

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

FELIPE RUFINE NOLASCO

Desenvolvimento e estudo de um sistema para tratamento de fenol e poluentes orgânicos emergentes (POE) por processos oxidativos avançados (POA) utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta

Piracicaba

2014

FELIPE RUFINE NOLASCO

Desenvolvimento e estudo de um sistema para tratamento de fenol e poluentes orgânicos emergentes (POE) por processos oxidativos avançados (POA) utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

Piracicaba

2014

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Nolasco, Felipe Rufine

Desenvolvimento e estudo de um sistema para tratamento de fenol e poluentes orgânicos emergentes (POE) por processos oxidativos avançados (POA) utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta / Felipe Rufine Nolasco; orientador José Albertino Bendassolli. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.

130 f. : il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Hormônios 2. Oxidação com ozônio 3. Pesticidas 4. Poluição ambiental
5. Poluição da água por resíduos industriais 6. Tratamento de água I. Título

CDU 628.16.0 : 504.5

Dedicatória

Dedico esta etapa da minha vida,

A Deus, por ser minha eterna fonte de amparo e inspiração na busca pela Paz. Pela Força e Sabedoria transmitidas, me guiando pelo caminho da Verdade, me ofertando elementos para pensar e agir com Justiça, e desfrutar do prazer da Liberdade.

“O Caminho a Verdade e a Vida.”

*A minha família, meus pais **Milton** e **Valéria** e meus irmãos **Diego** e **Lígia**, segundos pais **Daniel** e **Anílza** e segundos irmãos **Tiago**, **Natália**, **Caroline** e **Fábio**, por todo carinho, apoio, compreensão, dedicação e amor, que me fizeram forte para nunca desistir, lutando sempre pelos meus ideais;*

“Ajudar é apoiar aos outros a assumirem suas responsabilidades.”

*E especialmente a minha esposa **Gisele** e nosso amado filho **Miguel**, amores da minha vida, por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos, mesmo quando separados pela longa distância das viagens deste período, que exigiu de todos nós um enorme sacrifício... Pelo carinho, amizade, dedicação, compreensão, companheirismo e principalmente, amor, que me fazem sentir realizado como esposo e pai.*

" Há sentimentos que a linguagem não expressa... e há emoções que as palavras não sabem traduzir..."

Agradecimentos Especiais

A meu orientador, Prof. Dr. **JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI**, pela dedicação, paciência, incentivo, disponibilidade e conhecimentos transmitidos, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho. Mas, principalmente, pela competência, integridade, devoção e amor com os quais conduz sua carreira, que me fazem admirá-lo e seguir o seu exemplo.

"Os verdadeiros sábios se dão a conhecer pelos bons princípios de seus atos, pela intocável moral de suas atitudes e pelo fato de servirem de exemplo dos ensinamentos que transmitem".

Eduardo Lambert

Agradecimentos

Ao CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA – CENA da UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP, nas pessoas do Ex-Diretor, Prof. Dr. ANTONIO V. DE O. FIGUEIRA e Ex-Vice-Diretor Prof. Dr. ELIAS A. G. ZAGATTO, pela oportunidade de iniciar este trabalho nesta instituição.

À Diretora deste Centro de excelência, Profa. Dra. TSAI SIU MUI e também às Prof.(as) RAQUEL DE F. NOGUEIRA e ANA RITA DE A. NOGUEIRA pelas inestimáveis contribuições em minha banca de Qualificação.

À Comissão de Pós-Graduação na pessoa da Profa. Dra. ELIZABETE DE NADAI FERNANDES e ao Serviço de Pós-Graduação nas pessoas dos amigos NEUDA F. DE OLIVEIRA, SÔNIA A. B. DE CAMPOS, FÁBIO A. DE S. OLIVEIRA e DAIANE VIEIRA pela dedicação, respeito e pronto esclarecimento prestados aos alunos em todos os momentos os quais mais necessitamos.

Aos professores que participaram desta banca e suplentes por se prontificarem a apreciar o trabalho, bem como as sugestões e críticas que contribuiram para o enriquecimento do conteúdo científico desta tese.

Aos Professores do Laboratório de Isótopos Estáveis nas pessoas do Prof. Dr. JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI, Prof. Dr. PAULO CESAR OCHEUSE TRIVELIN, Prof. Dr. JEFFERSON MORTATTI, Prof. Dr. HELDER DE OLIVEIRA, pela amizade, respeito, apoio, incentivo e conhecimentos transmitidos há aproximados 10 anos, desde a época do meu estágio, que vêm contribuindo para a minha formação pessoal e profissional.

Aos amigos JOSÉ AURÉLIO BONASSI (PINGIN), JULIANA G. G. DE OLIVEIRA E CARLOS ROBERTO S. FILHO, pela amizade e conhecimentos compartilhados, suporte técnico, além de horas de trabalho árduo juntos, que provam seu apoio, companheirismo, sem os quais os resultados do presente trabalho não seriam tão gratificantes.

Ao amigo JOÃO HENRIQUE que nunca mediu esforços em me auxiliar na solução das inúmeras manutenções com os equipamentos do sistema de ozonização, por sua profunda experiência, competência e amizade verdadeira, desde que nos conhecemos na PANOZON.

Aos funcionários do LIE, HUGO, ANA PAULA e MIGUEL, estagiário LUIS, e alunos, pelo apoio e colaboração, essenciais durante a realização deste trabalho, especialmente ao BENTO MOÇAMBIQUE pelas conversas e caronas diárias nos períodos os quais mais precisei, sem saber do quão importante e necessário era para mim, desde o período do mestrado.

Aos amigos do Laboratório de Ecologia Isotópica (EI), especialmente à FABIANA (Fá) e à ALEXANDRA (Xanda), pessoas especiais, prestativas, amigas e profissionais, bem como aos Profs. PLÍNIO BARBOSA DE CAMARGO e ALEX VLADIMIR KRUSCH do mesmo departamento, por cederem incondicionalmente toda a sua estrutura de pesquisa.

Ao amigo que indiretamente me coorientou, da Universidade Federal do Paraná – UFPR, o Prof. Dr. PATRICIO PERALTA-ZAMORA pela ajuda incondicional, disponibilizando a mim toda a estrutura de laboratório para realização das análises químicas dos hormônios e do pesticida, inclusive equipamentos, preciosos tempos e conversas amistosas. Além do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, que prontamente me estendeu a mão em uma ocasião de “emergência analítica”.

À MARILIA RIBEIRO GARCIA HENYEI, pela atenção e profissionalismo na realização da normatização da tese, especialmente pela revisão das referências bibliográficas e revisão final da formatação.

