Tabela II. 14 apresenta os limites máximos para parâmetros de qualidade para reuso urbano de acordo com indicações de USEPA (2004).

Tabela II. 14: Valores limites de qualidade de águas de reuso para fins urbano não-potável

Parâmetro	USEPA		Espanha	
	Uso não restrito	Uso restrito	Uso não restrito	Uso restrito
Coliforme fecal (ufc/100 mL)	0	100	0	200
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	10	45	-	-
pH	6 – 9	6 – 9	-	-
SST (mg L ⁻¹)	20	45	10	20
Turbidez (UNT)	2	2	2	10

(-) valor não fixado

Considerando que o reuso da água na modalidade urbana engloba a aplicação em edificações o Sindicato da Indústria da Construção Civil do estado de São Paulo (Sinduscon- SP, 2005), a Federação das Indústrias do estado de São Paulo (FIESP, 2005) e a norma NBR 13.969 definem limites para aplicações de uso específico em edifícios brasileiros com aplicações para fins como lavagens de pisos, de veículos, descargas de sanitários, preparação de concreto, controle de poeira e abastecimento de espelhos de água e chafarizes. Os valores limites dos principais parâmetros de qualidade para a reutilização da água em edifícios brasileiros são apresentados pela Tabela II. 15.

Tabela II. 15: Valores limites dos principais parâmetros para água de reuso em edificações brasileiras

Parâmetro	SINDUSCON-SP	NBR 13.969^(a)	NBR 13.969^(b)	FIESP
pH	6,0 – 9,0	6,0 – 8,0	-	6,0 – 9,0
Nitrogênio Total (mg L⁻¹)	5,0 - 30	-	-	-
DBO₅ (mg L⁻¹)	20	-	-	10
SST (mg L⁻¹)	20	-	-	5
SDT (mg L⁻¹)	-	200	20	500
Turbidez (UNT)	5	5	10	2
Coliformes fecais (ufc/100mL)	200	200	500	0

(a) uso que requer contato direto com a água

(b) uso que não requer contato direto com a água

(-) valor não fixado

Como observado pelas Tabela II. 7 a Tabela II. 15 existe um vasto conjunto de padrões de qualidade para reuso fixando diferentes limites e aplicações diversas, isto sugere como este insumo pode ser suscetível as avaliações de reintrodução na sociedade ou ao meio ambiente. Portanto, basear-se em normativas, guias ou legislações ambientais que definam valores limite para parâmetros de qualidade de reutilização de águas acreditados nacional ou internacionalmente, se não garante legalmente, valida a intenção da aplicação da água de reuso segundo recomendações de um determinado enquadramento.

Destaca-se que este trabalho não fixará uma normativa ou enquadramento específico de reuso de águas, deixando todas as opções apresentadas neste item como possíveis candidatas à avaliação da reutilização da água.

2.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POA caracterizam-se pela geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) produzidos a partir de um agente oxidativo primário sob determinadas condições reacionais. Estas espécies radicalares, dentro do sistema reacional, participam como os principais agentes oxidantes convertendo grande parte dos compostos orgânicos em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, quando em condições ótimas. Os radicais OH podem ser produzidos por meio de reações específicas empregando a radiação UV junto com diversos agentes oxidantes, como o ozônio (O_3), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou por meio de suportes semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2), o óxido férrico (Fe_2O_3), o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de alumínio (Al_2O_3), dentre outros. Na presença de catalisadores sólidos, os POA são comumente denominados de processos heterogêneos, nas demais situações, são designados de homogêneos (ANDREOZZI *et al.*, 1999, MANSILLA *et al.*, 1997; OLLIS, 1993).

Os POA foram empregados para tratamento de águas e efluentes somente a partir da década de setenta, e a partir de então passaram a ser difundidos no meio científico. Até a década de noventa muitos trabalhos se dividiam focando na avaliação e na aplicação real dos processos oxidativos ou com uma preocupação de uso adequado na degradação de contaminantes orgânicos. As atenções aos POA ganharam uma considerável importância a partir de 1998, quando foi publicado o *Handbok of Advanced Oxidation Processes* pela USEPA, reconhecendo o valor dos processos oxidativos avançados.

Atualmente, o maior interesse pelos POA é a eliminação de determinados contaminantes prioritários. Particularmente, um interesse especial de aplicação vem sendo dado em amostras de “efluentes reais”, águas de rios, reservatórios ou provenientes de unidades de tratamento, pois normalmente consistem de misturas complexas de substâncias orgânicas e inorgânicas com características únicas, como recalcitrância, toxicidade ou elevada salinidade. Os POA também são denominados de tratamentos terciários, isto é, eles podem ser empregados na seqüência de um tratamento biológico ou, em outros casos, como um pré-tratamento, localizados então, antes do processo biológico. De fato, os POA são robustos o suficiente para serem aplicados em distintos efluentes provenientes de diferentes etapas de processamento de uma estação de tratamento de efluente doméstica ou industrial (SOUZA, 2010).

A Tabela II. 16 apresenta diferentes POA aplicados em matrizes de efluentes para a eliminação de diferentes compostos.

Tabela II. 16: Alguns exemplos do uso dos POA aplicadas em amostras de efluentes

POA	Condições de tratamento	Matriz	Parâmetro analisado	% de remoção	Referência Bibliográfica
Fotoquímicos					
Fotólise direta	Fluxo= $4,5 \times 10^{-6}$ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ ; $t_r=120$ min	Efluente pós tratamento biológico	[DQO]	15	Rivas, <i>et al.</i> , 2009
UV	radiância = 1025 mW cm ² ; $t_r= 5$ min	Efluente pós tratamento biológico	[crotamiton]	50	Kim <i>et al.</i> , 2009
Foto-Fenton	[Fe ²⁺]= $2,5 \times 10^{-3}$ M; [H ₂ O ₂]= 5×10^{-4} M; Fluxo= $4,98 \times 10^{-6}$ Einstein s ⁻¹ ; $t_r=30$ min; pH= 5	Efluente pós tratamento biológico, indústria celulose e papel	[COT] ^a ; Cor ^b	85 ^a ; 82 ^b	Catalkaya & Kargi, 2006
UV/O₃	[O ₃]= 50 mgL ⁻¹ ; vazão= 40 L h ⁻¹ ; $t_r= 120$ min; pH= 7,8; fluxo= $4,5 \times 10^{-6}$ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹	Efluente pós tratamento biológico	[DQO]	95	Rivas, <i>et al.</i> , 2009
H₂O₂/UV	radiância = 1025 mW cm ⁻² [H ₂ O ₂]= $2,3 \times 10^{-4}$ M; $t_r=5$ min	Efluente pós tratamento biológico	[crotamiton]	100	Kim <i>et al.</i> , 2009
Não Fotoquímicos					
O₃	[O ₃]= 35 mgL ⁻¹ ; fluxo= 40 L h ⁻¹ ; $t_r=120$ min; pH= 7,8	Efluente pós tratamento biológico	[DQO]	40	Rivas, <i>et al.</i> , 2009
O₃/H₂O₂	[O ₃]= 35 mgL ⁻¹ ; fluxo= 40 L h ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]= $0,01$ M; $t_r= 120$ min; pH= 7,8	Efluente pós tratamento biológico	[DQO]	>70	Rivas, <i>et al.</i> , 2009
Fenton	[Fe ²⁺]= 5×10^{-3} M; [H ₂ O ₂]= 5×10^{-4} M; $t_r=30$ min; pH= 5	Efluente pós tratamento biológico, indústria celulose e papel	[COT] ^a ; Cor ^b	88 ^a ; 85 ^b	Catalkaya & Kargi, 2006

A elevada eficácia dos POA, quando operados em condições ótimas, é devido ao forte poder oxidativo do radical OH (Tabela II. 17) gerado durante o processo. Outra vantagem dos radicais OH vem do fato deles não serem seletivos, podendo reagir com os mais diversificados compostos, alcançando elevada mineralização dos contaminantes. No entanto, em decorrência da utilização de fontes de irradiação ou reativos específicos um determinado encarecimento do processo é inevitável. Segundo Raj & Quen (2005) o custo da aplicação dos POA em amostras de efluentes normalmente ultrapassa o valor de U\$ 10,0 por m³ de efluente. Alternativas como a utilização de energia solar reduzem o custo proveniente do aporte de energia.

O grupo dos agentes oxidantes mais potentes, geralmente, é formado por aqueles elementos mais eletronegativos da tabela periódica. A Tabela II. 17 apresenta os elementos mais oxidantes com seus correspondentes potenciais padrão de redução frente ao eletrodo de hidrogênio.

Tabela II. 17: Potencial de redução padrão (EPH) de alguns elementos

Elemento	E°(v)
Flúor	3,03
Radical hidroxila (HO•)	2,80
Oxigênio atômico (O•)	2,42
Ozônio (O₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	1,77
Radical perhidróxido (HO₂•)	1,70
Cloro (Cl₂)	1,36

Fonte: extraído de Domènech, *et al.*, 2001

Como pode ser observado pela Tabela II. 17, ainda que superado pelo flúor, o radical OH é uma das espécies com maior poder oxidativo. No entanto, muitos fatores podem afetar a eficiência oxidativa do radical OH, como o pH, a temperatura, a presença de outras substâncias que funcionem como agentes sequestrantes do radical OH e dependendo da técnica utilizada para gerar o radical outros parâmetros muito mais decisivos podem afetar o processo, como a fonte de radiação empregada, no caso de um processo fotoquímico.

Em particular, um dos potenciais efeitos dos processos oxidativos em efluentes é o aumento da biodegradabilidade da matriz orgânica. Por isso, destacam-se quatro possíveis tendências de aplicabilidade dos POA em efluentes. A primeira alternativa se

deve ao uso exclusivo dos POA em efluentes recalcitrantes, sendo que, em alguns casos elevadas concentrações de oxidantes são necessárias para atingir a eficiência desejada. O segundo se trata do uso conjugado de um POA seguido de um tratamento biológico em efluentes ricos em compostos recalcitrantes. O uso como pré-tratamento químico funciona principalmente para aumentar a concentração de compostos biodegradáveis na matriz orgânica. Como terceira alternativa, os POA podem ser aplicados como um tratamento terciário, ou seja, após um tratamento biológico, proporcionando uma eliminação adicional do residual dos compostos que não foram eliminados no tratamento secundário. A última opção é mais complexa, onde um POA estaria entre dois tratamentos biológicos. Esta conjugação de processos pode atingir uma elevada eficiência, pois o processo oxidativo além de eliminar o residual dos compostos não removidos pelo primeiro tratamento biológico transformaria o material recalcitrante restante em compostos biodegradáveis, que seriam removidos pelo segundo tratamento biológico.

Uma visão de um futuro para as unidades brasileiras de tratamento de águas e efluentes seria a incorporação de uma etapa de tratamento empregando algum processo oxidativo avançado. No entanto, nenhuma planta, que não as industriais, até hoje teve um POA implantado.

2.5.1. REAÇÕES ENVOLVENDO O RADICAL OH

Dependendo do tipo de estrutura do composto orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical, tais como abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica nas ligações insaturadas e em anéis aromáticos, transferência eletrônica e reação via radical-radical (LEGRINE *et al*, 1993).

2.5.1.1. ABSTRAÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Neste tipo de reação há a oxidação de compostos orgânicos pelo radical OH produzindo outro radical, que rapidamente reage com uma molécula de O₂ formando o radical peróxido (Equação II.1). Posteriormente, a reação leva a mineralização do composto orgânico (Equação II.2).



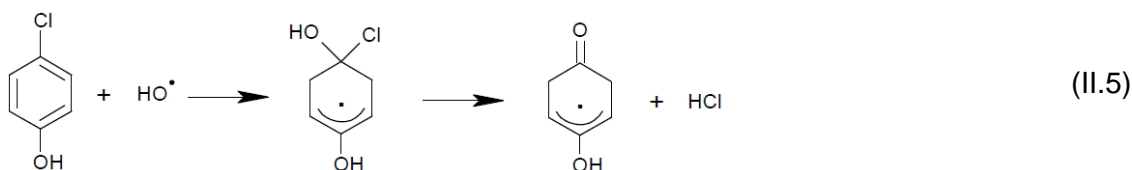
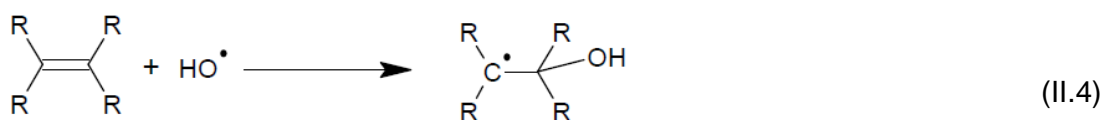
2.5.1.2. REAÇÃO RADICAL-RADICAL

Quando os radicais OH são gerados em altas concentrações, pode ocorrer a combinação dos radicais e produzir H₂O, como apresentado pela Equação II.3. Deve-se ressaltar que esta reação é indesejável, uma vez que consome os radicais OH.



2.5.1.3. ADIÇÃO ELETROFÍLICA

O radical OH reage via adição eletrofílica em compostos orgânicos que possuem ligações π e que resulta na formação de radicais orgânicos, como é apresentado na Equação II.4. A descloração de compostos aromáticos também é interpretada como um exemplo de adição eletrofílica (Equação II.5).



2.5.1.4. TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA

A Equação II.6 apresenta este tipo de reação, que é beneficiada quando as reações de adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas.



2.5.2. IRRADIAÇÃO UV

A irradiação UV participa nos POA como base para a geração do radical OH. No entanto, seu uso exclusivo também é uma alternativa para fins específicos, como a desinfecção. Fundamentalmente, a radiação UV compreende um fluxo de fótons cuja

quantificação de energia pode ser representada pela Equação de Planck (Equação II.7).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.7})$$

Onde: E = quantidade de energia (J);

h = constante de Plank ($6,026 \times 10^{-34}$ Js);

c = velocidade da luz (m s^{-1});

λ = comprimento de onda (m);

A radiação UV é uma fração da emissão luminosa, ela é dividida arbitrariamente em diferentes faixas de comprimento de onda, como pode ser observado na Tabela II. 18. A radiação UV empregada em diversas tecnologias de oxidação química possibilita a geração do radical OH. Para propósitos oxidativos e de desinfecção usa-se normalmente a radiação UV-C emitida por lâmpadas de Hg de baixa pressão, que apresentam um pico de emissão em 254 nm, no entanto, outros tipos de radiação UV também são aplicados com diferentes finalidades.

Tabela II. 18: Faixa de valores energéticos referentes aos intervalos de regiões do espectro de radiação

Radiação	Faixa do comprimento de onda (nm)	Faixa de energia (kJ Einstein ⁻¹)
Infravermelha	>780	<155
Visível	780 – 400	155 - 300
Ultravioleta A	400 – 315	300 - 377
Ultravioleta B	315 – 280	377 - 425
Ultravioleta C	280 – 100	425 - 1198

1 Einstein = 1 mol por fóton = $6,023 \times 10^{23}$ fótons

Basicamente, a radiação, com suficiente energia ionizante e temperatura ambiente, interage com a molécula promovendo uma alteração no seu estado fundamental. Essa incidência gera uma elevação do elétron da camada exterior para um estado de maior energia, um estado excitado de curto tempo de meia vida. O elétron ao regressar para seu estado fundamental o faz por diversas maneiras, como a fosforescência e a fluorescência, ou se decompõe em uma distinta molécula. Para ocorrer uma ruptura das ligações químicas dos compostos é necessário que a energia

absorvida pela molécula exceda a energia de ligação a ser clivada. No entanto, o mecanismo da reação com a radiação UV se torna mais complicado em presença de outras substâncias, como a molécula de oxigênio. Neste caso, o elétron no estado excitado pode ser transferido para uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental formando o íon radical superóxido. A dissociação de moléculas orgânicas também pode ocorrer via fotólise, a partir de uma cisão homolítica desenvolvida na ligação C-H seguida pela reação com o oxigênio, formando o radical orgânico peroxil, como apresentada pelas Equações II.8 – II.11.



A cinética pode ser estudada como um mecanismo de fotólise direta levando em consideração fatores como, intensidade, comprimento de onda e caminho ótico da radiação incidente, natureza dos compostos e do meio (BELTRÁN, 1996). Assim, pode-se assumir que o processo de radiação é regido pela Equação II.12;

$$r_{UV} = -\frac{dC_s}{dt} = -\frac{1}{V} \int_V k_a \left[1 - \frac{k_b}{k_b + k_c} \right] F_M \mu I_o dV \quad (\text{II.12})$$

Onde, V é o volume da reação, k_a , k_b e k_c são as constantes das reações envolvidas, I_o é o fluxo da radiação incidente, C_s é a concentração do substrato, μ é função do coeficiente de absorção molar (ϵ_i) das espécies envolvidas, definida pela Equação (II.13).

$$\mu = 2,303 \sum \epsilon_i C_i \quad (\text{II.13})$$

Onde C_i é a concentração, em mol L⁻¹, das espécies que participam da reação. F_M é fração da radiação absorvida pelo composto, definida pela Equação (II.14).

$$F_M = \frac{\epsilon_M C_M}{\sum \epsilon_i C_i} \quad (\text{II.14})$$

O subíndice i representa qualquer espécie que absorva a radiação UV no sistema. Em casos onde há uma baixa absorvidade do composto pela radiação UV, o termo F_M também pode ser negligenciado. O termo $k_a(1 - (K_b/(K_b+k_c)))$ da Equação II.12 pode ser definido como a eficiência quântica (ϕ) da reação, que é um dos parâmetro mais importantes para o processo fotolítico, pois mede a fração das moléculas excitadas que sofrem transformação. Assim, reações onde o composto apresentam altos valores da eficiência quântica são propensos à decomposição pela irradiação UV.

O estudo de degradação de contaminantes presentes em água pela fotólise requer um adequado desenho experimental. A foto-transformação, tem sido evidenciada por diversos autores com crescente interesse de investigação na identificação dos subprodutos gerados pelos processo de degradação, uma vez que os produtos intermediários podem apresentar efeitos tóxicos mais intensos que seus compostos originais. A aplicação da irradiação UV em soluções aquosas, em alguns casos leva a uma rápida degradação do contaminante de estudo, como os clorofenóis, e em outros, a fotólise direta pode apresentar uma cinética de degradação não tão elevada, como ocorre com o compostos benzóicos não clorados (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Devido a sua propriedade em dissociar moléculas a irradiação UV é empregada em diversos estudos. Contudo, os resultados obtidos invariavelmente apresentam uma baixa eficiência de mineralização da matéria orgânica, ainda que empregue-se longos períodos de tratamento (ARAÚJO, 2002; CATALKAYA & KARGI, 2006; PERREIRA, 2011). Esta técnica é considerada menos efetiva no que se refere a degradação de compostos químicos, quando comparada à processos onde a radiação UV é combinada com o peróxido de hidrogênio, ozônio ou onde a catálise homogênea ou heterogênea ou fotocatalise é aplicada.

2.5.3. PEROXIDAÇÃO ASSISTIDA PELA IRRADIAÇÃO UV (H_2O_2/UV)

Quando separados, os usos exclusivos da irradiação UV e do peróxido de hidrogênio, não apresentam elevada eficiência para degradar compostos orgânicos, no entanto, ao ser combinados fornecem perspectivas bem promissoras (ANDREOZZI *et al.*, 2000). Dentre os processos que envolvem a formação do radical OH, um dos métodos é o processo de H_2O_2/UV . Nesta técnica, em um primeiro momento o peróxido de hidrogênio sofre fissão homolítica pela fotólise direta da irradiação UV, no comprimento de onda de 254 nm, gerando o radical OH. Já a performance da radiação UV em clivar as ligações das moléculas é avaliada pela eficiência quântica de energia,

que é descrita pelo número de moléculas que interage com a radiação dividida pelo número de fótons absorvidos. Toda substância química possui um espectro característico de absorção onde ocorre essa fissão, em particular o H₂O₂ requer uma emissão do comprimento de onda de radiação UV de 220 nm.

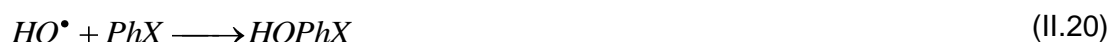
O mecanismo de reação do processo de H₂O₂/UV possui uma reação principal e outras duas secundárias, que ocorrem em paralelo, conforme apresentado nas Equações II.15– II.17 (*IWA Publishing, 2004*).



As Equações II.16 e II.17 são indesejáveis, nas quais o peróxido de hidrogênio atua como capturador de radicais. Este efeito ocorre quando a concentração de peróxido de hidrogênio está acima da sua concentração ótima no sistema, comprometendo a eficiência do processo. Outros compostos, como os íons carbonato e o bicarbonato, também são agentes capturadores de radicais OH (Equações II.18 e II.19).



As reações desejáveis de maior interesse onde o radical OH participa são apresentadas nas Equações II.20 e II.21.



Cuidados com as condições de operação, como a redução do pH, favorecem a eficiência do processo, pois diminui a concentração dos compostos carbonato e bicarbonato ao serem decompostos em CO₂ e H₂O por ação de arraste do CO₂ (*stripping* de CO₂) (*ANDREOZZI et al., 2000*).

As condições ótimas para a geração do radical OH, dependerá do tipo e quantidade de lâmpadas, pH, forma de alimentação do peróxido de hidrogênio (dose única, periódicas ou contínuas) e modo de operação, seja em batelada, contínuo ou

semi-contínuo. Segundo Tuhkanen (2004) devido ao coeficiente de extinção molar do peróxido de hidrogênio ser reduzido ($19,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a 254 nm, a sua concentração inicial no meio dever ser alta a fim de se obter uma grande exposição para formação de radicais OH, que são formados por fóton incidente absorvido no sistema. De fato, Pera-Titus *et al.* (2004) reforçam o uso de condições altamente oxidantes, ou seja, em altas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e longos períodos de irradiação UV. Estes mesmos autores destacam a dependência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à transmitância UV, onde o uso de lâmpadas UV emitindo menores comprimentos de onda aumentam a absorvidade do peróxido de hidrogênio e aumentam assim a exposição do radical OH.

Apesar de lâmpadas de UV de baixa pressão, que possuem um pico de emissão de 254 nm, serem as mais comumente empregadas, as de média pressão são as mais indicadas para o processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, pois atuam em uma faixa de comprimento de onda, entre 200 – 300 nm, cobrindo a máxima absorvância do H_2O_2 , em 220 nm. Devido à baixa absorvidade do peróxido em 254 nm, alguns reatores utilizam maiores quantidades de lâmpadas de baixa pressão durante o processo como uma maneira de elevar a eficiência. Outra opção de tratamento, porém pouco utilizado, adota um sistema com lâmpadas de xenônio (*flashlamps*, Hg dopado com Xe), que tem uma emissão intensa na absorvidade do H_2O_2 , favorecendo assim a maior produção do radical OH.

Por ser um tratamento relativamente antigo o processo fotoquímico foi utilizado com êxito para a eliminação de diversas substâncias presentes em águas e efluentes domésticos e industriais. Condições do processo, como concentração inicial do peróxido de hidrogênio, fluxo de energia, turbidez do sistema, natureza e concentração dos contaminantes alvos e presença de agentes sequestradores de radical OH na matriz são aspectos de suma importância para a eficiência do processo. Um meio muito turvo ou com a presença de compostos que absorvam fortemente a radiação incidente terá um efeito negativo sobre o processo (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

A Tabela II.19 apresenta um breve resumo de estudos científicos empregando o processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para a eliminação de contaminantes em diversas matrizes.

Tabela II. 19: Alguns exemplos da importância da técnica de H₂O₂/UV para a eliminação de contaminantes em diferentes matrizes

Matriz	Contaminante	Condições de tratamento	% de remoção	Localização	Referência
Água ultra pura	Compostos organoclorados : Tricloroetileno (TCE); Tricloroetano (TCA)	[TCE] ₀ ^a =[TCA] ₀ ^b =0,1mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 10 ⁻² M; fluxo = 2,86x10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ ; pH=7; t _r =90 ^a ; 10 ^b min	78 ^a ; 100 ^b	Universidade de Extremadura, Espanha	Beltrán <i>et al.</i> , 1996
Água ultra pura	Fenol	[Fenol] ₀ =0,98 – 1,21 x10 ⁻³ M; [H ₂ O ₂] ₀ =7,41 x10 ⁻³ M; fluxo = 91,72 μEinstein s ⁻¹ ; pH=2,3 – 3,2; t _r =30 min	90,6	Universidade de Barcelona, Espanha	Esplugas <i>et al.</i> , 2002
Água destilada	Dietiltalato (DEF)	[DEF] ₀ =4,50x10 ⁻³ mM; [H ₂ O ₂] ₀ =5,81x 10 ⁻⁴ M; radiância=133,9 μW cm ⁻² ; t _r =60 min	98,6	Universidade de Xangai, China	Xu <i>et al.</i> , 2007
Água destilada	Corantes: Azul Marinho Drimarene X-GN 150 ^a ; Vermelho Drimarene X-6BN-150 ^b	Potência UV = 15W; [H ₂ O ₂] ₀ =20 x10 ⁻³ M; t _r =60 min; [C _{corantes}] ₀ = 100 mgL ⁻¹	98 ^a ; 99,8 ^b	UFRJ/Brasil	Shu <i>et al.</i> 2005; Araujo & Yokoyama, 2006 ^{a,b}
Água de rio	Pesticidas aromáticos: Bromoxinil ^a e Trifluranil ^b	[Bromoxinil] ₀ =3,6x10 ⁻⁶ M; [Trifluranil] ₀ =3,0 x10 ⁻⁶ M; [H ₂ O ₂] ₀ =8,8x 10 ⁻⁴ M; pH=8,3; radiância=333 ^a e 188 ^b mJ cm ⁻² ; Turbidez = 1,0-1,3 UNT;	90 ^{a,b}	Rio Saskatchewan, Alberta, Canada,	Chelme-Ayala <i>et al.</i> , 2011
Lixiviado (luz solar)	[COD]	fluxo solar =500 kJL ⁻¹ ; [COD] ₀ =1190mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ =1350 x10 ⁻³ M	20	Lixiviado de aterro sanitário da cidade do Porto, Portugal	Rocha <i>et al.</i> , 2011

Lixiviado (lâmpada UV)	[COD]	[COD] ₀ =1280 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ =61 x10 ⁻³ M; Irradiação UV = 675 kW m ⁻³ ; t _r =480 min	59	Lixiviado de aterro sanitário da cidade de Stuttgart, Alemanha	Ince, 1998
Efluentes de curtume pós coagulação/floculação	[COT]	[COT] ₀ =NA; [H ₂ O ₂] ₀ = 8,7 x10 ⁻³ M; Potência nominal UV = 15W; t _r =120 min; pH = 3,5	59	Efluente da planta de tratamento da indústria Bonato Couros SA, Brasil	Schrank <i>et al.</i> , 2005
Efluente doméstico não tratado	[DQO]	Intensidade UV = 0,88 mW cm ⁻² ; [H ₂ O ₂] ₀ =2,2 x10 ⁻³ M; t _r =60 min; pH = 3; [DQO] ₀ =NA;	95	ETE da cidade de Bursa, Turquia	Yonar <i>et al.</i> , 2006.
Efluente pós tratamento biológico de uma indústria de celulose e papel	[COT]	[H ₂ O ₂] ₀ =0,1M; Intensidade UV = 4,98x10 ⁻⁶ Einstein s ⁻¹ ; t _r =30 min; pH=11; [COT] ₀ =NA	11	ETE industrial, Turquia	Catalkaya & Kargi, 2006
Efluente doméstico pós tratamento biológico	[COT]	[COT] ₀ = 15,5 mgL ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ =x10 ⁻³ M; Intensidade UV = 8,04 mW cm ⁻² ; t _r =1200 min; pH=7,8	63	ETE Gavá-Viladecans de Barcelona, Espanha	Este trabalho
Efluente doméstico pós tratamento biológico	[ATZ]	[ATZ] ₀ =4,64x10 ⁻⁴ mM; [H ₂ O ₂] ₀ =1,45x10 ⁻⁴ M; Intensidade UV = 8,04 mW cm ⁻² ; t _r =35 min; pH=7,8	>99,9	ETE Gavá-Viladecans de Barcelona, Espanha	Este trabalho

A técnica de H₂O₂/UV, comercialmente avaliada já há algum tempo pode ser aplicada para diversos propósitos dentro dos tratamentos de águas, seja eliminando micro e macro poluentes, microrganismos patogênicos (desinfecção), remoção de toxicidade ou aumentando a biodegradabilidade da matriz orgânica, promovida pela transformação dos compostos recalcitrantes em substâncias mais simples, as quais

sofrem degradação por ação de bactérias em um posterior tratamento biológico (IWA Publishing, 2004, GOGATE & PANDIT, 2004 e RAJ & QUEN, 2005).

2.5.3.1. CINÉTICA DE OXIDAÇÃO

Uma vez o mecanismo da reação estabelecido, o estudo cinético constitui o passo seguinte para determinar a taxa de degradação do poluente. Em geral, os mecanismos da reação de oxidação pelo radical OH podem ser descritos pelo modelo cinético simples de pseudo-primeira ordem, pois não leva em consideração as mais diversas condições da reação.

Devido à capacidade oxidativa do radical OH na degradação de compostos orgânicos, a taxa de desaparecimento para este estudo pode ser formulada pela lei da velocidade, descrita pela Equação II.23.

$$\text{taxa} = -\frac{dC_s}{dt} = k C_s C_{H_2O_2} \quad (\text{II.23})$$

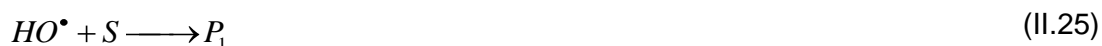
Onde C_S e $C_{H_2O_2}$ representam a concentração do substrato (S) e do peróxido de hidrogênio, respectivamente. A constante k inclui o efeito da irradiação UV.

A taxa da reação para um provável mecanismo da fotodegradação do substrato pode ser postulado de acordo com as equações que se seguem. A principal etapa para a reação de degradação utilizando o processo H_2O_2/UV é a absorção da radiação UV pelo do peróxido de hidrogênio formando o radical OH sob uma constante cinética k , como apresentado pela Equação II.24.

$$\frac{dC_s}{dt} = k C_s C_{HO\bullet} \quad (\text{II.24})$$

Onde $C_{HO\bullet}$ representa a concentração do radical OH.

Os radicais OH formados reagem com o substrato (S) para formar produtos de oxidação (P_1), que reagem com uma nova constante cinética, segundo a Equação II.25.



Durante o processo fotoquímico reações paralelas podem ocorrer com certas ou insignificantes contribuições ao processo. Pequenas parcelas do substrato podem

reagir somente com a radiação UV ou mesmo com o oxidante primário, H_2O_2 , degradando-o a produtos P_2 e P_3 (Equações II.26 e II.27).



Desta forma, a taxa de reação para a degradação do substrato pode ser escrita acordo com a Equação II.28:

$$r_{global} = -\frac{dC_s}{dt} = (r_{H_2O_2} + r_{UV} + r_{HO\cdot}) \quad (II.28)$$

Onde r_{global} é a taxa de degradação do substrato que inclui a oxidação pela irradiação UV e pelo H_2O_2 . Os termos $r_{H_2O_2}$, r_{UV} e $r_{HO\cdot}$ são as taxas de reação do peróxido de hidrogênio, da irradiação UV e do radical hidroxila com o substrato, respectivamente. Em muitos casos, a taxa de reação do peróxido de hidrogênio pode ser negligenciada ($r_{H_2O_2} = 0$), pois não contribui na oxidação dos contaminantes. Enquanto que a taxa de reação pela fotólise direta pode ser expressa pela Equação II.29, quando a fotólise tem papel importante na remoção da substância em questão.

$$r_{UV} = \phi_s I_o \varepsilon \left[1 - \exp\left(-2,3LCi\right) \right] \quad (II.29)$$

Onde ε é a eficiência quântica da reação entre o substrato e a radiação UV, I_o é o fluxo de irradiação UV, L é o caminho reacional percorrido pela radiação UV dentro do sistema, ϕ_s é a eficiência quântica,

A taxa para a reação do radical OH pode ser representada como na Equação II.30:

$$r_{HO\cdot} = k_{HO\cdot} C_s C_{HO\cdot} \quad (II.30)$$

E admitindo-se o estado estacionário para a concentração do radical OH ao sistema, obtém-se a Equação II.31:

$$r_{HO\cdot} = k'_{HO\cdot} C_s \quad (II.31)$$

Assim a taxa de reação global para a degradação do substrato se representa como na Equação II.32:

$$\frac{dC_s}{dt} = \phi_s I_o \varepsilon \left[1 - \exp\left(-2,3 L Ci\right) \right] k'_{HO\cdot} C_s \quad (II.32)$$

2.5.4. EXPOSIÇÃO DO RADICAL OH NOS POA

A quantificação dos radicais OH é um importante parâmetro comparativo para avaliar os POA. A eficiência de um processo oxidativo pode ser medida a partir da determinação da quantidade de radical OH gerada. Devido a sua meia vida ser extremadamente curta, de apenas alguns microssegundos, esta medida é feita por comparação indireta, realizada com um composto de prova que apresente uma elevada taxa de reação com o radical OH (HOIGNÉ, 1997).

Um candidato muito utilizado para quantificar indiretamente o radical OH é o ácido para-clorobenzoico (pCBA), devido a sua elevada constante cinética de oxidação pelo radical OH ($k_{OH,pCBA} = 5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (ROSENFELDT, 2006).

Outros motivos para o uso do pCBA (Figura II. 2) como molécula sonda está no fato de que ela é muito pouco degradada pela fotólise direta (radiação UV entre 250 – 350 nm) apresentando um baixo valor da eficiência quântica (0,026), não é significativamente degradada por oxidantes secundários e pode ser facilmente quantificado por CLAE (CHEN, *et al.*, 1998).

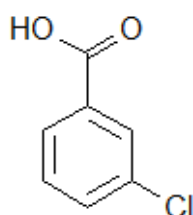


Figura II. 2: Estrutura molecular do pCBA

Com essas vantagens, o uso do pCBA nesse contexto ganhou considerável interesse. Os primeiros experimentos realizados no sentido de medir a concentração do radical OH, foram desenvolvidos na década de noventa do século passado por Haag & Yao (1993), Hoigné (1997) e Elovitz & von Gunten (1999), todos aplicados em experimentos de ozonização em água ultra pura. Fundamentalmente, a medida do radical era realizada monitorando o desaparecimento de um composto sonda resistente ao ozônio ($k_{O_3/pCBA} < 0,15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e com uma conhecida constante de reação de segunda ordem com o radical OH.

Assumindo que a decomposição do pCBA pelo processo de UV/H₂O₂ ocorre exclusivamente devido a reação com radical OH a uma elevada taxa de reação, um parâmetro definido em condição de estado estacionário $R_{OH_{UV}}$ pode ser utilizado como ferramenta para caracterizar a exposição do radical OH no sistema. Conceituado

por Rosenfeldt & Linden (2005) como a exposição do radical OH pela intensidade da radiação UV (mJ L^{-1}) é calculado como segue a Equação II.33.

$$\frac{d[\text{pCBA}]}{dt} = - \left(k_{UV} + k_{OH_pCBA} \int [\text{OH}] dt \right) [\text{pCBA}] \quad (\text{II.33})$$

A Equação III.32 é descrita como a equação que governa a transformação do pCBA pelo processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ após ser rearranjada e integrada resulta na Equação II.34.

$$\ln \left\{ \frac{[\text{pCBA}]_0}{[\text{pCBA}]_t} \right\} = k_{UV}t + k_{OH_pCBA} \int [\text{OH}] dt = k_{OBS}t \quad (\text{II.34})$$

Onde:

k_{OBS} é a taxa de pseudo-primeira observada para a oxidação do pCBA (s^{-1});

k_{UV} é a taxa de pseudo-primeira ordem da fotólise direta (s^{-1});

$\int [\text{OH}]dt$ é a exposição dos radicais OH (M s);

t é o tempo de reação (s);

$[\text{pCBA}]$ é a concentração do ácido para-clorobenzóico (M L^{-1});

Dividindo ambos os membros pelo tempo t tem-se a Equação II.35:

$$k_{UV} + k_{OH_pCBA} \frac{\int [\text{OH}] dt}{t} = k_{OBS} \quad (\text{II.35})$$

De acordo com Bolton & Stefan (2002) o parâmetro R_{OH_UV} pôde ser transformado para generalizar a cinética para um sistema que use a irradiação UV, bastando dividir ambos os termos da Equação II.35 pelo fluxo de irradiação resultando na Equação II.36.

$$R_{OH_UV} = \frac{\int [\text{OH}] dt}{I_0 t} = \frac{k^F_{OBS} - k^F_{UV}}{k_{OH_pCBA}} \quad (\text{II.36})$$

Onde:

I_0 é a intensidade do fluxo da irradiação UV (mJ L^{-1});

k^F_{OBS} é a constante de pseudo-primeira ordem para a oxidação do pCBA ($\text{mJ}^{-1} \text{L}$);

k^F_{UV} é a constante de pseudo-primeira ordem para a fotólise direta do pCBA ($\text{mJ}^{-1} \text{L}$);

O valor de $R_{OH_{UV}}$ pode ser usado para comparar o efeito da qualidade da água sobre a exposição do radical OH no processo fotoquímico. Vale destacar que no sistema H_2O_2/UV , três fatores afetam a disponibilidade do radical OH: a taxa da formação do radical OH, a taxa de reação com sequestradores do radical OH e a fonte de emissão da radiação UV. Por definição, o parâmetro $R_{OH_{UV}}$ incorpora o fator fonte de irradiação, deixando as taxas da formação e de reação com os capturadores de radical OH como os únicos fatores à determinar.

2.6. TOXICIDADE

Uma forma de monitorar a qualidade de um tratamento dado ao efluente é fazendo-se uma avaliação da toxicidade do efluente após o seu tratamento. Essa avaliação é feita utilizando-se organismos vivos e sensíveis o suficiente para produzir respostas positivas ao ensaio. A toxicidade é uma propriedade inerente de uma substância química em produzir efeitos danosos a um determinado organismo teste. Os resultados são expressos em função da concentração do agente químico e do tempo de exposição ao organismo indicador de toxicidade.

Segundo a CETESB os bioensaios toxicológicos aspiram obter uma previsão realista do comportamento da substância tóxica no meio ambiente, e para isso são utilizados diversos organismos testes empregando metodologias de análises padronizadas pelos órgãos ou institutos ambientais. A escolha do bioensaio mais apropriado resulta da avaliação de critérios referentes à principal via que expressa a contaminação e que representa um determinado grupo ambiental, além disso, considera-se a facilidade de aplicação e manutenção em laboratório e possuir homogeneidade genotípica e fenotípica para a população de organismos testes usado.

Estudos toxicológicos avaliando agentes poluidores para o meio ambiente são extremamente complexos, e muitas vezes, tidos como inviáveis, devido a diversos fatores, como a abrangência correta da área de impacto, custos, diversidade e influência das espécies envolvidas. Assim, os efeitos deletérios dos compostos tóxicos sobre o meio ambiente frequentemente são estimados em bioensaios que revelam a toxicidade aguda utilizando organismos testes adequados (USEPA, 2002).

Sementes de plantas têm-se mostrado excelentes organismos para serem utilizados em bioensaios de toxicidade aguda. Em seu estado de dormência, obtido ao permanecerem em ambiente seco, as sementes podem ser estocadas por longos períodos de tempo. Entretanto, ao serem hidratadas o estado de dormência é

interrompido e inicia-se a fase de germinação passando por um desenvolvimento fisiológico. A fase de germinação da semente ocorre nos primeiros dias de desenvolvimento e pode ser expressa em forma de toxicidade, desde que se evite qualquer estresse ambiental e sejam mantidas a mesmas condições de germinação dadas ao teste-controle.

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) os organismos testes indicadores de toxicidade mais utilizados são as bactérias, os ouriços do mar, os peixes e os vegetais, utilizados largamente nas mais diversas matrizes.

As terminologias específicas são informadas em função dos organismos teste utilizados. Um resultado agudo na toxicidade é causando por um efeito deletério que se manifeste rápida e severamente, ocorrendo em um curto período de exposição (0 - 96 horas), enquanto que uma resposta crônica se manifesta por um efeito deletério após decorrido longos tempos de exposição (dias – anos). O efeito letal se manifesta em resposta a um estímulo do agente tóxico que causa a morte por ação direta ao organismo teste (ABNT).

A concentração da substância química ou efluente que se esta avaliando também recebe terminologias próprias para expressar o efeito tóxico. As duas nomenclaturas mais utilizadas são a CL_{50} (Concentração Letal Mediana), denominada concentração do agente toxico que causa letalidade a 50% dos organismos teste em um período determinado e a concentração efetiva mediana (CE_{50}), que é a concentração que promove um efeito agudo, como a imobilidade, a 50% dos organismos teste com o aumento do tempo de exposição (NBR13373-ABNT).

2.6.1. TOXICIDADE UTILIZANDO SEMENTES DE ALFACE *LACTUCA SATIVA*

O ensaio de toxicidade com a *L. sativa* é uma prova estática que avalia, ao mesmo tempo, o efeito fitotóxico em dois processos: a germinação e o desenvolvimento da raiz das sementes expostas às amostras em estudo (Figura II. 3 (A) e (B)) durante os primeiros dias de crescimento. Este teste é considerado um bioensaio de toxicidade aguda podendo apresentar sensibilidade a diferentes compostos e em diferentes níveis.

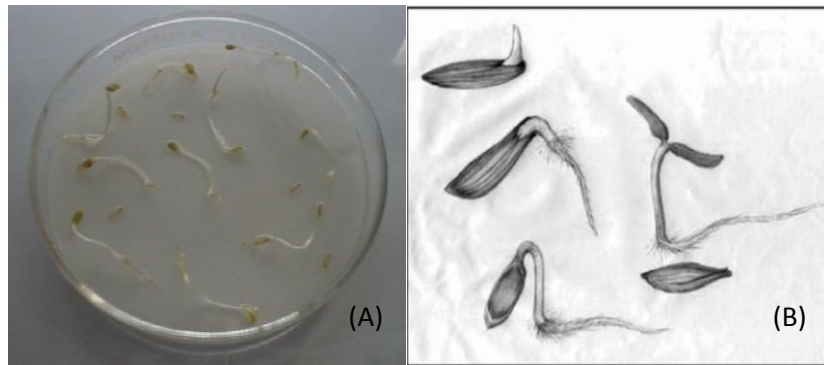


Figura II. 3: (A) Aspecto do desenvolvimento da semente de alface após o período de incubação de 120 horas. (B) fases do crescimento da semente

As sementes de plantas tem se mostrado eficientes organismos teste para avaliar a toxicidade. Fundamentalmente, durante a etapa de germinação e o desenvolvimento da semente nos primeiros dias, ocorrem inúmeros processos fisiológicos, em que a presença de uma substância tóxica pode interferir negativamente em sua morfologia alterando a sobrevivência e o crescimento normal da planta (CASTILLO, 2004).

A determinação do comprimento da radícula da semente permite ponderar o resultado tóxico referentes a compostos solúveis presentes na amostra. Os níveis de concentrações dos compostos tóxicos, ou efluentes, podem não ser suficientes para inibir a germinação, porém podem estar altos o bastante para comprometer o processo de crescimento da radícula. Desta forma, as duas informações, germinação e alongamento da radícula, resultantes deste teste constituem indicadores que se complementam no que se refere aos efeitos biológicos em organismos vegetais.

O bioensaio com a semente de alface pode ser aplicado para a determinação da toxicidade em diferentes matrizes aquosas, como águas superficiais, subterrâneas, residuárias domésticas e industriais, além dos lixiviados de solo (BROWERS *et al.*, 1997; CHEUNG *et al.*, 1989; CASTILLO, 2004).

Se destaca como vantagens deste ensaio, o reduzido tempo de exposição do organismo teste às amostras, o baixo custo, independência de aparelhos sofisticados para a realização do teste, facilidade de obtenção de sementes em comércio local e como dito anteriormente pode ser aplicado à diferentes matrizes.

Diversos estudos têm sido realizados com a *L. sativa* como indicador de toxicidade. Dellamatrice & Monteiro (2006) empregaram este bioensaio para avaliar o grau de toxicidade de amostras de efluentes provenientes da indústria têxtil após um

processo biológico. Estes autores concluíram que, embora o tratamento biológico fosse eficiente para reduzir valores de parâmetros como a coloração do efluente, o bioensaio utilizando semente de alface utilizada como organismo indicador de toxicidade revelou um aumento da toxicidade após o tratamento biológico.

Nunes & Vidal (2009) avaliaram a *L. sativa* diretamente em amostras de solo pulverizadas com solução da atrazina, e concluíram que as sementes de alface foram altamente sensíveis ao produto teste ([ATZ] = 3.000 g ha, solo com 18% de argila, pH = 6,0, 15 g kg⁻¹ de matéria orgânica e teor de fósforo e potássio superior a 100 e 400 mg kg⁻¹, respectivamente).

O bioensaio com a semente de alface *L. sativa* pode ser empregado para avaliar a toxicidade de diversas substâncias, Tabela II. 20.

Tabela II. 20: Alguns exemplos do teste de toxicidade com a *L. sativa* em diferentes substâncias

Composto	Condição da matriz aquosa	Concentração ou % de diluição	Resultado	Referência
Enrofloxacin (antibiótico)	Não informado	(10 – 50 – 5.000) µg L ⁻¹	Somente a uma concentração de 5,0x10 ³ µg L ⁻¹ houve diminuição do crescimento da raiz (IG = 50%)	Migliore <i>et al.</i> , 2003
Efluente bruto proveniente de indústria textil	DQO = 1636 mgL ⁻¹ ; Turbidez = 306 UNT; pH = 12,49	(100 ^a – 30 ^b – 10 ^c – 3 ^d) % de diluição	IG = 0 ^a – 50 ^b – 70 ^c – 80 ^d %	Palácio, 2009
Lixiviado pós filtração lenta	COT = 1588 mgL ⁻¹ ; NH ₄ ⁺ = 431 mg L ⁻¹ ; pH= 9,06	-	CENO = 15 % de diluição; CEO = 16 % de diluição	Pelegrine <i>et al.</i> , 2009
Lixiviado pós tratamento por H₂O₂/UV	Potência da lâmpada = 400 W; tr = 90 min.; [H ₂ O ₂] = 2,5 mg L ⁻¹ ; COT = 858 mgL ⁻¹ ; NH ₄ ⁺ = 13,3 mg L ⁻¹ ; pH = 8,54	-	CENO = 27 % de diluição; CEO = 28 % de diluição	Pelegrine <i>et al.</i> , 2009

CEO = Concentração do efeito observável; CENO = Concentração do efeito não-observável

Testes utilizando amostras de efluente provenientes do laboratório de química da UFSCar não apresentaram toxicidade frente às sementes de alface *L. sativa*. A resposta de não toxicidade para um efluente coletado do laboratório de Química dos Produtos Naturais da UFSCar foi relatada por Georgetti (2010) que avaliou o efluente no qual não foi observado efeito negativo sobre o índice de germinação da semente de alface *L. sativa* frente ao controle negativo.

2.6.2. TOXICIDADE UTILIZANDO O MICROTOX®

Comercializado como Microtox®, este é um bioensaio largamente utilizado pela comunidade científica nas últimas décadas. Este teste avalia a toxicidade aguda de amostras de efluentes ou substâncias químicas frente à bactéria marinha *Vibrio fischeri* (Figura II. 4), um heterótrofo marinho do grupo Gram-negativo, pertencente a família *Vibrionaceae* (QURESHI *et al.*, 1982; RIBO *et al.*, 1985; BLUM & SPEECE, 1991; CODINA *et al.*, 1993; RIISBERG *et al.*, 1996; SALIZZATO *et al.*, 1998; ONORATI *et al.*, 2004).

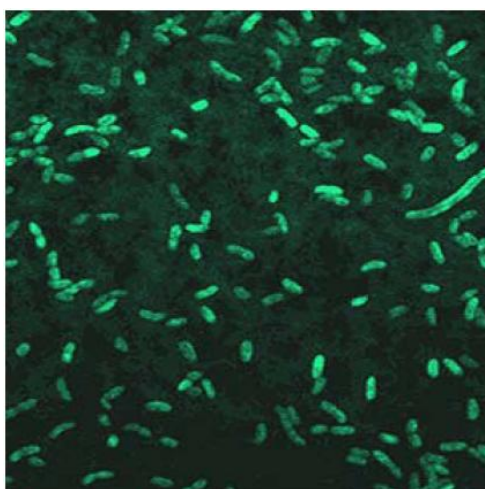
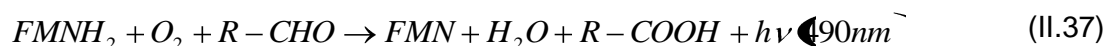


Figura II. 4: Aspecto da bactéria *Vibrio fischeri*

A toxicidade é determinada em decorrência da inibição da bioluminescência natural emitida pela bactéria na presença de contaminantes (efluentes ou substâncias químicas). A luz emitida naturalmente por esse organismo é resultado da interação da enzima luciferase, que reduz a riboflavina (FMNH_2) e uma longa cadeia de aldeído em presença de oxigênio segundo a Equação II.37. A energia metabólica gerada por essa rota é convertida em energia química a qual é convertida em luz visível através de um sistema de transporte de elétrons. A rota metabólica está relacionada intrinsecamente

com a respiração celular, assim, a interrupção do metabolismo regular da bactéria causa uma diminuição na produção de luz (HERNANDO *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 1993).



O efeito tóxico se expressa como a concentração do agente que produz a redução de 50% da luminescência inicial da bactéria *V. fischeri* (EC₅₀) (ONORATI *et al.*, 2004).

Testes com o Microtox® têm sido realizados para avaliar a degradação de pesticidas interagindo com vários sistemas aquáticos, lodos e solos (DIETER *et al.*, 1994; GUPTA & BAUMMER, 1996; KARUPPIAH *et al.*, 1997).

Lin *et al.* (1999) avaliaram toxicidade em amostras de água destilada, águas de rio (SDT = 0,09 mg L⁻¹ e COD = 0,03 mg L⁻¹) e águas de baía (SDT = 9,70 mg L⁻¹ e COD = 1,65 mg L⁻¹) contendo ATZ em concentração inicial de 12 mg L⁻¹. Estes mesmos autores monitoraram a evolução da toxicidade destas amostras quando eram expostas à irradiação solar em diferentes valores de irradiância (0, 20 e 40 kJ m⁻²). Foi concluído que, independente da amostra analisada, o aumento da irradiância promovia uma elevação no valor do EC₅₀, ou seja, a toxicidade era reduzida nas amostras.

Disponível no mercado há muitas décadas, o bioensaio com o Microtox® já foi utilizado para avaliar a toxicidade de diversas amostras como pode ser observado pela Tabela II. 21

Tabela II. 21: Alguns exemplos do teste de toxicidade empregando o Microtox®

Composto	Condições	Resultado	Referência
Efluente da indústria do papel, Tailândia	COD = 20 mg L ⁻¹ ; DBO = 60 mg L ⁻¹ ; SS = 600 mg L ⁻¹ ;	EC ₅₀ = 38 – 65 % de diluição	Oanh & Bengtsson, 1995
Efluente 1 do branqueamento da indústria do papel, Tailândia	COD = 1200 mg L ⁻¹ ; SS = 140 mg L ⁻¹ ;	EC ₅₀ = 11 – 27 % de diluição	Oanh & Bengtsson, 1995
Efluente 2 do branqueamento da indústria do papel, Tailândia	COD = 470 mg L ⁻¹ ; SS = 110 mg L ⁻¹ ;	EC ₅₀ = 38 – 45 % de diluição	Oanh & Bengtsson, 1995
Efluente 3 do branqueamento da indústria do papel, Tailândia	COD = 100 mg L ⁻¹ ; SS = 80 mg L ⁻¹ ;	EC ₅₀ = 39 – 83 % de diluição	Oanh & Bengtsson, 1995

Pesticida em água de Baía de Cádiz, Espanha	$C_o = 25 \text{ mg L}^{-1}$ (59,4% de terbutrin e 0,6% de triasulfuron);	$EC_{50} = 12,9 - 19,7 \text{ mg L}^{-1}$	Arufe <i>et al.</i> , 2004
Amostras de gelo da Antártica	OD = $7,1 \text{ mg L}^{-1}$; salinidade = 22,4 ppt; pH = 8,0 NH_4^+ = $5,8 \text{ mg L}^{-1}$;	$EC_{50} = 1,2 - 1,6 \text{ mg de gelo}$	Cleveland <i>et al.</i> , 1997
Atrazina	[ATZ] _o = 12 mg L^{-1} ; Amostras de: - água deionizada ^a (pH = 7,0; OD = $9,26 \text{ mg L}^{-1}$) - de rio ^b (pH = 8,1; OD= $9,09 \text{ mg L}^{-1}$; SDT= $0,09 \text{ mg L}^{-1}$; COD= $0,03 \text{ mg L}^{-1}$) - de baía ^c (pH=8,5; OD= $9,75 \text{ mg L}^{-1}$; SDT= $9,70 \text{ mg L}^{-1}$; COD= $1,65 \text{ mg L}^{-1}$)	^a $EC_{50} = 30,17 \%$ de diluição; ^b $EC_{50} = 29,26 \%$ de diluição; ^c $EC_{50} = 45,82 \%$ de diluição;	Lin <i>et al.</i> , 1999

2.6.3. TOXICIDADE UTILIZANDO LUMINOTox®

Recentemente, este teste toxicológico comercializado pela empresa Lab_Bell® sob o nome de LuminoTox® foi considerado creditado pela USEPA.

Este bioensaio avalia a toxicidade das amostras testadas em relação à alga *Chlorella vulgaris*, organismo produtor primário (Figura II. 5). A resposta biológica neste teste inclui efeitos sinérgicos e aditivos de todos os componentes químicos que possam afetar as funções bioquímicas da alga.

Este bioensaio fundamenta-se na alteração da eficiência fotossintética do organismo teste em um sistema fotossintético estabilizado (SAPS), no qual se mede a energia fluorescente emitida pela alga. O resultado é expressa a inibição da fluorescência pela alga em um determinado meio, por exemplo, um efluente, e compara com uma amostra controle, utilizando para isso um biosensor de fluorescência portátil, LuminoTox®, com leitura no comprimento de onda superior a 700 nm. Para estar apto à utilização, o organismo teste, um concentrado de algas *C. vulgaris*, necessita ser previamente ativado com a luz solar, sob um período de 90 min à temperatura ambiente (Manual LuminoTox, 2005).



Figura II. 5: Aspecto de uma alga *C. vulgaris*

Ainda não se observam numerosos relatos avaliando a toxicidade com o biensaio LuminoTox®. No entanto, o método parece funcionar bem até para amostras de sedimentos, Mamindy-Pajany *et al.* (2011) recentemente relataram um estudo avaliando a toxicidade em várias amostras de elutriato provenientes de diversos pontos de uma área portuária da França ([As] = 14 – 129 mg kg⁻¹; [Cd] = 0,8 – 4,6 mg kg⁻¹; [Pb] = 100 – 896 mg kg⁻¹; [HPAs] = 1,5 – 31,3 mg kg⁻¹). Os autores puderam avaliar os setores do porto relacionando o grau de contaminação por metais com o efeito da toxicidade frente ao Luminotox®.

2.7. CIDADE DE BARCELONA

Participando como pano de fundo para este trabalho, a cidade de Barcelona, sua cultura e todos os setores econômicos de importância são destacados de forma a se obter um melhor conhecimento de sua influência a este estudo.

A cidade de Barcelona é a capital da Catalunha, uma das 17 comunidades autônomas, está localizada à nordeste da Espanha, na província homônima na costa do Mediterrâneo, entre a foz dos rios *Llobregat* e *Besòs*, sob as coordenadas 41° 23' 0" N e 2° 10' 0" E (WGS84) e limitada a oeste pela da Serra de *Collserola* (Figura II. 6). É a sexta área urbana mais populosa na União Européia após Paris, Londres, Vale do *Ruhr*, Madrid e Milão, com uma população de mais de 4,2 milhões de habitantes concentrados em uma área de 803 km², que lhe garantiu a 75ª posição do *ranking* 2010 das maiores áreas urbanas do mundo (*Demographic World Urban Areas: Population & Projections*, 2010). A cidade de Barcelona se subdivide em 10 distritos, a saber: *Ciutat Vella*, *L'Eixample*, *Sants-Montjuïc*, *Les Corts*, *Sarrià*, *Gràcia*, *Horta-Guinardó*, *Nou Barris*, *Sant Andreu* e *Sant Martí*.



Figura II. 6: Mapa da Espanha, destacando suas comunidades autônomas

Segundo o CIBEU (Centro Ibero-americano de Desenvolvimento Estratégico Urbano) diferente de outras áreas metropolitanas europeias e espanholas, a área metropolitana de Barcelona não obedece à típica estrutura radial com um único centro principal. Pelo contrário, está organizada com diversos núcleos em que a cidade de Barcelona atua como um dos centros principais, sendo apoiada por centros secundários compostos de uma rede organizada de cidades inter-relacionadas entre si.

Atualmente, Barcelona possui uma economia, predominantemente, de serviços, embora com uma forte presença do setor industrial. De uma forma geral, verifica-se que a cidade não está livre de ocorrências de contaminação de suas fontes hídricas. E de fato, em estudos realizados por Paune *et al.* (1998) no rio *Llobregat* (Figura II. 7), o segundo maior da Catalunha que abastece a província de Barcelona, foram encontrados 44 contaminantes, incluindo pesticidas, surfactantes, plastificantes e trihalometanos em concentrações variadas. Isto, segundo os autores, é devido a existência de diversas indústrias e comunidades agrícolas localizadas ao longo de seus 170 km de comprimento, que nasce na serra de *Cadí*. Em anos anteriores outros autores, como Ventura & Rivera (1986) e Ventura *et al.* (1988) relataram a existências de diversos contaminantes neste mesmo rio.

Outros relatos pontuais neste mesmo do rio foram abordados por Paune *et al.* (1998) que associaram o aparecimento da substância 2-cloropiridina, uma substância intermediária da piritiona e utilizada na produção de xampu contra caspa, ao lançamento irregular de resíduos de uma indústria cosmética localizada rio acima. Outro composto habitualmente identificado por Paune *et al.* (1998) foi a terbutilazina, um pesticida, que foi associado a prática da agricultura local e, também a existência de uma fábrica localizada 30 km rio acima do ponto de coleta, que utilizava este composto no controle de algas em seu sistema de refrigeração.



Figura II. 7: Identificação do rio Llobregat, Espanha (extraído e adaptado da página web <http://maps.google.com>)

Mais recentemente, Köck-Schulmeyer *et al.* (2011) identificaram em seu estudo 131 micro-contaminantes presentes ao longo de uma faixa do rio *Llobregat* incluindo anti-diuréticos, anti-depressivos, anti-inflamatórios e antibióticos. O pesticida atrazina também foi identificado no rio em concentração próxima de 175 ng L^{-1} .

Por isso, é aceitável afirmar que as fontes hídricas tradicionais dos centros metropolitanos, sejam rios ou fontes subterrâneas, acabam tendo a qualidade de suas águas comprometidas fortemente pela atividade humana com lançamentos indevidos

de esgotos domésticos tratados ou *in natura*, efluentes industriais tratados, além da grande carga de sólidos em suspensão que é inerente à estes despejos.

2.8. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Em função do que foi apresentado, este trabalho tem como principal motivação a viabilidade da produção de água de reuso a partir de amostras de efluentes secundários domésticos tratados de uma ETE pelo processo H_2O_2/UV .

Um cuidado relevante quanto a qualidade do efluente tratado por uma ETE está no fato de que a depuração é feita através de processos biológicos em que interatuam várias comunidades de microrganismos, sendo esta, naturalmente sujeita a perturbações e instabilidades devido essencialmente à variabilidade da quantidade e composição dos efluentes a tratar. Sendo, portanto, de difícil controle quando comparado a um processo químico ou físico-químico.

Verifica-se pela revisão da literatura, que a poluição encontrada nos efluentes provenientes do tratamento biológico de uma ETE pode ser reduzida através de processos que envolvam tratamentos oxidativos (ANDREOZZI *et al.*, 1999; POLEZI, 2003; SOUZA, 2010; Kim *et al.*, 2009), assim como eliminar poluentes específicos como a ATZ, utilizada como poluente modelo (CHAN & CHU, 2005; BIANCHI *et al.*, 2006; HUSTON & PIGNATELLO, 1999).

Assim, há uma preocupação deste estudo em avaliar o grau de despoluição atingido em amostras de efluente secundário doméstico empregando o H_2O_2/UV verificando a possibilidade de enquadramento ao reuso. Além disso, lidar com as normativas de qualidade de reutilização de água residual motiva a idéia da valorização dos efluentes como forma de aumentar a oferta de água.

Portanto, o estudo realizado foca a remoção de agentes poluidores, fundamentando-se em limites máximos de poluentes estabelecidos por legislações variando conforme a finalidade do reuso. O uso de testes de toxicidade ganha importância, pois auxiliam na tomada de decisão, uma vez que os bioensaios avaliam como um determinado poluente pode afetar a biota. Em função disso, o tratamento terciário baseado na produção do radical OH é empregado com o objetivo de satisfazer as condições necessárias para reutilização segundo as normativas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve o procedimento experimental empregado no trabalho, assim como os reagentes, preparo das soluções, equipamentos e metodologias analíticas utilizadas para determinação das concentrações do pesticida, das frações de carbono, do peróxido de hidrogênio residual, dos sólidos suspensos totais, da turbidez, da toxicidade, inativação microbiológica e a identificação dos intermediários formados durante a degradação da atrazina. Serão descritos também o processo de H_2O_2/UV , bem como a área de coleta das amostras de efluente.

3.1. EFLUENTE

A estação de tratamento de esgoto (ETE) onde foram coletadas as amostras de efluente, apresentada na Figura III. 1, foi a ETE *Gavà-Viladecans*, localizada entre os municípios de *Gavà* e *Viladecans* à 15 quilômetros do centro metropolitano da cidade de Barcelona, Espanha. Esta unidade de tratamento de efluente doméstico se encontra nas coordenadas: longitude 2° 2' 25" E, latitude 41° 16' 33,7" N, e ocupa uma área total de 8 hectares, administrada pela Entidade do Meio Ambiente (EMA) espanhola e operada pela Empresa Metropolitana de Saneamento S.A. (EMSSA) que desde de 1986 serve os municípios de *Castelldefels*, *Gavà*, *Sant Climent de Llobregat*, o setor sudeste de *Sant Boi de Llobregat* e *Viladecans*, além do bairro de *Botigues* da cidade de *Sitges*.

O efluente utilizado no estudo foi proveniente da saída do tratamento biológico convencional (antes do decantador secundário) que usa um sistema de lodos ativados. Não foi possível obter uma foto do momento da coleta, no entanto, descreve-se a seguir tal local. Na época das coletas, segundo a própria companhia EMSSA, esta unidade tratava cerca de 72 milhões de litros da água residual por dia oriundos destas comunidades, um equivalente a uma capacidade de tratamento de 300 mil habitantes. Atualmente passa por etapas finais de ampliação de sua capacidade de tratamento, incluindo modernizações, como a incorporação de uma etapa de tratamento terciário.



Figura III. 1: Foto por satélite da localização da área de coleta de amostras (extraída da página web: <http://maps.google.com.br/>)

Para este estudo, foi selecionado para coleta de amostra um ponto a jusante do reator biológico da estação de tratamento de esgotos. A Figura III. 2 apresenta uma ilustração de como esta segmentada a planta da ETE *Gavà-Viladecans*.

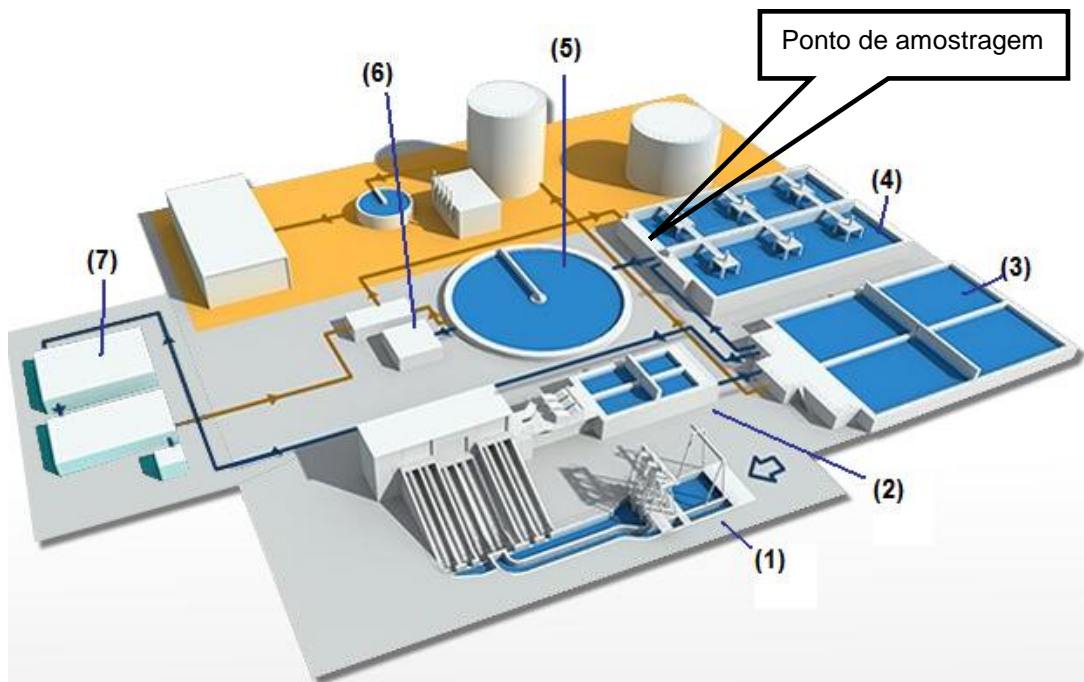


Figura III. 2: Ilustração da ETE Gavà-Viladecans (extraída e adaptada de <http://www.amb.cat>)

Destacam-se na Figura III. 2 os seguintes setores de tratamento:

- (1) Cabeceira do tratamento, incluindo um sistema de grades para remoção de sólidos grosseiros e plásticos;
- (2) Remoção de óleos e graxas;
- (3) Decantador primário;
- (4) Reator biológico com digestor anaeróbio;
- (5) Decantador secundário;
- (6) Saída para o mar por emissário submarino (a 1,5 km da costa) e para o *Delta de Llobregat*;
- (7) Bioreator com membranas (MBR) e desinfecção por hipoclorito de sódio;

Ao observar a Figura III. 2, a melhor indicação para localizar o ponto de coleta do efluente produzido pela ETE estaria entre os campos de tratamento numerados como (4) e (5), sinalizado pela forma retangular.

3.1.1. COLETA E ÉPOCA DAS AMOSTRAGENS

As amostras de efluentes foram coletadas imediatamente após o tanque de decantação secundário, utilizando uma linha de saída para a coleta de efluentes. Um total de 125 L de amostra foi coletado e armazenado em cinco recipientes de plástico adequados com capacidade de 25 L cada. As amostras foram transportadas ao laboratório, onde permaneceram estocadas em ambiente escuro e refrigeradas em câmara fria a 4°C até momentos antes da realização dos experimentos.

Em laboratório as amostras foram filtradas utilizando filtro de papel convencional para a remoção de partículas suspensas.

O estudo de monitoramento da degradação do microcontaminante, avaliação do potencial de reuso do efluente, assim como testes de toxicidade foram realizados com amostras obtidas em coleta única, realizada no dia 13 de outubro de 2009. Enquanto que, os estudos da biodegradabilidade, remoção da matéria orgânica, quantificação da exposição do radical OH e avaliação do custo teórico de gasto de energia elétrica requerida foram realizadas em uma segunda coleta, ocorrida em 3 de fevereiro de 2010, totalizando assim duas campanhas amostrais. A segunda

campanha para coleta de efluente teve procedimentos, volume de amostra, transporte e acondicionamento semelhantes ao da primeira.

3.1.2. POSICIONAMENTO DA ETE GAVÀ-VILADECANS

O local de acomodação de uma unidade de tratamento pode ser influenciado pela sua geografia, existências de construções industriais ou existência de áreas agrícolas que estejam circunvizinhadas à estação (PAUNE *et al.*, 1998). A Figura III. 3 apresenta os arredores da ETE *Gavà-Viladecans*.

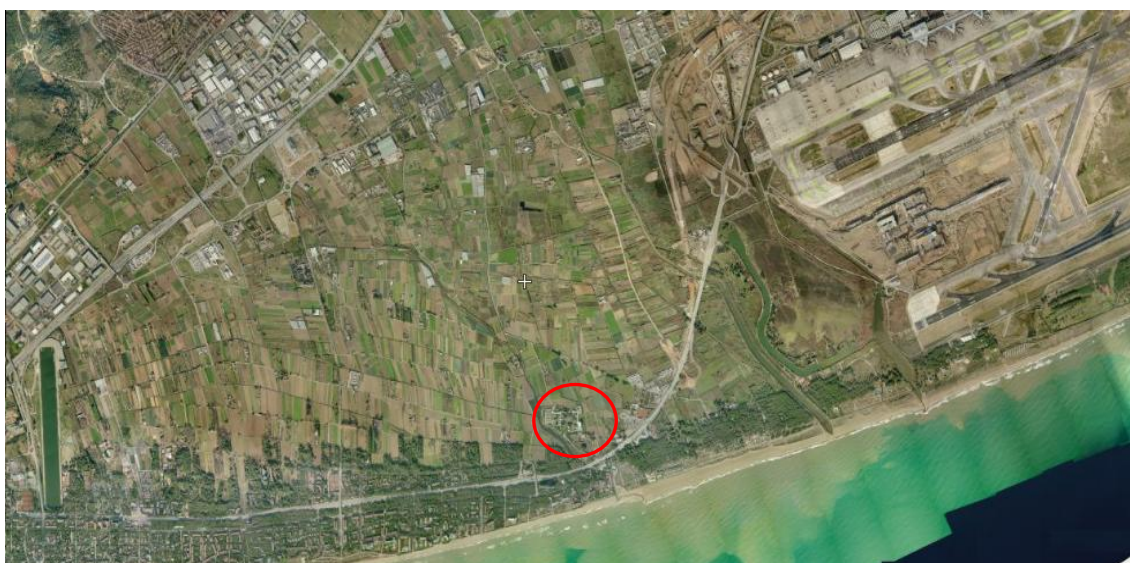


Figura III. 3: Foto por satélite da localização da ETE Gavà-Viladecans (círculo de linha cheia) evidenciando os seus arredores (extraída e adaptada da página web: <http://maps.google.com.br/>)

Não é de pleno conhecimento as descrições do uso das terras que compõem os arredores da ETE. No entanto, observa-se pela Figura III. 3, adjacente à ETE *Gavà-Viladecans*, uma estrada rodoviária principal, áreas descampadas, vegetação de pastagens, poucas ocupações urbanas e uma grande extensão de água marítima. Por outro lado não observa-se nas proximidades grandes empreendimentos e instalações do setor secundário que possam em princípio contribuir com qualquer contaminação por compostos de natureza industrial. Preliminarmente, não é conclusivo os tipos de interações negativas provenientes do meio externo que afetem a unidade de tratamento. A estrutura significativamente de maior importância e a mais próxima das imediações da ETE é o aeroporto internacional, que atende a cidade de Barcelona e toda a região da Catalunha (ocupando todo o lado direito da Figura III. 3),

popularmente também conhecido como *El Prat*, em razão de ser o município onde está localizado, *El Prat de Llobregat*. Esta infraestrutura é composta de restaurantes, lojas, farmácias e cafeterias que atendem o público em geral. A Figura III. 3 também evidencia a distância da ETE ao mar, para onde é despejado uma parte do efluente tratado por meio de um emissário submarino.

A Figura III. 4 proporciona uma noção do distanciamento da ETE *Gavà-Viladecans* em relação a parte central metropolitana da cidade de Barcelona, localizado 12 km à sudoeste da cidade.



Figura III. 4: Foto por satélite da localização da ETE Gavà-Viladecans (círculo de linha cheia) e da parte central metropolitana da cidade de Barcelona (círculo tracejado), (extraída e adaptada da página web: <http://maps.google.com.br/>)

Devido à existência de produtos de natureza química provenientes dos setores primário e secundário que podem afetar a construção da matriz aquosa residual ao percorrer o longo caminho até a ETE, é aceitável afirmar que o efluente abastecido à estação de tratamento seja rico dos mais variados compostos, sendo esperados constituintes típicos de efluente doméstico somado à compostos persistentes e tóxicos.

3.2. REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Todos os procedimentos experimentais foram realizados na Universidade de Barcelona (UB), Espanha, dentro do grupo de investigação em Engenharia dos processos de oxidação avançada coordenado pelo professor Santiago Esplugas Vidal. Este grupo de engenharia química ocupa instalações dentro do Instituto de Física e de Química da UB que inclui o Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, e tem por objetivo realizar pesquisas sobre os diversos tratamentos oxidativos aplicados em amostras de águas provenientes de diversas matrizes. Este grupo possui especial interesse no estudo de contaminantes emergentes, pesticidas e redução da carga orgânica recalcitrante. Para isso ele conta com instalações de tratamentos bem completas e variadas. Em escala de laboratório existem unidades de tratamento por Ozonização, H_2O_2/UV , Fenton, foto-Fenton ($\lambda = 330 \text{ nm}$) e fotocátalise. Em escala semi-piloto o laboratório possui uma unidade de tratamento destinada à técnica de foto-Fenton e fotocátalise solar. Outra linha de pesquisa a que se dedica o grupo espanhol é o tratamento biológico empregando instalações do tipo MBR (*Membrane BioReactor*).

3.3. FLUXOGRAMA COM AS PRINCIPAIS ETAPAS EXPERIMENTAIS

Com a finalidade de uma melhor visualização das etapas do trabalho, é apresentado na Figura III. 5 um diagrama organizacional com a seqüência dinâmica do estudo executado neste trabalho.

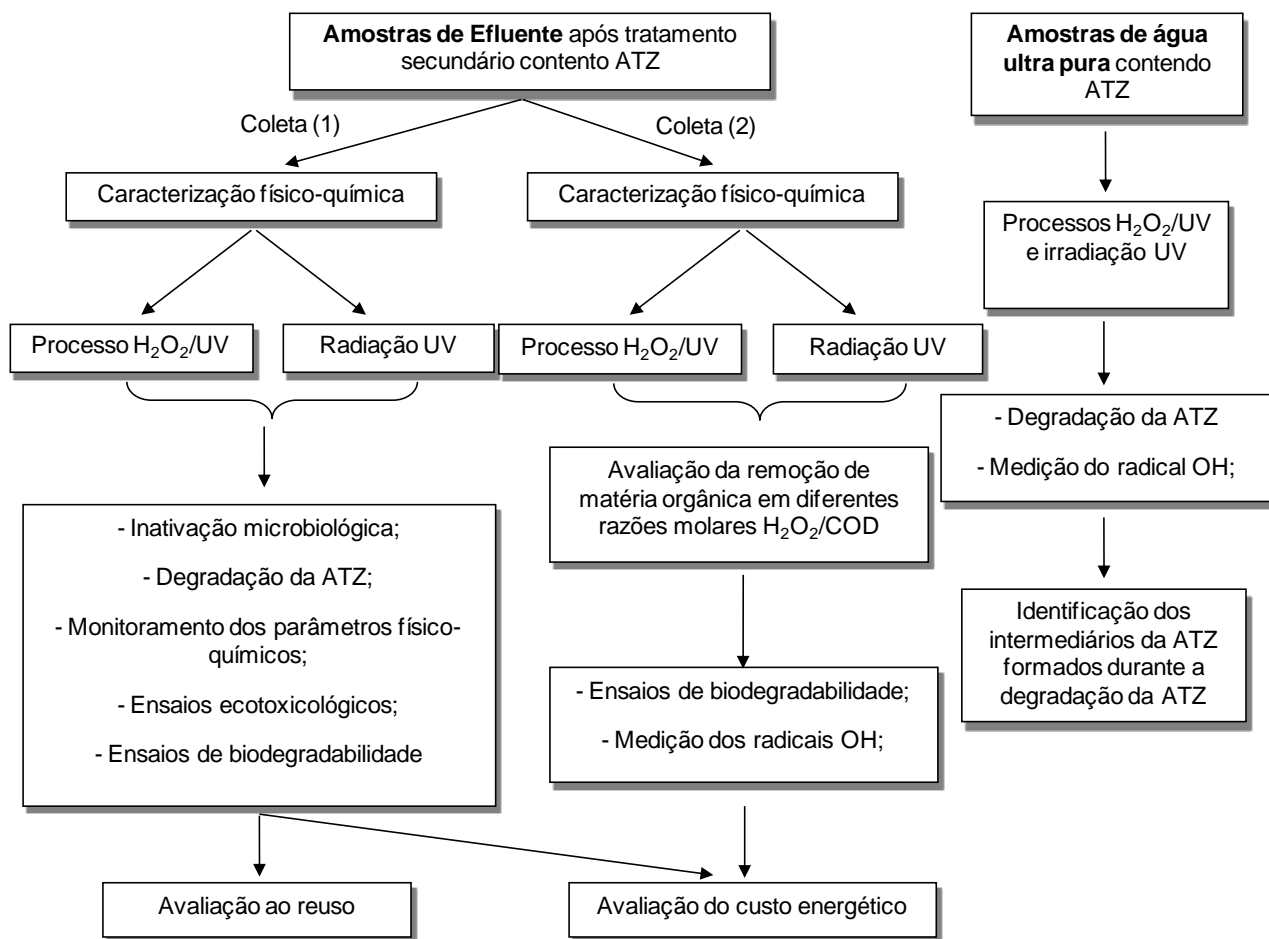


Figura III. 5: Fluxograma ilustrando as etapas de trabalho executadas. (1) Sequência de processo realizado com amostras de efluentes coletados dia 13 de Outubro de 2009; (2) Sequência de processo realizado com amostras de efluentes coletados dia 3 de Fevereiro de 2010

3.4. MATERIAIS

Neste trabalho foram preparadas soluções utilizando atrazina (99% de pureza) e catalase de fígado bovino obtidas de *Sigma Aldrich*. Enquanto que, acetonitrila, diclorometano, metanol, ácido sulfúrico 98%, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio (30% p/v) foram adquiridos da *Panreac Química S.A*. A água ultra pura foi produzida por um sistema de ultrapurificação de água marca Millipore, modelo Milli-Q, que utiliza tecnologia de ultrafiltração por membranas para obter tal qualidade.

3.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções de atrazina utilizadas nos experimentos de UV e H₂O₂/UV foram preparadas em água ultra pura e em amostras de efluente secundário previamente filtrado. As soluções com uma concentração inicial de atrazina de 0,1 mg L⁻¹ foram preparadas por diluição, momentos antes da realização dos experimentos, a partir de uma solução estoque de 20 mg L⁻¹ de concentração. Esta “solução mãe” foi preparada em água ultra pura e armazenada em refrigeração à 4 °C por até 3 meses, não observando durante este período um comprometimento da estabilidade do composto.

As soluções de catalase de fígado bovino, uma enzima intracelular utilizada para decompor o peróxido de hidrogênio residual após as reações de H₂O₂/UV, foi preparada em soluções entre 40.000 – 60.000 unidades/mg de proteína. Sabe-se que 1 unidade decompõe 1 μmol de H₂O₂.

3.6. PEROXIDAÇÃO ASSISTIDA PELA IRRADIAÇÃO UV (H₂O₂/UV)

O processo contou sempre com a seguinte marcha de preparo: inicia-se com a estabilização do fluxo de irradiação UV no comprimento de onda de 254 nm, realizado com o acionamento das lâmpadas, protegidas por cobertura de alumínio para evitar a passagem de radiação UV ao ambiente, por 10 - 15 minutos. Em seguida, adicionava-se uma quantidade adequada de ATZ da “solução mãe” para obter uma concentração inicial de 0,1 mg L⁻¹ em um balão volumétrico de 2 L de capacidade, em seguida completava-se com amostra de efluente, à temperatura ambiente e previamente filtrada em papel de filtro convencional para remover qualquer material em suspensão, onde eram adicionados quantidade adequada de peróxido de hidrogênio (2,8% p/v) para se obter a concentração desejada. O ajuste da temperatura do sistema à 23 °C era realizado com refrigeração utilizando um banho termostatizado acoplado ao reator, garantindo que durante o processo não houvesse flutuação bruscas de temperatura no sistema. O tratamento utilizando água ultra pura ocorreu de modo semelhante ao descrito para a amostra de efluente secundário.

Após a etapa de preparo, ocorre a imersão e fixação das lâmpadas ao interior do reator e passa-se a contar o tempo de tratamento imediatamente após o acionamento da irradiação. Tomadas de alíquotas são realizadas em tempos determinados para a execução de análises em função do tempo de reação e da

energia irradiada pelas lâmpadas. Uma vez finalizada a reação, as lâmpadas são desligadas, em seguida a refrigeração, e o reator é esvaziado. Uma etapa de limpeza com solução de ácido cítrico e bastante água destilada deve ser realizada para a execução do experimento seguinte. Os experimentos fotoquímicos consistiram do uso do equipamento descrito em detalhes no subitem seguinte.

3.6.1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

O processo de H_2O_2/UV foi realizado em modo batelada em um reator batelada como ilustrado em detalhes pelas

Figura III. 6 e Figura III. 7.