Aos amigos da seção técnica de informática, especialmente ao JOÃO GERALDO BRANCALION pelo apoio na elaboração das figuras representativas dos sistemas, tanto para adicionar à tese quanto aos artigos científicos e painéis de apresentações em congressos e também aos demais funcionários da STI, pelo pronto atendimento de excelência, prestado.

Aos funcionários da oficina mecânica da instituição, especialmente nas pessoas do DOUGLAS e do OSMIR, pela excelência dos trabalhos realizados com o acrílico e teflon.

A todos os amigos que indiretamente contribuíram para a realização deste projeto de vida, em especial aos amigos piracicabanos, GUSTAVO e DIANA, e curitibanos, ALEXANDRE e MARCELE e MAXIMILIANO e TATIANA, que certamente sabem quão importantes são em minha vida.

Aos amigos da Faculdade Modelo, especialmente nas pessoas dos professores Romeu, Rineu e Rainer.

À CAPES e ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho, sem as quais não seria viável, considerando que metade do valor total foi utilizado para custeio das despesas das viagens semanais, entre Curitiba-PR e Piracicaba-SP, no decorrer dos quatro anos.

“Para agradecer é necessário reconhecer-se indivíduo, interdependente de seus pares e do ambiente, vivente em sociedade, em busca de harmonia entre seus pensamentos, respectivos sentimentos e atitudes.”

“Por não saber que era impossível, foi lá e fez.”

RESUMO

NOLASCO, F. R. **Desenvolvimento e estudo de um sistema para tratamento de fenol e poluentes orgânicos emergentes (POE) por processos oxidativos avançados (POA) utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

O estudo avaliou a efetividade de um sistema para tratamento de soluções aquosas contendo poluentes orgânicos emergentes (POE), denominados interferentes endócrinos (IE). Baseado nos processos oxidativos avançados (POA), empregando ozônio, radiação UV, peróxido de hidrogênio e variação de pH, o estudo possibilitou determinar a relação ideal oxidante/poluentes e o custo/benefício dos tratamentos com melhores desempenhos, de degradação do padrão contendo hormônios 1β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2), e outra contendo atrazina (ATZ). Para os estudos, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , para identificar as melhores opções de degradação. Os tratamentos iniciaram com soluções em concentrações de $600\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ, em quadruplicatas, por períodos de até 10 minutos. Posteriormente a avaliação dos melhores tratamentos, foi estudada a cinética de mineralização de soluções a 5 mg L^{-1} de ATZ, em até 90 min. A concentração de estudo adotada para os hormônios foi de 1 mg L^{-1} . A determinação da ATZ e dos hormônios (E2 e EE2) foi realizada por cromatografia em fase líquida (CLAE), utilizando a extração em fase sólida (EFS) quando necessário. Para o estudo foram construídos dois sistemas de tratamento paralelamente acoplados (S1 - escala laboratorial e S2 - escala piloto), com os respectivos volumes de 0,43 L e 20 L. O S2 possibilitou a avaliação da degradação e/ ou mineralização do fenol em solução a 50 mg L^{-1} , porém em escala 60 vezes superior ao S1. As eficiências das mineralizações da ATZ e do fenol, foram avaliadas pela análise de Carbono Orgânico Total (COT). As condições experimentais pré-estabelecidas foram: (i) UV-C 254 nm, variando entre 0, 16 e 32 W; (ii) H_2O_2 entre 0, 50 e 100% do total teórico necessário para mineralização dos poluentes; (iii) O_3 ($4,6\text{ g h}^{-1}$) e (iv) pH 7; 9 e 11, previamente aplicadas às soluções estoque de ATZ. Após avaliação da melhor combinação para degradação, optou-se por trabalhar, nos demais estudos, apenas com soluções em pH 11,0. Na última etapa deste estudo, foram desenvolvidos dois métodos (direto e indireto) para avaliar a geração do gás ozônio em tempo real, possibilitando também realizar a medição do consumo de O_3 durante os estudos. Para avaliar a eficiência dos métodos, os resultados analíticos foram convertidos em % de degradação ou mineralização e os custos dos tratamentos foram estimados. Comprovando a viabilidade desta proposta, resultados envolvendo o tratamento de solução padrão de atrazina ($600\mu\text{g L}^{-1}$) apresentaram, nas melhores condições (pH 11, 30 mg L^{-1} de H_2O_2 e $4,6\text{ g L}^{-1}$ de O_3), eficiência igual ou superior a 95% (<LQ) na degradação do herbicida, em apenas 2,5 minutos de tratamento e posteriormente soluções a 5 mg L^{-1} , apresentando até 100% de mineralização em 90 minutos. Quanto aos hormônios foram obtidos poucos resultados acima do LD do equipamento, porém todos ficaram abaixo do LQ ($50\mu\text{g L}^{-1}$). Quanto ao fenol (50 mg L^{-1}), estudado no sistema piloto (S2), atingiu-se até 80% de mineralização em 24 horas e 100% de degradação. Os resultados obtidos demonstram que os sistemas apresentaram excelente eficácia.

Palavras-chave: Hormônios. Poluentes ambientais. Tratamento de água. Fenol. Atrazina. Ozônio.

ABSTRACT

NOLASCO, F. R. **Development and study of a system for the treatment of phenol and emerging organic pollutants (EOP) by advanced oxidation processes (AOP) using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

The study evaluated the effectiveness of a system for treatment of aqueous solutions containing emerging organic pollutants (EOP), called endocrine disruptors (ED). Based on advanced oxidation processes (AOP) using ozone, UV radiation, hydrogen peroxide and pH variation. This study allowed the determination of the ideal oxidant/pollutants ratio and the cost/benefit of treatments with better performance, regarding the degradation of the pattern containing hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2), and another containing atrazine (ATZ). A 2³ factorial design was used in the study to identify the best options for degradation. The treatments were started with solutions at concentrations of 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ ATZ, in quadruplicate, for periods up to 10 min. Subsequently to the best treatment evaluation; the degradation of 5 mg L^{-1} ATZ solutions was evaluated, within 90 min. The adopted study concentration of the hormones was 0,05 mg L^{-1} and 1,0 mg L^{-1} . The determination of the ATZ and hormones (E2 and EE2) was performed by liquid chromatography (HPLC) using solid phase extraction (SPE) when necessary. For this study, two parallel coupled processing systems were constructed (S1 - Laboratory scale and S2 - pilot scale) with the respective volumes of 0.43 L and 20 L. S2 system was developed to enable evaluation of the degradation of an already known substance, 50 mg L^{-1} phenol solution, but on a scale 60 times greater than S1. The efficiency of ATZ and phenol mineralization was evaluated by Total Organic Carbon (TOC). The pre-established experimental conditions were: (i) 254 nm UV-C, varying among 0, 16 and 32 W, (ii) H₂O₂ among 0, 50 and 100% of the theoretical value needed to complete mineralization of the pollutant, (iii) O₃ (4,6 g h^{-1}) and (iv) pH 7; 9 and 11 previously applied to all stock solutions. After assessing the best combination for degradation, it was chosen to work in the other experiments only solutions with pH 11.0. In the last stage of the study, two methods (an electric and a spectrophotometric) were developed to assess the ozone gas generation in real time and also allowing the measurement of O₃ consumption during the studies. To evaluate the efficiency of the methods, analytical results were converted to % degradation or mineralization and treatment costs were estimated. Proving the feasibility of this proposal, preliminary results involving the treatment of atrazine standard solution (600 $\mu\text{g L}^{-1}$) had, in the best conditions (pH 11, 30 mg L^{-1} of H₂O₂ and 4,6 g L^{-1} of O₃), efficiency equal or superior to 95% (<LQ) in degradation of the herbicide in just 2.5 minutes of treatment and then 5 mg L^{-1} solutions had 100% mineralization in 90 minutes. To hormones, few results above the DL of the equipment were obtained, but all were below the QL of the equipment (50 mg L^{-1}). When phenol (50 mg L^{-1}) was studied in the pilot system it reached up to 80% of mineralization within 24 hours. The obtained results shown that the systems developed reached high efficiency for treating the pollutants.

Keywords: Hormones. Environmental pollutants. Water treatment. Phenol. Atrazine. Ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração do método de geração de O ₃ por efeito Corona.	45
Figura 2 -	Espectro eletromagnético, enfatizando UV-C.	50
Figura 3 -	Sistema S1 (escala laboratorial) e sua composição.	57
Figura 4 -	Peça de encaixe na base da coluna de reação do sistema S1.	59
Figura 5 -	Cachimbo soldado na peça de vidro que é acoplada a base da coluna de tratamento.	60
Figura 6 -	Peça que acopla o Sistema 1 ao Reator UV-C, com o detalhe do ponto de amostragem e dosagem de reagentes, com rolha de silicone adaptada.	60
Figura 7 -	Peça que acopla o Sistema 1 ao Reator UV-C, com o detalhe do ponto de amostragem e dosagem de reagentes, com rolha de silicone adaptada.	61
Figura 8 -	Destruidor de ozônio residual fabricado em quartzo para resistir ao calor do carvão em brasa.	61
Figura 9 -	Lâmpadas UV-C com emissão em 254 nm utilizadas no Reator UV-C.	62
Figura 10 -	Detalhes das lâmpadas UV-C.	63
Figura 11 -	Tubo de Quartzo de alta pureza elaborado para uso no interior do Reator UV-C.	63
Figura 12 -	Detalhes do reator UV-C. A – caixa de inoxidável que envolve o reator, sem tampa, com módulo eletrônico e, B – Conjunto demonstrativo do reator com tampa aberta.	63
Figura 13 -	Medição da radiação UV-C do reator com 4 lâmpadas acionadas.	64
Figura 14.	Equipamento de CLAE utilizado para análises de degradação dos pesticidas e dos hormônios.	70
Figura 15 -	Equipamento analisador de carbono orgânico total.	71
Figura 16 -	Sistema para Extração em Fase Sólida.	73
Figura 17 -	Equipamento para secagem das amostras pós SPE, utilizando nitrogênio como gás de arraste.	74
Figura 18 -	Sistema composto por S1 (escala laboratorial) e S2 (escala piloto)	75
Figura 19 -	Multímetro em funcionamento durante a operação dos sistemas.	79
Figura 20 -	(A) Espectrofotômetro FEMTO 700 Plus com adaptação e mangueiras instaladas e (B) Detalhe com o dispositivo conectado e encaixado no carrinho para leitura.	80
Figura 21 -	Bloco do “carrinho” modificado do Espectrofotômetro.	81

Figura 22 -	(A) Tubo em vidro neutro inserido no suporte e (B) Tubo em vidro neutro e quartzo de alta pureza, com adaptações para passagem do gás.	81
Figura 23 -	Suporte com tubo encaixado, vista do caminho óptico e vista longitudinal.	82
Figura 24 -	Degradação da atrazina com a interação O_3/UV em pH 7,0 ou pH 11,0.	86
Figura 25 -	Degradação da atrazina com a interação O_3/H_2O_2 em pH 7,0 ou pH 11,0.	87
Figura 26 -	Degradação da atrazina por O_3 pH 7,0 ou pH 11,0.	88
Figura 27 -	Degradação da atrazina com a interação $O_3/UV/H_2O_2$ em pH 7,0 ou pH 11,0.	88
Figura 28 -	Degradação da atrazina com as combinações propostas envolvendo O_3 , UV e H_2O_2 em pH neutro ou alcalino.	89
Figura 29 -	Degradação (%) da atrazina $600\mu g L^{-1}$, em 2,5 minutos, com as combinações propostas.	90
Figura 30 -	Representação geométrica do efeito de interação entre as variáveis pH e presença de radiação UV na degradação de atrazina por ozonização.	93
Figura 31 -	Representação geométrica do efeito de interação entre as variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de atrazina por ozonização.	94
Figura 32 -	Mineralização (%) da atrazina $5 mg L^{-1}$, utilizando as combinações selecionadas a partir do estudo anterior.	98
Figura 33 -	Demonstração da linearidade da curva de calibração para análises de E2.	101
Figura 34 -	Demonstração da linearidade da curva de calibração para análises de EE2.	102
Figura 35 -	Cromatograma com os picos de E2 e EE2 em concentração de $1 mg L^{-1}$.	102
Figura 36 -	Cromatograma ilustrando o padrão com os hormônios antes e após degradação por 2 minutos com O_3 e pH 11,0.	103
Figura 37 -	Padrão de $1 mg L^{-1}$, antes e após três diferentes tratamentos e posteriormente pré-concentradas em 2000 vezes.	104
Figura 38 -	Eficiência (%) de degradação de $50 mg L^{-1}$ de fenol.	108
Figura 39 -	Curva de calibração correlacionando a concentração do fenol e a absorbância.	108
Figura 40 -	Eficiência de mineralização de $50 mg L^{-1}$ de fenol.	109
Figura 41 -	Ilustração da interferência do H_2O_2 na leitura do excedente de gás O_3 , durante a degradação da solução de fenol.	111
Figura 42 -	Ilustração do dispositivo para passagem e leitura do gás O_3 , devidamente	113

encaixado no carrinho do espectrofotômetro.