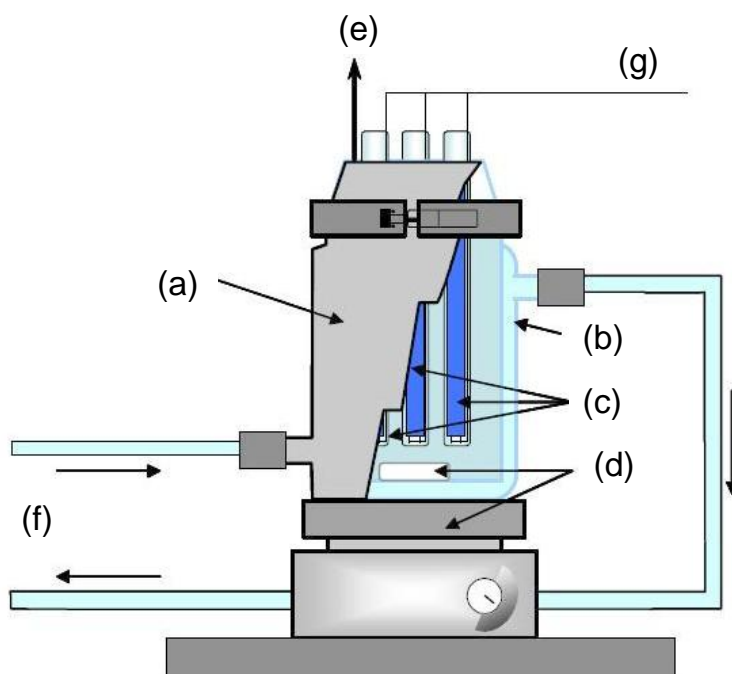


Figura III. 6: Ilustração do sistema do foto-reator. (a) revestimento protetor de alumínio, (b) reator encamisado de 2,05L, (c) lâmpadas de Hg de baixa pressão, (d) agitador e placa magnética, (e) acesso para coleta de amostra, (f) acesso ao sistema de banho termostatizado.



Figura III. 7: Fotografia da instalação do sistema fotoquímico

O tratamento empregando somente a irradiação UV em amostras de efluentes e água ultra pura, contou com a mesma instalação experimental e etapa de preparo descrita para o processo fotoquímico (item 3.5 e subitem 3.51), com a alteração no uso do peróxido de hidrogênio, que não foi utilizado durante tais procedimentos.

Os parâmetros operacionais utilizados neste estudo empregou um foto-reator batelada de *Pyrex* ($D_i = 9,6$ cm e $H = 27,7$ cm) com capacidade volumétrica de 2,05 L apresentando um sistema de irradiação composto por 3 lâmpadas de baixa pressão de Hg (Phillips TUV 8W, G8T5) dispostas internamente ao redor e próximas das paredes do reator. As lâmpadas, protegidas por tubos de quartzo, emitiam um comprimento de onda no UV com um pico em 254 nm e uma intensidade fotônica determinada por análise actinométrica igual a $1,5 \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1} . Uma placa magnética sob o reator promovia uma agitação homogênea ao sistema.

3.7. MÉTODOS, CONTROLES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS UTILIZADOS NOS ENSAIOS

A seguir descreve-se o preparo e todas as análises químicas realizadas no estudo, assim como os equipamentos necessários para cada determinação.

3.7.1. INATIVAÇÃO DE MICRORGANISMOS

Os bioensaios de inativação microbiológica foram realizados pelo Laboratório de Microbiologia de Águas Relacionadas com a Saúde (MARS) coordenado pelo professor Francisco Lucena, do Departamento de Microbiologia da Universidade de Barcelona, Espanha. Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo *software Statgraphics statistical analysis (Statgraphics Plus 5.1; StatPoint, Inc.)*.

A inativação microbiológica de amostras de efluente pela irradiação UV e pelo processo H_2O_2/UV foi realizada verificando com base em indicadores como *Escherichia coli*, *Clostrídios Sulfito Redutores (CSR)*, Colifagos somáticos (SOMCPH) e Bacteriófagos. Para os bacteriófagos foi utilizada cepa CB390 de *E.coli* como hospedeiro (*Escherichia coli host strain CB390*).

As amostras de efluente eram separadas em frascos de vidro estéreis de 500 mL e mantidas à 4°C até momentos antes da análise microbiológica, tendo o cuidado de serem processadas dentro do período de até 12h após coleta na ETE.

Escherichia coli

O indicador *E. coli* seguiu a metodologia 9222E padronizada e descrita no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A cepa *E. coli* utilizada foi a ATCC 15597. Para o ensaio, um volume de 100 mL de amostra era filtrado em membrana estéril 0,45 μm Gelman GN-6. Após a filtração, as membranas contendo as células bacterianas eram colocadas em placas de Petri contendo o meio de cultura Agar (*Chromocult® Coliform Agar, Merck Darmstadt, Germany, Cat. No.1.10426*) e então eram incubadas a $44 \pm 0,5^\circ C$ por $24 \pm 1h$. Nesta técnica as colônias que apresentam coloração azul-escura são reconhecidas como *E. coli*. Conforme a EPA (2002) este ensaio é baseado na detecção das enzimas β -glucuronidase e triptofanase específicas de *E. coli*. Para a detecção destas enzimas o meio contém um substrato enzimático cromogênico, ácido 5-bromo-4-cloro-3-indoxil- β -D-glucoronídeo, sal ciclohexilamonio (X-GLUC). Sob hidrólise pela β -glucuronidase, o X-GLUC libera o composto cromogênico bromocloroindigo que indica as colônias pela coloração azul (SOUZA, 2000).

Clostrídios Sulfito Redutores (CSR)

A quantificação do indicador *Clostrídios Sulfito Redutores (CSR)* foi realizada segundo *International Organisation for Standardisation (ISO) 6461-2 (2000)*. Inicialmente, procedeu-se a destruição das formas vegetativas das bactérias por aquecimento das amostras a 80°C. Em seguida, um volume de 20 mL de amostra foi filtrada em membrana estéril de 0,45 µm, Gelman GN-6. A membrana foi colocada em placas de Petri contendo um meio de cultura Agar SPS (contendo sulfito de sódio e sais de ferro). Após etapa de incubação a 36 ± 1°C durante 48 ± 1h em anaerobiose, eram contadas as colônias rodeadas de um halo negro, características do indicador CSR.

Colifagos somáticos (SOMCPH)

A determinação do indicador viral de poluição fecal, Colifagos somáticos (SOMCPH) que empregava a cepa WG5 da *E. Coli* (ATCC 15597) e fagos RNA F-específicos (FRNAPH) da cepa WG49 da *Salmonella Typhimurium* (ATCC 700730) foi realizada pelo método de plaqueamento em dupla camada Agar, conforme descrito pelo método ISO 10705-1 (2000). Para o ensaio foi utilizado 10 mL de amostra e 1 mL de cultivo da cepa hospedeira em meio de Caldo Tripticosa Soya (Trypticase Soya Broth, TSB) foram adicionados a tubos contendo Agar Tripticosa Soya (TSA) modificado (1,5% de Agar) temperada a 45 °C. Após homogeneização verteu-se em placa de Petri estéril para ser incubado durante 6 a 10 h a 37 ± 1°C. A quantificação das colônias ao final do tempo de incubação indica a presença dos Colifagos somáticos.

Escherichia coli host strain CB390

O indicador bacteriófago *Escherichia coli* host strain CB390 utilizou a cepa da bactéria *E.coli* CB390 como hospedeira dos fagos. A cepa CB390 é uma cepa de *E. coli* WG5 (ATCC 15597) desenhada para ser resistente a ampicilina transformada a F(+) segundo descrito por Guzmán *et al.* (2007). A CB390 foi cultivada em meio contendo ampicilina para o teste de dupla camada de Agar (camada inferior TYG, tryptone-yeast extract-glucose, e camada superior semi sólido TGY, Tryptone-glucose-yeast, com 100 µg mL⁻¹ de ampicilina, Ca²⁺ e Mg²⁺).

O microrganismo foi quantificado utilizando 5 mL de amostra contendo a bactéria hospedeira homogeneizada em um meio de cultura de dupla camada de Agar. As placas de Petri foram incubadas em estufa por $36 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 4 a 6h. Após o período de incubação, os fagos infectados pela cepa *E. coli* CB390 são detectados pela formação de colônias na superfície do Agar (ISO 10705-2, 2000).

3.7.2. DETERMINAÇÃO DO CONTAMINANTE ATZ E SEUS SUB-PRODUTOS

A degradação da ATZ foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) apresentada em detalhes na Figura III. 8. A CLAE, ou mais comumente chamada HPLC (*High Performance Liquide Chromatography*), é uma técnica amplamente utilizada para verificar o perfil de eliminação de compostos orgânicos devido a sua sensibilidade em determinadas quantificações. Sua capacidade de separar compostos polares e não voláteis a faz ser aplicável a um grande número de contaminantes ambientais de interesse.

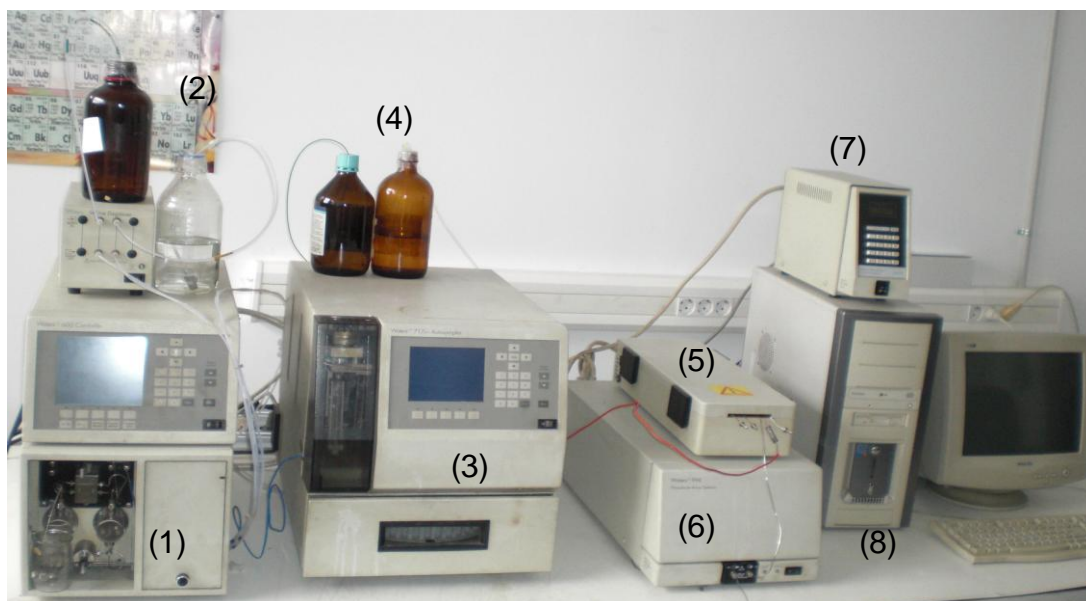


Figura III. 8: Equipamento de HPLC. (1) Sistema de bombas; (2) Reservatórios de eluentes para a fase móvel; (3) Amostrador automático (Autosampler) e injetor; (4) Reservatório de resíduos; (5) Depósito de Colunas; (6) Detector de UV; (7) sistema de controle de temper

Foi confeccionado uma curva de calibração para o estudo a partir de uma solução mãe de ATZ que cobria uma faixa de $0,65 - 50 \text{ mg L}^{-1}$ (Apêndice E).

O equipamento de CLAE usado para a quantificação da ATZ foi o da marca *Waters Corporation* modelo 996PDA com detector de fotiodo. As amostras, bem com as soluções padrão foram concentradas utilizando uma etapa de extração em fase sólida, utilizando produtos (discos e cartuchos polimérico de extração) comercialmente fornecidos pela *Waters®*. Foram utilizados dois produtos para a extração em fase sólida: o disco polimérico de extração *Oasis HLB disks* (Figura III. 9(a)), de uso específico em amostras de efluentes com concentração de matéria orgânica elevada e baixas concentrações do composto de interesse e os cartuchos de extração *Oasis HLB cartridges* (Figura III. 9(b)), indicados para extração de compostos presentes em água ultra pura contendo baixas concentrações do analito de interesse. Ambos os produtos possuíam uma quantidade total de material adsorvente de 1 grama e utilizavam idêntico material polimérico, o divinilbenzeno-co-N-vinilpirrolidona, que constituía a fase estacionária com uma combinação dos monômeros divinilbenzeno (parte lipofílica) e o N-vinilpirrolidona (parte hidrofílica). Os limites de detecção do método para quantificar a ATZ foram de 0,60 e 0,55 $\mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras de efluente e água ultra pura, respectivamente.



Figura III. 9: Aspecto dos materiais para extração em fase sólida da Waters®.(a) discos Oasis HLB. (b) cartucho Oasis HLB. (Extraídos da página web <http://waters.com>)

A seguir é descrito a etapa de condicionamento do disco utilizado para extração em fase sólida da ATZ presente em amostras de efluente. Após montagem da instalação de extração (Figura III. 10) iniciava-se, sob vácuo ligeiramente baixo, a seqüência metodológica: adição de 40 mL de acetonitrila, 40 mL etanol, 40 mL água ultra pura (pH = 4), o uso de vácuo reduzido era para permitir a percolação lenta dos solventes pelo disco de extração, somente após esta etapa de condicionamento era realizada a etapa de concentração do pesticida, com elevação do vácuo ao sistema, de modo a permitir a passagem de 2 L de amostra. O fluxo de percolação do efluente

pelo disco não foi medido, no entanto, visualmente ocorreu um regime de gotejamento contínuo. Uma estimativa do fluxo médio igual a $6,67 \text{ mL min}^{-1}$ foi calculado utilizando o tempo total gasto para concentrar toda a amostra. Após a etapa de concentração da ATZ, seguia-se à etapa de extração dos analitos, realizada com a eluição de 20 mL acetonitrila e 20 mL de metanol sob vácuo reduzido. O material extraído era coletado e seco sob fluxo baixo de nitrogênio gasoso. O extrato seco era reconstituído em volume apropriado de uma solução de acetonitrila e água (60:40 v/v) para ser injetado no HPLC. As condições das injeções no HPLC eram sempre as mesmas, análises em coluna capilar de fase reversa C-18 *Tracer Extrasil ODS2* ($5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$) obtida da *Teknokroma*®, detector de UV regulado para leitura no comprimento de onda de 221 nm, fase móvel de acetonitrila e água em gradiente de concentração 60:40 com o fluxo da fase móvel de 1 mL min^{-1} e temperatura da coluna de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as amostras foram analisadas em duplicata sob estas condições com o volume de injeção de $20 \mu\text{L}$. Os cromatogramas foram gerados através do software *Millenium*®.

A Figura III. 10 apresenta a composição da unidade de concentração/extração em fase sólida para amostras de efluente utilizando o disco de extração *Oasis HLB*. Etapa, que ao contrário do sistema *manifold* (utilizado para os cartuchos), era realizada processando uma amostra por vez.

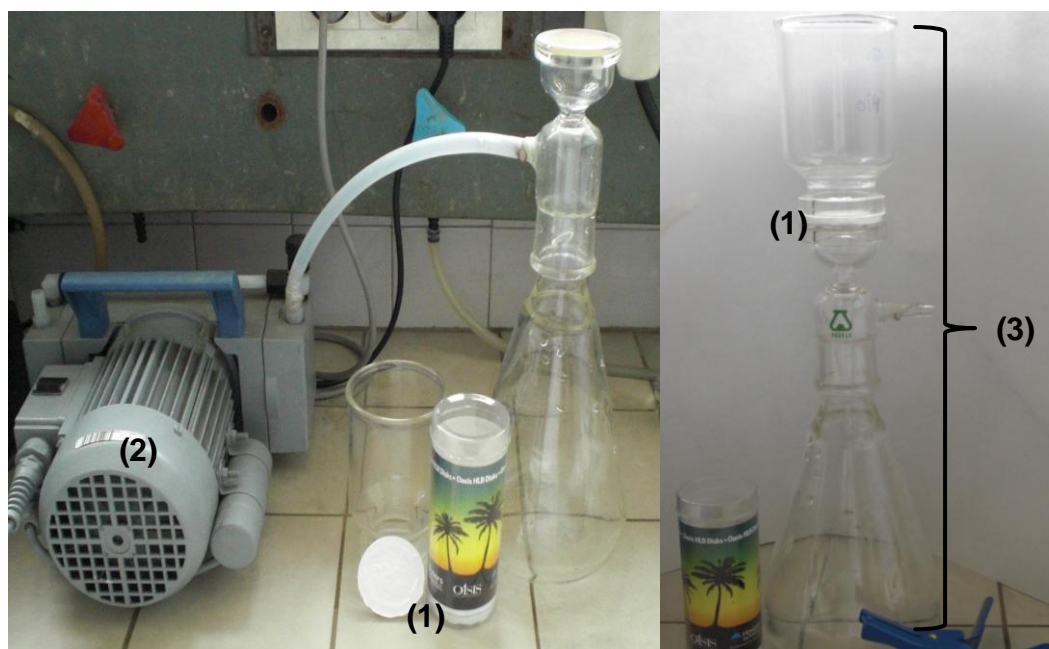


Figura III. 10: Instalação da etapa de concentração da ATZ utilizando os discos Oasis HLB. (1) Disco de extração; (2) Bomba à vácuo; (3) Sistema de extração composto por Kitasato, base de suporte para o disco e funil de boca larga

A etapa de condicionamento e concentração em fase sólida da ATZ presente em água ultra pura utilizando os cartuchos de extração *Oasis HLB* seguiu uma sequência metodológica semelhante a descrita para o disco de extração. A alteração está na quantidade utilizada dos solventes, 3 mL em lugar de 40 mL. Uma estimativa do fluxo médio igual a $4,76 \text{ mL min}^{-1}$ foi calculado utilizando o tempo total gasto para concentrar o volume de amostra. A etapa de extração do analito também seguiu procedimento metodológico semelhante ao utilizado à extração em efluente utilizando o disco de extração em fase sólida, substituindo os volumes de extração de 20 por 4 mL para os solventes. As condições de secagem, reconstituição e injeção em CLAE não foram alteradas.

O sistema operacional utilizado durante a etapa de concentração/extração empregando os cartuchos de extração era composto de uma série de equipamentos detalhados na Figura III. 11 e Figura III. 12.

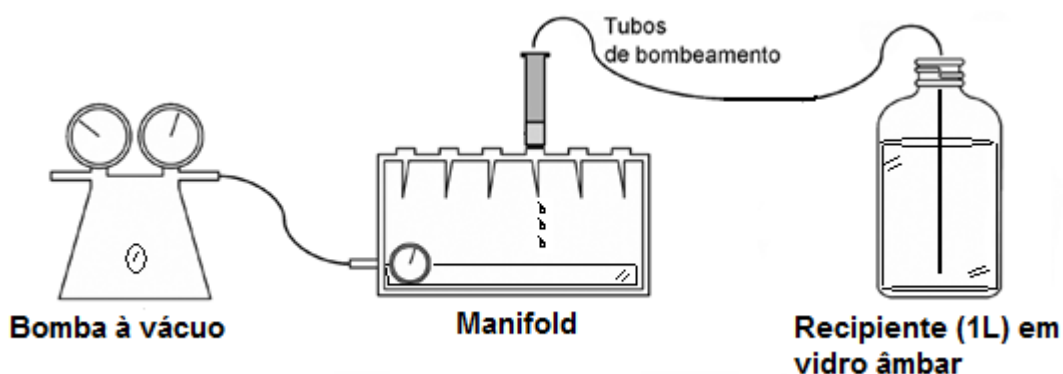


Figura III. 11: Ilustração da etapa de concentração da ATZ utilizando o cartucho Oasis HLB

Nos sistemas apresentados na Figura III. 11 e Figura III. 12, as etapas de concentração/extração eram realizadas utilizando vácuo, estabelecendo um regime de gotejamento contínuo da amostra que era aspirada pelos tubos flexíveis, dispostos desde o recipiente de armazenagem (vidro âmbar ou recipientes plásticos recobertos por papel alumínio) até o cartucho de extração posicionado sobre o sistema *manifold*. É importante mencionar que a extração de amostras em sincronia era possibilitada pela existência de 20 portas de conexão disponíveis no sistema *manifold*.

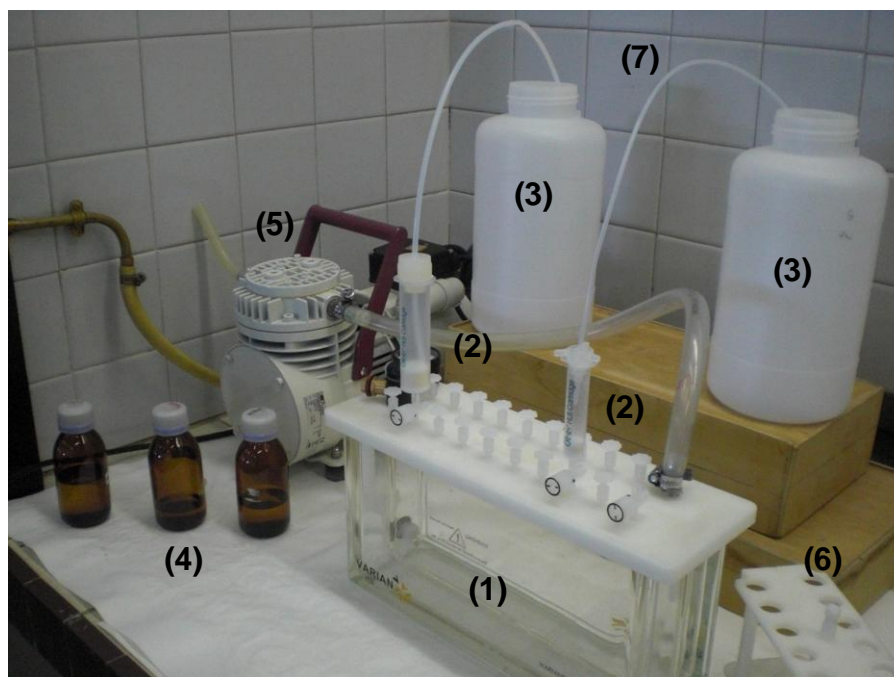


Figura III. 12: Instalação da etapa de concentração/extração da ATZ utilizando os cartuchos HLB. (1) Sistema manifold; (2) Cartuchos de extração; (3) Recipientes para armazenagem de amostra; (4) Solventes para condicionamento do cartucho e extração dos analitos; (5) Bomba à vácuo; (6) Suporte para coleta dos analitos; (7) Tubos de bombeamento

Análises cromatográficas realizadas com o objetivo de detectar os produtos de alta massa molar provenientes da transformação da ATZ durante o processo oxidativo foram realizados no Laboratório de Espectroscopia de Massas da Universidade de Barcelona, em um equipamento de LC/MSD-TOF modelo G6510AA da *Agilent Technologies*®, que consistia de um equipamento de cromatografia líquida acoplado à um espectrômetro de massas (EM), ou habitualmente escrito MS (*Mass Spectrometry*), e com um analisador de tempo de voo (*time-on-flight* – TOF) ajustado à detecção de íons positivos ($M+H^+$).

A espectrometria de massa é uma técnica micro-analítica dedicada à obtenção de informações do peso molecular e de características estruturais da substância química. Ela se fundamenta na conversão de moléculas neutras em íons livres em fase gasosa, sendo separados de acordo com a sua razão massa carga (m/z), onde um analisador usa essas razões para distinguir um composto do outro. O princípio de operação do TOF-MS envolve a medida do tempo que um íon leva para viajar da fonte de íons até o detector.

Neste estudo a técnica de ionização foi operada no modo de ionização por eletronebulização em modo positivo (ESI+, *electrospray ionization*), trabalhando em condições com temperatura capilar de 300°C, voltagem de fragmentação de 215 v e

voltagem para acréscimo de energia cinética com ionização por *spray* de 4,0 kVAND. O gás de arraste utilizado foi o N₂, ajustado à pressão de 15 psi e fluxo de 7,0 L min⁻¹. Em funcionamento, o analisador TOF, esquematizado na Figura III. 13, ioniza o(s) analito(s) que permanece(m) retido(s) na fonte iônica devido à ação de um potencial de sinal igual a carga dos íons, evitando assim que possam sair de modo dispersivo no tempo. Uma vez confinados neste espaço, se aplica uma voltagem de extração que permite que todos os íons saiam da fonte simultaneamente em um dado momento. Todos os íons adentram ao analisador TOF de forma contínua e recebem um pulso de energia igual, mas são acelerados de maneiras diferentes devido à suas distintas razões massa/carga, chegando ao detector seqüencialmente em tempos diferentes. Os íons com menor razão m/z “voam” com maior velocidade, alcançando o detector antes dos íons de maior razão m/z, o resultado obtido em função do tempo empregado ao percorrer o tubo de vôo é proporcional a sua massa. O registro de m/z realizou-se na faixa entre 50 – 1000 m/z.

O *software* ligado ao detector interpretará os dados em um computador que trabalhará os sinais da corrente iônica medida pela duração do tempo de vôo expressando o resultado em função da razão massa/carga dada pela Equação III.1.

$$t_i = L \sqrt{\frac{m}{2qU}} \quad (\text{III.1})$$

Onde: t_i é o tempo levado para o analito percorrer o tubo de vôo;

m é a massa do íon;

q é a carga do íon;

L é a distância do tubo de vôo;

U é a energia cinética do íon;

A Figura III. 13 apresenta um esquema dos principais componentes de um analisador MS-TOF.

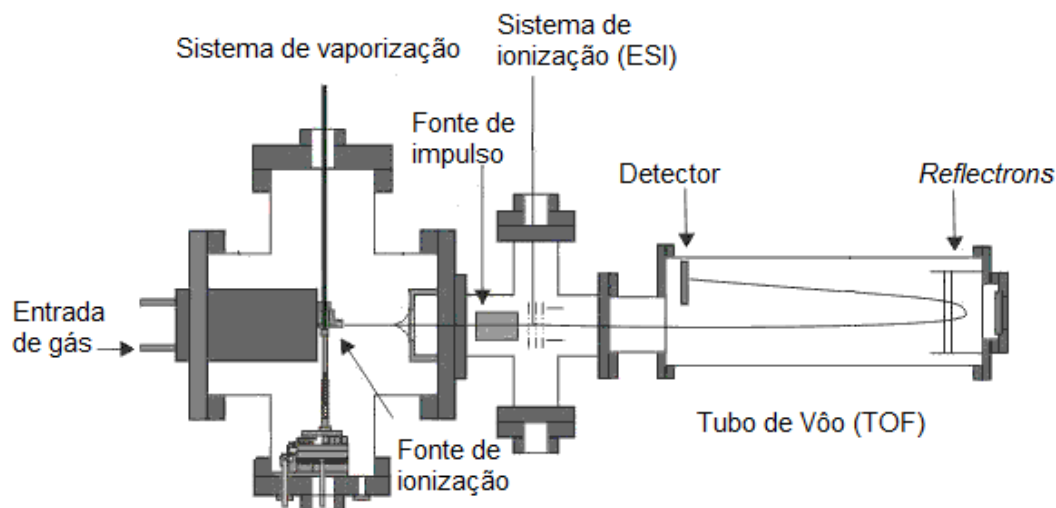


Figura III. 13: Ilustração de um equipamento MS-TOF

A resolução nos analisadores de massas TOF é melhorada através da utilização do *reflectrons* (ou espelho de íons). Este componente é composto de uma série de grades que geram um campo de retardamento onde os íons com maior energia cinética penetram mais profundamente, levando mais tempo para retornar seu trajeto normal pelo tubo em direção ao detector, no momento em que há o regresso ocorre um emparelhamento com um íon mais lento (mesma massa) permitindo assim que ambos alcancem juntos o detector.

3.7.3. DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A demanda química de oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio requerida para oxidar completamente por meios químicos os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O . O meio oxidante consiste de uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio de ácido sulfúrico concentrado e temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$. O procedimento de determinação da DQO seguiu como descrito pelo *método 5220 D* do *Standard Methods* (APHA, 2005).

A análise da DQO era realizada em amostras sem a presença de H_2O_2 , removido para evitar interferência da ação dos reativos oxidantes da análise da DQO com o H_2O_2 . A eliminação do peróxido residual ocorria após reação catalítica com a enzima catalase, extraída e purificada a partir do tecido hepático bovino, decompondo o peróxido segundo a Equação III.2.



As soluções de catalase empregadas estavam em concentração de 200 mg L⁻¹, que representava 5000 unidades/mg, sendo que uma unidade enzimática decompõe 1 μmol de H₂O₂ por minuto. Cerca de 5 - 15 gotas de solução de catalase foram empregadas em um volume entre 10 – 15 mL de amostras após coleta.

Foi confeccionado uma curva de calibração para o estudo a partir de um padrão de Hidrogenofterato de Potássio que cobria uma faixa de 5 – 100 mgO₂ L⁻¹ (Apêndice C).

3.7.4. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)

Durante os processos oxidativos foi necessário identificar o grau de mineralização decorrente dos tratamentos.

Medidas de Carbono Orgânico Total Dissolvido (COD), antes e após os tratamentos, foram realizadas em um equipamento da Shimadzu TOC-V_{CSN} unido a um *autosampler* ASI-V. Sua análise fundamenta-se na oxidação catalítica (catalisador de platina suportado em pérolas de alumina) à temperatura de 680°C onde o carbono da amostra se transforma em CO₂ sendo determinado por espectroscopia no infravermelho não dispersivo. O gás de arraste utilizado foi ar sintético ultra puro. Foram confeccionadas duas curvas de calibração a partir de um padrão de biftalato de potássio cobrindo uma faixa de 1 – 50 mg L⁻¹ (Apêndice D). O coeficiente de variação médio estabelecido para a análise foi de 2%. O procedimento segue o método 5310B (APHA, 2005).

3.7.5. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO BIODEGRADÁVEL (CODB)

A porção da matéria biodegradável dissolvida de uma amostra de efluente pode ser representada pelo parâmetro CODB. O procedimento de análise seguiu a metodologia descrita em Servais *et al.*, 1989.

A determinação do parâmetro CODB mede a quantidade de carbono dissolvido biodegradável na amostra após passar por um processo de degradação promovido por bactérias heterótrofas.

O método consiste na esterilização de 200 mL de amostra por filtração em membrana com diâmetro de poro 0,22 µm, este tamanho de poro elimina além dos sólidos suspensos, as possíveis bactérias presentes. No caso da utilização de amostras provenientes do processo de H₂O₂/UV elimina-se o peróxido residual com solução de tiosulfato de sódio. Em seguida utiliza-se um frasco âmbar de 250 mL previamente esterilizado para armazenar as alíquotas do ensaio. Nos 200 mL de amostra adiciona-se quantidade suficiente de azida de sódio (NaN₃) para obter uma concentração 0,05 % (p/v) e 2 mL de uma alíquota primária contendo uma população bacteriana proveniente do efluente, a azida funciona como um bacteriostático impedindo a reprodução das bactérias, porém permitindo sua respiração endógena. Desta maneira, as bactérias consumirão a matéria orgânica, porém não aumentarão em número. É analisada uma alíquota inicial para conhecimento do teor de carbono de partida e o restante é armazenado dentro de uma câmara incubadora à temperatura constante de 22 °C por período variável, de 4 à 8 semanas, determinado no momento em que não há mais decréscimo do teor de carbono na amostra.

Com o conhecimento do valor de partida do carbono dissolvido e realizando o cálculo de diminuição do teor de carbono ao final do experimento tem-se o valor de carbono dissolvido biodegradável, conforme apresentado pela Equação III.3.

$$CODB = \frac{COD_{inicial} - COD_{final}}{COD_{inicial}} \times 100 \quad (III.3)$$

3.7.6. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio residual foi obtida espectroscopicamente, utilizando a metodologia descrita por Nogueira *et al.* (2005) baseada na reação entre o peróxido com o metavanadato de amônio em meio ácido, conforme a Equação III.4.



O cátion peroxivanadato formado absorve no comprimento de onda igual a 450 nm. As leituras foram realizadas no espectrofotômetro da *Perkin Elmer UV/VIS*

Lambda 20 utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Curvas de calibração foram realizadas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio observando uma relação linear na faixa de trabalho compreendida entre 0,5 – 420 mg L⁻¹ (Apêndice A).

Para a medição do peróxido de hidrogênio residual foi necessário utilizar uma alíquota de 2 mL de amostra, adicionada em cubeta de vidro, em 2 mL de solução de metavanadato de amônio (preparada pela dissolução de 5,144 g de NH₄VO₃ em 19,2 mL de H₂SO₄ concentrado, com aquecimento, e em seguida completando o volume para 1 L com água destilada).

3.7.7. DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST)

A análise de SST corresponde ao resíduo filtrável da amostra, portanto, são sólidos que permanecem após ser separados da amostra por filtração e submetidos à secagem. Filtros de fibra de vidro com diâmetro de poro de 0,45 µm são empregados para esta análise. A metodologia de análise iniciou-se com a limpeza do filtro utilizando água ultra pura e colocando-o a secar em um cadinho por 1h à 550°C. Após esfriar em dessecador, o cadinho foi pesado em balança analítica, para obtenção do peso P₁. Em seguida filtrou-se a amostra nesta mesma membrana utilizando volume adequado (tendo o cuidado de anotar o volume utilizado), outra vez levou-se a membrana, agora contendo o material sólido, para secar por um período de 1 hora à temperatura de 105°C. Após esfriar novamente em dessecador, pesou-se o cadinho com a membrana e a amostra seca e obteve-se o peso P₂.

A diferença de peso antes e após a etapa de secagem da amostra dividida pelo volume utilizado, caracteriza a quantidade de sólidos suspensos da amostra, como é apresentado pela Equação III.15. Todas as análises foram realizadas em triplicata e seguiram o *Standard Methods* APHA de 2005 seção 2540D.

$$SST \left(\text{mgL}^{-1} \right) = \frac{P_2 - P_1}{Vol_{amostra}} \quad (III.5)$$

3.7.8. DETERMINAÇÃO DA TURBIDEZ

A turbidez foi medida usando um turbidímetro da marca HACH 2100P. Fundamentalmente o turbidímetro calcula a quantidade de luz dispersada a 90° por um feixe de luz que atravessa uma amostra líquida. A unidade de turbidez é obtida em unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

3.7.9. DETERMINAÇÃO DA ABSORBÂNCIA EM 254 nm (UV₂₅₄)

Um equipamento de espectrofotômetro da *PERKIN ELMER UV/VIS e software Lambda 20®* foram utilizados para realizar as medidas de absorvância no UV₂₅₄.

O comprimento de onda em 254 nm foi fixado devido a conhecida característica dos compostos aromáticos, poliaromáticos e fenólicos e aqueles apresentando duplas ligações de absorverem a luz UV neste comprimento de onda. Esta propriedade permite atribuir um grau de aromaticidade da amostra (CHANG, 2008).

Alguns dos indicadores mais utilizados no monitoramento de compostos orgânicos utilizando tratamentos oxidativos são o COD e a absorvância no UV₂₅₄. Acredita-se que o seu uso em conjunto com demais parâmetros pode ser de grande importância na otimização do processo de tratamento de água e efluentes. Vale destacar que a utilização dos dados dos parâmetros COD e UV₂₅₄ se complementam, pois o primeiro fornece o teor de carbono de uma amostra, enquanto que o segundo faz uma distinção com relação à natureza dos compostos orgânicos presentes.

3.7.10. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

A seguir serão descritos os três bioensaios de toxicidade aguda utilizados neste estudo.

O único teste que necessitou um controle positivo foi aquele que utiliza as sementes de alfaca, sendo que utilizou-se uma solução de ácido bórico na concentração de 330 mg L⁻¹ como controle positivo para todos os testes. Este controle foi necessário porque o bioensaio foi implementado pela primeira vez no laboratório, necessitando deste modo de uma avaliação das sementes quanto à reprodutibilidade e confiança da análise. Todos os outros bioensaios utilizaram somente o controle

negativo, que visa confirmar que o material e os reagentes empregados não contêm materiais tóxicos que possam interferir nas análises das amostras.

3.7.10.1. TOXICIDADE COM A *LACTUCA SATIVA*

Para os bioensaios de germinação utilizando as sementes de *L. sativa* (variedade comercial), aplicou-se a metodologia descrita pela ASTM E 1963-02 (2003) realizando adaptações descritas por Andrade (2009). O ensaio acompanhou a seqüência metodológica: em placas de *Petri* de borossilicato previamente lavadas e esterilizadas em autoclave foram colocados discos de papel-filtro *Wahmann* número 1 (5 cm de diâmetro), em seguida cada placa recebeu 10 sementes da espécie *L. sativa* uniformemente distribuídas. Um volume de 2 mL da solução teste foi utilizada para umedecer toda a extensão do papel tendo o cuidado de evitar a formação de bolsas de ar e assim possibilitar a saturação do papel. As placas de *Petri* assim preparadas, foram armazenadas em câmara germinativa à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ por um período total de 120 horas, em ausência de luz. Como análise controle, um procedimento similar foi utilizado, porém, aplicando-se água ultra pura (controle negativo) ou solução de ácido bórico (controle positivo) em lugar da amostra. Para cada amostra após tratamento com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi testada a toxicidade em quintuplicata sem sofrer diluição, totalizando 50 sementes para cada ponto amostral. Durante o período de germinação em estufa o papel se manteve úmido, não sendo necessário realizar regas adicionais. Tomou-se o cuidado de eliminar o peróxido de hidrogênio residual proveniente do tratamento fotoquímico por meio de solução de catalase, não sendo necessário ajuste de pH, pois o mesmo se encontrava por volta de 7,5.

A determinação dos resultados foi realizada com a contagem de sementes germinadas, tendo como critério a protrusão radicular a partir de 2 mm de comprimento, ao final do período de exposição assim como a medição do comprimento da radícula de cada plântula formada. O efeito medido referente a percentagem de inibição do crescimento das raízes em relação ao controle (água destilada) é obtido pelo índice germinativo (IG) calculado pela Equação III.6.

$$IG(\%) = \frac{(G_a \times L_a)}{(G_c \times L_c)} \times 100 \quad \text{(III.6)}$$

Onde G_a = Número de sementes que germinaram na amostra;

L_a = Comprimento do alongamento das raízes nas amostras (cm);

G_c = Número de sementes que germinaram no controle negativo;

L_c = Comprimento do alongamento das raízes no controle negativo(cm);

A partir dos dados de IG é possível determinar a toxicidade aguda das amostras em termos de CE_{50} (120h) utilizando o *software Linear Interpolation Method for Sublethal*. O parâmetro CE_{50} (120h) indica a concentração efetiva do agente tóxico que reduz em 50% o IG das sementes após o período de 120 h de incubação.

3.7.10.2. TESTE LUMINO[®]TOX[®]

O teste Lumintox[®] utiliza a alga *Chlorella vulgaris* em um sistema de solução aquosa fotossintética (SSAF) transformando a resposta fluorescente da atividade fotossintética do sistema em dados de toxicidade.

A toxicidade da amostra neste bioensaio é avaliada na capacidade de interferência de agentes tóxicos sobre os sistemas enzimáticos da fotossíntese de plantas. Este princípio detecta a ação de agentes tóxicos na fluorescência emitida por estas enzimas. Fundamentalmente, a maior parte da energia luminosa absorvida pelas plantas é usada para reações fotoquímicas, e uma fração acaba sendo dissipada sob a forma de fluorescência e energia não radioativa. No entanto, a ação de agentes inibidores sobre a condução de elétrons pode modificar o balanço destes processos de dissipação luminosa. Com base na fluorescência proveniente dos sistemas enzimáticos da fotossíntese, a toxicidade da amostra é registrada pela modificação dos parâmetros controle de fluorescência (BOUCHER *et. al*, 2005).

A fase de preparo das medições procedeu-se com a etapa de reativação das algas (SAPS) com exposição solar por 90 minutos, conforme protocolo fornecido pelo fabricante Lab_Bell Inc. Após etapa de ativação das enzimas, um volume de 2 mL de amostra foi aspirado por meio de seringa âmbar sem agulha. A seringa contendo a amostra era apoiada em posição vertical de forma que o orifício de entrada ficasse voltado para cima. Esta posição estratégia facilitava o recebimento de alíquota do concentrado SAPS, realizado com o a injeção de 0,1 mL da enzima, já ativada, por meio de uma segunda seringa. Mistura-se cuidadosamente a seringa âmbar, contendo agora a solução teste com a alíquota do concentrado de algas, por inversão por 5 vezes e espera-se um tempo de cura de 10 minutos. Após o tempo de cura da solução, dentro seringa âmbar, as leituras foram realizadas pelo biossensor LuminoTox[®] da marca Lab_Bell (Figura III. 14) com a transferência da amostra para uma cubeta de acrílico, a qual era inserida ao equipamento fornecendo os valores em porcentagem de inibição.



Figura III. 14: Kit LuminoTox®, composto do leitor, cubeta, seringa de cultura (âmbar) e seringa para inserção da organismo teste

3.7.10.3. TESTE MICROTOX®

Para a realização dos ensaios de toxicidade com o sistema Microtox® modelo M500 foram utilizadas amostras de efluentes não tratadas e amostras provenientes do tratamento fotoquímico e da irradiação UV em diferentes tempos de reação.

O procedimento emprega a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri* como organismo teste. A amostra contendo a bactéria deve ser analisada usando uma série de diluição (100 – 75 – 50 – 25 – 5 – 2,5%) utilizando para isso solução salinas de NaCl como diluente, e com isso obtêm-se diferentes concentrações do material que está sendo testado. A alteração na emissão da bioluminescência e a concentração do agente tóxico produzem uma relação dose/resposta. Os resultados são normalizados e a EC₅₀ (concentração que produz uma redução de 50% na emissão de luz) é calculada. A Figura III. 15 ilustra em detalhes o equipamento *Microtox*® utilizado para avaliar a toxicidade.