- Figura 43 - Curva de leitura do gás O₃, relacionando os dois métodos estudados. 114
- Figura 44 - Correlação dos métodos de quantificação do O₃. 115
- Figura 45 - Curva de ajuste correlacionando os valores de absorvância com os valores de geração do gás O₃ em g h⁻¹, obtidos pelo método de KI. 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Estrutura química da Atrazina.	34
Tabela 2-	Principais substâncias com seus respectivos potenciais estrogênicos obtidos pelo ensaio YES (relativo à CE50 em mol L ⁻¹).	38
Tabela 3-	Estruturas químicas dos estrogênios E2 e EE2.	41
Tabela 4-	Estrutura química do fenol.	42
Tabela 5-	Potencial redox (em água) dos oxidantes mais comuns.	44
Tabela 6-	Principais reagentes e gases utilizados na execução deste trabalho.	55
Tabela 7-	Variáveis consideradas para o planejamento experimental inicial.	66
Tabela 8-	Variáveis e respectivos valores, consideradas para o planejamento experimental 2 ³ .	66
Tabela 9-	Planejamento experimental 2 ³ .	67
Tabela 10-	Relação das medições, em triplicata, de radiação UV-C com valores médios e respectivos desvios padrão.	84
Tabela 11-	Planejamento fatorial 2 ³ - Avaliação do efeito do pH, presença de radiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , na degradação de atrazina por ozonização.	91
Tabela 12-	Efeitos principais e secundários obtidos a partir do planejamento fatorial 2 ³ utilizado para avaliar o efeito do pH, da presença de radiação UV e concentração de peróxido de hidrogênio, na degradação de atrazina por ozonização.	92
Tabela 13-	Comparação entre alguns métodos de tratamento de atrazina por POA, encontrados na literatura.	96
Tabela 14-	Tratamentos das soluções de atrazina 5 mg L ⁻¹ em tempos de até 150 minutos, com respectivas médias de mineralização (%) e Desvios Padrão.	99
Tabela 15-	Eficiência da degradação das soluções contendo E2 (1 mg L ⁻¹ concentrada 2000 vezes após os tratamentos) por diferentes métodos.	105
Tabela 16-	Eficiência da degradação das soluções contendo EE2 (1 mg L ⁻¹ concentrada 2000 vezes após os tratamentos) por diferentes métodos.	106
Tabela 17-	Demonstrativo da correlação entre os três métodos para quantificação em tempo real do gás O ₃ .	117
Tabela 18-	Estimativas de custos do tratamento da atrazina.	119
Tabela 19-	Estimativas de custos do tratamento dos hormônios.	120

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN – acetonitrila
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOP – advanced oxidative processes
ATZ – atrazina
BPCs – bifenilas policloradas
CAG – carvão ativado granular
Ce – concentração efetiva
CEMA – Comissão Européia de Meio Ambiente
Cf – concentração final
CG – cromatografia em fase gasosa
CH – Canadian Health
Ci – concentração inicial
CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência
COD – carbono orgânico dissolvido
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – carbono orgânico total
CV – coeficiente de variação
DAD – detector de arranjo de diodos
d.d.p. – diferença de potencial
DDT - dicloro-difenil-tricloroetano
DL – “detection limit”
ECE – European Commission for Environment
ED – “endocrine disruptors”
EE2 – 17 α -etinilestradiol
EFS – extração em fase sólida
ETA – estação de tratamento de água
ETE – estação de tratamento de efluentes
eV – elétron volt
EUA – Estados Unidos da América
E2 – 17 β -estradiol
HPLC – high performance liquid chromatography
IOA – International Ozone Association

KHz – quilohertz

Kow – cociente de partição octanol-água

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

mUA – mili unidades de absorbância

MeOH – metanol

mmHg – milímetros de mercúrio

MN – Macherey-Nagel

ONU – Organização das Nações Unidas

PE – poluentes emergentes

pH – potencial hidrogeniônico

PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento

POA – processos oxidativos avançados

POP – poluentes orgânicos persistentes

POE – poluentes orgânicos emergentes

PTFE – politetrafluoretileno (Teflon)

PV – pressão de vapor

SPE – “solid phase extraction”

SINDAG – Sindicato Nacional da Industria de Produtos para Defesa Agricola

USEPA - United States Environmental Protection Agency

UV-A – ultravioleta A

UV-C – ultravioleta C

UV-VIS – ultravioleta-visível

YES - Yeast Estrogen Screen

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
2. REVISÃO DE LITERATURA	31
2.1. Condição das águas naturais do planeta	31
2.2. Poluentes orgânicos emergentes – POE	32
<i>2.2.1. Pesticidas</i>	33
<i>2.2.2. Hormônios</i>	37
<i>2.2.3. Substância potencialmente tóxica de comportamento conhecido – fenol</i>	41
2.3. Processos oxidativos avançados homogêneos	43
<i>2.3.1. Geração do O₃</i>	45
<i>2.3.2. Ozônio / OH</i>	46
<i>2.3.3. Ozônio / Peróxido de Hidrogênio</i>	47
<i>2.3.4. Ozônio / Radiação Ultravioleta</i>	48
<i>2.3.5. Peróxido de Hidrogênio / Radiação Ultravioleta</i>	48
<i>2.3.6. Peróxido de Hidrogênio / Ozônio / Radiação Ultravioleta</i>	50
3. PROPOSIÇÃO	51
4. MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1. Material e Equipamentos	52
<i>4.1.1. Vidrarias e Acessórios</i>	52
<i>4.1.2. Equipamentos</i>	53
<i>4.1.3. Reagentes e Insumos</i>	54
4.2. Métodos	55

<i>4.2.1. Desenvolvimento do sistema S1 – composição e funcionamento</i>	56
<i>4.2.1.1. Fabricação das vidrarias e peças especiais</i>	58
<i>4.2.1.2. Desenvolvimento do Reator UV-C</i>	62
<i>4.2.1.3. Ciclo do gás O₃</i>	64
<i>4.2.1.4. Ciclo das Soluções em estudo para S1 – Figura 03</i>	65
<i>4.2.2. Planejamento experimental</i>	65
<i>4.2.3. Estudo da Atrazina</i>	68
<i>4.2.3.1. Preparo das Soluções</i>	68
<i>4.2.3.2. Limpeza do sistema, avaliação das perdas e contaminações</i>	69
<i>4.2.3.3. Tratamento da atrazina</i>	69
<i>4.2.3.4. Análise de degradação da atrazina avaliada por CLAE</i>	70
<i>4.2.3.5. Análise de mineralização da atrazina avaliada por determinação de COT</i>	70
<i>4.2.4. Estudo dos hormônios</i>	71
<i>4.2.4.1. Preparo das soluções</i>	71
<i>4.2.4.2. Limpeza do sistema, avaliação de perdas e contaminações</i>	72
<i>4.2.4.3. Tratamento dos hormônios</i>	72
<i>4.2.4.4. Análise de degradação dos hormônios avaliada por CLAE</i>	73
<i>4.2.4.5. Extração em fase sólida – SPE</i>	73
<i>4.2.5. Desenvolvimento do sistema S2 – escala piloto</i>	74
<i>4.2.5.1. Ciclo do gás e das soluções em estudo para S2</i>	75
<i>4.2.6. Estudo do fenol</i>	76
<i>4.2.6.1. Preparo da solução de fenol</i>	76

4.2.6.2. <i>Limpeza do sistema, avaliação de perdas e contaminações</i>	77
4.2.6.3. <i>Tratamento do fenol</i>	77
4.2.6.4. <i>Análise de mineralização do fenol realizada por determinação de COT</i>	78
4.2.6.5. <i>Análise de degradação do fenol realizada por espectrofotometria</i>	78
4.2.7. <i>Desenvolvimento dos medidores de gás O₃ em tempo real</i>	78
4.2.7.1. <i>Medição indireta da geração do gás O₃ em tempo real – Multímetro</i>	78
4.2.7.2. <i>Medição direta do gás O₃ em tempo real – Espectrofotômetro</i>	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1. Medições preliminares dos equipamentos que compõem os sistemas S1 e S2	83
5.1.1. <i>Aferição das potências das lâmpadas do Reator UV-C</i>	83
5.1.2. <i>Aferições das vazões das bombas de recirculação</i>	84
5.2. Degradação e mineralização da atrazina	85
5.2.1. <i>Avaliação da degradação da atrazina</i>	85
5.2.1.1. <i>Avaliação de perdas e contaminações dos estudos de degradação da atrazina</i>	97
5.2.2. <i>Avaliação da mineralização da atrazina</i>	97
5.2.2.1. <i>Avaliação das perdas e contaminações dos estudos de mineralização da atrazina</i>	100
5.3. Degradação dos hormônios	100
5.3.1. <i>Extração em fase sólida – EFS</i>	106
5.4. Degradação e mineralização do fenol	107
5.4.1. <i>Degradação do fenol</i>	107
5.4.2. <i>Mineralização do fenol</i>	109
5.5. Desempenho dos métodos de medição de O₃, espectrofotômetro e multímetro	111

5.6. Custos envolvidos no tratamento dos POE, utilizando os sistemas S1 e S2	117
6. CONCLUSÃO	121
REFERÊNCIAS	122

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que a população mundial aumente em aproximadamente 30% nos próximos 35 anos, passando dos atuais 7 bilhões, para cerca de 9 bilhões de pessoas até 2050, o que, possivelmente causará grande sofrimento com a escassez da água potável do planeta. O PNUD, Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento, tem seu foco em garantir a gestão eficaz e equitativa da biodiversidade e dos ecossistemas; garantir acesso à água potável e aos serviços de saneamento; além de outras práticas reconhecidamente necessárias, para uma previsão alarmante que é a mediação de conflitos por recursos naturais (<http://www.pnud.org.br/> 2014).

Há muito vem sendo dito que o custo dos recursos naturais valerá mais do que as principais moedas existentes, ou seja, a água vai valer ouro, fato que está se tornando realidade antes do tempo esperado.

O agravante desta situação é que a escassa quantidade de água a ser compartilhada pela crescente população, já vem servindo como exutório de substâncias tóxicas, cancerígenas, carcinogênicas, recalcitrantes e que, considerando os atuais estudos científicos, substâncias que outrora não eram sequer cogitadas como poluentes, desconsiderando-as pela baixíssima concentração a qual eram descartadas, ou pela ignorância quanto aos potenciais efeitos degenerativos das mesmas, atualmente, com o desenvolvimento tecnológico, principalmente relacionado às técnicas analíticas e toxicológicas, para micro e nano escalas (GHISELLI; JARDIM, 2007), vem se descobrindo um sem número dessas substâncias, sejam elas naturais ou sintéticas. Essas substâncias foram denominadas de poluentes orgânicos emergentes (POE), não somente por estarem em crescente aparecimento nas matrizes naturais do ambiente (CAMPBELL et al., 2006), mas também por ainda estarem sendo descobertas enquanto poluidoras em potencial.

Outra dificuldade relacionada aos POE é quanto aos métodos e processos que possuem condições para viabilizar, parcialmente ou completamente, sua degradação, afinal, os mecanismos de tratamento utilizados atualmente, tanto nas estações de tratamento de água (ETA), quanto nas de tratamento de esgotos (ETE), são ineficientes quando se trata da eliminação dos POE. É possível também afirmar, pelos estudos demonstrados na literatura que, as concentrações mencionadas, em micro e nanogramas são suficientes para causar diversos problemas à saúde ambiental (LA FARRÉ et al., 2008; KUSTER et al., 2008), e leia-se ambiental com o homem devidamente inserido no ecossistema.

Além da baixa eficiência dos sistemas convencionais em eliminar tais substâncias, outro agravante consiste na inexistência de parâmetros na legislação mundial, em termos de limites máximos para detecção, emissão e também, relacionados à potencialização de seus efeitos negativos aos seres vivos, dos diversos compartimentos ambientais, para a maior parte dos POE, quanto à sua emissão no ambiente, em termos de limites máximos e mínimos (BILA; DEZOTTI, 2007; SILVA; COLLINS, 2011), o que deveria ser estipulado pelos órgãos superiores, como a ANVISA e o CONAMA.

Em consonância a este panorama, estudos utilizando os processos oxidativos avançados (POA), estão sendo explorados e, por sua vez, vem demonstrando significativa importância para a degradação dos POE (FERNANDES et al., 2011; LIZ et al., 2012), garantindo, em muitos casos, a inertização, ou anulação das atividades hormonais, características atribuídas a muitas dessas substâncias que, por sua vez, são denominadas desreguladoras endócrinas (DE). Estas são assim denominadas por desorganizarem os mecanismos endócrinos naturais dos organismos, causando efeitos deletérios e irreversíveis na maioria dos casos.

Com vista nesta problemática, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de métodos, equipamentos e outros dispositivos em escalas, laboratorial – sistema 1 (S1) (mL) e piloto – sistema 2 (S2) (L), que proporcionem a degradação e possível mineralização de três POE, o herbicida atrazina e os hormônios 1β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2), em soluções aquosas, para serem estudados no S1 e uma substância, referência, muito utilizada em trabalhos de degradação de poluentes tóxicos e recalcitrantes, o fenol.