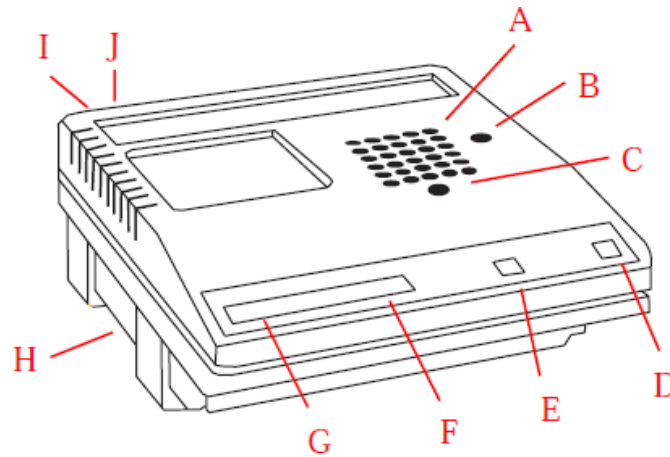


Figura III. 15: Ilustração do equipamento Microtox® M500

Destacam-se da Figura III. 15 os seguintes campos:

(A) Bloco incubadora com controle de temperatura composto de 6 fileiras para armazenar as series de diluições. Este é o local onde propriamente se realiza o teste;

(B) Célula *REAGENT*: local onde se posiciona o frasco contendo as células com o reconstituente;

(C) Célula *READ*: local onde são medidos os níveis de bioluminescência emitidos pelas bactérias;

Nota: As células *READ* e *REAGENT* possuem controle de temperatura.

(D) Botão *SET*: botão utilizado para calibrar o sistema analisador com a luz emitida pelo reativo padrão que está naquele momento na célula *READ*;

(E) Botão *READ*: botão utilizado para registrar a bioluminescência emitida pela amostra contendo as bactérias;

(F) Luzes de sinais e advertências;

(G) Tela digital onde se observa os níveis de luz emitidos;

(H) Ventilador (*cooler*) e filtro, localizado sobre o centro inferior do analisador;

(I) Conexões, fusíveis, seletor de voltagem;

(J) Seleção do modo (varia a temperatura do ensaio), neste caso 15°C;

O procedimento de análise segue a marcha analítica: Primeiramente, as bactérias, que são mantidas congeladas liofilizadas, são colocadas em contato com

um reconstituente não tóxico, mantendo-se a suspensão bacteriana reconstituída na câmara de pré-resfriamento do próprio equipamento.

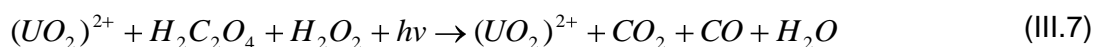
São realizadas diluições de cada uma das amostras teste, as quais são mantidas nas câmaras de incubação do equipamento. Após este procedimento as bactérias são adicionadas as amostras e permanecem atuando por 15 minutos. Após o período de incubação realiza-se a medida da bioluminescência e o próprio sistema compara a diferença de luz emitida pela amostra alvo e pela amostra controle (um branco, contendo apenas o diluente). A diferença entre a luz emitida pelos brancos e pela emitida pelas amostras é associada ao efeito que estas últimas têm sobre os microrganismos. A metodologia da análise requereu soluções salinas de NaCl a 2 e 20% (p/v) provenientes do kit de análise, e utilizadas para regular o equilíbrio osmótico da bactéria nas amostras teste, assegurando-se de que a diminuição da emissão da luz pela bactéria seja devida exclusivamente ao efeito dos contaminantes presentes na amostra. Outro fator a ser controlado é o pH que deve estar por volta de 7.

O sistema Microtox® indica a diferença da bioluminescência em um sinal elétrico mostrando assim seu valor no visor na parte frontal. A concentração efetiva que causa 50% de redução da bioluminescência obtida no período de incubação de 15 minutos ($EC_{50,15min}$) é expressa em porcentagem (% v/v).

3.7.11. DETERMINAÇÃO DO FLUXO RADIANTE DAS LÂMPADAS UV

Para determinar a intensidade fotônica das lâmpadas de UV-C foi utilizado o experimento actinométrico que se baseia na decomposição do ácido oxálico em presença de uma solução de nitrato de uralino (VOLMAN & SEED, 1964; HEIDT *et al.*, 1979; VICENTE & ESPLUGAS, 1983).

Esta determinação avalia a fração de fótons que efetivamente é emitida pelo sistema de lâmpadas. Na reação, a absorção de um quantum de luz pelo par actinométrico oxalato-uranila ($C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$) ativa o íon uranila levando-o a um estado eletronicamente excitado, que posteriormente transfere sua energia para a molécula do ácido oxálico decompondo-o conforme é apresentado na Equação III.7.



Esta reação apresenta um rendimento quântico de 60% na faixa espectral compreendida entre 200 – 430 nm. A concentração do ácido oxálico remanescente foi determinado por titulação permanganométrica descrita no procedimento experimental detalhado a seguir.

Preparou-se 2 L de solução de ácido oxálico (0,05 M) e de nitrato de urânio (0,01 M) em ambiente protegido da luz direta. Com esta solução posta no reator, inicia-se a contagem do tempo reacional imediatamente após ativação das lâmpadas. Foram extraídas alíquotas de 10 mL em triplicata em tempos pré determinados, sendo adicionadas a um *Erlenmeyer* contendo um meio ácido composto por 200 ml de água e 10 ml de ácido sulfúrico 98% com a finalidade de deter o avanço da reação devido a presença da luz ambiente. Uma titulação foi realizada com permanganato de potássio para determinação do ácido oxálico remanescente e quando comparada com a obtida na amostra inicial obteve-se a quantidade consumida desde o início da reação.

3.7.12. QUANTIFICAÇÃO DA EXPOSIÇÃO DO RADICAL OH NO PROCESSO DE H₂O₂/UV

A oxidação atribuída ao radical OH no processo de H₂O₂/UV foi medida indiretamente, usando a degradação do ácido para-clorobenzóico (pCBA) como composto de prova tanto em amostras de água ultra pura quanto em amostras de efluente secundário.

Os experimentos realizados usando o pCBA a uma concentração inicial de 240 mg L⁻¹ monitoraram a reatividade do radical OH, onde a sua exposição por intensidade da irradiação UV foi definida como R_{OH,UV} e determinada por meio de competitividade cinética ($k_{OH,pCBA} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (ROSENDEL *et al.* 2005 & 2006).

O pCBA foi determinado por HPLC no mesmo equipamento descrito no subitem 3.6.2, usando a mesma coluna, fase móvel e condições de eluição e injeção semelhantes como para a determinação da ATZ, no entanto, com o ajuste do detector UV em comprimento de onda de 237 nm. Foi confeccionado uma curva de calibração para o estudo a partir de uma solução mãe cobrindo uma faixa de 0,8 – 240 mg L⁻¹ (Apêndice F).

3.8. PARÂMETROS DE QUALIDADE UTILIZADOS PARA O REUSO DO EFLUENTE

O uso de parâmetros indicadores de qualidade com a finalidade de se obter um insumo apto ao reuso não é algo novo, podendo-se citar os parâmetros turbidez, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e coliformes totais e fecais entre os indicadores mais significativos (EDZWALD *et al.*, 1985).

No Brasil, os padrões de potabilidade e os procedimentos relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano foram estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº518/2004. No entanto, a existência de outras normativas, não só específicas para reuso de efluentes, mas também em alguns casos consideradas referências no que diz respeito à reutilização de águas serão consideradas para avaliar a adequação do efluente tratado ao reuso. Cada regulamento com suas modalidades de reuso associados a valores de parâmetros de qualidade de água podem ser observados pelas Tabela II. 7 a Tabela II. 15.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo para adequação ao reuso de amostras de efluente secundário de uma unidade de tratamento de esgotos domésticos utilizando o processo oxidativo avançado H_2O_2/UV . O monitoramento de parâmetros chaves para a obtenção de água de reuso foi ponderada segundo as normativas escolhidas, no entanto, outros parâmetros também foram avaliados, como a toxicidade e a degradação do pesticida atrazina, que representa um poluente prioritário não regulado diretamente.

As análises de biodegradabilidade, identificação de subprodutos de transformação da ATZ, medição indireta da exposição ao radical OH, avaliações de custos energéticos da radiação UV, assim como, algumas comparações em diferentes condições oxidativas também serão apresentadas.

Vale lembrar que, a literatura disponível não apresenta riqueza de dados sobre a degradação da ATZ em amostras de efluentes secundários provenientes de ETE. Os POA aplicados a efluentes domésticos são mencionados como uma alternativa quando os tratamentos convencionais não apresentam bom desempenho, como no caso de remoção de compostos orgânicos persistentes.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A Tabela IV. 1 apresenta os valores médios dos principais parâmetros de caracterização físico-química e biológica das amostras do efluente secundário (ES) utilizadas neste estudo.

Tabela IV. 1: Caracterização físico-química e biológica do efluente secundário

Parâmetro	Valor médio
pH	7,90 ± 0,09
SST (mg L ⁻¹)	12,2 ± 1,1
Alcalinidade (mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹)	507 ± 24
Turbidez (UNT)	4,1 ± 0,7
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,3144 ± 0,0126
COD (mg C L ⁻¹)	15,5 ± 1,2
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	52,0 ± 4,0
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	9,1 ± 1,4
Coliformes do tipo <i>E. coli</i> (ufc./100mL)	1,10 x10 ⁶ ± 5,10 x10 ⁴

Segundo a agência ambiental do Canadá (*Environmental Canada*) amostras de efluentes provenientes de estações de tratamento de esgotos municipais apresentam uma ampla variedade de constituintes residuais que, geralmente, são descritos pelas seguintes categorias: sólidos, substâncias dissolvidas ou em suspensão que exerçam uma demanda de oxigênio bioquímica, nutrientes, patógenos, matéria orgânica, metais e óleos e graxas. Ainda, segundo a mesma agência ambiental canadense há parâmetros que são usualmente escolhidos para representar a qualidade do efluente doméstico tratado, como a demanda química de oxigênio, a demanda biológica de oxigênio, sólidos suspensos totais, bactérias patogênicas e nutrientes na forma de fósforo ou nitrogênio.

A Tabela IV. 2 apresenta um faixa de valores típicos de concentração para alguns parâmetros físico-químicos e biológicos dentre os usualmente avaliados para amostras de efluentes tratados provenientes da saída de um tratamento biológico em uma ETE, segundo Monte & Albuquerque (2010) e Wu *et al.* (2009).

Tabela IV. 2: Faixa de valores típicos de alguns parâmetros em efluentes após um tratamento biológico de ETE

Parâmetro	Monte & Albuquerque (2010)	Wu <i>et al.</i> (2009)
DQO (mg O₂ L⁻¹)	80 – 140	-
DBO₅ (mg O₂ L⁻¹)	20 – 40	5 – 25
SST (mg L⁻¹)	10 - 50	5 – 25
N-NH₄ (mg L⁻¹)	10 – 20	-
Turbidez (UNT)	-	2 - 15
Coliformes fecais (ufc/100 mL)	10 ² – 10 ⁷	10 ⁴ – 10 ⁵

Assim, os resultados de caracterização obtidos para as amostras de efluente utilizado neste estudo podem ser considerados como típicos de em efluente proveniente de um tratamento biológico que utiliza lodo ativado. Vale destacar que os valores de caracterização de amostras de efluentes domésticos tratados podem diferir consideravelmente, ainda que os métodos de tratamento aplicados sejam semelhantes. Esta dificuldade em caracterizar o efluente é devido à importantes fatores como: volume de efluente tratado, fonte das substâncias químicas, presença e variedade de efluentes industriais, área servida e sazonalidade, que afetam diretamente a eficiência do tratamento.

4.2. DESINFECÇÃO

A evolução da desinfecção no sentido de assegurar a inativação dos microrganismos *E. coli*, colifagos somáticos (SOMCPH), bacteriófago utilizando a cepa CB390 de *E. coli* como hospedeiro (CB390) e clostrídios sulfito redutores (CSR) pela irradiação UV e pelo processo H_2O_2/UV pode ser observada pela Figura IV. 1 e Figura IV. 2, respectivamente.

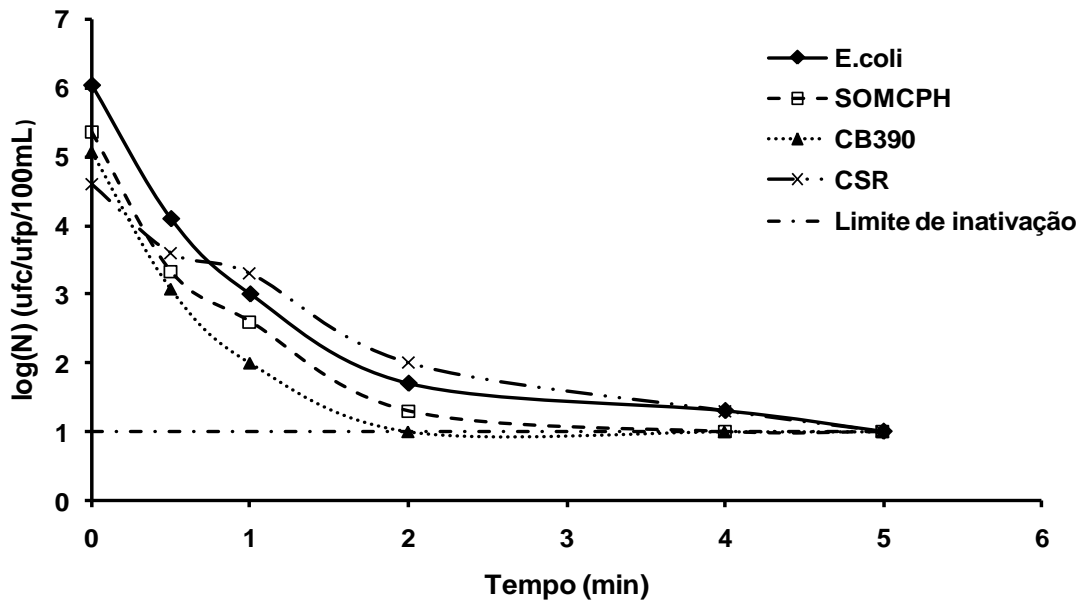


Figura IV. 1: Evolução da inativação dos microrganismos indicadores pela irradiação UV. (fluxo de energia UV = $7,02 \text{ J s}^{-1}$). Legenda: ufc = unidade formadora de colônia; ufp = unidade formadora de placa

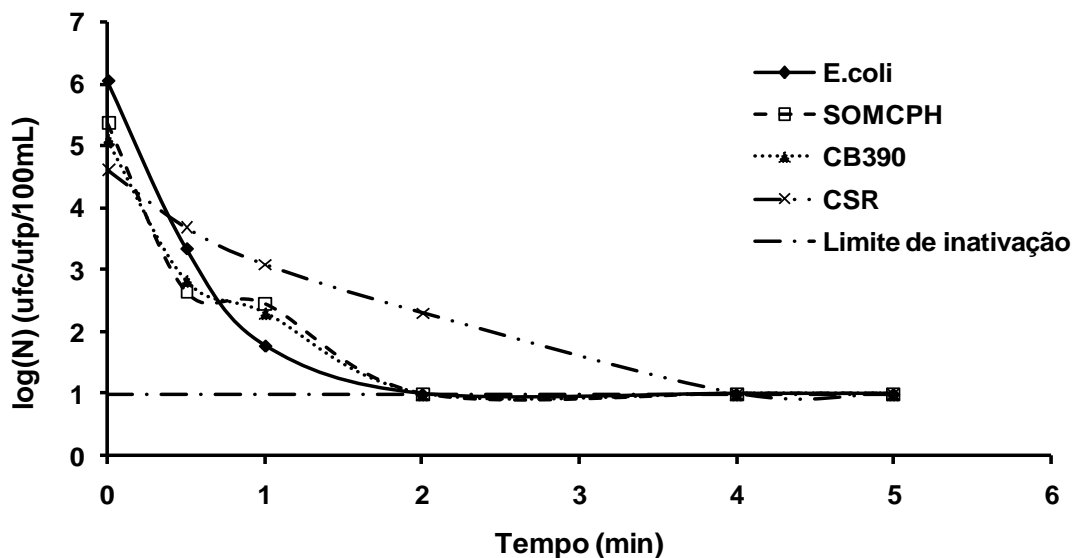


Figura IV. 2: Evolução da inativação dos microrganismos indicadores pelo processo H_2O_2/UV . ($[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia UV = $7,02 \text{ J s}^{-1}$). Legenda: ufc = unidade formadora de colônia; ufp = unidade formadora de placa

Ambos os processos de tratamento foram considerados efetivos para a inativação dos microrganismos logo nos primeiros minutos de tratamento. O monitoramento dos resultados indicaram que a ordem de resistência à inativação dos microrganismos indicadores pelo processo H₂O₂/UV seguiu: CSR > SOMCPH > CB390 > *E. coli*. Enquanto que, somente com a irradiação UV sugere-se uma resistência à inativação seguindo a ordem: CSR > *E. coli* > SOMCPH > CB390. A energia total emitida pelas lâmpadas UV para a completa inativação dos 4 microrganismos indicadores estudados foram de 2.106 J (aos 5 minutos de irradiação) e de 1.685 J (aos 4 minutos de reação) para o tratamento utilizando somente a irradiação UV e pelo processo de H₂O₂/UV, respectivamente.

Segundo o centro americano de controle de doenças (*Center of Disease Control, 2008*) a extensão do DNA do microrganismo envolvido é um dos principais fatores que influenciam a eficiência de inativação. Organismos que possuem um DNA mais longo são mais rapidamente destruídos por baixas doses de irradiação, enquanto que as bactérias, que possuem uma cadeia de DNA mais curta, necessitam de maiores doses. Porém, para inativar bactérias esporuladas são necessários doses de radiação 4 vezes maiores que as usadas para inativar as bactérias não esporogênicas. E de fato, observa-se pela Figura IV. 1 e Figura IV.2 que os microrganismos formadores de esporos (CSR) mostraram ser os mais resistentes a ambos os tratamentos. O mecanismo de resistências destes organismos esporulados pode estar associado à presença de um conteúdo celular mais complexo e envelado que resiste melhor aos efeitos deletérios ocasionados pelo processo H₂O₂/UV e pela radiação UV. As bactérias Gram positivas são mais resistentes do que as Gram negativas por possuírem uma maior espessura da parede celular (JAY, 2005).

Os indicadores típicos de bactérias aeróbias, como os coliformes fecais são poucos resistentes à inativação pela irradiação UV. Quando em amostras de águas de efluentes provenientes do tratamento biológico, estes organismos necessitam em média entre 2,5 – 3,0 mJ cm⁻² para atingir a inativação, enquanto que outros organismos, como os bacteriófagos, e muitos vírus são ligeiramente mais resistentes. Os organismos em forma de esporos, são considerados os mais resistentes à irradiação UV, necessitando de valores superiores a 10 mJ cm⁻² para a inativação completa (MASSCHELEIN, 2002, & OPPENHEIMER *et al.*, 1993, *apud* GEHR *et al.*, 2003). Este trabalho necessitou de 2,42 mJ cm⁻² para atingir a inativação do coliforme *E. coli* com o uso da radiação UV.

As tendências das curvas de inativação da Figura IV. 1 e Figura IV. 2 possuem distintos perfis decrescentes, em forma de dois estágios (com pequeno patamar),

sendo um perfil exponencial e uma forma quase linear. Essas tendências de comportamento de inativação para os 4 organismos indicadores estudados, indicam que o monitoramento de somente um único microrganismo indicador pode não ser apropriado.

Segundo Blatchley *et al.* (2001) o perfil em dois estágios é típico da inativação de bactérias usando a irradiação UV, onde o primeiro estágio é atribuído aos organismos que estão se movendo de modo mais dispersivo e o segundo declínio representa a inativação dos organismos que se encontram aglutinados, sendo mais difíceis de serem atingidos pela radiação. Um perfil linear ou exponencial pode sugerir que os organismos não se encontram aglomerado estando dispersos no meio. Outro fator a se considerado é a presença de partículas sólidas e o conteúdo de matéria orgânica na matriz do efluente que retarda a eficiência de um modo geral do processo de inativação promovido por um efeito protetor.

Paraskeva & Graham (2005) monitoraram a inativação da bactéria *E. coli* pelo uso exclusivo da radiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$ e irradiância de $3,75 \text{ W m}^{-2}$) em amostras de efluentes secundários de ETE (COT = $13,7 \text{ mg L}^{-1}$, SST = 13 mg L^{-1} e NT = 26 mg L^{-1}) e verificaram que a inativação completa deste indicador ocorria na faixa entre $400\text{-}500 \text{ mW s cm}^{-2}$.

Gehr *et al.* (2003) reportaram em seus estudos a utilização de 20 mJ cm^{-2} para atingir o primeiro estágio da inativação (platô) e de 60 mJ cm^{-2} para a inativação completa de organismos indicadores de coliforme fecal em amostras de efluentes secundários de uma estação de tratamento efluentes domésticos da cidade de Montreal, Canadá. Por isso, pelos resultados de inativação obtidos verifica-se que os processos foram bem eficientes, no entanto, funcionam melhores como agente virucida do que bactericida.

4.3. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) E FOTOLÍTICO (UV)

O monitoramento da degradação da ATZ pela peroxidação assistida pela irradiação UV contou com uma etapa de extração em fase sólida (EFS) para melhorar a quantificação do pesticida, que se encontrava em baixas concentrações nas matrizes estudadas. Por isso, após o tempo de tratamento, todo o volume de amostra contido no reator era utilizado na etapa de EFS. O sucesso nesta fase determina a validação do método empregado para quantificar o micropoluinte. Assim, para a

determinação da recuperação do pesticida na etapa de EFS foram realizados estudos de avaliação da recuperação dos materiais de extração utilizados (cartucho e disco) em diferentes concentrações de ATZ. A Tabela IV. 3 apresenta os valores de porcentagem de recuperação da ATZ para o cartucho HLB e para o disco de extração HLB, ambos da Oasis®.

Tabela IV. 3: Recuperação da ATZ para a etapa de extração em fase sólida

[ATZ] ₀ (mg L ⁻¹)	% de Recuperação	
	Cartucho HLB	Disco HLB
0,1	96,9 ± 1,1	98,7 ± 0,8
0,01	92,9 ± 2,1	94,6 ± 1,7
0,001	91,0 ± 0,9	90,8 ± 2,0
0,0005	79,3 ± 2,3	82,0 ± 2,7

Portanto, os resultados obtidos para o estudo de recuperação da ATZ podem ser considerados bons e validam a metodologia empregada para determinar o pesticida em baixas concentrações, obtidas após degradação pelo processo fotoquímico e irradiação UV em distintas condições. Para avaliar a influência da matéria orgânica contida na matriz do efluente secundário durante a oxidação da ATZ, uma concentração inicial de 100 µg L⁻¹ de ATZ foi preparada em amostras de ES e em amostras de água ultra pura (sistema de água Milli-Q) conforme apresenta a

Figura IV. 3, de onde observa-se claramente um perfil cinético de degradação exponencial.

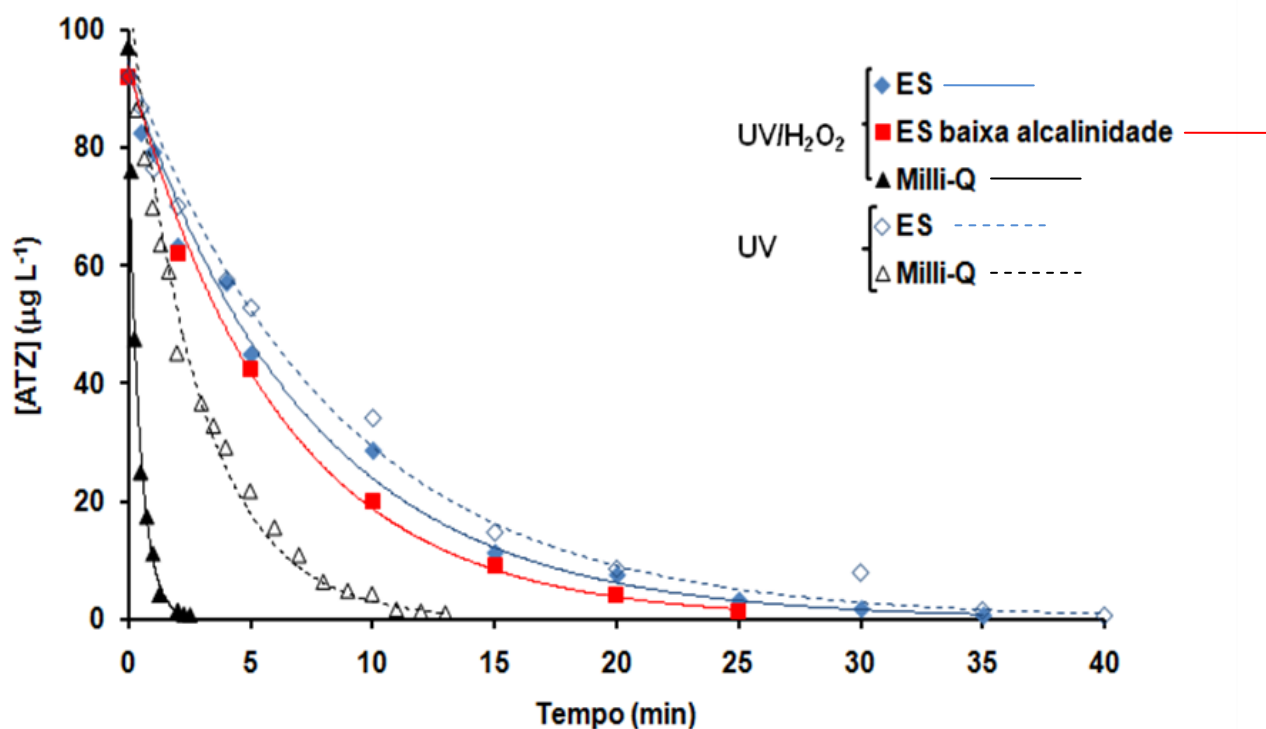


Figura IV. 3: Perfil de degradação da ATZ em amostras de ES, ES com baixa alcalinidade e em água ultra pura empregando o tratamento H₂O₂/UV e irradiação UV. Condições: [ATZ]₀ = 100 µg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

Observa-se que os dois sistemas de tratamento empregados foram capazes de reduzir a concentração da ATZ à níveis indetectáveis, apesar da forte influencia da matriz orgânica. Como esperado, a ATZ foi removida rapidamente pelos radicais OH em água ultra pura (H₂O₂/UV), obtendo uma eficiência de remoção de 99,4%. Entretanto, a complexa matriz orgânica diminuiu drasticamente a taxa da degradação de ATZ, interferindo diretamente, absorvendo e ou refletindo, a energia emitida pelas lâmpadas, diminuindo a sua disponibilidade para a produção dos radicais OH. A energia necessária para a degradação da ATZ aumentou de 1.053 J, em água ultra pura, para 14.742 J, em ES, energia esta necessária para atingir uma semelhante eficiência de remoção da ATZ, 99,3%. Na tentativa de verificar a influência de agentes inorgânicos sequestradores de radicais OH presentes no ES, os íons carbonato e bicarbonato foram removidos significativamente da solução por meio de *stripping* de CO₂, ao borbulhar ar em solução em pH ácido, e posterior ajuste de pH para o valor original da amostra. Como resultado, uma eficiência de 99,9% de degradação da ATZ foi atingida aos 25 minutos de tratamento, promovida pelo baixo conteúdo de CO₃²⁻ e HCO₃⁻, que como esperado atuavam no sistema como agentes sequestradores de radicais OH. Essa alteração na matriz do ES fez com que houvesse levemente um

aumento na velocidade de degradação da ATZ, como pode ser observado pelo aspecto da curva cinética de degradação do pesticida (curva em vermelho denominada na Figura IV. 3 como ES baixa alcalinidade). A redução na concentração das espécies carbonato e bicarbonato no ES alteraram conseqüentemente a energia utilizada pela irradiação UV para atingir uma alta eficiência de remoção da ATZ, reduzindo de 14.742 J para 10.530 J.

Pela Figura IV. 3 verificou-se que a ATZ também pôde ser degradada com o uso exclusivo da irradiação UV. Em água ultra pura foram necessários 13 minutos de reação para atingir uma eficiência de degradação da ATZ igual a 99,1%, representando um gasto de energia referente ao uso das lâmpadas de 5.476 J. Enquanto que, em ES somente com o uso da radiação UV, a degradação da ATZ estendeu a reação para 40 minutos para alcançar 99,5% de eficiência de eliminação da ATZ, representando um gasto de energia com as lâmpadas de 16.848 J.

Como pode ser observado ainda pela Figura IV. 3, houve uma diferença no comportamento da degradação da ATZ nas diferentes matrizes com a irradiação UV e pelo processo H₂O₂/UV. Resultado atribuído ao efeito sinérgico entre o H₂O₂ e a radiação UV gerando o radical OH. Semelhante efeito vem sendo relatado em outros trabalhos da literatura que utilizaram o mesmo processo fotoquímico, verificando melhoras como a maior remoção da matéria orgânica de amostras de águas naturais (rios e lagoas) (GOSLAN *et al.*, 2006; TOOR & MOHSENI, 2007). Tal fato é esperado e explicado pela geração dos radicais OH que ocorre no processo H₂O₂/UV, que oxida os diferentes compostos presentes no sistema de modo não seletivo (ARAÚJO, 2002; GOGAT & PANDIT, 2004; RUAS, 2008).

Os dados obtidos da transformação da ATZ puderam ser ajustados segundo um modelo cinético simples de pseudo-primeira ordem (Figura IV. 4), sem levar em consideração as diversas condições da reação. A Equação IV.1 descreve o modelo proposto.

$$\ln \frac{[ATZ]}{[ATZ]_0} = -kt \quad (IV.1)$$

Onde k é a constante cinética aparente de pseudo-primeira ordem em min⁻¹ para a degradação da ATZ.

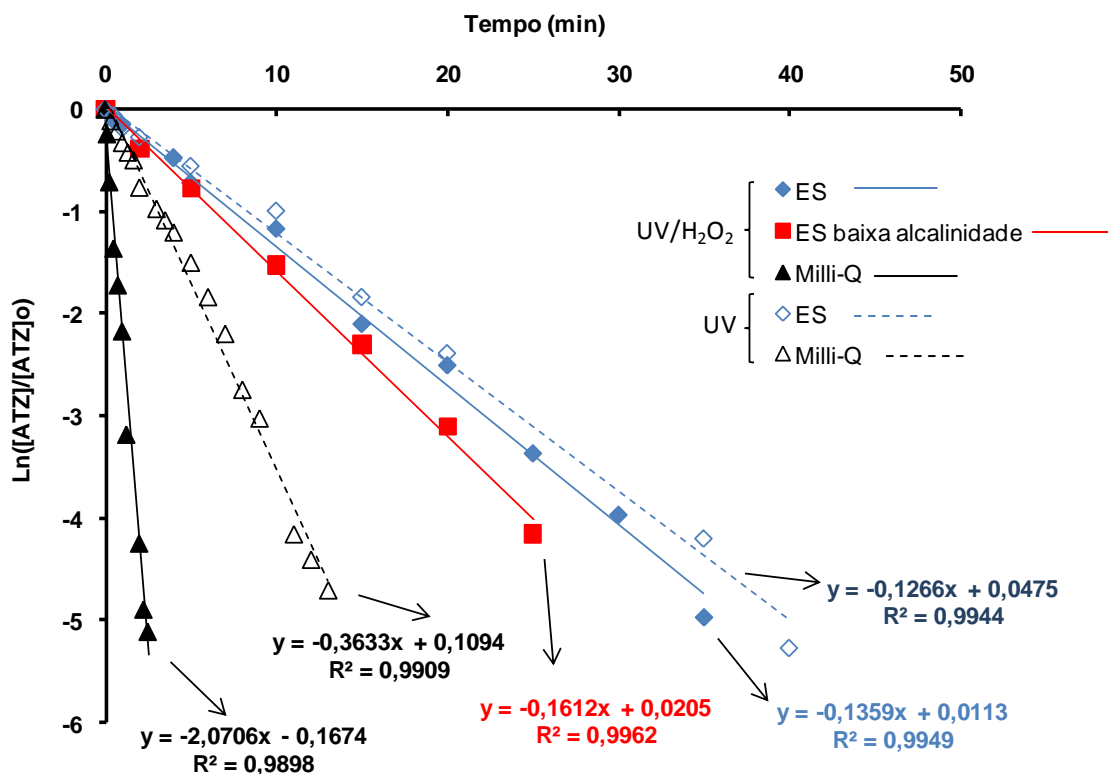


Figura IV. 4: Ajuste cinético segundo um modelo de pseudo-primeira ordem para a degradação da ATZ em diferentes matrizes. Condições: [ATZ]₀ = 100 µg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

A linearidade dos dados utilizando esse modelo cinético foi bem adequada, uma vez que o valor de R² se encontrou por volta de 0,990. As equações geradas por esse ajuste forneceram os valores das constantes cinéticas aparente de pseudo-primeira ordem para cada reação de degradação da ATZ apresentada na Tabela IV. 4.

Tabela IV. 4: Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ATZ em diferentes processos e matrizes

Processo	Sistema aquoso	k (min ⁻¹)
H ₂ O ₂ /UV	Milli-Q (água ultra pura)	2,0706
	ES	0,1359
	ES baixa alcalinidade	0,1612
UV	Milli-Q (água ultra pura)	0,3633
	ES	0,1266

Levando-se em consideração os valores dos k cinéticos da Tabela IV. 4 foi possível ter uma idéia numérica dos seguintes fatores: da influência da matéria orgânica que age sobre os radicais OH durante a degradação da ATZ, da influência dos agentes inorgânicos sequestradores de radical OH e da contribuição da irradiação

UV no sistema, calculados pelas Equações IV.2, IV.3 e IV.4, respectivamente. Assim, foi avaliado que a reação entre os radicais OH com a matéria orgânica afetou a cinética de degradação da ATZ, retardando-a em 93%. Portanto, a competição do oxidante entre o micropolvente alvo e a matéria orgânica é um fator que controla a cinética da degradação da ATZ. O uso dos k cinéticos para calcular a contribuição dos sequestradores de •OH causado pela alcalinidade no ES, determinou uma contribuição de 18,5% do total de agentes sequestradores atribuído à presença de HCO₃⁻ e de CO₃²⁻. Por fim, utilizando a Equação IV.4 para avaliar a contribuição da radiação UV-C (254 nm) sobre o sistema, foi possível determinar um valor de 17%.

$$MO_{efeito} = \frac{\epsilon_{UV/H_2O_2-MQ} - k_{UV/H_2O_2-ES}}{k_{UV/H_2O_2-MQ}} \quad (IV.2)$$

$$Alk_{efeito} = \frac{\epsilon_{UV/H_2O_2-ES-b-alk}}{k_{UV/H_2O_2-ES}} \quad (IV.3)$$

$$UVC_{efeito} = \frac{\epsilon_{UV-MQ}}{k_{UV/H_2O_2-MQ}} \quad (IV.4)$$

4.4. TRATAMENTO QUÍMICO (H₂O₂)

Como esperado, o tratamento utilizando somente o peróxido de hidrogênio não reduziu a concentração da ATZ ao longo do tempo de exposição, como pode ser observado pela Figura IV. 5.

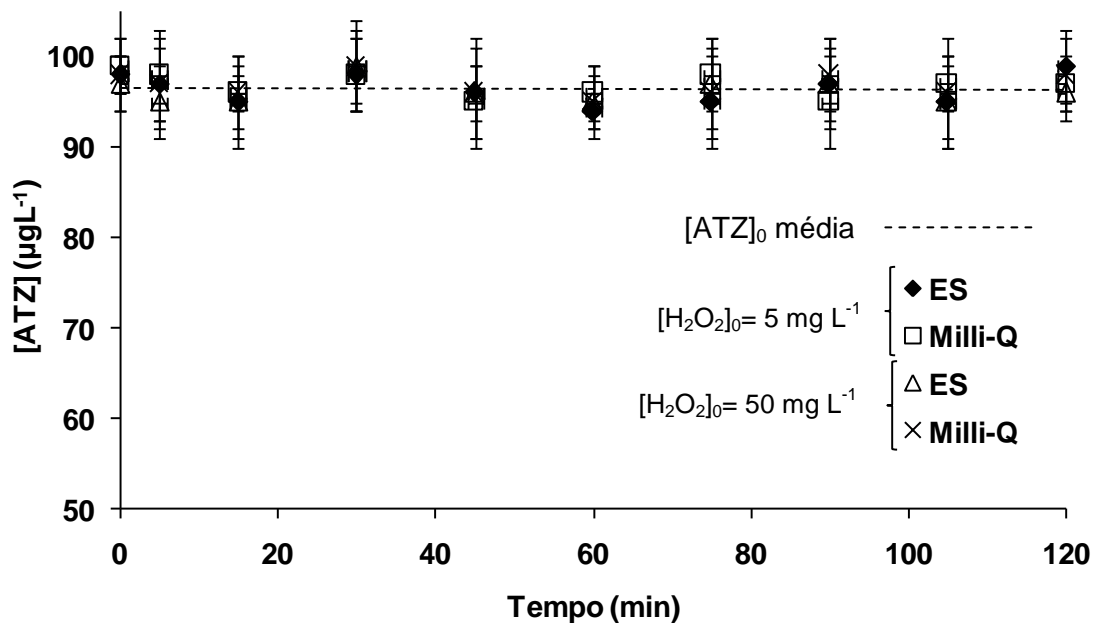


Figura IV. 5: Perfil de degradação da ATZ em amostras de ES e em água ultra pura empregando o tratamento exclusivo com H₂O₂

Os resultados obtidos sugerem que a o poder oxidante proveniente do peróxido de hidrogênio não é suficiente para degradar a molécula de ATZ nas condições estudadas, uma vez que a concentração do poluente se manteve estatisticamente inalterada. Este comportamento sugere a aplicação de um tratamento oxidativo mais energético, como o uso combinado da radiação UV com o H₂O₂, Figura IV. 3. Os resultados das concentrações de H₂O₂ residual obtidos em função do tempo de exposição com a ATZ, apresentados pela Figura IV. 6, corroboram para a teoria de que a peroxidação em ausência de radiação UV não é indicada para a degradação do pesticida.

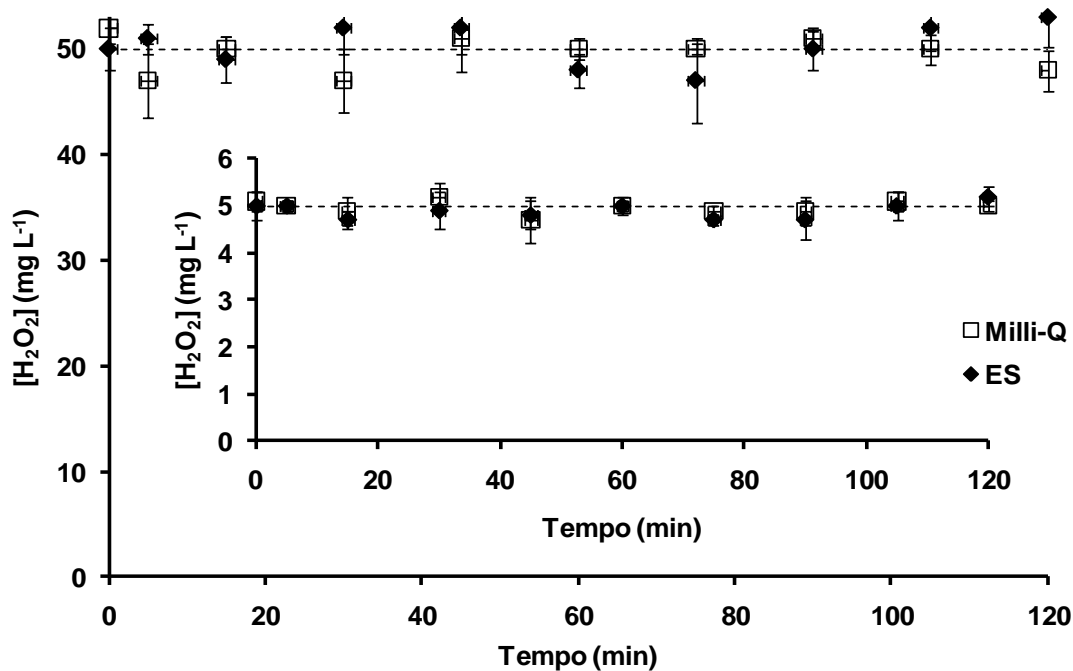


Figura IV. 6: Concentrações de H₂O₂ residual para o tratamento da degradação da ATZ em amostras de ES e em água ultra pura empregando o tratamento exclusivo com H₂O₂

Observa-se que o peróxido de hidrogênio, ainda que em elevada concentração, não é consumido, uma vez que a concentração do peróxido residual permanece, estatisticamente, constante ao longo do tempo de exposição, independente da matriz utilizada. Assim, conclui-se que apesar do H₂O₂ ser utilizado em aplicações específicas, como o branqueamento de papel na indústria têxtil, em indústrias como a alimentícia e a petroquímica (TEIXEIRA & JARDIM, 2004) a ATZ presente tanto nas amostras de água ultra pura quanto em amostras de efluente secundário não foi degradada pelo peróxido de hidrogênio nas concentrações estudadas. A peroxidação em efluentes, segundo Brito e Rangel (2008) é pouco utilizável, uma vez que sua ação pode ser potencializada pela formação dos radicais OH por meio de combinação com catalisadores ou radiação UV, salvo utilizações específicas onde o seu estado molecular é preferível por apresentar elevada eficiência de oxidação e baixo custo de operação.

4.5. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

No que tange ao tratamento fotoquímico, que se supõe ser eficiente na redução dos parâmetros físico-químicos, o seu emprego nas amostras de efluentes secundários não produziu resultados inteiramente satisfatórios. Como pode ser observado pela Figura IV. 7, não houve uma redução expressiva do parâmetro

carbono orgânico dissolvido (COD), nas condições utilizadas. No entanto, observa-se uma redução significativa da absorvância em 254 nm, um indicativo do grau de aromaticidade da amostra, que sugere que há uma transformação da matéria orgânica promovido pelos radicais OH gerados no processo foto-químico afetando mais facilmente a aromaticidade que a mineralização dos compostos. Ou seja, nas condições estudadas, ocorre majoritariamente uma transformação e não a decomposição que leva a mineralização das substâncias. Esta tendência foi observada tanto em amostras de ES com elevado teor de carbonatos, quanto em amostras de ES com baixo teor dos íons carbonato e bicarbonato.

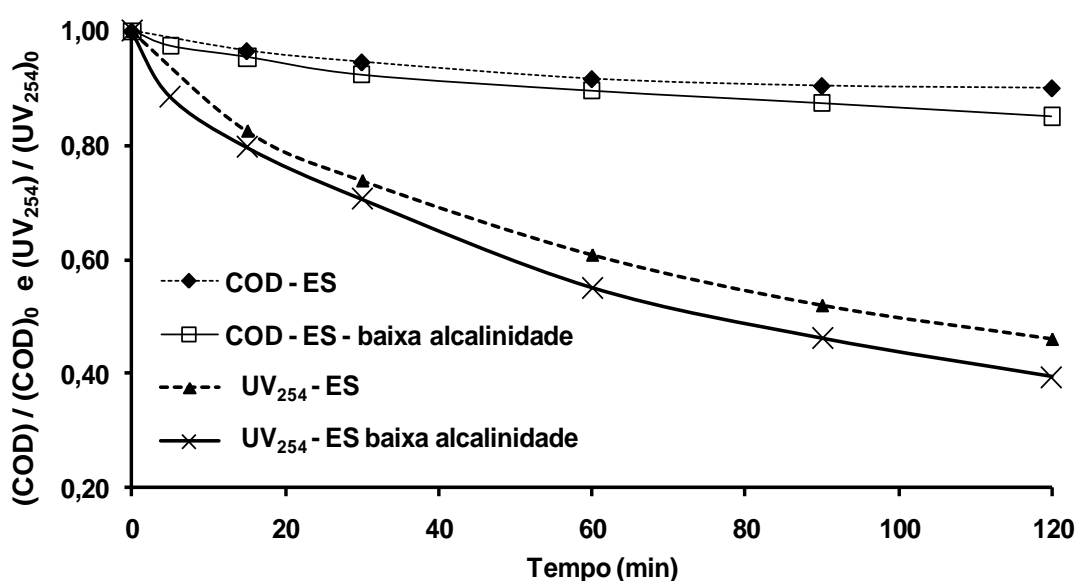


Figura IV. 7: Remoção de COD e redução da absorvância em UV₂₅₄ ao longo do tempo para o processo H₂O₂/UV para as amostras de ES em baixas e altas concentrações de alcalinidade. Condições: [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

Ao final de 120 minutos de reação as reduções do parâmetro UV₂₅₄ foram de 53,4 e 60,6 % para as amostras de ES e ES com baixa concentração de HCO₃⁻ e CO₃²⁻. Enquanto que, as eficiências de redução para o parâmetro COD nestas mesmas matrizes foram de 10,0 e 14,9%, respectivamente.

Com isso, verifica-se que o processo H₂O₂/UV empregado nas condições de estudo, foi energético o suficiente para promover a degradação do pesticida com elevada eficiência, e a redução de parâmetros mais suscetíveis ao ataque do radical OH, como a aromaticidade, no entanto, não foram observadas remoções da matéria orgânica, como a mineralização. Semelhante resultado, em relação aos parâmetros UV₂₅₄ e COD, empregando concentrações de peróxido de hidrogênio relativamente

baixas como a empregada no presente estudo, também foi observado por Sarathy & Mohseni (2010) que monitoraram a fotodegradação ($[H_2O_2]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$, radiância = 2.000 mJ cm^{-2} e 125 minutos de tratamento) de amostras de águas de rio dos EUA. Esses autores reportam uma remoção de 4 e 30% para o COD e UV_{254} , respectivamente e associaram a baixa mineralização às características da matéria orgânica natural das amostras.

De uma forma geral, a oxidação da matéria orgânica presente em amostras naturais, como rios e lagoas, em estudos que empregam os POA relatam uma maior facilidade de redução do grau de aromaticidade (UV_{254}) que o parâmetro COD: H_2O_2/UV (GOSLAN *et al.*, 2006; SANLY *et al.*, 2007; MONCAYO-LASSO *et al.*, 2008), TiO_2/UV (UYGUNER *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2008a; LIU *et al.*, 2008b & 2010), e processo de Fenton (SANLY *et al.*, 2007; MONCAYO-LASSO *et al.*, 2008 & 2009; NIE *et al.*, 2010).

Contudo, outros parâmetros físico-químicos além da absorbância em UV_{254} foram afetados significativamente pelo tratamento fotoquímico. A Figura IV. 8 e a Figura IV. 9 apresentam a monitoramento da turbidez e dos sólidos suspensos totais (SST), ao longo do período de oxidação para o processo H_2O_2/UV .

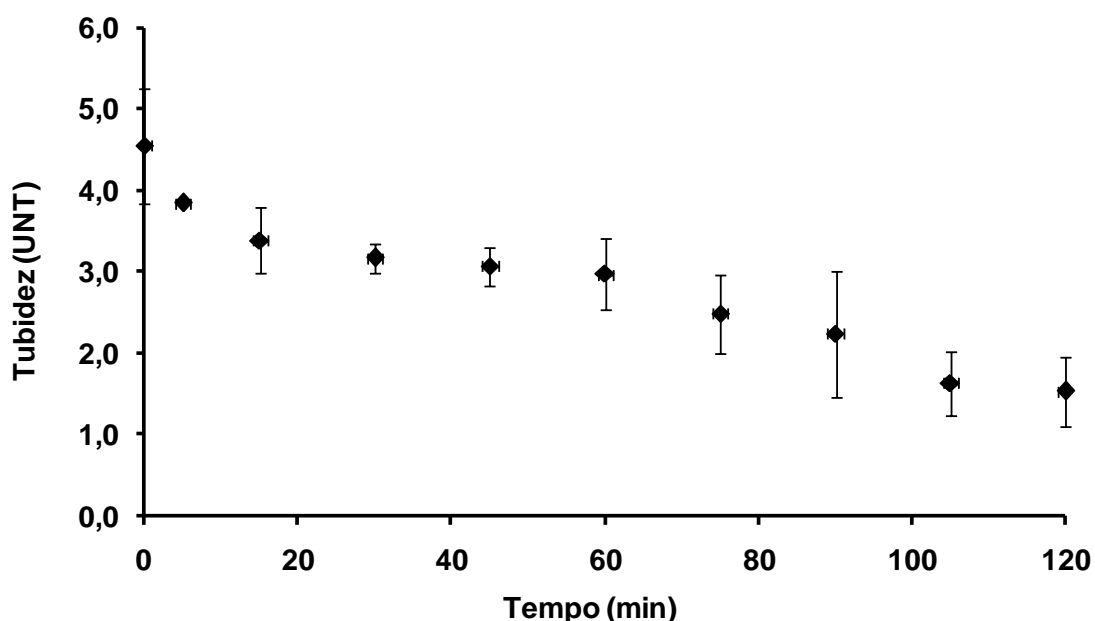


Figura IV. 8: Variação da turbidez para o processo fotoquímico aplicado em amostras de ES. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$

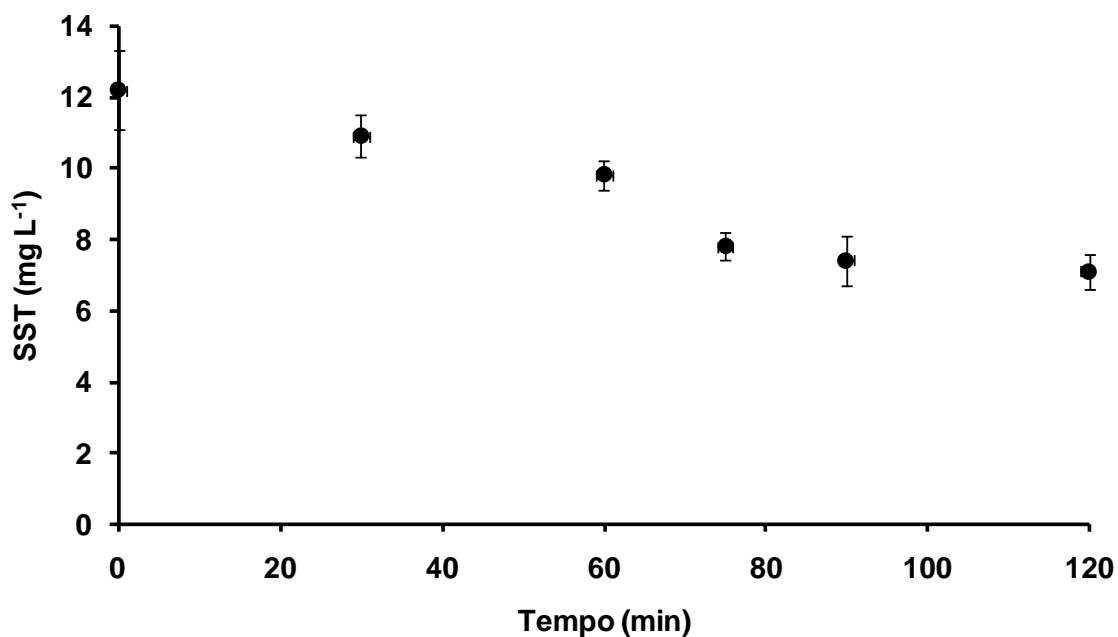


Figura IV. 9: Variação da concentração de sólidos suspensos totais para o processo fotoquímico aplicado em amostras de ES. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$

Verifica-se que o a geração dos radicais OH no processo H_2O_2/UV promoveu uma redução dos valores de turbidez e SST nas amostras de efluente. Após um tempo de reação de 120 minutos foi possível obter uma eficiência de redução de 66,4 e 41,8 % para os parâmetros turbidez e SST, respectivamente. No entanto, verifica-se que aos 90 minutos de reação, esses mesmos parâmetros atingem um platô, não observando uma redução significativa com o tempo reacional. Tendência possivelmente explicada pela baixa concentração de H_2O_2 ($< 2,0 \text{ mg L}^{-1}$) presente no sistema após este período (perfil de redução da $[H_2O_2]_{\text{residual}}$ não apresentado).

4.6. IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS DE OXIDAÇÃO DA ATZ

A transformação da molécula de ATZ pode ocorrer sob diversas vias reacionais, produzindo geralmente compostos de baixo peso molecular. As possíveis reações de degradação da atrazina são a desalogenação, a N-desalquilação ou a desaminação. A desalogenação, no caso da ATZ, refere-se a remoção do cloro presente na estrutura do anel s-triazina. As reações de desalquilação conduzem à remoção das cadeias laterais alquil do anel aromático, produzindo produtos de degradação que podem ainda sofrer nova reação de desalquilação. As reações de desaminação removem os grupos amino da cadeia lateral (BOUQUARD *et al.*, 1997).

A fim de uma melhor compreensão da transformação da ATZ durante o tratamento fotoquímico pretendeu-se identificar os subprodutos de oxidação deste composto utilizando um HPLC-TOF-MS. Este equipamento proporcionou a identificação de compostos por medidas de massas exatas, tanto dos íons moleculares protonados quanto dos fragmentos de íons presentes no espectro. Os dados foram obtidos por meio de um *software* que calcula a composição elementar e a fórmula empírica dos íons correspondentes, proporcionando uma lista dos possíveis resultados que melhor se ajustam a massa medida.

A informação sobre a composição elementar dos subprodutos de transformação da ATZ, junto com o conhecimento da estrutura do composto que os procede e os mecanismos de transformação (fotólise e oxidação fotoquímica) que os originam, conjecturam um importante ponto de partida para compreensão do processo.

Infelizmente, devido à presença de um grande número de compostos orgânicos no efluente secundário, as análises foram realizadas em água ultra pura, tanto para o processo H_2O_2/UV quanto para o tratamento com a irradiação UV. Por isso, as estruturas propostas se limitam da transformação da ATZ pela reação com o radical OH ou pela fotólise direta. A Figura IV. 10 apresenta os cromatogramas obtidos ($\lambda = 221$ nm) ao longo do processo H_2O_2/UV e com o tratamento exclusivo da radiação UV.

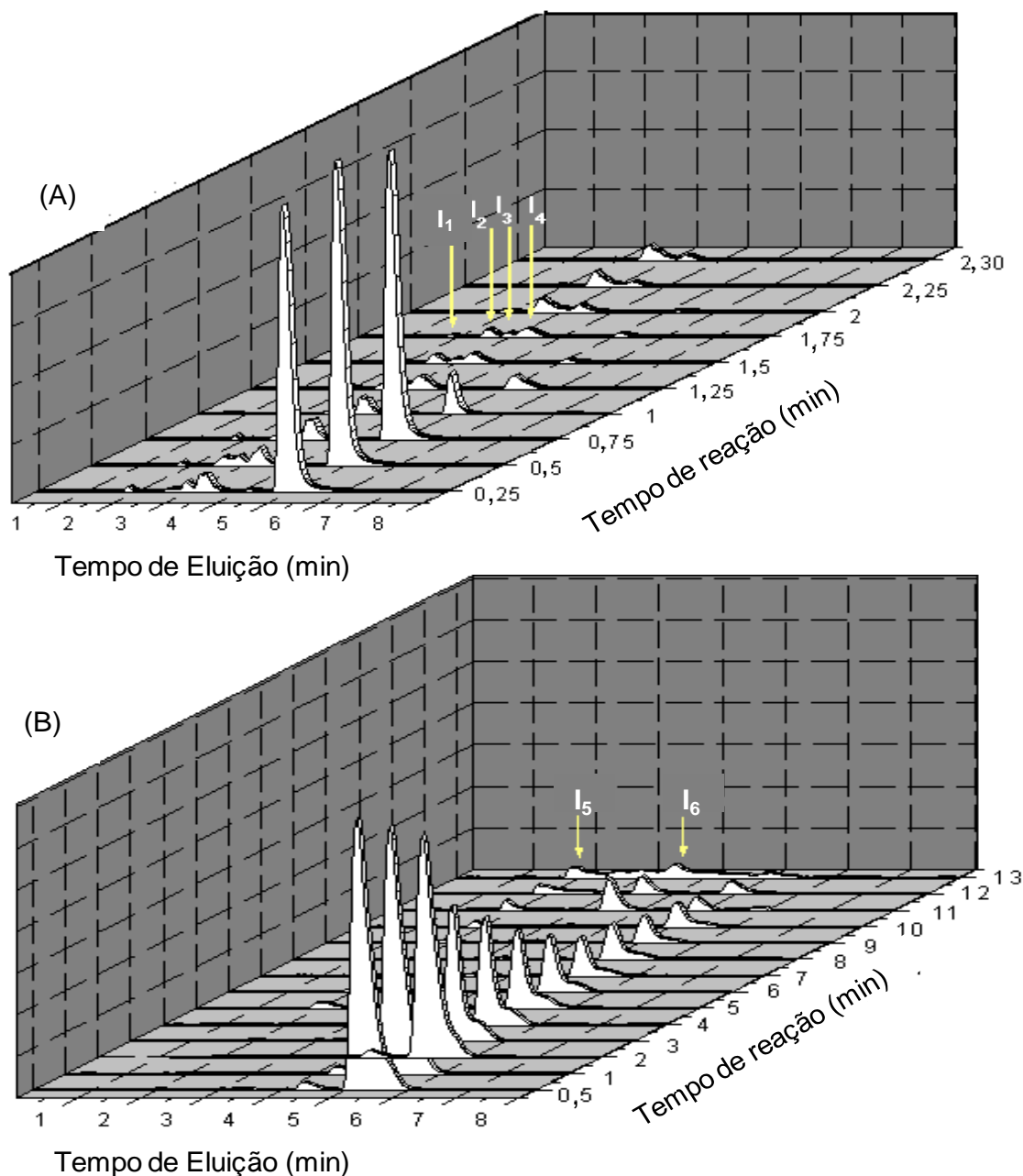


Figura IV. 10: Cromatogramas obtidos para a degradação da ATZ em água ultra pura para diferentes tempos de reação. (A) para o processo H_2O_2/UV e (B) para a irradiação UV. Condições: $[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$

De acordo com os espectros registrados, o pico da ATZ pôde ser identificado por volta de 5 minutos de eluição. Ademais, com o passar do tempo de exposição da ATZ aos radicais OH, ou só com a irradiação UV, observa-se a presença de novos picos em diferentes tempos de eluição, sugerindo a formação de subprodutos de degradação. Pela Figura IV. 10(A) observa-se quatro bandas de absorção adicionais identificadas com significativa intensidade para o processo H_2O_2/UV , enquanto que pela Figura IV. 10(B) verifica-se o surgimento de outras duas bandas de absorção para a irradiação UV, todas antes dos 5 minutos de eluição. Portanto, a fim de identificar se

tais picos se referem a produtos da transformação da ATZ, foram coletadas amostras para ser injetadas no equipamento HPLC-TOF-MS representativas dos tempos de reação de 1,5 e 13 minutos para os processos H₂O₂/UV e para a irradiação UV, respectivamente. Os resultados dos espectros de massas e a estrutura da molécula da ATZ são apresentados pela Figura IV. 11.

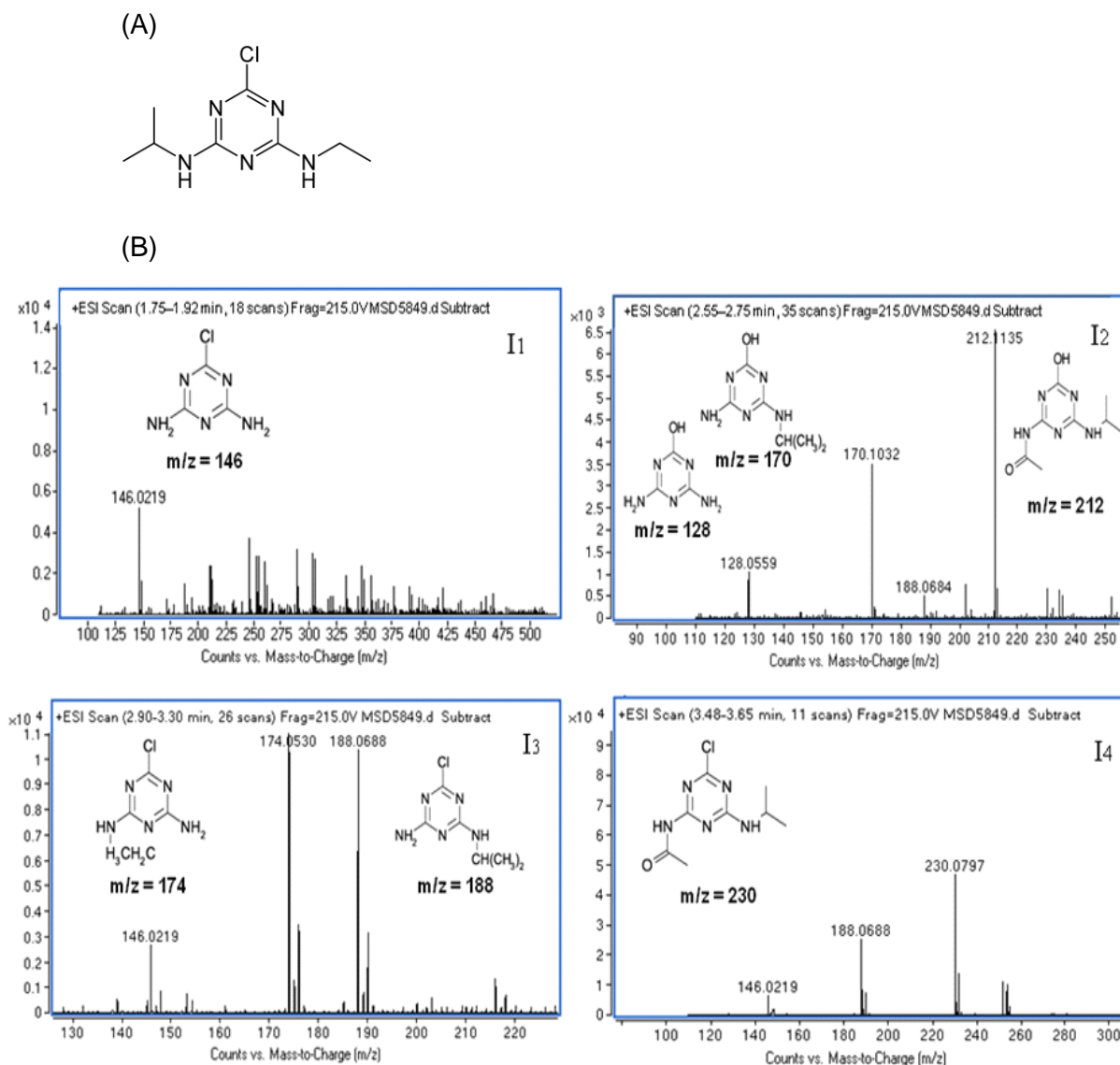


Figura IV. 11: Estrutura molecular da ATZ em (A). Espectro de massa e estruturas propostas para subprodutos da degradação da ATZ em água ultra pura, em (B) para o processo de H₂O₂/UV após 1,5 minutos de tratamento e em (C) para a irradiação UV após 13 minutos de tratamento

(continuação Figura IV. 11)

(C)

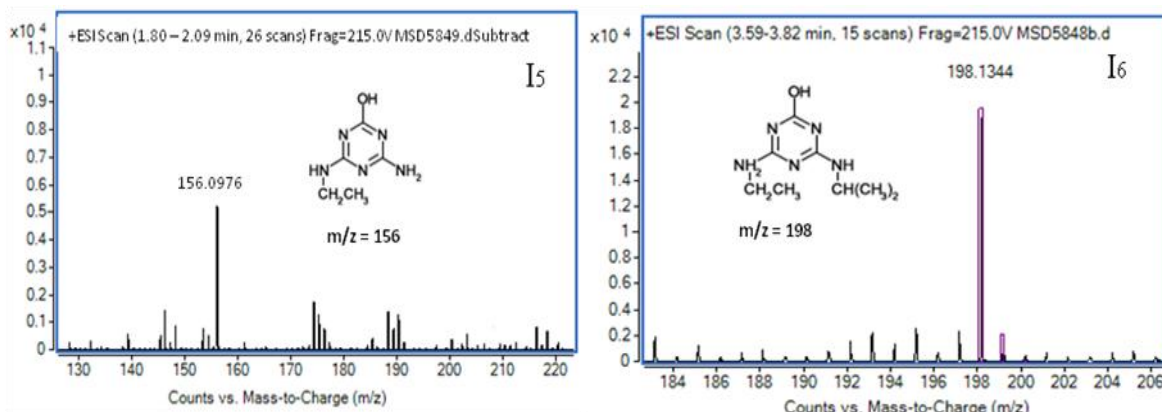


Figura IV. 11: Estrutura molecular da ATZ em (A). Espectro de massa e estruturas propostas para subprodutos da degradação da ATZ em água ultra pura, em (B) para o processo de H₂O₂/UV após 1,5 minutos de tratamento e em (C) para a irradiação UV após 13 minutos de tratamento

Da amostra proveniente do processo H₂O₂/UV foram identificados sete principais fragmentos de íons (m/z) que puderam ser associados às estruturas moleculares sugeridas na Figura IV. 11(B). O que se segue é a melhor hipótese do aparecimento de tais estruturas, admitindo-se que o radical OH seja o principal responsável pela transformação da molécula de ATZ devido a seu elevado poder oxidante. Neste caso, sugere-se que a reação de descloração toma lugar, oxidando o anel s-triazina da molécula da ATZ na posição C-Cl, onde o átomo de cloro é substituído pelo grupo hidroxila, gerando então como produtos de reação compostos s-triazina hidroxilados (I₂). Além disso, os radicais OH podem facilmente formar grupos alquílicos (I₄) resultantes da cloro-desalquilação (I₁ e I₃).

O espectro de massa da Figura IV. 11(C) apresenta os dois compostos identificados pela fotólise direta, sugerindo que a irradiação UV também pode ser eficaz para a degradação da ATZ promovida pelas reações de descloração e desalquilação. Neste caso, os intermediários identificados podem ser produtos da clivagem induzida pela fotólise direta sob a irradiação UV 254 nm. Os foto-produtos majoritários provenientes da estrutura excitada da ATZ ao absorver a irradiação em 254 nm resultou no reajuste do átomo de cloro do anel s-triazina pelo grupo OH (descloração – hidroxilação) (I₆) e conseqüente reação de desalquilação (I₅) (CHENG *et al.*, 2009; CHAN & CHU, 2005; BALCI *et al.*, 2009).

Listados na Tabela IV. 5 estão os sete intermediários majoritários sugeridos da transformação da ATZ durante o processo H₂O₂/UV e da irradiação UV.

Tabela IV. 5: Intermediários de oxidação propostos identificados por HPLC-TOF-MS

Compostos	Valor de m/z
Processo H₂O₂/UV	
2-cloro-4,6-amino-1,3,5-triazina (DEIA)	146
2- hidroxi-o-4,6-diamino- s- triazina (OAAT)	128
2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina (DEHA)	170
2-hidroxi-4-acetamido-6- isopropilamino -s-triazina (ODIT)	212
2 -cloro-4-etilamino-6-amino-1,3,5- triazina (DIA)	174
2-cloro-4-amino-6-etilamino-1,3,5-triazina (DEA)	188
2-cloro-4-acetamido-6-(isopropilamino)-s-triazina (CDIT)	230
Irradiação UV	
2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina (DIHA)	156
2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-1,3,5-triazina (HA)	198

Em ambos os experimentos, somente intermediários primários e secundários puderam ser identificados como produtos da cloro-dealquilação, oxidação alquímica, descloração-hidroxilação e descloroalquilação. A estabilidade do anel s-triazina e as baixas condições energéticas não permitiram a completa mineralização da ATZ em ácido cianúrico (2,4,6-triol-1,3,5-triazina), que é o último produto de degradação da molécula da atrazina (CHENG *et al.*, 2009; CHAN & CHU, 2005; BALCI *et al.*, 2009).

4.6.1. ROTA PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DA ATZ

Uma rota de transformação da ATZ tanto pela irradiação UV quanto pelo processo H₂O₂/UV pôde ser proposta a partir dos resultados de identificação dos intermediários pela técnica de HPLC-TOF-MS. Outras rotas de transformação da ATZ já foram descritas anteriormente por outros autores (TORRENTS *et al.*, 1997; HEQUET *et al.*, 2001; CHAN & CHU, 2005; CHENG *et al.*, 2009; BALCI *et al.*, 2009). A Figura IV. 12 apresenta uma sugestão para a rota de degradação da ATZ pelo processo H₂O₂/UV

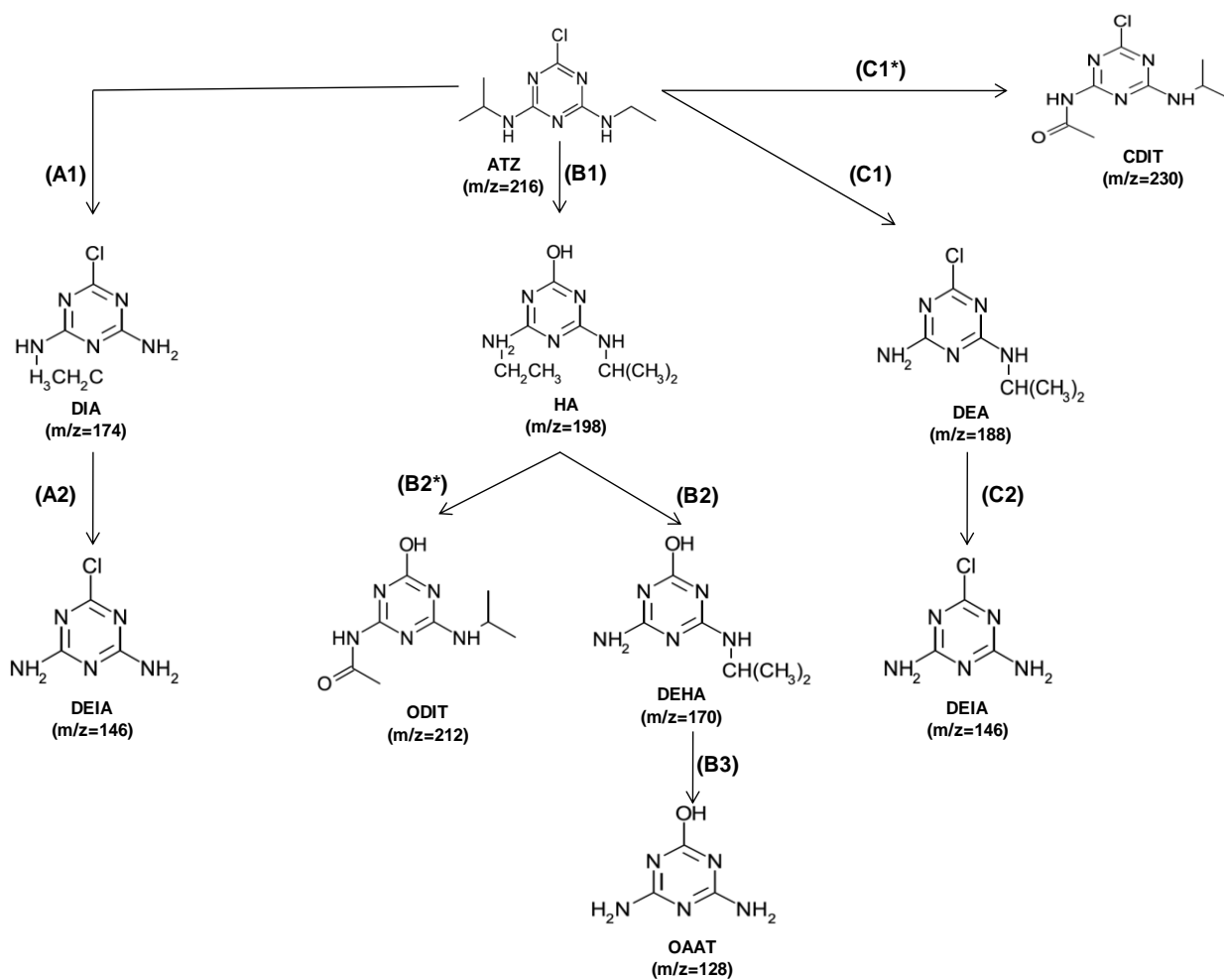


Figura IV. 12: Rota proposta para a degradação da ATZ pelo processo H_2O_2/UV segundo os resultados obtidos pela identificação dos intermediários por HPLC-TOF-MS

Um estudo de quantificação dos compostos intermediários formados durante todo o processo oxidativo infelizmente não foi realizado devido a não utilização de compostos padrões e limitações do equipamento, e, portanto não é possível afirmar a via preferível de transformação do pesticida, tanto pelo processo H_2O_2/UV quanto pela irradiação UV. No entanto, sugerem-se alguns possíveis caminhos reacionais evoluindo do composto de partida, ATZ. A via B1, poderia ser um ataque preferível pelo radical OH devido às características do átomo de cloro, como elevada eletronegatividade, maior comprimento de ligação e baixa polaridade de ligação, que promoveria uma descentralização dos elétrons dentro do anel aromático facilitando assim a liberação do Cl^- (reação de desalogenação) com subsequente entrada do OH^- (reação de hidroxilação). Esta via de transformação promove a formação do composto HA (hidroxiatrazina), que por sua vez pode ser convertido por dois caminhos diferentes, B2 e B2*, formando respectivamente os compostos DEHA (dietilhidroxiatrazina) e o ODIT. A via de transformação B2, há uma reação de desalquilação que ocorre com o ataque do radical OH ao grupo CH_2-CH_3 , localizado

na amina do anel aromático, já a via de transformação B2*, para formar o ODIT, necessita-se que ocorra uma oxidação ao grupo etilamina, promovendo uma abstração do átomo de hidrogênio no carbono secundário com geração de um radical livre que em presença de oxigênio molecular dissolvido pode formar derivados segundo a Equação IV.5.



A partir do composto DEHA, sugere-se que haja uma nova reação (via B3) de desalquilação, mas agora direcionado a outra extremidade do anel, com um ataque ao grupo isopropilamino, resultando na formação do composto OAAT (amelina), a estrutura de menor peso molecular obtida durante o processo de identificação de subprodutos de degradação da atrazina pelo processo H₂O₂/UV.

As outras estruturas identificadas foram propostas pela reação de desalquilação ao grupo isopropilamino seguido de outra reação de desalquilação ao grupo etilamino, sem passarem pela reação de desalogenação, caminhos reacionais A1 e A2, obtendo os compostos DIA (deisopropilatrazina) e DEIA (desetildeisopropilatrazina), respectivamente.

Quando a reação de desalquilação ocorre inicialmente no grupo etilamino, há o surgimento do composto DEA (desetilatraxina), ilustrado pelo caminho reacional C1, que com subsequente reação de desalquilação ao grupo isopropilamino, via reacional C2, chegasse novamente à estrutura DEIA, composto com duas possíveis vias de obtenções sugeridas a partir de degradação da ATZ (vias de transformação A1-A2 e C1-C2).

O composto CDIT formado pelo caminho reacional C1*, é sugerido decorrente da reação de abstração do átomo de hidrogênio do grupo etilamino, descrito anteriormente pelas Equações II.1 e II.2.

De uma forma geral, foram identificados quatro intermediários primários, DIA, HA, DEA e CDIT, provenientes de reações de desalquilação, descloração e abstração do átomo de hidrogênio. Outras reações de desalquilação e abstração do átomo de hidrogênio realizado nos intermediários primários promoveram a geração de três subprodutos secundários, DEIA, ODIT e DEHA. Somente um intermediário terciário foi identificado, OAAT, após reação de desalquilação no intermediário secundário.

Segundo Torrents *et al.* (1997) o sistema que utiliza o radical OH como agente oxidante apresenta como produtos principais aqueles provenientes da reação de cloro-

alquilação. Enquanto que, a fotodegradação direta promove principalmente produtos descloro-desalquilados.

A Figura IV. 13 ilustra a rota proposta para a formação dos subprodutos de transformação da ATZ pelo tratamento utilizando a irradiação UV.

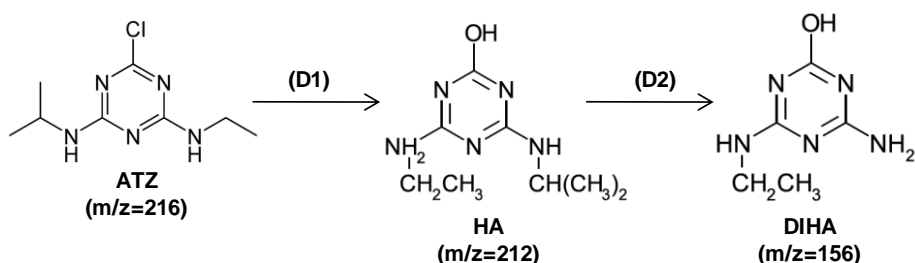


Figura IV. 13: Rota proposta para a degradação da ATZ pela irradiação UV segundo os resultados obtidos pela identificação dos intermediários por HPLC-TOF-MS

A transformação da ATZ pela irradiação UV se explica possivelmente devido a energia proveniente da luz ultravioleta ser tamanha que supera a energia de ligação de algumas interações, fazendo com que ocorra a clivagem heterolítica, como o da ligação C-Cl. E, portanto, com a fotodegradação da ATZ e a identificação de seus intermediários foi possível sugerir que os produtos provenientes da fotólise são derivados essencialmente de duas vias reacionais. Sugere-se a via reacional D1 como sendo a responsável pela formação do intermediário primário HA, um produto derivado da reação de descloração-hidroxilação. Posteriormente, este intermediário sofre de uma reação de desalquilação ao grupo etilamina, caminho reacional D2, gerando o intermediário secundário DIHA (desisopropilhidroxiatrazina). Alguns autores já haviam relatado o surgimento de intermediários da ATZ utilizando somente a irradiação UV (254 nm), como Chen *et al.* (2009) que identificaram um total de 43 subprodutos, incluindo produtos descloro-hidroxilados, cloro-alquilados, descloro-alquilados, alquil-oxidados, desamino-hidroxilados, olefinicos e descloro-hidrogenados e Hequet *et al.* (2001) que relataram que o uso da irradiação UV para degradação a ATZ possui como principal caminho reacional a desalogenação.

Neste trabalho não foi identificado a última estrutura de transformação da ATZ (ácido cianúrico) antes de sua completa mineralização tanto pela fotólise direta quanto pelo processo H_2O_2/UV , possivelmente em decorrência da elevada estabilidade do anel s-triazínico.

4.7. PROPOSTA DE REUSO DO EFLUENTE TRATADO PELO PROCESSO H₂O₂/UV

Como descritos no subitem 2.4.1, os requisitos de qualidade de água de reuso serão interpretados conforme os resultados apresentados nos itens anteriores deste capítulo.

Levando em consideração os valores de caracterização físico-químicos e microbiológicos do efluente antes do tratamento pelo processo H₂O₂/UV, ou seja, apenas nas condições obtidas com o tratamento secundário, o efluente não poderia ser enquadrado de acordo com todos os critérios para reuso informados neste estudo, essencialmente devido ao elevado valor do conteúdo microbiano.

Aos 5 minutos de reação, tanto pelo tratamento fotoquímico, quanto pela irradiação UV, onde as amostras de efluente secundário puderam ser consideradas inativadas para os indicadores microbiológicos, sugerem-se algumas modalidades de reutilização de água conforme é apresentada pela Tabela IV. 6.

Tabela IV. 6: Sugestão de enquadramento do efluente tratado pelo processo H₂O₂/UV e pela irradiação UV para reuso (tempo reacional = 5 minutos)

Aplicação para reuso	Normativa
Irrigação agrícola, campos de golfe e espaços verdes em geral	Todas as normativas
Água de caldeira	Austrália, Itália e Espanha
Torres de refrigeração	USEPA
Produção de papel	Nenhuma
Recarga de aquífero	Espanha (por percolação)
Recreativos	USEPA (recreativo restrito)
Urbano não-potável	Espanha (uso restrito)
Urbano em edificações	SINDUSCON e NBR13.969 (com e sem contato direto)

Aos 60 minutos de reação pelo processo H₂O₂/UV, o parâmetro SST atinge um valor abaixo de 10,0 mg L⁻¹ e a turbidez por volta de 3,0 mg L⁻¹, níveis suficientes para contemplar novos enquadramentos além dos já sugeridos pela Tabela IV. 6. Vale destacar que neste tempo reacional, a concentração da ATZ, caso estivesse em concentração inicial de 100 µg L⁻¹, já poderia ser considerada integralmente

degradada das amostras do efluente secundário. Portanto, a Tabela IV. 7 apresenta uma nova sugestão de enquadramento para o reuso do efluente tratado aos 60 minutos de tratamento pelo processo H_2O_2/UV .

Tabela IV. 7: Sugestão de enquadramento do efluente tratado, pelo processo H_2O_2/UV para reuso (tempo reacional = 60 minutos)

Aplicação para reuso	Normativa
Irrigação agrícola, campos de golfe e espaços verdes em geral	Todas as normativas
Água de caldeira	Todas as normativas
Torres de refrigeração	USEPA
Produção de papel	Nenhuma
Recarga de aquífero	Espanha (por percolação) e Fênix (EUA)
Recreativos	USEPA (recreativo restrito)
Urbano não-potável	Espanha (uso restrito)
Urbano em edificações	SINDUSCON e NBR13.969 (com e sem contato direto)

Após 100 minutos de reação com o processo H_2O_2/UV , novamente os parâmetro SST e turbidez continuaram suscetíveis à reduções, atingindo valores abaixo de 7,0 e 2,0 $mg L^{-1}$, respectivamente. Assim, novas avaliações para o enquadramento ao reuso do efluente tratado puderam ser recomendados, conforme apresentado pela Tabela IV. 8.

Tabela IV. 8: Recomendações de enquadramento do efluente tratado, pelo processo H_2O_2/UV para reuso (tempo reacional = 100 minutos)

Aplicação para reuso	Normativa
Irrigação agrícola, campos de golfe e espaços verdes em geral	Todas as normativas
Água de caldeira	Todas as normativas
Torres de refrigeração	USEPA
Produção de papel	Nenhuma
Recarga de aquífero	Todas as normativas
Recreativos	Todas as normativas
Urbano não-potável	Todas as normativas
Urbano em edificações	Todas as normativas

Infelizmente, com o término da reação, aos 120 minutos, o processo H_2O_2/UV não permitiu sugerir o enquadramento apenas para a reutilização do efluente tratado para as normativas USEPA na modalidade de água de processo para produção de papel ou pasta de papel, por conta do parâmetro alcalinidade (monitoramento não apresentado, porém estável na faixa entre 450 – 500 $mg L^{-1}$) e para enquadramento em torres de refrigeração, segundo normativa espanhola, não atingindo o valor limite de 1,0 $mg L^{-1}$ para o parâmetro turbidez.