Para que sejam atingidos os objetivos supracitados, ambos os sistemas, S1 e S2, tem seu funcionamento baseado no uso dos POA, e devem admitir a combinação de quatro fatores importantíssimos para a eficiência do estudo, que são o emprego do gás ozônio (O_3), juntamente com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a radiação ultravioleta (UV-C) e finalmente, diferentes valores de pH nas soluções.

A efetividade dos sistemas deve ser comprovada pelas análises realizadas por métodos específicos, que são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada a um detector por arranjo de diodos (DAD), espectrofotometria, e análises de carbono orgânico total (COT), quando tecnicamente possível, visando avaliar a mineralização das substâncias em apreço.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Condição das águas naturais do planeta

Atualmente o planeta enfrenta uma crise em relação aos recursos hídricos, contudo, o maior problema não é escassez, pois o mundo dispõe de água suficiente para atender às demandas domésticas, industriais, agrícolas e ambientais. O maior problema com relação ao tema é a consequência de uma gestão ineficiente dos recursos hídricos por parte do poder público, que até recentemente geria a água como um recurso inesgotável e imune a qualquer problema de desperdício ou poluição (PNUD, 2014).

Por ser um recurso fundamental à sobrevivência dos seres vivos e ao perfeito equilíbrio dos ecossistemas do planeta, a água representa uma preocupação mundial diante das ameaças causadas principalmente pela poluição, advinda do seu uso insustentável, das mudanças climáticas, uso indevido do solo, fato agravado principalmente em decorrência da segunda guerra mundial, porém que vem se acentuando desde início do período industrial (KUNZ et al., 2002; NOLASCO; TAVARES; BENDASSOLLI, 2006).

Estima-se que anualmente cerca de 2 milhões de pessoas morrem, principalmente crianças com menos de 5 anos, devido a presença de micro-organismos patogênicos em águas naturais (FERNANDES et al., 2011). Dependendo das condições que as águas se encontram, pode ser extremamente difícil e oneroso obter êxito no tratamento para abastecimento, podendo estar contaminadas com substâncias com elevados potenciais de toxicidade. Pode-se ainda destacar que mais de um quinto da água doce acessível do planeta é utilizada para fins domésticos, agrícolas e industriais, sendo que a maioria dessas atividades causa a contaminação das águas com o lançamento indevido de uma série de produtos contendo substâncias orgânicas e inorgânicas, especialmente aqueles de origem sintética.

Atualmente a Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (USEPA, 2013. *United States Environmental Protection Agency*) apresenta uma lista com 126 poluentes prioritários e a Comissão Europeia sobre Meio Ambiente – CEMA (*European Commission for Environment* - ECE) lista 132 compostos perigosos ao meio ambiente, sendo 12 deles classificados como os mais tóxicos conhecidos, os chamados poluentes orgânicos persistentes - POP (SILVA; COLLINS, 2011). Assim como estes órgãos, outros de significativa importância a exemplo da Canadian Health – CH (CANADA, 2012), algumas substâncias

denominadas poluente emergentes (PE), ainda não são ostensivamente estudadas e não apresentam valores de referência para lançamentos como efluentes ou para a presença em águas potáveis, apesar de serem frequentemente encontrados, tais como os hormônios, produtos de uso veterinário, produtos de higiene, fármacos, ente outros (BILA; DEZOTTI, 2003; SILVA; COLLINS, 2011). Diferentemente, os agrotóxicos são amplamente avaliados e também fazem parte dos poluentes emergentes, tendo alguns desses, sido estudados há mais de quatro décadas (SALDANHA et al., 2010). A avaliação dos efeitos e métodos de tratamento desses inúmeros contaminantes, que podem estar presentes em águas naturais em baixas concentrações, é ainda um grande desafio (GHISELLI; JARDIM, 2007), especialmente considerando a disponibilidade de equipamentos e técnicas que viabilizem economicamente, análises toxicológicas dessas substâncias e de seus metabolitos. Fator especialmente complicador, quando se tratam das mais variadas matrizes naturais.

Dentro deste contexto as Universidades e Centros de Pesquisas, dentre inúmeras funções, além de formarem recursos humanos, conscientes e capacitados ao enfrentamento desta situação, são também detentores de recursos, estrutura e conhecimento para promover o desenvolvimento de programas de gerenciamento de resíduos e rejeitos químicos e outras recomendações, conforme relatos da literatura nos últimos dez anos (COELHO et al., 2002; DI VITTA et al., 2002; TAVARES; BENDASSOLLI, 2005; GERBASE; GREGÓRIO; CALVETE, 2006; DEZOTTI, 2008; DE CONTO, 2010; FERNANDES et al., 2011; MARTINAZZO et al., 2011; DURIGAN et al., 2012).

2.2. Poluentes orgânicos emergentes – POE

Os compostos denominados Poluentes Orgânicos Emergentes (POE) ou simplesmente contaminantes emergentes referem-se a inúmeros compostos químicos presentes em variados produtos comerciais destacando alguns medicamentos, compostos de uso veterinário, embalagens de alimentos, agrotóxicos, produtos de higiene, surfactantes, esteroides e hormônios, entre outros. Esses recebem a denominação de POE basicamente por não serem usualmente monitorados, ou por ainda não possuírem uma legislação para sua regulamentação, mas apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (LA FARRÉ et al., 2008; KUSTER et al., 2008). Esses compostos, mesmo estando presentes em baixas concentrações, são capazes de desencadear efeitos sobre os sistemas os quais são

introduzidos. Como risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente pode-se citar a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículos e de próstata e endometriose, além da indução de bactérias mais resistentes (GHISELLI; JARDIM, 2007; BILA; DEZOTTI, 2007; FERNANDES et al., 2011).

2.2.1. *Pesticidas*

O dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) foi o primeiro dos pesticidas sintéticos modernos e a partir do mesmo, o controle químico tornou-se a principal estratégia para combater inúmeras pragas em todo o mundo, em função da rapidez da eliminação de produtos fitossanitários (PINTO-ZEVALLOS; ZARBIN, 2013).

A considerável dependência de insumos químicos nas atividades agrícolas modernas tem sido objeto de inúmeras discussões. Pela ótica economicista é praticamente impossível competir com o crescente mercado agrícola internacional sem a utilização dessas substâncias. Essa agricultura moderna busca, simultaneamente, obter elevada produtividade e conservar os recursos naturais. Entretanto, muitas vezes, o aumento de produtividade ocorre em detrimento da preservação ambiental, principalmente devido ao manejo inadequado do solo e à massiva utilização de agroquímicos (MARTINAZZO et al., 2011).