Outra avaliação pertinente é quanto à presença da ATZ. Segundo a USEPA e a portaria nº 518 do Ministério da Saúde (BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE- PORTARIA nº 518/2004) a concentração máxima deste composto em águas é de 3,0 e 2,0 $\mu g L^{-1}$, respectivamente. Assim, no caso do efluente possuir a concentração inicial trabalhada neste estudo (100 $\mu g L^{-1}$), o tratamento com o processo H_2O_2/UV só alcançaria a redução para estes valores limite de qualidade após 25 minutos de tratamento.

4.8. EFEITO DA $[H_2O_2]$ SOBRE A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA PELO PROCESSO H_2O_2/UV

Para avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a remoção de matéria orgânica durante o tratamento fotoquímico foi considerado o estudo realizado por Chidambara & Li Quen (2005). Esses autores otimizaram a concentração do peróxido de hidrogênio com a radiação UV ($\lambda = 254$ nm e lâmpada de consumo nominal de 90 W) aplicados em amostras de efluentes provenientes do tratamento biológico. Por isso, a razão molar H_2O_2/COD igual a 1, 2, 3 e 4 foram testadas a fim de verificar a sua influência sobre a matéria orgânica, assim como a alteração na biodegradabilidade do efluente. A Figura IV. 14 apresenta a evolução da redução da matéria orgânica medida em função do aumento da razão molar H_2O_2/COD durante o processo fotoquímico.

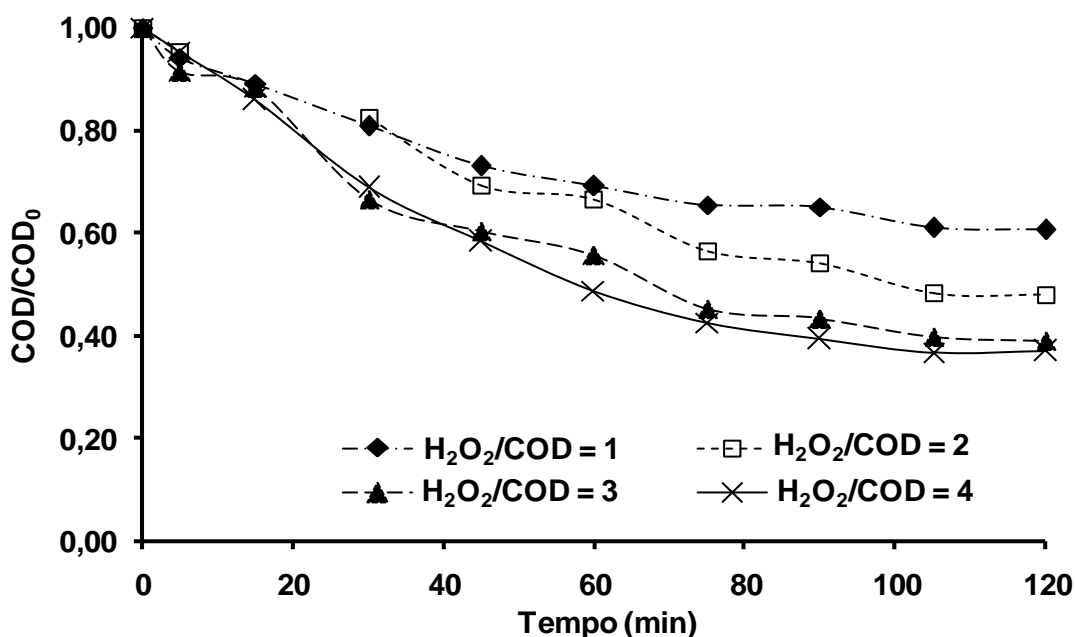


Figura IV. 14: Efeito do aumento da razão molar de H₂O₂/COD no processo H₂O₂/UV sobre a matéria orgânica em amostras de ES. Fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

A adição de maiores doses de peróxido ao sistema resultou em uma considerável tendência de melhora da redução da matéria orgânica. Após um período de oxidação de 100 minutos pôde-se considerar que a redução do parâmetro COD atingiu um platô para todas as razões molares estudadas, aumentando de 39% para 63% a eficiência de remoção da matéria orgânica quando a razão molar H₂O₂/COD aumentou de 1 para 4, sendo necessário para isso um gasto de energia referente as lâmpadas de UV de 42.120 J. No entanto, a diferença de eficiência de remoção do COD entre as razões molares H₂O₂/COD de 3 e 4, ao final de 120 minutos de tratamento, não se diferenciaram muito, apenas 2,2 pontos percentuais. Este comportamento da variável, [H₂O₂], nestas razões molares sugere a possibilidade da [H₂O₂] estar em excesso no sistema, onde neste caso o radical OH produzido passa a reagir não mais preferencialmente com a matéria orgânica, mas sim com o H₂O₂ reduzindo assim a eficiência de degradação do COD. Essa probabilidade do H₂O₂ quando em excesso de participar como agente capturador de radicais OH é relatada em POA que empregam o H₂O₂ em seu sistema (TUHKANEN, 2004; WANG *et al.*, 2006; ROSENFELD & LINDEN, 2007; SONG *et al.*, 2008).

O monitoramento da [H₂O₂] consumido ao longo da reação fotoquímica em amostras de ES em diferentes condições foi importante, pois como apresentado na Figura IV. 15, até 80 minutos de reação o consumo de H₂O₂ seguiu uma taxa de reação mais elevada sugerindo que a produção do radical OH ocorreu de forma mais

acentuada neste intervalo de reação. Após 80 minutos de tratamento o perfil de concentração do H_2O_2 altera-se, a reação passa a consumir o peróxido mais lentamente quando comparada à etapa inicial do processo. Aos 100 minutos de reação, quando atinge-se o estado de platô para a redução da matéria orgânica (COD), como apresentado na Figura IV. 14, a quantidade de peróxido no meio ainda era significativa (Figura IV. 15), de fato aos 120 minutos a concentração de H_2O_2 residual no sistema era de 2,80; 7,18; 4,20 e 6,11 para as razões molares H_2O_2/COD iguais a 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Dessa forma, o processo poderia ter alguma melhora na eficiência após os 120 minutos de reação, no entanto, acredita-se que a completa mineralização do COD não seria alcançada nestas condições experimentais, uma vez que o conteúdo de matéria orgânica presente no ES é reconhecidamente de difícil oxidação, por isso observa-se um estado de latência de remoção do parâmetro COD após 100 minutos de reação. Logo, o carbono residual ao final dos tratamentos possivelmente é de natureza recalcitrante e não-biodegradável.

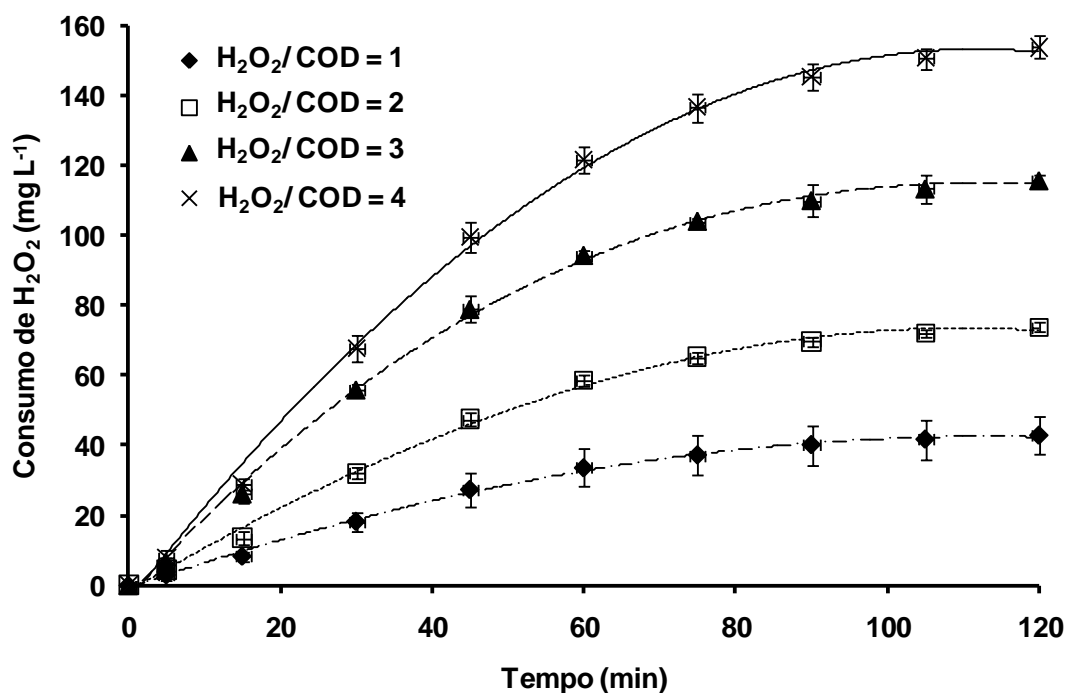


Figura IV. 15: Perfil de consumo de peróxido de hidrogênio ao longo da reação fotoquímica utilizando diferentes razões molares iniciais de H_2O_2/COD em amostras de ES. Fluxo de energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$

Ao avaliar os resultados de remoção do COD e consumo de H_2O_2 , sugere-se que o melhor desempenho do processo H_2O_2/UV possa ser obtido com a razão molar H_2O_2/COD igual a 3 e com um tempo de reação de até 100 minutos.

Os dados de mineralização obtidos com a redução do parâmetro COD puderam ser ajustados segundo um modelo linear cinético simples de pseudo-primeira ordem descrito pela Equação IV.6, e os resultados podem ser observados na Figura IV. 16.

$$\text{Ln} \frac{[\text{COD}]}{[\text{COD}]_0} = -kt \quad (\text{IV.6})$$

Onde k é a constante cinética aparente de pseudo-primeira ordem em min^{-1} para a degradação da matéria orgânica.

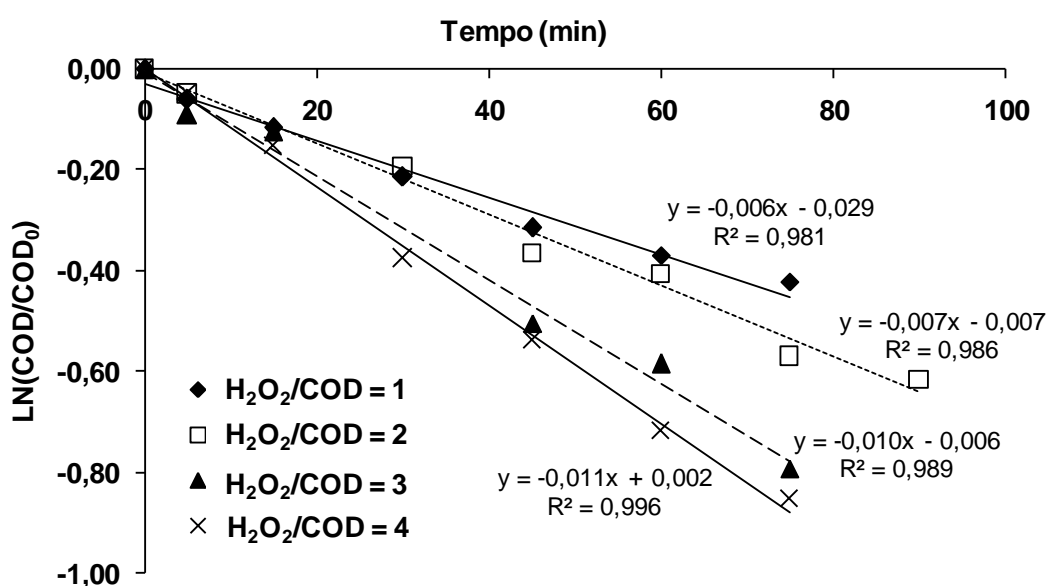


Figura IV. 16: Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de degradação de COD em amostras de ES utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em diferentes condições de tratamento. Fluxo de energia $=7,02 \text{ J s}^{-1}$

Os dados da degradação da matéria orgânica podem ser considerados bem ajustados segundo o modelo proposto pela Equação IV.6, uma vez que os valores de R^2 se encontram próximos de 1,0. Do ponto de vista cinético confirma-se o aumento da velocidade de reação entre o radical OH e o COD com o aumento da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$. Os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da matéria orgânica obtidas são apresentados na Tabela IV. 9.

Tabela IV. 9: Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD com o processo H₂O₂/UV

H ₂ O ₂ /COD	k x(10 ⁻⁵) (s ⁻¹)
1	9,40
2	11,59
3	14,58
4	16,93

Verificou-se que para as maiores razões molares H₂O₂/COD estudadas obteve-se os maiores valores de k, indicando elevada velocidade de reação de remoção da matéria orgânica, em termos de COD.

Outro parâmetro físico-químico monitorado empregando as diferentes condições oxidantes foi o grau de aromaticidade, avaliado pela medição da absorbância do UV no comprimento de onda igual a 254 nm (UV₂₅₄). A Figura IV. 17 apresenta os resultados obtidos para a absorbância em UV₂₅₄ com o processo H₂O₂/UV.

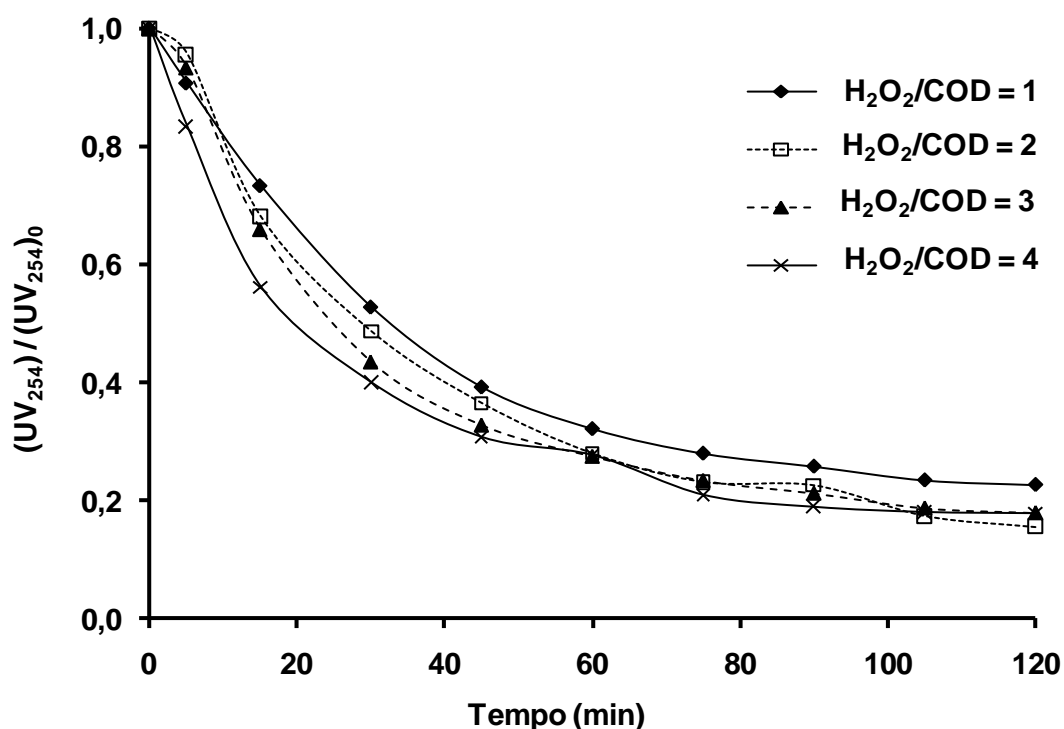


Figura IV. 17: Perfil de redução do parâmetro UV₂₅₄ amostras de ES utilizando o processo H₂O₂/UV em diferentes condições de tratamento. Fluxo de energia =7,02 J s⁻¹

Como pode ser observado, diferente dos resultados obtidos em condições bem menos oxidantes (Figura IV. 7), o índice de aromaticidade aproxima-se de um máximo

de redução de 80% em após 75 minutos de reação nas três condições mais oxidativas. Um platô é atingido após este período de tratamento, sugerindo que os 20% remanescentes indicativos de aromaticidade estejam intimamente ligado às substâncias recalcitrantes, de difíceis transformações.

4.9. EFEITO DA $[H_2O_2]$ NO PROCESSO H_2O_2/UV PARA A BIODEGRADABILIDADE

Geralmente, a biodegradabilidade de um efluente secundário doméstico é baixa, pois a etapa anteriormente aplicada garante um alto consumo do conteúdo de compostos biodegradáveis. Entretanto, se o efluente secundário é submetido a um pós-tratamento oxidativo, como o POA, em condições adequadas é possível que os compostos recalcitrantes se transformem em compostos biodegradáveis. A fim de aumentar a porção referente à matéria orgânica biodegradável nas amostras de ES foi utilizado o processo H_2O_2/UV nas razões molares H_2O_2/COD de 1 a 4 e as medidas de carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB) para avaliar a evolução da parte biodegradável do ES, os resultados podem ser observados na Figura IV. 18.

Os experimentos usando baixas doses de peróxido ($[H_2O_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$) não apresentaram mudanças significativas para a biodegradabilidade e, portanto não são apresentados os resultados.

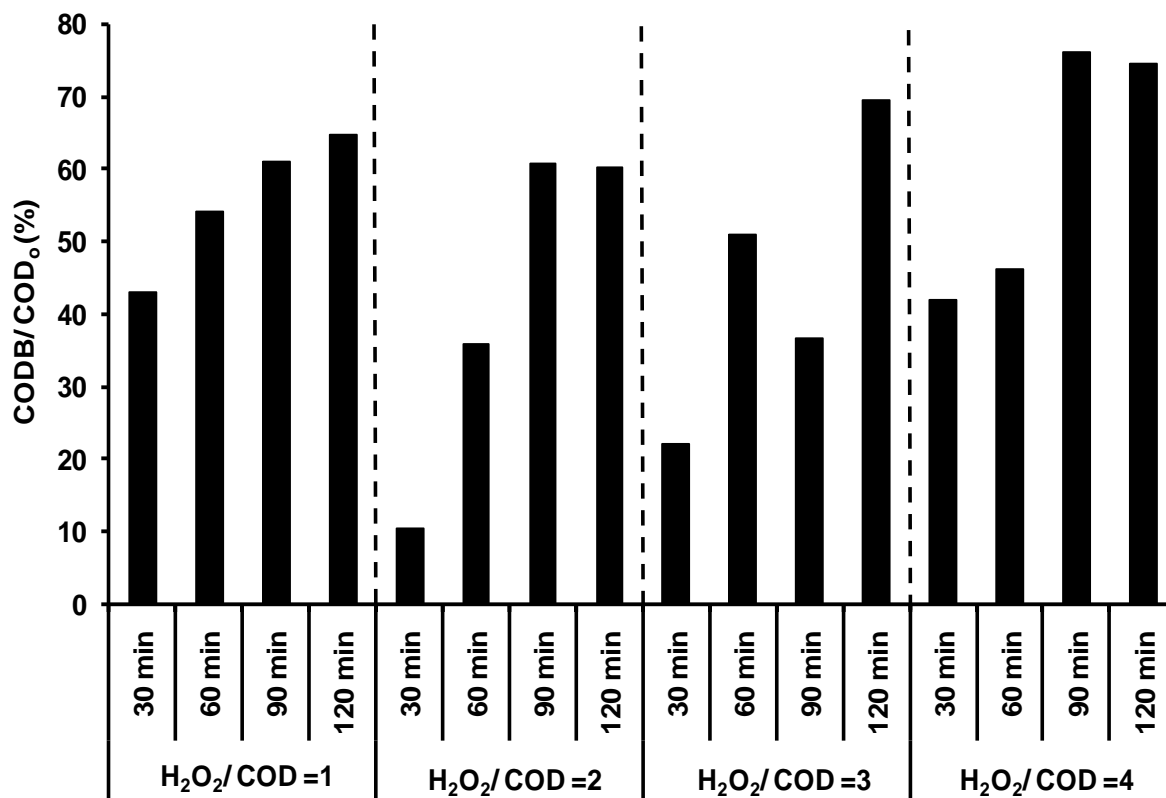


Figura IV. 18: Efeito do aumento da razão molar de H₂O₂/COD no processo H₂O₂/UV sobre a biodegradabilidade em amostras de ES. Fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

Observa-se na Figura IV. 18, que as razões molares H₂O₂/COD aplicadas mostraram-se adequadas para elevar a biodegradabilidade do efluente secundário estudado. De uma forma geral, há um aumento da biodegradabilidade com a evolução do tempo de reação. O parâmetro indicativo de biodegradabilidade (CODB/COD₀) teve um valor máximo de 77% ao empregar uma condição oxidativa de 4 mols de peróxido de hidrogênio por mol de carbono orgânico dissolvido contido no ES. A biodegradabilidade média do ES não tratado esteve por volta de 20%. Com isso, é importante destacar que o uso de condições oxidativas mais enérgicas favorecem a transformação dos compostos recalcitrantes elevando assim o conteúdo de compostos mais facilmente degradáveis pela atividade bacteriana. No entanto, quando comparado os resultados de biodegradabilidade entre as razões molares H₂O₂/COD verifica-se que o aumento do peróxido de hidrogênio no sistema não proporcionou uma elevação expressiva da matéria biodegradável ao final do período oxidativo estudado.

O aumento da biodegradabilidade observada possivelmente é devido às alterações da cadeia carbônica em estruturas de cadeia mais curtas, as quais são mais fáceis de serem degradadas pelos microrganismos (SONG & HIRAOKA, 1992).

Contudo, destaca-se o fato de que o processo H_2O_2/UV é eficiente para elevar a concentração de matéria biodegradável de um efluente secundário em mais de 50% somente empregando condição oxidativa mais amena ($H_2O_2/COD = 1$), utilizando uma energia de radiação referente as lâmpadas UV igual a 25.272 J. Esta informação é de grande valia para uma tomada de decisão quando se deseja reduzir o teor de matéria orgânica empregando processos biológicos e oxidativos avançados de forma combinada.

Fahmi *et al.* (2003) avaliaram a biodegradabilidade empregando o parâmetro CODB em amostras de efluentes secundários após serem submetidos a um processo de ozonização (fluxo de entrada de $1,37 \text{ mg O}_3 \text{ min}^{-1}$ à 20°C , $\text{pH} = 7,0$ e 60 minutos de tratamento). Esses autores relataram que após o tratamento por ozonização, do total de carbono dissolvido medido na amostra, 79% eram representativos de carbono biodegradável. Este relato oferece novos conhecimentos quanto à transformação de uma matriz proveniente de um tratamento secundário tratada por outro processo oxidativo. A ozonização, conduzida em um sistema de pH onde há a presença de duas espécies oxidantes (O_3 molecular e radical OH) também foi capaz de aumentar significativamente o teor de matéria orgânica biodegradável em um efluente secundário.

Esta tendência da elevação da biodegradabilidade com a aplicação do O_3 também é relatada por Wang *et al.* (2008) que reportaram um aumento de 60% da biodegradabilidade em amostras de efluente secundário doméstico ($\text{COD}_{\text{média}} = 52,5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{UV}_{254} = 0,19 \text{ cm}^{-1}$, $\text{NT} = 22,5 \text{ mg L}^{-1}$, $10 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ à 20°C , $\text{pH} = 7,0$ e 4 minutos de tratamento).

4.10. EFEITO DA $[H_2O_2]$ DO PROCESSO H_2O_2/UV SOBRE A ALTERAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A fim de se observar as mudanças ocorridas sobre a matéria orgânica do efluente secundário durante o tratamento fotoquímico, distintas frações de carbono foram medidas empregando diferentes razões molares H_2O_2/COD . Os resultados são apresentadas na Figura IV. 19.

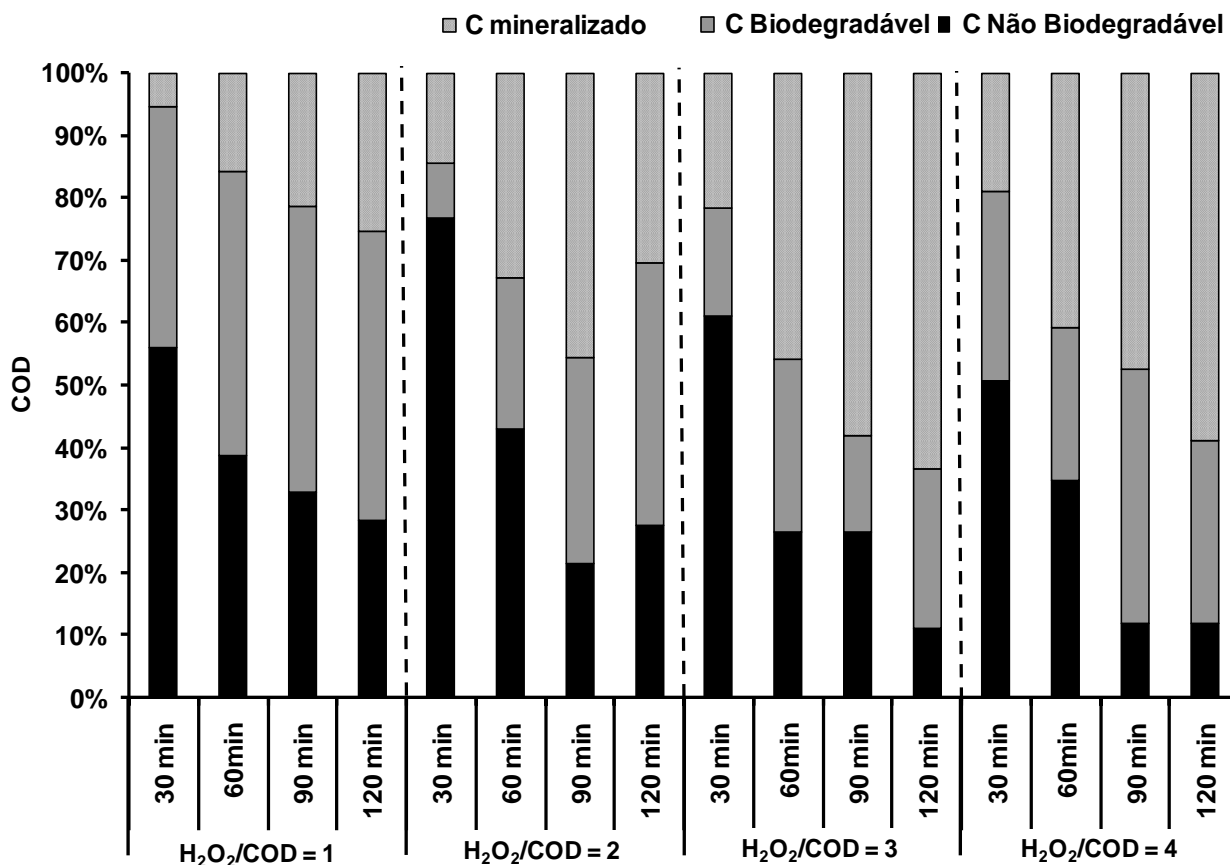


Figura IV. 19: Efeito do aumento da razão molar H_2O_2/COD no processo H_2O_2/UV sobre os valores das frações de matéria orgânica em amostras de ES. Fluxo de energia = $7,02 J s^{-1}$

As colunas do gráfico apresentado pela Figura IV. 19 estão separados em partes, onde a parte superior representa o carbono mineralizado pelo processo H_2O_2/UV , a subsequente fração corresponde ao carbono biodegradável e a porção inferior consiste do carbono recalcitrante residual (não-biodegradável) para cada cenário de razão molar H_2O_2/COD usado.

O uso do tratamento fotoquímico para transformar a matéria orgânica presente no ES encontrou uma forte dependência com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio no sistema. Maiores concentrações de H_2O_2 mostraram ser mais efetivas para aumentar a fração de carbono mineralizado. O uso das maiores doses de peróxido de hidrogênio melhorou significativamente a remoção da fração mineralizada de carbono, embora não tenha alcançado a mineralização total do carbono orgânico, obtendo uma redução máxima muito próxima em ambas as condições, cerca de 61% aos 120 minutos de reação. Na maior razão molar H_2O_2/COD , possivelmente o peróxido de hidrogênio se encontra em excesso, alterando a sua função principal no sistema, deixando de ser o oxidante primário para formação do $\bullet OH$ para atuar como um agente sequestrador de radical OH . De um modo geral, a biodegradabilidade

umenta ao longo do tempo de reação fotoquímica. Após um período de irradiação de 120 minutos nas duas maiores razões molares H_2O_2/COD estudadas obteve-se em média, 29% do total de carbono representativos da biodegradabilidade, enquanto que, as duas menores razões molares H_2O_2/COD tiveram em média 43 % do total de carbono representativos da biodegradabilidade

Quanto ao carbono recalcitrante residual, de uma forma geral foi observada a sua redução ao longo do tempo de reação. A redução mais expressiva foi observada em dois cenários experimentais ($H_2O_2/COD = 3$ e 4), atingindo uma eliminação de cerca 90 % do teor de carbono total dissolvido nas amostras de efluente secundário após decorrido um período de 120 minutos.

4.11. QUANTIFICAÇÃO DA EXPOSIÇÃO DO RADICAL OH NO PROCESSO H_2O_2/UV

A importância da determinação deste parâmetro está na comparação do efeito entre o $\bullet OH$ atuando com a matriz orgânica do ES. Por isso, os benefícios advindos do tratamento fotoquímico devem ser bem avaliados e criteriosamente escolhidos em função das condições inerentes ao sistema.

Os valores de $R_{OH_{UV}}$, que quantificam a geração dos radicais OH para o processo H_2O_2/UV , são apresentados na Figura IV. 20 para cada cenário de tratamento e aplicado em ES e água ultra pura.

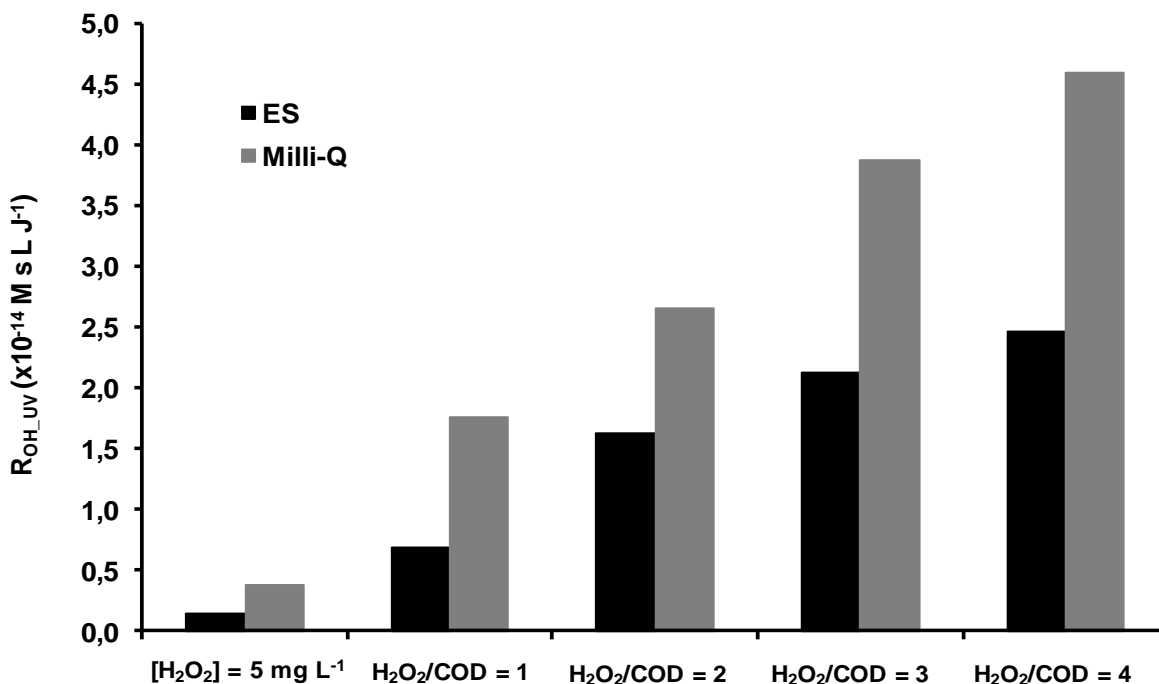


Figura IV. 20: Valores de R_{OH_UV} para as diferentes condições oxidativas usadas nas amostras de ES e água ultra pura (Milli-Q) para o processo H_2O_2/UV após 2 h de tratamento. $[pCBA]_0 = 240 \text{ mg L}^{-1}$

A comparação destes resultados revela a diferença entre a exposição dos radicais OH nas diferentes matrizes, apresentando o perfil da geração dos radicais OH que é afetada pela matriz orgânica do ES. Teoricamente, a adição de maiores doses de peróxido de hidrogênio no sistema gera maiores concentrações do $\bullet OH$, contudo, se a concentração de peróxido for muito alta, este passa agir como um sequestrante de radicais OH e conseqüentemente a eficiência do sistema diminui. Assim, para avaliar o efeito sequestrante do radical OH pelo H_2O_2 foi utilizada a matriz de água ultra pura para monitorar a resposta do parâmetro R_{OH_UV} em função das razões molares H_2O_2/COD iguais a 1, 2, 3 e 4.

Foi verificado que o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio pelos fatores 2, 3 e 4 refletiu em um aumento da exposição do $\bullet OH$ iguais a 1,5; 2,2 e 2,6, respectivamente. Esses resultados sugerem que a $[H_2O_2]$ empregada no sistema esteve sempre em excesso, o qual passou a reagir com o radical OH formado. Assim, o uso do peróxido de hidrogênio no processo H_2O_2/UV deve receber atenção no que se refere à otimização do tratamento. Contudo, em uma matriz mais complexa, como água de rios ou efluentes, a redução da concentração do radical OH pode ser devido a diversos fatores, além do excesso de peróxido de hidrogênio, como a presença de íons carbonato e bicarbonato, presença de substâncias que absorvem preferivelmente

a radiação UV em lugar do H_2O_2 ou a presença de matéria orgânica que elevem a turbidez impedindo a penetração da radiação no sistema.

Rosenfeld *et al.* (2006) monitoraram a exposição do radical OH em termos de $R_{\text{OH}_{\text{UV}}}$ para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (incidência de radiação UV de $4,55 \times 10^{-9}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) aplicado em diferentes matrizes de água (lagos Zurich e Greifensee na Alemanha, com características físico-químicas na faixa de COD = $1,3 - 3,5 \text{ mg L}^{-1}$, alcalinidade = $2,7 - 3,4 \text{ mM}$ e pH = $7,9 - 8,2$) e encontraram valores entre $0,15 - 0,25 \times 10^{-16} \text{ M s L J}^{-1}$ empregando uma concentração de $0,29 \text{ mM}$ de H_2O_2 . Particularmente, os resultados de $R_{\text{OH}_{\text{UV}}}$ informados por esses autores se encontram abaixo dos valores determinados neste estudo, possivelmente, porque Rosenfeld *et al.* (2006) empregaram baixas concentrações de H_2O_2 inicial.

A Figura IV. 21 apresenta a exposição do radical OH ($[\text{OH}]/\text{dt}$) em função da radiação UV no ES realizada a partir da decomposição do pCBA (composto de prova) para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em diferentes condições oxidativas.

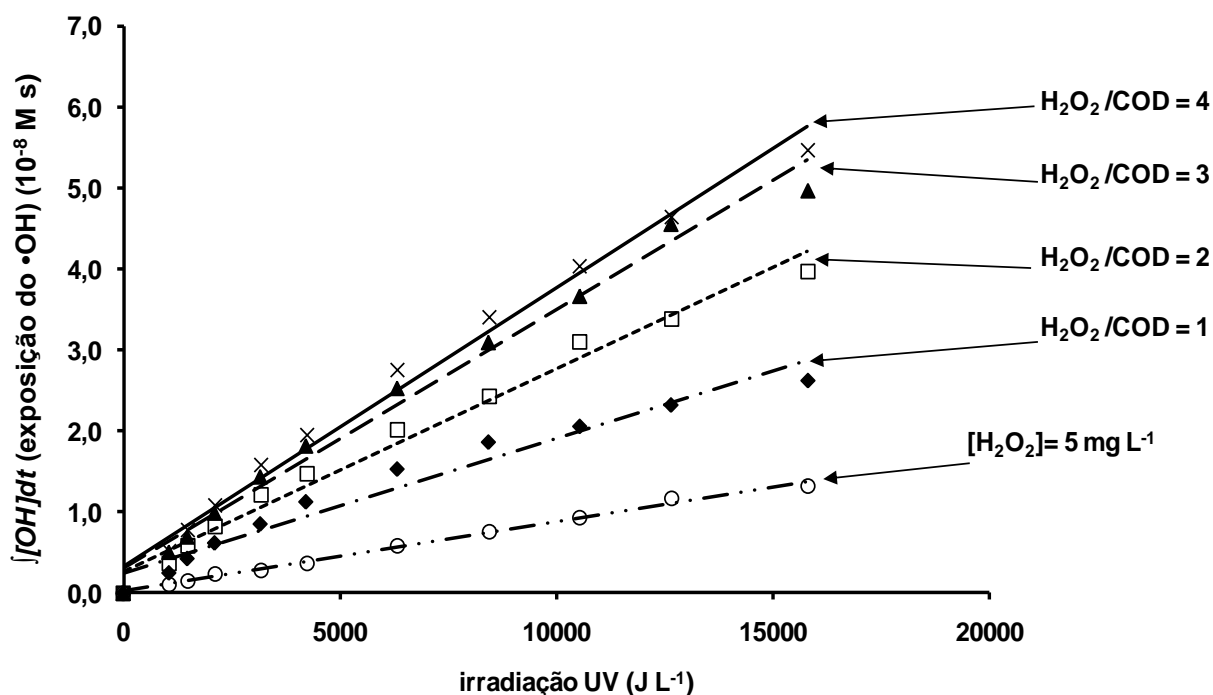


Figura IV. 21: Concentração do radical OH em função da radiação UV atribuída à decomposição do composto de prova em amostras de ES em diferentes cenários oxidativos. $[\text{pCBA}]_0 = 240 \text{ mg L}^{-1}$

Os resultados permitem interpretar a resposta como uma geração contínua dos radicais OH em função da radiação UV no sistema.

Para o processo H_2O_2/UV aplicado a amostra de ES, como esperado, foi observado o aumento da exposição do radical OH ocorrendo com o aumento da irradiação UV no sistema. Os resultados confirmam também que o uso de maiores concentrações de H_2O_2 aumenta a produção do $\bullet OH$. No entanto, a eficiência da geração do radical OH é atenuada significativamente com o aumento da razão molar H_2O_2/COD de 3 para 4, provavelmente devido ao efeito de competição entre o $\bullet OH$ e os agentes sequestrantes, pelo efeito da matriz orgânica e o excesso da concentração de H_2O_2 utilizado no ES.

Essa tendência linear da exposição do radical OH em função da irradiação UV apresentada na Figura IV. 21 é consistente com os resultados apresentados por Rosenfeld *et al.* (2006) que monitoraram este mesmo parâmetro em amostras de águas de rios da Alemanha.

4.12. RELAÇÃO DA $[H_2O_2]_{CONSUMIDO}$ VERSUS CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO REMOVIDO

Com base no consumo de peróxido de hidrogênio ao longo do período de reação no processo H_2O_2/UV e os dados de eliminação de carbono em diferentes condições de oxidação do meio (razão molar H_2O_2/COD) foi possível estabelecer uma curva de regressão linear entre essas variáveis, apresentado pela Figura IV. 22.

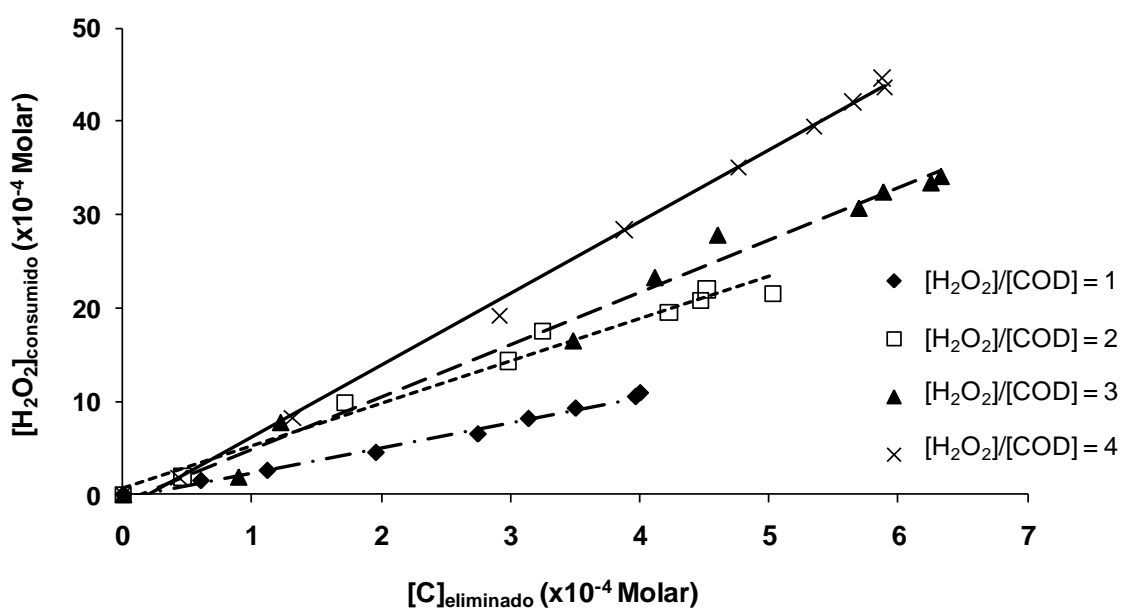


Figura IV. 22: Relação de peróxido de hidrogênio versus COD eliminado com diferentes razões molares $[H_2O_2]/[COD]$ para o processo H_2O_2/UV para amostras de ES. Fluxo de energia = $7,02 J s^{-1}$

Conforme pode ser observado, as curvas relativas ao consumo de H_2O_2 apresentaram uma indicação do grau de remoção de carbono. No entanto, como a inclinação linear varia conforme a quantidade inicial de H_2O_2 no meio, não é possível fazer uma previsão da quantidade real de H_2O_2 necessário para mineralizar determinada quantidade de carbono na reação.

É importante considerar o grande número de variáveis envolvidas que interferem na reação. Assim, o aspecto fundamental no estabelecimento destas relações e suas respectivas análises, não deve ser o valor absoluto de um número em si, e sim a tendência empírica da reação, observando do ponto de vista operacional, como é afetado o tratamento.

Deve ser enfatizado que as relações entre os parâmetros $H_2O_{2consumido}$ e a razão molar H_2O_2/COD são muito específicas, devendo ser avaliada para cada amostra individualmente. Portanto, as curvas apresentadas na Figura IV. 22 são específicas para o efluente secundário proveniente da ETE *Gavá-Viladecans*, assim como o tipo de tratamento e suas condições operacionais (processo H_2O_2/UV , pH = 7,9 e fluxo de energia = $7,02 J s^{-1}$). Em alguns casos podem ser utilizadas relações já estabelecidas, como no caso de efluentes secundários de ETE e tratamentos oxidativos que tenham características muito similares.

Do ponto de vista prático, verifica-se que a razão molar H_2O_2/COD igual a 3 é indicada para o tratamento H_2O_2/UV , quando a mineralização é o objetivo principal, uma vez que nesta condição atingi-se remoções de carbono tão elevadas quanto as determinadas para a razão molar H_2O_2/COD igual a 4, no entanto com menor consumo de H_2O_2 .

Raj & Quen (2005) sugerem, de um modo geral, que para a aplicação do processo H_2O_2/UV em um efluente secundário sejam necessários 4 moles de H_2O_2 para eliminar cada mol de COT. Em particular, para este estudo, admitindo a curva de regressão linear obtida na Figura IV. 22, que apresenta uma correlação entre o $H_2O_{2Consumido}$ e o $C_{eliminado}$ para o processo H_2O_2/UV , verifica-se que, para a razão molar H_2O_2/COD mais indicada para o tratamento ($H_2O_2/COD = 3$), obtém-se que equação característica seguiria o modelo empírico linear apresentado pela Equação IV.7.

$$[H_2O_2]_{consumido} = 5,579 \times C_{eliminado} - 7,0 \times 10^{-5} \quad (IV.7)$$

4.13. PRODUÇÃO QUÂNTICA DOS FÓTONS

O impacto da fotólise direta na degradação da ATZ representada pela eficiência da reação fotoquímica em função da produção quântica dos fótons (Φ) é definida como a razão entre o número total de moléculas do composto degradado e o número total de fótons absorvido pelo sistema (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). O valor de Φ é obtido a partir da irradiação UV aplicada na degradação da ATZ em ES e água ultra pura, calculada pela Equação IV.8 (LOPEZ *et al.*, 2003).

$$\ln \frac{[ATZ]}{[ATZ]_0} = -2,3 \times L \times I_0 \times \Phi \times \varepsilon \times t \quad (\text{IV.8})$$

Onde I_0 = intensidade de irradiação UV (Einstein s^{-1})

Φ = eficiência da geração quântica da fotodegradação (mol fóton $^{-1}$)

ε = coeficiente de extinção molar da ATZ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

L = caminho ótico da luz (cm)

t = período de irradiação (s)

Em relação ao valor de ε , que representa a absorção da luz UV à 254 nm pela ATZ, neste trabalho foi medido um valor de $3341 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Os valores de Φ referentes à degradação da ATZ determinados para os diferentes tratamentos e em diferentes matrizes são apresentados na Tabela IV. 10.

Tabela IV. 10: Valores de Φ referentes a degradação da ATZ determinados em diferentes matrizes pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e fotodegradação direta por UV

Tratamento	Matriz	$\Phi_{ATZ} \times (10^{-3})$ (mol fóton $^{-1}$)
H₂O₂/UV	Água ultra pura	188,1
	ES	12,3
	ES baixa alcalinidade	14,6
UV	Água ultra pura	32,5
	ES	11,5

Condições: $[ATZ]_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$

O Φ_{ATZ} encontrado para a fotólise direta em água ultra pura está em concordância com os valores de 38; 37 e $33 \times 10^{-3} \text{ mol fóton}^{-1}$ reportados por Palm & Zetzsch (1996), Prosen & Zupancic-Kralj (2005) e Bolton & Stefan (2002), respectivamente. Quando comparado os valores de Φ_{ATZ} obtidos em água ultra pura e em amostras de efluente

secundário, verifica-se uma queda abrupta para as medidas realizadas na matriz de ES, provavelmente devido a uma atenuação da absorção dos fótons causada pela competição entre as moléculas de ATZ e diversos compostos presentes na matriz do efluente secundário.

Os valores de eficiência quântica para a degradação da matéria orgânica, representada pelo parâmetro COD, foram calculados utilizando a Equação IV.6, no entanto foram considerados os parâmetros referente ao teor de carbono e não mais do pesticida. Assim, as medidas do parâmetro Φ_C foram obtidas nas condições mais oxidativas do processo H_2O_2/UV , ou seja, aqueles que utilizaram as razões molares $H_2O_2/COD = 1, 2, 3$ e 4 , apresentadas na Tabela IV. 11, que também apresenta os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas pelo ajuste cinético dos dados de degradação mostrados na Figura IV.10.

Tabela IV. 11: Valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e de Φ referentes a degradação da matéria orgânica em ES determinados em diferentes razões H_2O_2/COD

$[H_2O_2]/[COD]$	$\Phi_C \times (10^{-3})$ (mol fóton ⁻¹)
1	0,171
2	0,211
3	0,265
4	0,308

Fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

Observa-se que Φ_C aumenta com o aumento da razão molar H_2O_2/COD , ou seja, quando o meio se torna mais oxidativo. Com base nos dados de Φ_C e condições de oxidação do meio (razão molar H_2O_2/COD) foi feita uma regressão linear entre essas variáveis (Figura IV. 23).

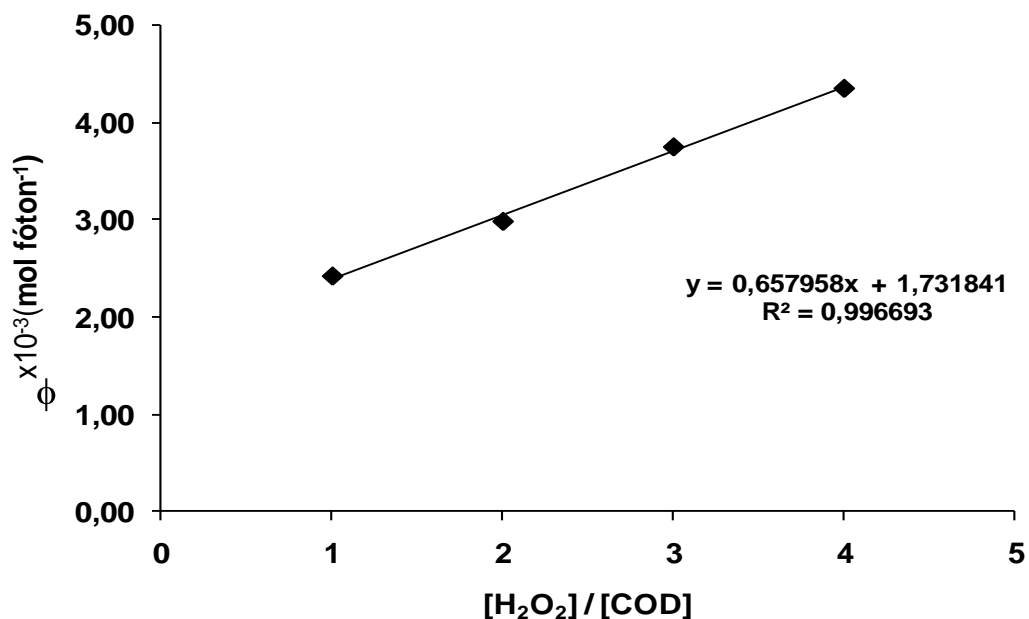


Figura IV. 23: Correlação entre o parâmetro Φ referente a degradação da matéria orgânica e a razão molar H_2O_2/COD no processo H_2O_2/UV . Fluxo de energia = $7,02 J s^{-1}$

Empiricamente, a tendência linear de Φ em função da razão molar H_2O_2/COD é uma conclusão importante, pois é possível prever o grau de eficiência da reação fotoquímica para a remoção de matéria orgânica empregando a razão molar H_2O_2/COD . Um modelo simples gerado a partir da curva de regressão linear é apresentado pela Equação IV.9.

$$\Phi = 0,6579 \times 10^{-3} \times \frac{[H_2O_2]}{[COD]} + 1,7318 \times 10^{-3} \quad (IV.9)$$

Por razões práticas o modelo empírico matemático sugerido pela Equação IV.9 não leva em consideração a dependência do pH ou as concentrações de substâncias que possam agir como capturadoras de radicais OH. Admitiu-se somente que a reação é dominada pelo ataque do radical OH gerado pela fotólise do H_2O_2 e nas condições do efluente apresentados na Tabela IV. 1.

4.14. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Foram realizados bioensaios para avaliação de toxicidade das amostras de efluente secundário após o tratamento fotoquímico nas condições de $[H_2O_2]_0 = 5,1 mg$

L^{-1} , $[ATZ]_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ e fluxo de energia de $7,02 \text{ J s}^{-1}$, assim como em amostras antes do tratamento.

4.14.1. BIOENSAIOS COM AS SEMENTES DE *LACTUCA SATIVA*

Os bioensaios com as sementes de alface não produziram resultados que permitisse o cálculo do CE_{50} (120 horas), tanto as amostras do efluente sem tratamento, assim como as submetidas ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentaram medidas de comprimento de raiz estatisticamente similares ao controle negativo (CN), conforme é apresentado pela Figura IV. 24. Como controle negativo foi utilizado água destilada e as amostras analisadas não sofreram diluições (100% v/v).

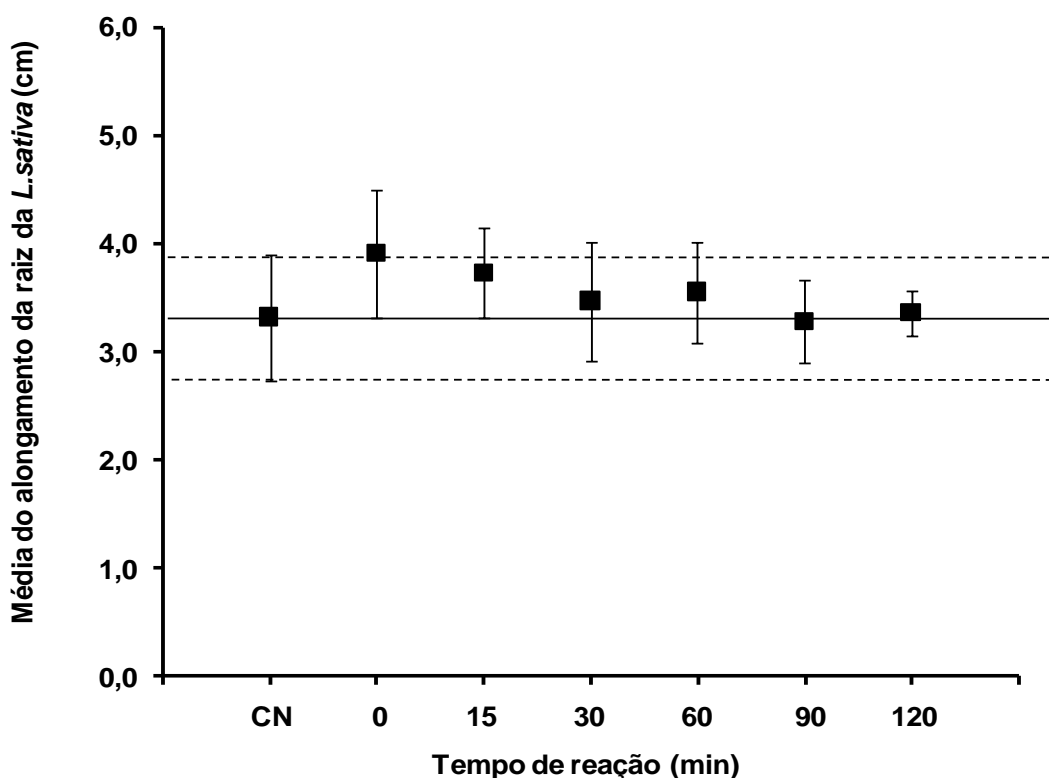


Figura IV. 24: Alongamento da raiz da semente de alface *L. sativa* após 120 h de exposição a amostras submetidas a diferentes períodos de tempo de irradiação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Condições: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia $= 7,02 \text{ J s}^{-1}$

Conclui-se que os intermediários formados durante o processo não apresentam toxicidade para este bioensaio. Havia a expectativa de que o tratamento pudesse ter uma resposta tóxica positiva no bioensaio com a *L. sativa*, devido à geração de subprodutos de degradação da atrazina. No entanto, os resultados negativos

evidenciaram que os subprodutos formados, na concentração estudada, não apresentaram efeitos tóxicos significativos ao organismo teste. Vale destacar que não houve um padrão de resposta claro do bioensaio em relação ao tratamento fotoquímico, uma vez que o processo causou um leve estímulo no crescimento das raízes ao longo do tempo de oxidação.

A Tabela IV. 12 reúne os resultados relativos a faixa do alongamento da raiz (limites inferior e superior) e índice de germinação (%) obtidos para a semente de alface *Lactuca sativa* após 120 h de germinação. Os sub índices informados se referem ao tempo, em minutos, de tratamento oxidativo a que foram submetida as amostras de ES.

Tabela IV. 12: Resultados do teste de toxicidade utilizando a semente *L. sativa*

Grupo	Nº de Sementes	Faixa do alongamento da raiz (cm)	Variância (cm ²)	Índice de Germinação (%)
Controle Negativo	50	2,61 – 4,13	0,33	-
A₀	47	3,50 – 4,94	0,34	123
A₁₅	46	3,40 – 4,61	0,24	115
A₃₀	49	3,21 – 4,04	0,29	111
A₆₀	48	2,78 – 4,22	0,35	98
A₉₀	50	3,02 – 4,39	0,21	107
A₁₂₀	45	3,10 – 3,68	0,25	88

Pelo teste t de *student* e pela distribuição χ^2 verifica-se que as médias e as variâncias amostrais não se diferenciaram estatisticamente, a um nível de 95% de probabilidade e, portanto, pode-se considerar que as amostras não apresentaram influência negativa sobre o índice de germinação da *L. sativa*.

4.14.2. BIOENSAIOS COM O TESTE MICROTOX®

Os resultados obtidos do bioensaio utilizando o Microtox®, que utiliza a bactéria *Vibrio fischeri* como organismo teste para avaliar o grau de toxicidade de amostras do efluente, foram considerados não tóxicos.

Observou-se uma ausência do efeito tóxico nas amostras não tratadas, bem como as provenientes do processo fotoquímico, ou seja, as amostras não

apresentaram uma diminuição significativa na emissão de luz, de modo que não podem ser consideradas tóxicas frente à bactéria *V. fisheri*. Assim como para o bioensaio com sementes de *L. sativa*, o tratamento H₂O₂/UV não gerou subprodutos de degradação do pesticida com toxicidade frente a bactéria *Vibrio fisheri*.

No entanto, esse efeito não tóxico para a bactéria *Vibrio fisheri* e para sementes de *L. sativa* não é definitivo para afirmar a não toxicidade dessas amostras, mas sim que os organismos teste utilizados não foram sensíveis o suficiente para expressar a toxicidade da amostra. O ideal é a realização de ensaios de toxicidade com mais pelo menos um organismo.

4.14.3. BIOENSAIOS COM O TESTE LUMINOTox®

Foi empregado o teste LuminoTox® para avaliar a toxicidade de amostras do efluente não tratado e após o processo fotoquímico, os resultados são apresentados na Figura IV. 25.

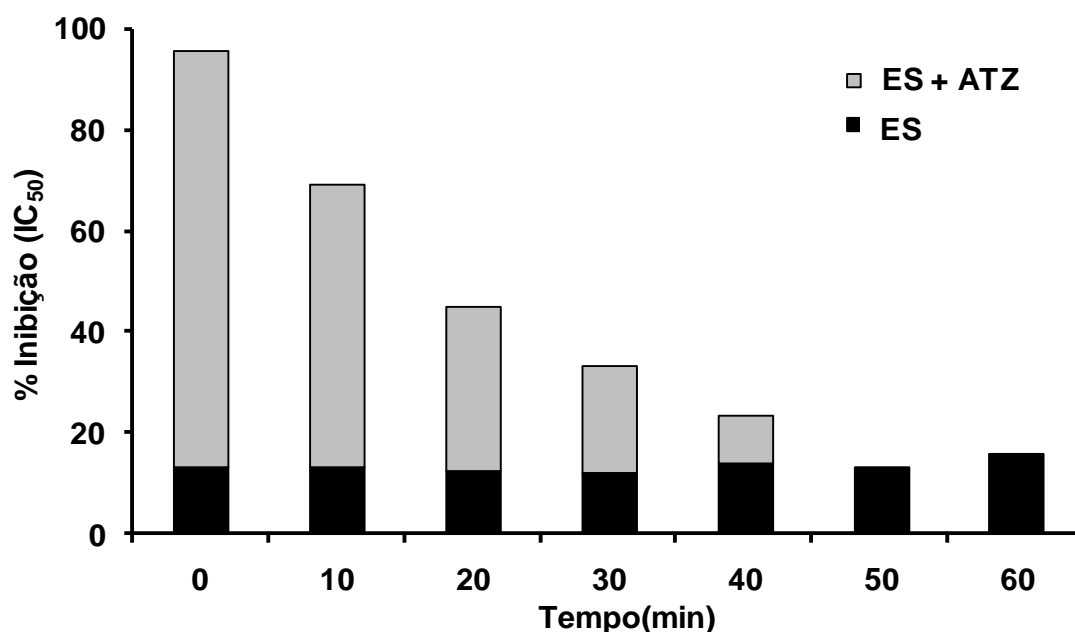


Figura IV. 25: Resultados das análises de toxicidade realizadas com o bioensaio LuminoTox® para amostras de ES e ES + ATZ tratadas pelo processo H₂O₂/UV. Condições: [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹ e fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹

Os resultados obtidos com o teste LuminoTox® foram bastante claros, apresentado um padrão de decréscimo da toxicidade ao longo do tempo de tratamento. O bioensaio foi considerado sensível às amostras testadas e contribuíram para a avaliação da qualidade da água tratada pelo processo oxidativo.

O sistema LuminoTox® mostrou uma resposta positiva para o efluente secundário sem o contaminante ATZ, assim como para o efluente secundário quando a ATZ se encontrava presente em uma concentração inicial de 100 µg L⁻¹.

Observa-se que a presença da ATZ nas amostras do ES causa uma resposta tóxica para a análise do LuminoTox®. Com o tratamento fotoquímico observa-se uma redução do potencial tóxico, sugerindo que a eliminação da ATZ ao longo do tempo de exposição leva a uma remoção da toxicidade.

Criando um paralelo com os resultados obtidos de degradação da ATZ pelo processo H₂O₂/UV (Figura IV. 3) e com as sugestões de reutilização do efluente (item 4.7), destaca-se que após um período de exposição da amostra de 40 minutos a concentração do pesticida no sistema é extremamente baixa, estando abaixo do limite de detecção do método (0,6 µg L⁻¹), e foi sugerido enquadramento para reuso em 7 diferentes modalidades por mais de 10 normativas estudadas.

Os resultados ainda permitem outra importante interpretação, na ausência do pesticida, o bioensaio foi sensível o suficiente para detectar uma resposta positiva da toxicidade no ES, no entanto, não foi observada uma tendência de diminuição com o aumento do tempo de oxidação.

4.15. ENERGIA UTILIZADA

A avaliação do custo associado ao tratamento oxidativo é muito importante para a implementação do processo. Por isso, o consumo teórico da energia elétrica requerida para o processo H₂O₂/UV referente a utilização das lâmpadas UV foi estimado. Neste estudo não se considerou qualquer outro cálculo de custo, como aqueles associados ao dimensionamento do reator, manutenção, sistema termostático ou custo de mão-de-obra.

Uma formulação simples foi utilizada para expressar o consumo em W L⁻¹ referente ao fornecimento energético das lâmpadas UV, conforme é apresentada pela Equação IV.10.

$$G_{UV} = \frac{I_0 \times A \times C_f}{V} \quad (IV.10)$$

Onde: G_{UV} = Consumo teórico das lâmpadas UV (W L⁻¹);

I₀ = Radiância (8,04 mW cm⁻²);

A = Área de irradiação (169,3 cm²);

C_f = Coeficiente de reflexão do vidro adotado para as paredes internas do reator (1,5);

V = Volume do reator (2 L);

Assim, a energia necessária de tratamento de 1 (um) litro de efluente de acordo com a Equação IV.10 foi de 1,02 W L⁻¹. No entanto, a representação usual de custos deve ser expressa em m³ de volume tratado, portanto, o valor ajusta-se para 1,02 kW m⁻³ de efluente tratado. Considerando o custo da energia local (Rio de Janeiro) de 0,41934 R\$ kWh⁻¹ (tarifa unitária extraído de fatura residencial comum da Cia *Light* Serviços de Eletricidade S.A. para o mês de março de 2011) quantificou-se o custo da energia associado ao uso das lâmpadas UV em diferentes estágios de oxidação. Outro custo considerado foi o do peróxido de hidrogênio tendo-se como base o valor de 0,90 R\$ kg⁻¹ (tarifa obtida diretamente com a empresa Peróxidos do Brasil Ltda do grupo *Solvay* S.A., orçamento de março de 2011 para o peróxido de hidrogênio 50%). A Tabela IV. 13 reúne os custos teóricos referente a energia das lâmpadas de UV e o consumo do H₂O₂ por m³ de efluente tratado.

Tabela IV. 13: Levantamento teórico dos custos e consumos de energia das lâmpadas UV e do H₂O₂ para o tratamento de ES para o processo H₂O₂/UV

Condição	Tempo de reação (h)	Gasto UV (kWh m ⁻³)	Custo UV (R\$ m ⁻³)	Consumo de H ₂ O ₂ (kg m ⁻³)	Custo de H ₂ O ₂ (R\$ m ⁻³)	Custo Total (R\$ m ⁻³)
Inativação	0,067	0,06834	0,027	6,17x10 ⁻⁴	5,55 x10 ⁻⁴	0,027
Eliminação da ATZ	0,580	0,5916	0,248	2,55 x10 ⁻³	2,29 x10 ⁻³	0,248
Adequação ao Reuso ^(a)	1,000	1,020	0,428	3,70 x10 ⁻³	3,33x10 ⁻³	0,428
Adequação ao Reuso ^(b)	1,667	1,700	0,713	4,50 x10 ⁻³	4,05x10 ⁻³	0,713
Término da Reação	2,000	2,040	0,855	4,90 x10 ⁻³	4,41x10 ⁻³	0,855

(a) Adequação aos 60 minutos com o processo de H₂O₂/UV

(b) Adequação aos 100 minutos com o processo de H₂O₂/UV

Observa-se que os custos referentes a radiação UV são relativamente baixos, estando sempre abaixo de 1,0 R\$ m⁻³ de efluente tratado. A parcela do custo referente ao H₂O₂ consumido é consideravelmente pequena para o processo.

Também foram avaliados os custos do H₂O₂ empregado para a remoção da matéria orgânica no ES. A fim de simplificar a visualização dos custos, considerou-se o consumo do H₂O₂ e de energia das lâmpadas UV em R\$ m⁻³ para 2 horas de tratamento, como apresentado na Tabela IV. 14.

Tabela IV. 14: Custo do H₂O₂ por m³ de ES tratado

Razão molar	Custo do H ₂ O ₂ (R\$ m ⁻³)	Custo total (Energia UV + Custo H ₂ O ₂) (R\$ m ⁻³)
H ₂ O ₂ /COD = 1,0	0,036	0,891
H ₂ O ₂ /COD = 2,0	0,072	0,927
H ₂ O ₂ /COD = 3,0	0,108	0,963
H ₂ O ₂ /COD = 4,0	0,144	0,999

Verifica-se que maiores concentrações do H₂O₂ no sistema não representam um aumento significativo frente ao custo com a irradiação. O custo total com 2 horas de irradiação mais o custo do peróxido não representa mais que 1,0 R\$ m⁻³ de efluente tratado para o processo H₂O₂/UV.

Por fim, foi relacionado a energia das lâmpadas UV com a remoção da matéria orgânica para o processo H₂O₂/UV em amostras de ES. Assim sendo, a energia elétrica teórica referente ao uso das lâmpadas UV por unidade de massa de carbono removida foi determinada. Para tanto, a redução do parâmetro COD foi considerada para representar a massa de carbono degradada durante o tratamento em função da energia elétrica requerida (kWh g⁻¹C). Para tanto, foi utilizada a Equação IV.12, descrita por Bolton *et al.* (1995).

$$E_M = \frac{P \times t \times 10^3}{V \times (C_0 - C)} \quad (IV.12)$$

Onde: E_M = energia elétrica estimada por massa de carbono degradado (kWh gC⁻¹);

P = potência necessária para o processo de H₂O₂/UV (kW);

V = volume do reator (L);

t = tempo de irradiação (h);

C₀ = concentração de COD inicial (mg L⁻¹);

C = concentração final de COD (mg L⁻¹);

10³ = fator de conversão de mg para g

Os resultados provenientes da Equação IV.11 para cada cenário de tratamento são apresentados na Tabela IV. 15 levando em consideração as degradações de carbono orgânico após decorrido um tempo de reação de 2 horas. Como era esperado, com o aumento da concentração do peróxido no sistema há uma redução da energia necessária para a remoção do carbono do ES e, portanto, elevados valores de kWh g⁻¹C correspondem a baixa eficiência de remoção de carbono.

Tabela IV. 15: Custo teórico da energia elétrica estimada por massa de carbono degradado para o processo H₂O₂/UV

Condição	kWh gC ⁻¹	R\$ gC ⁻¹
[H ₂ O ₂]= 5,1 mg L ⁻¹	2,925	1,227
H ₂ O ₂ /COD = 1,0	1,463	0,613
H ₂ O ₂ / COD = 2,0	1,164	0,488
H ₂ O ₂ / COD = 3,0	0,925	0,388
H ₂ O ₂ / COD = 4,0	0,875	0,367

Yonar *et al.* (2006) que avaliaram o custo teórico da energia elétrica referente ao uso das lâmpadas UV no processo H₂O₂/UV (consumo da [H₂O₂] = 50 mg L⁻¹ e 60 minutos de tratamento), relataram que foram necessários cerca de 10 kWh para remover cada kg de carbono orgânico (utilizando o parâmetro DQO como referência) presente em amostras de efluentes provenientes de ETE domésticos.

5. CONCLUSÕES

Dos objetivos propostos inicialmente e com os resultados descritos no capítulo anterior têm-se as seguintes conclusões.

A aplicação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($\lambda = 254 \text{ nm}$) em amostras de efluente secundário, nas condições de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e fluxo de energia = $7,01 \text{ J s}^{-1}$, assim como o uso exclusivo da irradiação UV permitiram degradar o contaminante alvo, atrazina, em baixas concentrações, como também, possibilitaram a inativação de microrganismos indicadores de patógenos nos primeiros minutos de processo.

Os subprodutos provenientes da degradação da atrazina puderam ser identificados e deste modo propor uma rota de degradação do contaminante pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e pela irradiação UV.

Três testes de toxicidade foram avaliados, no entanto, somente o que emprega algas como organismo teste foi sensível o suficiente para detectar o efeito tóxico da complexa matriz do efluente.

Sugestões de reutilização do efluente tratado puderam ser feitas segundo diversas normativas e guias de reutilização de águas. As primeiras condições de reuso foram alcançadas já com a finalização da etapa de desinfecção do efluente. Posteriormente, com o aumento do tempo de tratamento obteve-se um efluente com melhores qualidades e com isso recomendações para fins mais nobres ao reuso puderam ser considerados. No entanto, estas condições oxidativas não foram suficientes para reduzir de maneira significativa a matéria orgânica, representada pelo parâmetro COD. Para tanto, condições mais enérgicas empregando razões molares de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ iguais a 1, 2, 3 e 4 e fluxo de energia = $7,01 \text{ J s}^{-1}$ alcançaram reduções mais expressivas de matéria orgânica. Estas mesmas condições de tratamento foram eficientes para elevar a biodegradabilidade do efluente secundário.

Uma avaliação do custo teórico referente somente ao gasto de energia das lâmpadas e do consumo de H_2O_2 permitiu verificar que o custo do consumo energético das lâmpadas é o ponto crucial dos custos do tratamento.

Como esperado, o processo fotoquímico apresentou melhores condições oxidativas, tanto em amostras de efluente secundário quanto amostras de água ultra pura quando comparados com a irradiação UV apenas, devido à formação do radical OH proveniente da reação do peróxido de hidrogênio com a radiação UV.

6. RECOMENDAÇÕES

1 – Testar diferentes configurações de reator fotoquímico, variando o número de lâmpadas e as intensidades de potência de radiação (15, 30 e 60 W) com o intuito de verificar as melhores condições de remoção para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

2 – Como alternativa à fonte de irradiação UV de baixa pressão de Hg, testar diferentes lâmpadas, como as de média pressão de Hg ou as de emissões por fotodiodo (LED – *Light Emitting Diode*). Avaliar se as lâmpadas de média pressão de Hg e LED proporcionam melhores eficiências de remoção e menores consumos energéticos em comparação com a lâmpada de baixa pressão de Hg no processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ADAMS, C.D., RANDTKE, S.J., 1992, "Ozonization by-products of atrazine in synthetic and natural waters", *Environment Science Technology*, v.26, pp. 2218-2227.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). "A evolução da gestão dos recursos hídricos no Brasil". Ed. comemorativa do Dia Mundial da Água. 64 p. Brasília, 2002.

AGENDA 21. The Earth Summit Strategy to save our Planet. Boulder, Colorado: Ed. Daniel Sitarz, Earthpress, 1994. 321 p.

ANDRADE, V. T., 2009, *Avaliação da Toxicidade de Água Produzida Tratado por Processo Evaporativo com a Finalidade de Reuso em Solo*. Tese* de D.Sc, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., *et al.*, 2000, "The oxidation of metol (nmethyl-p-aminophenol) in aqueous solution by H₂O₂/UV photolysis", *Water Research*, v.34, n. 2, pp. 463-472.

ANDREOZZI, R. CAPRIO, V., INSOLA, A, *et al.*, 1999, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, v. 53, pp.51–59.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., VOGNA, D., 2003, "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and UV/H₂O₂ system", *Water Research*, v. 37, pp. 993-1004.

ARAUJO, F.V.F, YOKOYAMA, L., 2006, "Remoção de cor em soluções de corante reativos por oxidação com H₂O₂/UV", *Química Nova*, v.29, n. 1, pp. 11-14.

ARAÚJO, R.N., 2002, *Degradação do corante azul reativo 19 usando UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP.

ARUFE, M.I., ARELLANO, J., MORENO, M.J., SARASQUETE, C., 2004, "Toxicity of a commercial herbicide containing terbutryn and triasulfuron to seabream (*Sparus aurata* L.) larvae: a comparison with the Microtox test", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.59, pp. 209–216.

ASANO, T., BURTON, F.L., LEVERENZ, H.L., TSUCHIHASHI, R., TCHOBANOGLIOUS, G., 2007, *Water Reuse Issues, Technologies and Applications*. 1st Edition, Metcalf & Eddy, USA.

ASANO, T., VISVANATHAN, C., 2001, *Industries and water recycling and reuse. Business and Industry – A Driving or Braking Force on the Road towards Water Security*. Founders Seminar, organized by Stockholm International Water Institute, Stockholm, Sweden, pp. 13–24.

ASTM E 1963-02, 2003, *American Society for Testing and Materials*, Standard Guide for Conducting terrestrial Plant Toxicity Test. 1^a Ed. USA.

AWWA RESEARCH FOUNDATION, 2008, *State of knowledge of endocrine Disruptors and pharmaceuticals in drinking waters*. 1^a Ed. USA.

BALCI, B., OTURAN, N., CHERRIER, R., *et al.*, 2009, “Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study”, *Water Research*, v.43, pp. 1924 – 1933.

BARCELÓ, D., 2003, “Emerging contaminants in water analyses”. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, pp.10.

BARNES, K.K., KOLPIN, D.W., FURLONG, E.T., *et al.*, 2008. “A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater”, *Science of the Total Environment*, v.402, pp. 192-200.

BELTÁN, F.J., GONZÁLEZ, M., ACEDO, B., *et al.*, 1996, “Contribution of free radical oxidation to eliminate volatile organochlorine compounds in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide”, *Chemosphere*, v.32, n.10, pp. 1949-1961.

BELTRÁN, F.J., GARCIA-ARAYA, J.F., ACEDO, B., 1994^a, “Advanced oxidation of atrazine in water. I. Ozonation”, *Water Research*, v.28, pp.2153–2164.

BELTRÁN, F.J., GARCIA-ARAYA, J.F., ACEDO, B., 1994^b, “Advanced oxidation of atrazine in water. II. Ozonation combined with ultraviolet radiation”, *Water Research*, v.28, pp.2165–2174.

BENOTTI, M.J., TRENHOLM, R.A., VANDERFORD, B.J., HOLADY, J., *et al.*, 2009, “Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. Drinking Water”, *Environ. Sci. Technol.*, v. 43, pp. 597-603.

BENVENUTO, F., MARÍN, J.M., SANCHO, J.V., *et al.*, 2010, “Simultaneous determination of triazines and their main transformation products in surface and urban wastewater by ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Analytical Bioanalysis Chemical*, v. 397, pp.2791–2805.

BALCI B., OTURAN, N., CHERRIER, R., *et al.*, 2009, "Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study", *Water Research*, v.43, pp. 1924 – 1934.

BIANCHI, C.L., PIROLA, C., RAGAINI, V., *et al.*, 2006, "Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, pp.131–138.

BLATCHLEY III, E.R., DUMOUTIER, N., HALABY, T.N., *et al.*, 2001, "Bacterial responses to ultraviolet radiation", *Water Science Technology*, v.43, n. 10, pp.179–86.

Blum, D.J.W., Speece, R.E, 1991, "Quantitative structure-activity relationships for chemical toxicity to environmental bacteria", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 22, n.2, pp.198-224.

BOLTON, J.R., BIRCHER, K.G., TUMAS, W., *et al.*, 1995, "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes", *Journal Advanced Oxidation Technology*, v.1, pp.11.

BOLTON, J., STEFAN, M., 2002, "Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions", *Res. Chem. Intermediat*, v.28, pp. 857–870.

BOTTONI, P., FUMARI, E., 1992, "Criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality", *Sci. Total Environ*, v.123-124, pp. 581–590.

BOUQUARD, C., OUAZZANI, J., PROMÉ, J., *et al.*, 1997, "Dechlorination of Atrazine by a Rhizobium sp. Isolate", *American Society for Microbiology*, pp. 862-866, v. 63, n. 3.

BOUWER, H., 1991, "Role of Groundwater Recharge in Treatment and Storage of Wastewater for Reuse", *Water Science Technology*, v.24, pp. 295-302.

BOWERS, N., PRATT, J.R., BEESON, D., *et al.*, 1997, "Comparative evaluation of soil toxicity using Lettuce seeds and soil ciliates", *Environmental Toxicity and Chemistry*, v.16, n. 2, pp. 207-213.

Brasil. ANA- Agência Nacional de Águas. *Disponibilidade de demandas de recursos hídricos no Brasil*, Brasília: 2002, Proagua Semi-Arido: Achievements and Results, Acessado em 02 de Fevereiro de 2010, às 10:33h. Disponível na página web: <http://www2.ana.gov.br/>

- BULL, A.R., MCMANAMON, J.T., 1990, *Destruction of inorganic pollutants in wastewater with hydrogen peroxide: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*. 1 ed. Washington-DC, American Chemical Society.
- CATALKAYA, E.C., KARGI, F., 2006, "Color, TOC and AOX removal from pulp mill effluent by advanced oxidation process: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, v.139, pp. 244-253.
- CASTIGLIONI, S., BAGNATI, R., FANELLI, R., *et al.*, 2006, "Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy", *Environmental Science Technology*, v.40, n.1, pp. 357-363.
- CASTILLO, G.M., 2004, *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. 1 ed. México, IMTA.
- CENTER FOR DISEASE CONTROL (CDC). Frequently asked questions about irradiation. Disponível em <http://www.cdc.gov>. Acesso em 23 de outubro de 2010 às 18:34h.
- CHAN, K. H., CHU, W. 2005, "Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system", *Journal of Hazardous Materials*, v.118, pp. 227–237.
- CHELME-AYALA, P., EL-DIN, M.G., SMITH, D.W., 2011, "Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process", *Water Research*, v.44, pp.2221 – 2228.
- CHEN, J.W., PEIJNENBURG, W., QUAN, X., *et al.*, 1998, "The application of quantum chemical and statistical technique in developing quantitative structure–property relationships for the photohydrolysis quantum yields of substituted aromatic halides", *Chemosphere*, v.37, pp.1169–1186.
- CHEN, C., YANG, S., GUO, Y., *et al.*, 2009, "Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways", *Journal of Hazardous Materials*, v.172, pp. 675–684.
- CHEUNG, Y.H., WONG, M.H., TAM, N.F.Y., 1989, "Root and Shoot Elongation as an assessment of heavy metal toxicity an Zn equivalent value of edible crops", *Hydrobiology*, v.188, pp.377-383.
- CHIDAMBARA, R.C.B., QUEN, L.H., 2005, "Advanced oxidation process for wastewater treatment: Optimization of H₂O₂/UV process through a statistical technique", *Chemical Engineering Science*, v.60, pp. 5305 – 5311.

CHIN, Y. P., AIKEN, G., O'LOUGHLIN, E., 1994, "Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances", *Environmental Science Technology*, v.28, n.11, pp.1853–1858.

CHU, W., 1999, "Photodechlorination mechanism of TCE decay in UV/surfactant system", *Environmental Scientific Technology*, v.33, pp. 421 – 425.

CHRISTOFOLETTI, P.J., 2008, *Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas*. 3 ed. Brasil, Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas-HRAC.

CHO, M., KIM, J., KIM, J.Y., *et al.*, 2010, "Mechanisms of Escherichia coli inactivation by several disinfectants", *Water Research*, v.44, pp. 3410-3418.

CLEVELAND, L., LITTLE, E.E., PETTY, J., *et al.*, 1997, "Toxicological and Chemical Screening of Antarctica Sediments: Use of Whole Sediment Toxicity Tests, Microtox, Mutatox and Semipermeable Membrane Devices (SPMDs)", *Marine Pollution Bulletin*, v.34, n. 3, pp. 194-202.

CODINA, J.C., PEREZ-GARCIA, A., ROMERO, P. *et al.*, 1993, "A comparison of microbial bioassays for the detection of metal toxicity", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v.25, n.2, pp. 250–254.

COLETTI, F.J., 2003, *Inativação de microrganismos indicadores presentes em efluentes secundários de esgotos sanitários com radiação ultravioleta*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Brasília. Data da legislação: 13 de maio de 2011 - Publicação DOU n. 92, de 16 de maio de 2011, p. 89. [Acessado em 07 de setembro de 2011, às 15:36 h]. Disponível na página web: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>

DANTAS, R.F., DARCISSAC, M., LESUEUR, C., *et al.*, 2009, "Assessment of Cationic Surfactants Mineralization by Ozonation and Photo-Fenton Process", *Water Environment Research*, v.81, n.2, pp. 201-205.

DE LAAT, J., BERGER, P., POINOT, T., *et al.*, 1997, "Modeling the oxidation of atrazine by H₂O₂/UV: Estimation of kinetic parameters", *Ozone Science Engineering*; v.19, pp.395–408.

DELLAMATRICE, P.M., MONTEIRO, R.T.R, 2006, "Toxicidade de resíduos têxteis tratados por microrganismos", *Journal Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v.1, n.1, pp. 63-66.

DEMOGRAPHIC WORLD URBAN AREAS: POPULATION & PROJECTIONS, 2010, Ed. 6.1. Disponível em <http://www.demographia.com/db-worldua.pdf>

DIETER, C. D., HAMILTON, S. J., DU!Y, W. G., *et al.*, 1994, "Evaluation of the Microtox test to detect contamination in wetlands", *Journal Freshwater Ecology*, v.9, pp. 271-280.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I., 2001, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. In: BLESA, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata: Digital Graf.