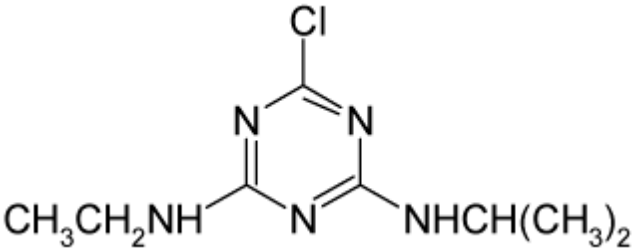
O Brasil apresenta um dos maiores mercados na área de proteção de plantas e, em 1998 o volume de insumos fitossanitários consumidos colocou o país no 2º lugar mundial (MANZANO, 1999), movimentando, em 2003, valores da ordem de 3,1 bilhões de dólares, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG, 2013), além de os produtores rurais brasileiros estarem usando mais defensivos em suas lavouras, e mais de 23 toneladas de defensivos agrícolas ilegais foram apreendidos no país entre janeiro e agosto de 2013. Apesar do expressivo crescimento da área cultivada com sementes transgênicas, tecnologia que promete reduzir o uso de químicos na produção agrícola, as vendas desses produtos aumentaram mais de 72% entre 2006 e 2012 (480,1 para 826,7 mil toneladas), segundo dados do SINDAG (2013). O Brasil é o maior mercado destes produtos em âmbito mundial, com 107 empresas autorizadas para registro de seus compostos químicos, respondendo por 16% do mercado mundial com cerca de 300 princípios ativos e 1200 formulações de defensivos agrícolas (TEIXEIRA; CANELA, 2007).

Desta forma são expressivos os casos de contaminações de solos, águas superficiais e subterrâneas, águas potáveis, escoamento superficial e percolação, provocando danos a saúde de animais e humanos, por pesticidas em diferentes países, inclusive no Brasil (CORREIA et al., 2007; TEIXEIRA; CANELA, 2007; KUSTER et al., 2010; MARTINAZZO et al., 2011). Parte dessa preocupação se deve ao fato da maior parte dos biocidas produzidos acabarem atingindo a água, seja por deriva durante a aplicação, por escoamento superficial e lixiviação posteriormente à aplicação, resíduos de embalagens vazias, lavagem de equipamentos de aplicação em campo, ou, até mesmo, efluentes de indústrias de biocidas. A concentração de pesticidas em efluentes provenientes da agricultura é da ordem de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de carbono orgânico total (COT), já os das indústrias fabricantes chegam a 1000mg L^{-1} de COT. Os frascos contendo pequenas quantidades de resíduos de pesticida, quando retornam as empresas para serem reciclados, geram um efluente da água de lavagem da ordem de 10 a 100mg L^{-1} de COT, que devem ser tratados (TEIXEIRA; CANELA, 2007).

Os pesticidas podem causar danos à saúde dos seres vivos, promovendo alterações na sua reprodução, crescimento e notadamente aqueles relacionados ao sistema nervoso central, que podem acarretar em severos distúrbios gastrointestinais, deficiência no funcionamento do sistema circulatório, alterações endócrinas e genéticas, entre outras consideradas irreversíveis. Especificamente com relação à exposição do herbicida atrazina (ATZ), associada a anomalias sexuais em sapos, efeitos tóxicos ao ambiente, puberdade em ratos de laboratório, expostos à concentrações próximas às regulamentadas nos EUA (STANKO et al., 2010).

A estrutura química da atrazina é apresentada na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 - Estrutura química da Atrazina

Substância	Estrutura Química
Atrazina	 <chem>CCNc1nc(Cl)[nH]c1NC(C)C</chem>

Fonte: Adaptado de Sene et al. (2010)

A atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1,3,5-triazina]) é um herbicida de caráter básico com pK_a 1,7, solubilidade em água 33 mg L^{-1} , $\log K_{ow}$ 2,34, K_H $1,5 \times 10^{-4} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$, pressão de vapor $2,89 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ e massa molecular de $215,68 \text{ g mol}^{-1}$, um herbicida seletivo utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas, especialmente em culturas de cana-de-açúcar, sorgo e milho (OTURAN et al., 2009).

O uso intensivo da atrazina no mundo e sua considerável mobilidade nos solos têm contribuído para que níveis acima do limite permitido sejam frequentemente detectados em águas de superfície e subterrâneas, na Europa e nos Estados Unidos (AVILA et al., 2009). No Brasil a Portaria Nº 1.469 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Nesta, a concentração de atrazina (Artigo 14) deve ser inferior a $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, da Portaria nº 518 do Ministério da Saúde de março de 2004 (BRASIL, 2004) e do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, na SEÇÃO II, Art. 16.

Com o crescente aumento da população mundial que segundo estimativas da ONU, em 2050 ultrapassará a marca dos nove bilhões de pessoas, a produção de alimentos deve ser incrementada em 70% no mesmo período, e combater a fome e a pobreza será um dos maiores desafios da agricultura nas próximas décadas.

Desta forma há tempos tem sido necessário ampliar a utilização, não somente de herbicidas, mas de todos os pesticidas, na agricultura, sendo, atualmente, impossível imaginar a produção de alimentos sem o uso destas substâncias. Parece certo que estes ainda continuarão sendo um componente indispensável em muitas atividades agrícolas (TOSCANO, 1999). É importante mencionar, também, processos que podem atuar tanto na prevenção da contaminação como na remediação de corpos d'água contaminados com herbicidas, e para tanto pode se mencionar algumas outras técnicas, destacando: aeração, extração líquido-líquido, adsorção, osmose, ultrafiltração e biodegradação (SANZ et al., 2003; MARTINEZ et al., 2003; REZENDE; PERALTA-ZAMORA, 2011). Mais recentemente podemos destacar os Processos Oxidativos Avançados que são caracterizados pela geração de radical hidroxila (OH^\bullet), altamente oxidante (2,8 V), esse radical consegue oxidar não seletivamente várias classes de compostos orgânicos incluindo inúmeros biocidas (LEGRINI et al., 1993). Para tratamento de águas contendo pesticidas, os trabalhos utilizam, em sua maioria, os processos

de Foto-Fenton e H_2O_2 com diferentes fontes de ferro (NOGUEIRA et al., 2007; FREIRE et al., 2000, TROVÓ et al., 2005).