DORES, E.F.G.C, 2001, "Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – análise preliminar", *Quimica Nova*, v.24, n.1, pp. 27-36.

EDZWALD, J. K., 1993, "Coagulation in drinking water treatment: particles, organics, and coagulants", *Water Scientific Technology.*, v.27, n.11, pp. 21–35.

EDZWALD, J. K., VAN BENSCHOTEN, J., 1990, *Aluminum coagulation of natural organic matter. Chemical Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. Berlin, Springer-Verlag.

ENVIRONMENTAL CANADA. [Acessado em 12 de abril de 2011, às 12:50h]. Disponível em <http://www.ec.gc.ca/eu-ww/default.asp?lang=En&n=4F4513C8-1>

ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS GAVÀ-VILADECANS. Ilustração disponível na página web: http://www.amb.cat/web/emma/aigua/sanejament/depuradores/depuradora_gava, extraído dia 4 de janeiro de 2011, às 11:08 h.

ESPLUGAS, S., GIM!ENEZ, J., CONTRERAS, S., *et al.*, 2002, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, v. 36, pp. 1034–1042.

FAHMI, N.W., OKADA, M., 2003, "Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment", *Chemosphere*, v.50, pp. 1043–1048.

GARRISON, A. W., POPE, J. D., ALLEN, F. R., 1976, "Gc/Ms Analysis of Organic Compounds in Domestic Wastewaters. Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water", *Arbor Science Publishers*, v.12, pp.516-556.

- GAO, Z.Q., YANG, S.G., SUN, C., 2007, "Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions", *Journal Hazardous Materials*, v.145, pp. 424–430.
- GEHR, R., WAGNER, M., VEERASUBRAMANIAN, P., *et al.*, 2003, "Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater", *Water Research*, v. 37, pp. 4573–4586.
- GEORGETTI, M.S., 2010, *Avaliação química e ecotoxicológica de efluentes químicos visando seu reuso*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana, SP, Brasil.
- GOGAT, P.R., PANDIT, A.B., 2004, "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods", *Advances in Environmental Research*, v.8, pp. 553-597.
- GOSLAN, E.H., GURSES, F., BANKS, J., *et al.*, 2006, "An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes", *Chemosphere*, v. 65, pp.1113–1119.
- GROS, M., PETROVIĆ, M., BARCELÓ, D., 2006, "Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters", *Talanta*, v.70, pp. 678–690.
- GUPTA, G., BAUMMER, J., 1996, "Biodegradation of atrazine in soil using poultry litter", *Journal Hazardous Materials*, v.45, pp.185-192.
- HALLBERG, G.R., 1989, "Pesticides pollution of groundwater in the humid United States", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v.26, pp. 299-367.
- HEBERER, T., 2002, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data", *Toxicology Letter*, v.131, pp. 5-17.
- HEIDT, L., TREGAY, G., MIDDLETON, F., 1979, "Influence of the pH upon the photolysis of the uranyl oxalate actinometer system", *Journal Physical Chemistry*, v.74, pp.1876-1882.
- HEQUET, V., GONZALEZ, C., CLOIREC, P. LE., 2001, "Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach", *Water Research*, v.35, pp.4253–4260.

HERBICIDE RESISTANCE ACTION COMMITTEE – HRAC. Classification of herbicides according to mode of action. 2005. Disponível na página web: <<http://www.plantprotection.org/hrac>>. Acessado em 10 de janeiro de 2011, às 10:28 h.

HERNANDO, M.D., DE VETTORI, S., MARTÍNEZ, B.M.J., *et al.*, 2007, “Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture”, *Chemosphere*, v. 68, pp.724.

HESPANHOL, I., PROST, A.M., 1994, “WHO guidelines and national standards for reuse and water quality”, *Water Research*, v.28, n.4, pp.237-249.

HOIGNÉ, J., 1997, “Inter-Calibration of OH Radical Sources and Water Quality Parameters”, *Water Sci. Tech.*, v.35, n.4, pp.1–8.

HUA, W., BENNETT, E.R., LETCHER, R.J., 2006, “Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada”, *Water Research*, v.40, pp.2259 – 2266.

HUANG, X., LEAL, M., LI, Q., 2008, “Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes”, *Water Research*, v. 42, pp.1142–1150.

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M.T., VENTURA, F., 2011, “Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment”. *Water Research*, v.45, pp. 1432-1442.

HUHEEY, J.E., *et al.*, 1993, *Inorganic Chemistry principles of structure and reactivity*. 4 ed. Nova York: Harper Collins College Publishers, Schroeder.

HUSTON, P.L., PIGNATELLO, J.J., 1999, “Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulation in water by photo-assisted Fenton reaction”, *Water research*, v. 33, n. 5, pp 1238-1246.

INCE, N.H., 1998, “Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate”, *Water Environmental Research*, v.70, n.6, pp.1161–1169.

ISO 10705-2, 2000, *Water quality. Detection and enumeration of bacteriophages -part 2: Enumeration of somatic coliphages*. International Organisation for Standardisation. Geneva, Switzerland.

IWA Publishing. Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment. ISBN: 1843390175, 2004.

JAY, J. M., 2005, *Microbiologia de alimentos*. 6 ed. Porto Alegre, Brasil, Artmed.

- KARUPPIAH, M., LIGGANS, G., GUPTA, G., 1997. "Effect of river and wetland sediments on toxicity of metolachlor", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v.36, pp.180-182.
- KIM, I., YAMASHITA, N., TANAKA, H., 2009, "Performance of UV and H₂O₂/UV processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan", *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, pp. 1134–1140.
- KÖCK-SCHULMEYER, M., GINEBREDÁ, A., GONZÁLEZ, S., CORTINA, J.L., *et al.*, 2011, "Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain)", *Chemosphere*, v.83, pp.1132-1142.
- KOLPIN, D.W., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., *et al.*, 2002, "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance", *Environmental Science Technology*, v. 36, pp. 1202.
- KUSTER, M., DÍAZ-CRUZ, S., ROSELL, M., *et al.*, 2010, "Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters", *Chemosphere*, v. 79, pp. 880–886.
- LAABS, V., AMELUNG, W., PINTO, A.A., *et al.*, 2002, "Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil", *Journal of Environmental Quality*, v. 31, pp.1636–1648.
- DE LAAT, J., GALLARDS, H., ANCELIN, S., *et al.*, 1999, "Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂". *Chemosphere*, v. 39, n. 15, pp. 2693-2706.
- LEGRINE, O., OLIVEIRO, E., BRAUN, A.M., 1993, "Photochemical processes for water treatment", *Chemical Rev.*, v.93, pp. 671-698.
- LIN, Y., KARUPPIAH, M., SHAW, A., *et al.*, 1999, "Effect of Simulated Sunlight on Atrazine and Metolachlor Toxicity of Surface Waters", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.43, pp.35-37.
- LIU, S., LIM, M., FABRIS, R., *et al.*, 2008, "Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – fractionation and molecular weight characterisation studies", *Chemosphere*, v.72, pp.263–27.
- LIU, S., LIM, M., FABRIS, R., *et al.*, 2010, "Comparison of photocatalytic degradation of natural organic matter in two Australian surface waters using multiple analytical techniques", *Org. Geochem.* v.41, pp.124–129.

- LOOS, R., GAWLIK, B.M., LOCORO, G., *et al.*, 2009, "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters", *Environmental Pollution*, v.157, pp. 561–568.
- LOPEZ, A., ANNA, B., GIUSEPPE, M., JOHN, K., 2003, "Kinetic investigation on UV and UV-H₂O₂ degradation of pharmaceutical intermediates in aqueous solution", *Journal Photochemical Photobiology*, v.156, pp. 121 – 126.
- LUMINOTOX ANALYSER: OWNER'S MANUAL. SHAWINIGAN, Quebec. Lab-Bell, Inc., Canada. 19p., 2005.
- MAMINDY-PAJANY, Y., HAMER, B., ROMÉO, M., *et al.*, 2011, "The toxicity of composted sediments from Mediterranean ports evaluated by several bioassays", *Chemosphere*, v.82, pp.362–369.
- MANESS, P.C., SMOLINSKI, S., BLAKE, D.M., *et al.*, 1999, "Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism", *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n. 9, pp. 4094 -4098.
- MANSILLA, H.D., YEBER, M.C., FREER, J., *et al.*, 1997, "Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry", *Water Science and Technology*, v.35, n.4, pp. 273 – 278.
- MARCHINI, S., PASSERINI, L., CESAREO, D., *et al.*, 1988, "Herbicide triazines: acute toxicity on daphnia, fish, and plants and analysis of its relationships with structural factors", *Ecotoxicol. Saf.* v.16, pp. 148–157.
- MASSCHELEIN, W.J., 2002, *Ultraviolet light in water and wastewater sanitation*. 1 ed. Boca Raton. Lewis Publishers.
- MIGLIORE, L., COZZOLINO, S., FIORI, M., 2003, "Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants", *Chemosphere*, v.52, pp.1233–1244.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. [Acessado em 10 de janeiro de 2011, às 10:13 h]. Disponível na página web: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>
- MONCAYO-LASSO, A., PULGARIN, C., BENÍTEZ, N., 2008, "Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in solar CPC reactor", *Water Research*, v.42, pp.4125–4132.
- MONCAYO-LASSO, A., SANABRIA, J., PULGARIN, C., *et al.*, 2009, "Simultaneous *E. Coli* inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor: a new way for enhancing solar disinfection of natural water", *Chemosphere*, v.77, pp.296–300.

MONTE, H.M., ALBUQUERQUE, A., 2010, *Guia Técnico n.º 14 - Reutilização de Águas Residuais*. 1 ed. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, Portugal.

MONTEIRO, J.P., MAGRINI A., SZKLO A.S., 2004, *Gerenciamento de Água na Indústria de Refino de Petróleo e as Perspectivas de Reuso*, 1 ed. UFRJ, RJ, Brasil.

MONTIEL, A., WELTE, B., FRANCHET, C., *et al.*, 1989, "Elimination de l'atrazine: traitement physico-chimique et/ou traitements biologiques", *Water Supply*, v.7, pp. 213–223.

NAKAMURA, S., DAISHIMA, S., 2005, "Simultaneous determination of 64 pesticides in river water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.382, n.1, pp. 99–107.

NIE, Y., HU, C., ZHOU, L., *et al.*, 2010, "Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe₀ core–shell nanoparticles with UVA/H₂O₂", *Journal Hazardous Materials*, v.173, pp.474–479.

NITSCHKE, L., SCHOSSLER, W., 1998, "Surface Water Pollution by Herbicides from Effluents of Waste Water Treatment Plants", *Chemosphere*, v.36, n.1, pp. 35 – 41.

NOGUEIRA, R.F.P., OLIVEIRA, M.C., PATERLINI, W.C., 2005, "Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate", *Talanta*, v. 66, pp. 86–91.

NUNES, G. S., RIBEIRO, M. C., 1999, "Pesticidas: uso, legislação e controle. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente", *Curitiba*, v.9, pp. 31-34.

NUNES, A.L., VIDAL, R.A., 2009, "Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente", *Curitiba*, v.19, pp. 19-28.

OANH, N.T.K, BENGTTSSON, B., 1995, "Toxicity to Microtox, Micro-algae and Duckweed of effluents from the Bai Bang paper Company (BAPACO), a Vietnamese bleached kraft pulp and paper mill", *Environmental Pollution*, v. 90, n. 3, pp. 391-399.

OGUMA, K., KATAYAMA, H., MITANI, H., *et al.*, 2001, "Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair", *Applied and Environmental Microbiology*, v.67, n.10, pp.4630-4637.

OLLIS, D., 1993, *Comparative aspects of advanced oxidation processes. Emerging Technologies in Waste Management II*. ACS Symposium Series 518. Washington, DC, pp. 18–34.

ONORATI, F., MECOZZI, M., 2004, "Effects of two diluents in the Microtox® toxicity bioassay with marine sediments", *Chemosphere*, v.54, pp. 679–687.

OPPENHEIMER, J.A., LAFINÉ, J-M., JACANGELO, J.G., *et al.*, "Chlorine and UV disinfection of tertiary effluent: a comparative study of bacterial and viral inactivation and effluent by-products". *Proceedings of the 66th Annual Conference, Water Environment Federation*, 557-568, Anaheim, CA, 20-25 March 1993.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E CULTURA – UNESCO, acessado em 18 de abril de 2011 às 10:20h e disponível na página web: < www.unesco.org.br >

PALÁCIO, S.M., 2009, *Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio de Janeiro, RJ.

PALM, W.U., ZETZSCH, C., 1996, "Investigation of the photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool", *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v.65, pp. 313 – 329.

PARASKEVA, P., GRAHAM, N.J.D., 2005, "Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality", *Desalination*, v.186, pp.47–56.

Paune F., Caixach, J., Espadaler, I., *et al.*, 1998, "Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC", *Water Research*, v. 32, n.11, pp.3313-3324.

PELEGRINI, N.N.B., PATERNIANI, J.E.S., BROTA, G.A., *et al.*, Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratados por processo fotoquímico. *Minerva*, v.6, nº3, pp.219-228, 2009.

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A., *et al.*, 2004, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, pp.219–256.

PERDIZ, D., GROF, P., MEZZINA, M., *et al.*, 2000, "Distribution and repair of bipyrimidine photoproducts in solar UV-irradiated mammalian cells", *Journal Biological Chemical*, v. 275, pp.26732–26742.

PEREIRA, S.V., 2011, *Degradação da Atrazina pelo Processo H₂O₂/UV e Ozônio, Identificação dos Intermediários e Avaliação da Atividade Estrogênica*. Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ.

PERREIRA, W.E, ROSTAD, C.E., LEIKER, J., 1992, "Synthetic organic agrochemicals in the lower Mississippi river and its major tributaries: distribution, transport and fate", *Journal Contamination Hydrology*, v. 88, pp. 9 – 175.

PIRES, M.R., 1997, *Desinfecção de água para o abastecimento com Radiação Ultra Violeta: Eficiência Bactericida e uma Análise Econômica e Energética*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, SP.

POLEZI, M., 2003, *Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso*. Dissertação de Mestrado, Programa de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

POKARZHEVSKII, A.D., VAN STRAALLEN, N.M., 1996, "A multi-element view on heavy metal biomagnifications", *Applied Soil Ecology*, v.3, pp.95-98.

PROSEN, H., ZUPANCIC-KRALJ, L., 2005, "Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids", *Environmental Pollution*, v.133, pp. 517 – 529.

PUB – Singapore's Nacional Water Agency, acessado em 17 de abril de 2011 às 17:47 h, disponível na página web: <http://www.pub.gov.sg>

QUINN, B., GAGNÉ, F., BLAISE, C., 2008, "An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*", *Science of the Total Environment*, v.389, pp. 306.

RAJ, C.B.C, QUEN, H.L., 2005, "Advanced Oxidation process for wastewater treatment: optimization of H₂O₂/UV process through statistical technique", *Chemical Engineering Science*, v.60, pp. 5305 – 5311.

RIBO, J.M., ZARUK, B.M., HUNTER, H., *et al.*, 1985, "Microtox Toxicity Test Results for Water Samples from the Detroit River", *Journal of Great Lakes Research*, v. 11, n.3, pp. 297-304.

RICART, M., GUASCH, H., BARCELÓ, D., *et al.*, 2010, "Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities", *Journal of Hydrology*, v. 383, pp. 52–61.

RIISBERG, M., BRATLIE, E., STENERSEN, J., 1996, "Comparison of the response of bacterial luminescence and mitochondrial respiration to the effluent of an oil refinery", *Environ. Toxicol. Chem.*, v.15, n. 4, pp. 501–502.

RIVAS, J., GIMENO, O., BELTRÁN, F., 2009, "Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents", *Chemosphere*, v.74, pp. 854–859.

READMAN, J. W., ALBANIS, T.A., BARCELO, D. *et al.*, 1993, "Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MED POL pilot survey", *Mar Pollut Bull*, v.11, pp. 613.

RELATÓRIO ANUAL FINANCEIRO de 2009 da cidade de Barcelona. Disponível na página http://w3.bcn.es/V61/Home/V61HomeLinkPI/0,2687,200713899_200726363_2,00.html web:

ROCHA, E.M.R., VILAR, V.J.P., FONSECA, A., *et al.*, 2011, "Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs", *Solar Energy*, v.85, pp.46–56.

RODRIGUES, B.N., 2005, *Guia de Herbicidas*. 5 ed. Londrina, PR, Springer-Verlag.

ROSENFELDT, E. J., LINDEN, K.G., CANONICA, S., *et al.*, 2006, "Comparison of the efficiency of •OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and H₂O₂/UV", *Water research*, v.40, pp. 3695 – 3704.

ROSENFELDT, E.J., LINDEN, K.G., "The ROH,UV Concept to Characterize and Model H₂O₂/UV Processes in Natural Waters". IUVA: Third International Congress on Ultraviolet Technologies, Whistler, British Columbia, 24-27 Maio 2005.

ROSENFELDT, E.J., LINDEN, K.G., 2007, "The ROH, UV concept to characterize and the model UV/H₂O₂ process in natural waters", *Environmental Science Technology*. v.41, pp. 2548– 2553.

RUAS, D.B., 2008, *Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada*. Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos, SP.

SÁENZ, M.E., DI MARZIO, W.D., 2009, "Ecotoxicidad del herbicida glifosato sobre cuatro algas clorófitas dulceacuícolas", *Limnetica*, v. 28, n.1, pp. 149 – 158.

SALIZZATO, M., PAVONI, B., GHIRARDINI, A.V., *et al.*, 1998, "Sediment toxicity measured using *Vibrio fischeri* as related to the concentrations of organic (PCBs, PAHs) and inorganic (metals, sulphur) pollutants". *Chemosphere*, v. 36, n.14, pp.2949–2968.

SANLY, LIM M., CHIANG, K., AMAL, R., *et al.*, 2007, "A study on the removal of humic acid using advanced oxidation process", *Sep. Science Technolgt*, v.42, pp.1391–1404.

SARATHY, S., MOHSENI, M., 2010, "Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter", *Water Research*, v.44, pp. 4087-4096.

- SCHRANK, S.G., JOSE, H.J., MOREIRA, R.F.P.M., *et al.*, 2005, "Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters", *Chemosphere*, v.60, pp. 644 – 655.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M., 1993, *Environmental Organic Chemistry*, 1 ed. New York , John Wiley & Sons, Inc.
- SEEL, P., KNEPPER, T.P., GABRIEL, S., *et al.*, 1996, "Entry of Pesticides in Surface Water - An Attempt at the Mass Balance", *Vom Wasser*, v.86, pp. 247-262.
- SERVAIS, P., ANZIL, A., VENTRESQUE, C., 1989, "Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water", *Applied and Environmental Microbiology*, v.55, n.10, pp. 2732-2734.
- SINDUSCON-SP. Conservação e Reuso da água em edificações. São Paulo, 2005, 151p.
- SMITH, C.N., PAYNE, Jr. W.R., POPE, JR. J.D., *et al.*, 1999, "A field study to compare performance of stainless steel research monitoring wells with existing on farm drinking water wells in measuring pesticide and nitrate concentrations", *Chemosphere*, v.38, n. 4, pp. 875-889.
- SONG, N. T., HIRAOKA, M., 1992, "Anaerobic treatment of sewage sludge treated by catalytic wet air oxidation process in up flow anaerobic sludge blanket reactors", *Water Science Technology*, v.26, pp. 867–895.
- SONG, W., RAVINDRAN, V., PIRBAZARI, M., 2008, "Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater", *Chemical Engineering Science*, v.63, pp.3249– 3270.
- SOUZA, M.B., 2010, *Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granular com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- SOUZA, J.B., 2000, *Desinfecção de águas com cor e turbidez elevadas: Comparação técnica de processo alternativa ao cloro empregando radiação ultravioleta e ácido paracético*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SOUZA, J.B., 2006, *Avaliação de métodos para desinfecção de água empregando cloro, ácido paracético, ozônio e o processo de desinfecção combinado ozônio/cloro*. Tese de doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

STAMATIS, N., HELA, D., KONSTANTINO, I., 2010, "Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant", *Journal Hazardous Materials*, v.175, pp.829–835.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 2005, 20 ed. American Public Health Association, American Works Association and Water Environmental Federation. Washington, D.C., 1998.

STANKO, J.P., ENOCH, R.R., RAYNER, J.L., *et al.*, 2010, "Fenton S.E. Effects of prenatal exposure to a low dose atrazine metabolite mixture on pubertal timing and prostate development of male Long-Evans rats", *Reproductive Toxicology*, v.30, n.4, pp. 540-549.

TAMBO, N., KAMEI, K., 1978, "Treatability evaluation of general organic mattermatrix conception and its application for a regional water and waste water system", *Water Research*, v.12, pp. 931–950.

TEIJON, G., CANDELA, L., TAMOH, K., *et al.*, 2010, "Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain)", *Science of the Total Environment*, v.408, pp. 3584–3595.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F., 2004, *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno temático*, 1 ed. UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental.

TEDALDII, D.J., LOEHR, R.C., 1991, "Performance of an overland flow system treating food-processing wastewater", *Research Journal WPCF*, v.63, pp.266-275.

TERNES, T.A., 1998, "Occurrence of drugs in German Sewage treatment plants and rivers", *Water Research*, v.32, n. 11, pp. 3245-3260.

TOOR, R., MOHSENI, M., 2007, "UV–H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water", *Chemosphere*, v.66, pp.2087–2095.

TORRENTS, A., ANDERSON, B.G., BILBOULIAN, S., *et al.*, 1997, "Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxyl radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake bay", *Environmental. Science Technology*, v.31, pp. 1476–1482.

TRAGHETTA, D.G., VAZ, C.M.P., MACHADO, S.A.S., *et al.*, 1996, *Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos*. Comunicado Técnico EMBRAPA, n14, pp.1-7, ISSN 1413-6244.

TUHKANEN, T. A., 2004, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. IWA Publishing, London, UK.

TUHKANEN, T.A.. 2004, *UV/H₂O₂ processes*. In: Parsons, S. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. IWA Publishing, London, UK.

USEPA - Environmental Protection Agency *definitions*, 2006. Acessado em 13 de janeiro de 2011, às 12:42h. Disponível na página web: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>.

USEPA - Environmental Protection Agency. Acessado em 18 de julho de 2011, às 10:07h. disponível na página web: <http://www.epa.gov/>

UYGUNER, C.S., SUPHANDAG, S.A., KERCI, A., *et al.*, 2007, "Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques". *Desalination*, v.210, pp.183–193..

VENTURA, F., RIVERA, J., 1986, "Potential formation of bromophenols in Barcelona's tap water due to daily salt mine discharges and occasional phenol spills", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v.36, pp. 219-225.

VENTURA, F., FIGUERAS, A., CAIXACH, J., ESPADALER, I., *et al.*, 1988, "Characterization of polyethoxylated surfactants and their brominated derivatives formed at the water treatment plant of Barcelona by GC/MS and FAB mass spectrometry", *Water Research*, v.10, pp. 1211-1217.

VENTURA, F., RIVERA, J., 1985, "Factors influencing the high content of brominated trihalomethanes in Barcelona's water supply (Spain)", *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* v.35, pp. 73-81.

VENKATADRI, R., PETERS, R. W., 1993, "Chemical oxidation technologies: ultra light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, an titanium dioxide-assisted photocatalysis", *Journal of Hazardous Materials*, v.10, n.2, pp.107–149.

VICENTE, M., ESPLUGAS, S., 1983, "Calibrado del fotoreactor anular", *Afinidad*, v.387. pp. 453-457.

VOLMAN, D., SEED, J., 1964, "The photochemistry of uranyl oxalate", *Journal Am.Chem.Society*, v.86, pp. 331-335.

WANG, S., MA, J., LIU, B., *et al.*, 2008, "Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration", *Journal of Hazardous Materials*, v.150, pp.109–114.

WANG, G.-S., LIAO, C.-H., CHEN, H.-W., *et al.*, 2006, "Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment", *Environmental Technology*, v.27, pp.277–287.

WEEKS, J.L, RABANI, J., 1966, "The pulse radiolysis of deaerated carbonate solutions. I. transient optical spectrum and mechanism. II. pK for OH radicals", *Journal Phy. Chemical*, v.70, pp. 2100 – 2104.

WU, L., CHEN, W., FRENCH, C., *et al.*, 2009, *Safe application of reclaimed water reuse in the southwestern United States*. University of Califórnia Division of Agriculture and Natural Resources. Disponível na página web: <http://www.santabarbaraca.gov> Acessado em 29 de Abril de 2011, às 19:33h.

XIANG-JI, K., DONG, LI, LIAN-QIU, C., *et al.*, 2008, "Evaluation of municipal sewage treatment systems for pollutant removal efficiency by measuring levels of micropollutants", *Chemosphere* v.2, pp. 59–66.

XU, B., GAO, N., SUN, X., *et al.*, 2007, "Photochemical degradation of diethyl phthalate with H₂O₂/UV", *Journal of Hazardous Materials B*, v.139, pp.132–139.

YONAR, T., KESTIOGLU, K., AZBAR, N., 2006, "Treatability studies on domestic wastewater using H₂O₂/UV process", *Environmental*, v 67, pp.223–228.

8. APÊNDICE A

A curva de calibração utilizada para determinar o peróxido de hidrogênio residual contido em amostras provenientes do processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é apresentada na Figura A. A faixa de H_2O_2 utilizada para gerar a curva de calibração era entre 0,5 – 200 mg L^{-1} obtida com a leitura da absorbância em 450 nm emissão

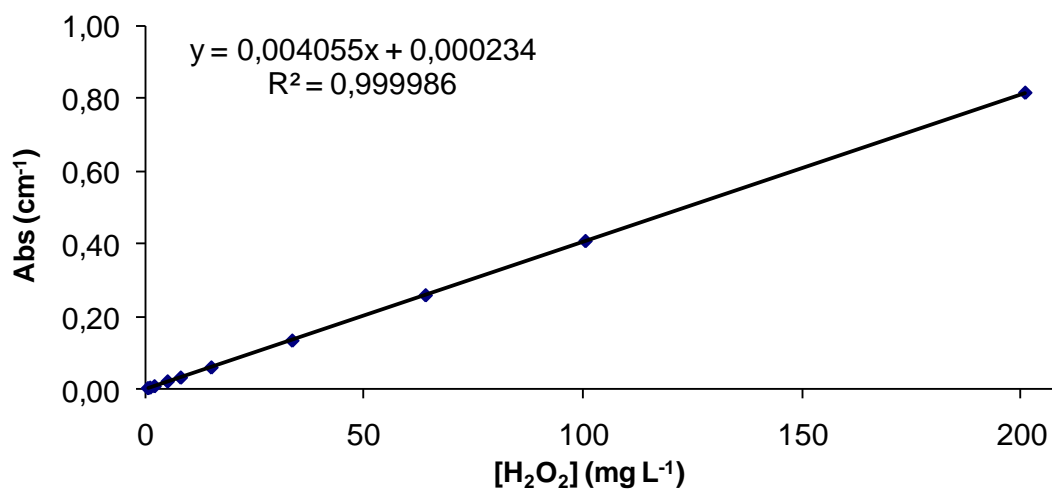


Figura A: Curva de calibração do $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$ obtida com leitura de absorbância em 450 nm

9. APÊNDICE B

Curva e cálculos de moles absorvidos do ácido oxálico pela radiação UV em função do tempo de reação durante a determinação, por reação actinométrica, do fluxo de fótons emitidos pelo conjunto de lâmpadas do sistema H₂O₂/UV. O valor do fluxo de fótons incidente é dado pelo coeficiente angular da reta, em Einstein min⁻¹. No entanto, o ácido oxálico absorve somente 60% dos fótons emitidos pelas lâmpadas, necessitando assim realizar um cálculo de correção para determinação de 100% dos fótons gerado pela fonte de radiação. Assim o valor de 8,94x10⁻⁶ Einstein s⁻¹ é corrigido para 1,49x10⁻⁵ Einstein s⁻¹.

A energia é dada pela Equação B:

$$E = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (\text{B})$$

Onde: h = constante de Planck = 6,626x10⁻³⁴ J s foton⁻¹;

c = velocidade da luz = 2,999x10⁸ m s⁻¹;

$\lambda = 2,54 \cdot 10^{-7}$ m

Que após considerar o número de Avogadro chegasse à energia total de 7,02 W.

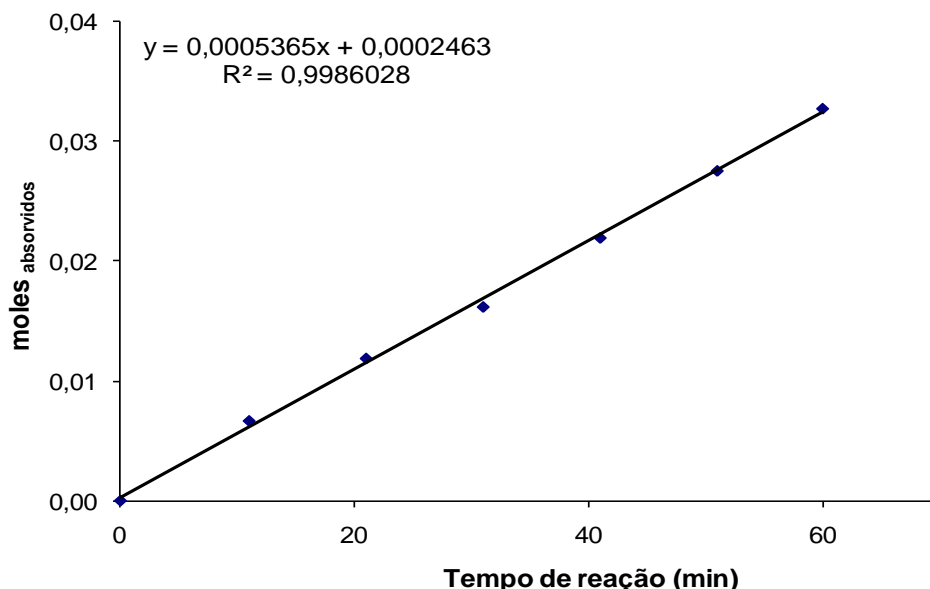


Figura B: Curva actinométrica obtida da reação entre o ácido oxálico (0,1 M) e o nitrato de uranilo (0,05 M) em presença da radiação UV

10. APÊNDICE C

A equação para a determinação do valor da DQO de baixa concentração (5 – 100 mg L⁻¹) foi obtida através da curva de calibração que utilizava o hidrogenoftalato de potássio como composto padrão.

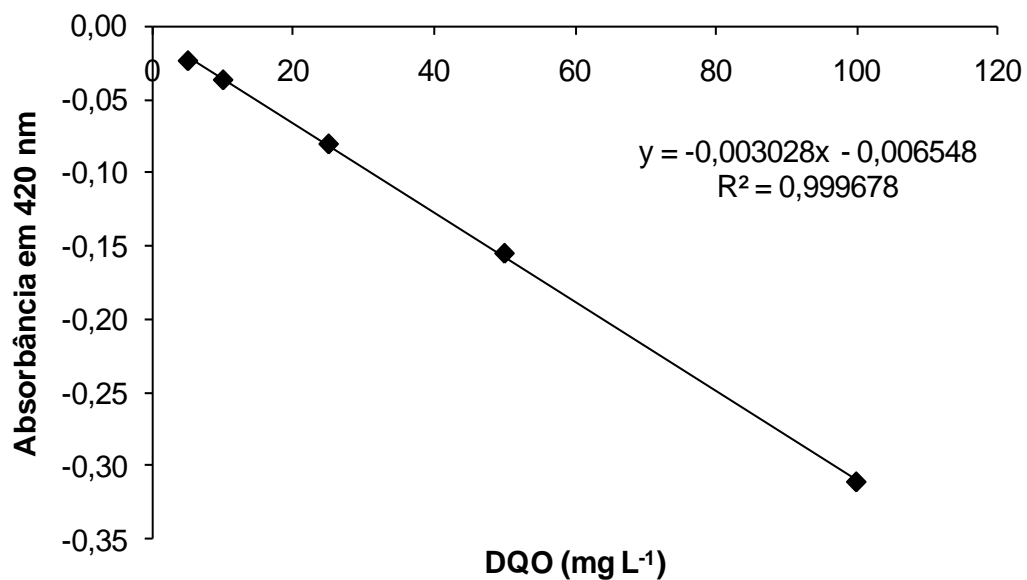


Figura C: Curva de calibração da medida de DQO de baixa concentração obtida por leitura de absorbância em 420 nm

11. APÊNDICE D

A equação para a determinação do valor de COD de baixa concentração foi obtida através da curva de calibração que utilizava o biftalato de potássio como composto padrão.

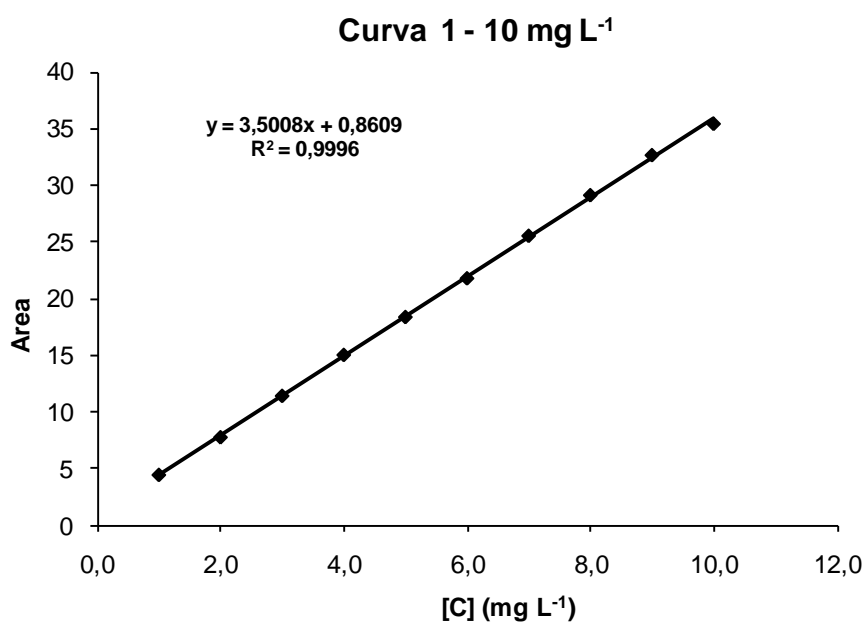


Figura D1: Curva de calibração da medida de COD para a faixa entre 1 – 10 mg L⁻¹

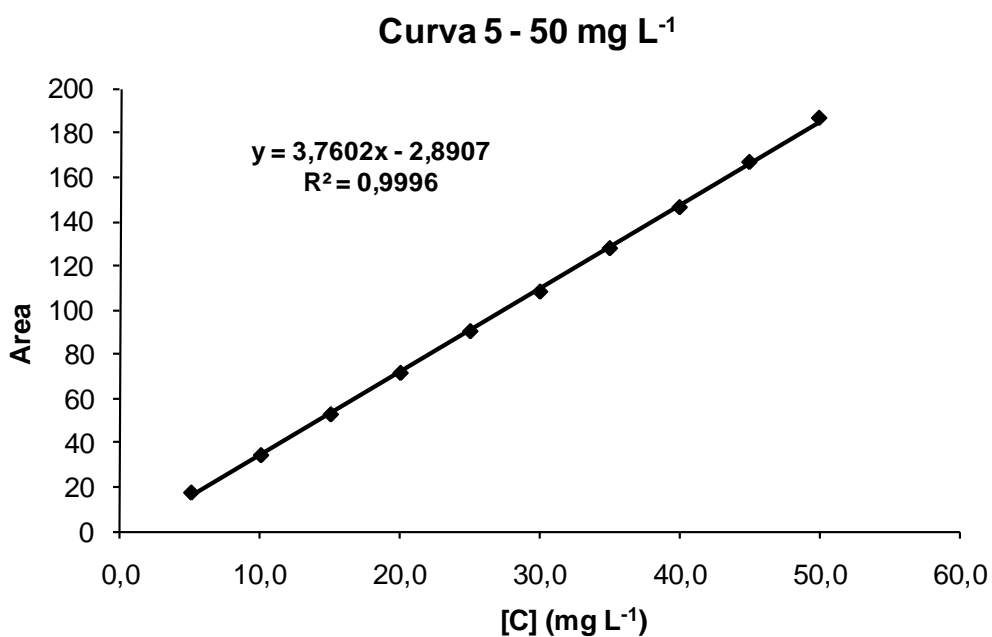


Figura D2: Curva de calibração da medida de COD para a faixa entre 5 – 50 mg L⁻¹

12. APÊNDICE E

A equação para a quantificação da ATZ por CLAE para a faixa de concentração entre 0,625 – 20 mg L⁻¹ foi obtida através da curva de calibração apresentada na Figura E.

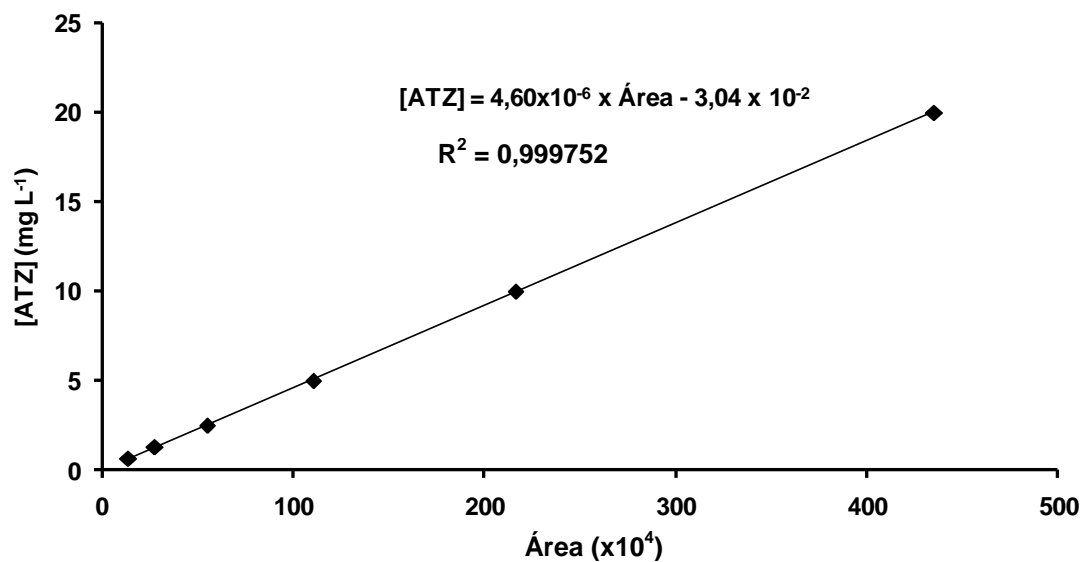


Figura E: Curva de calibração da ATZ obtida por CLAE para a faixa entre 0,625 – 20 mg L⁻¹

13. APÊNDICE F

A equação para a quantificação do pCBA por CLAE para a faixa de concentração entre 5 – 240 mg L⁻¹ foi obtida através da curva de calibração apresentada na Figura F.

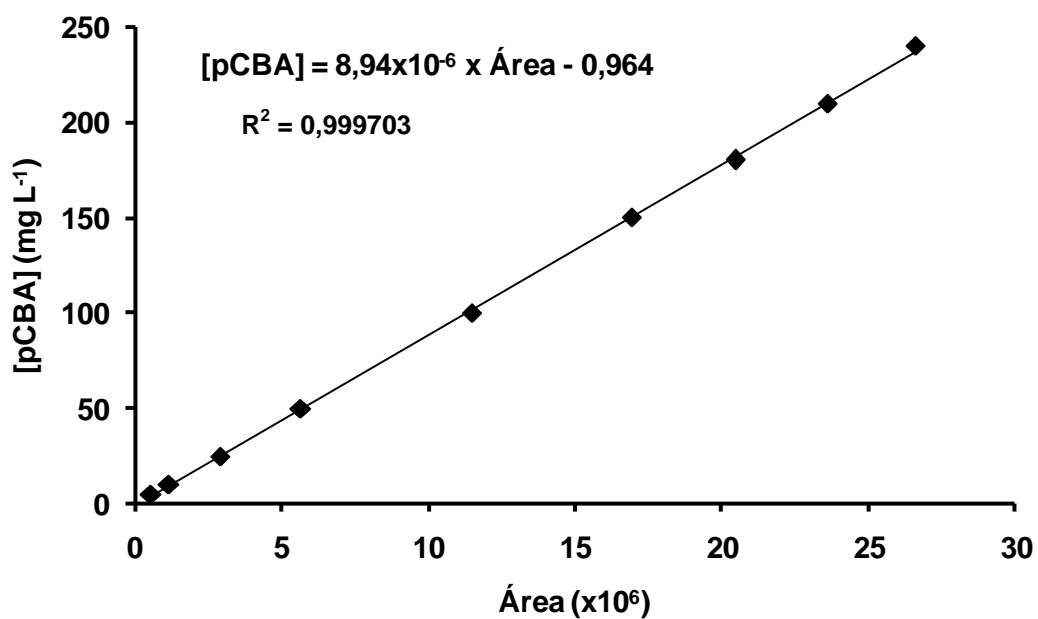


Figura F: Curva de calibração do pCBA obtida por CLAE para a faixa entre 5 – 240 mg L⁻¹