TROVÓ et al. (2005) utilizaram o processo Foto-Fenton objetivando o tratamento de água de lavagem de vasilhames dos herbicidas *Combine* e *Herburon*. No trabalho avaliou-se o emprego de duas fontes de ferro (nitrato férrico e ferrioxalato de potássio – FeOx). Os resíduos dos herbicidas foram obtidos da água de lavagem de embalagens vazias (1 L por unidade), obtendo-se concentrações de carbono orgânico total (COT) de 30 e 7,0 mg L⁻¹ e concentrações de 0,23 e 0,028 mmol L⁻¹ dos princípios ativos do tebuthiuron e diuron, respectivamente. Em ambas as concentrações e emprego de $Fe(NO_3)_3$ e 20 mmol L⁻¹ de H_2O_2 , obteve-se mineralização de 50% (100% de degradação) e 8% para diuron e tebuthiuron, respectivamente, a partir da dose de energia de 7,4 J cm⁻². A substituição do nitrato férrico pelo FeOx proporcionou a mineralização de praticamente a totalidade das moléculas com 30 minutos de radiação solar.

Teixeira e Canela (2007) avaliaram a degradação do resíduo de pesticida formulado Padron (ia Picloram), utilizando vários POA, através da utilização de reatores com luz artificial e solar, com emprego do semicondutor TiO_2 adsorvidos na parede de um reator em sistema com recirculação realizado com bomba peristáltica com vazão de 1270 mL min⁻¹. O resíduo do pesticida foi obtido por 4 lavagens de embalagens contendo o formulado constituindo volume final de 2 L de solução por embalagem, obtendo-se uma solução com 40,0 mg L⁻¹ de COT do Padrão e 5,90 mg L⁻¹ de COT do ingrediente ativo. Nas melhores condições de tratamento na fotocatalise heterogênea com o uso de H_2O_2 e lâmpada germicida foi possível atingir uma taxa de degradação de 86% do Picloram. Pelo sistema foto-fenton associado à luz solar observou-se degradação da ordem de 60%.

Souza (2011) avaliou o processo H_2O_2/UV para tratar amostras de efluentes secundários provenientes de uma estação de tratamento de esgoto (ETE Gavá-Viladecans – Barcelona/Espanha), que utiliza 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 para reuso. No trabalho utilizou-se um reator de 2,05 L, apresentando um sistema de irradiação composto por 3 lâmpadas de baixa pressão de Hg, emitindo no comprimento de onda no UV com pico em 254 nm. No sistema pode-se avaliar que as melhores condições para o tratamento de solução padrão (ES – esgoto secundário) com adição de 0,1 mg L⁻¹ de atrazina foi empregando 5,1 mg L⁻¹ de H_2O_2 ,

fluxo de energia de $7,01 \text{ J s}^{-1}$, pH 7,8 e tempo de tratamento de 35 minutos, obtendo uma eficiência superior a 99,9 de degradação do pesticida, bem como a inativação de micro-organismos indicadores de patógenos.

Sugestões de reutilização do efluente tratado puderam ser realizadas, no entanto as condições oxidativas não foram suficientes para reduzir suficientemente a matéria orgânica (COD), assim condições mais energéticas empregando razões molares de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 1, 2, 3, 4 e fluxo de energia de $7,0 \text{ J s}^{-1}$, alcançaram reduções mais expressivas. Porém 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 energético é crucial para o tratamento proposto.

2.2.2. *Hormônios*

Os hormônios estão listados nas classes de substâncias também conhecidas como Interferentes Endócrinos (IE), que apresentam características consideradas prejudiciais ao ambiente, e a todos os seres vivos, devido ao seu elevado potencial de causar danos, tanto ao ambiente quanto à saúde pública. Muitos dos potenciais IE estão presentes na água de rios, lagos ou fontes, que são captadas e tratadas nas Estações de Tratamento de Água (ETA). Todavia, tais poluentes podem não ser removidos durante o processo de tratamento, chegando ao consumo humano por meio da água potável (BAIRD, 1999). Mesmo a ocorrência de concentrações traço (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), pode ser considerada prejudicial à saúde, portanto a avaliação dos efeitos dos inúmeros contaminantes naturais e sintéticos é ainda um grande desafio (GLISELLI; JARDIM, 2007; LA FERRÉ et al., 2008). Apesar das baixas concentrações desses compostos, serem, também, um desafio, para detecção e posteriores tratamentos, novas tecnologias analíticas já vem permitindo tais estudos (DA SILVA; COLLINS, 2011; JARDIM et al., 2012).

A opção por estudar especificamente com os hormônios E2 e EE2 é facilmente explicada pelo seu elevado potencial estrogênico, e também por se tratar respectivamente de um hormônio natural e outro sintético, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais substâncias com seus respectivos potenciais estrogênicos obtidos pelo ensaio YES (relativo à CE50 em mol L⁻¹)

Substância	Potência Relativa
17β-estradiol	1,00
17α-etinilestradiol	0,75
Estrona	0,20
Estriol	8,18 10 ⁻³
Genistéina	1,80 10 ⁻⁴
Daidzeína	3,00 10 ⁻⁶
Bisfenol A	1,20 10 ⁻⁴
4-Nonilfenol	2,57 10 ⁻⁵
4-terc-Octilfenol	5,81 10 ⁻⁶

Fonte: Beck et al. (2006).

A lista de IE, resultantes de atividades antrópicas, encontrados em águas residuais é extensa, contudo os hormônios naturais (estrona, 17β-estradiol e estriol) e sintéticos (17α-etinilestradiol e mestranol) são os principais causadores de atividades estrogênicas encontradas em corpos aquáticos e no esgoto bruto ou tratado. O hormônio 17β-estradiol é lançado nos corpos aquáticos pela à frequente utilização como aditivo em alimentos para bovinos, sendo excretado principalmente por meio da urina (FERNANDES et al., 2011). Desta forma, destacam-se os sistemas industriais de criação de animais (bovinos e suínos), bem como os efluentes de tratamento de esgoto domésticos, como as principais fontes do hormônio 17β-estradiol (LIU et al., 2004). O hormônio sintético 17α-etinilestradiol é considerado um IE de grande relevância, devido à ampla utilização em contraceptivos, nas terapias de reposição hormonal e no tratamento de câncer de próstata, sendo assim liberado em grandes quantidades pela urina (FERNANDES et al., 2011).

Com relação à estrogenicidade, estudos têm sido desenvolvidos utilizando o peixe “paulistinha” (Danio rerio) e notou-se haver sensibilidade dos referidos organismos com relação ao estrógeno 17α-etinilestradiol (EE2). A exposição crônica de “paulistinhas” machos jovens a concentrações muito baixas de EE2 (1,5 ng L⁻¹) promove a reversão do sexo (imposex) de machos em fêmeas fenotípicas (PICKERING; SUMPTER, 2003).

Com vista no exposto e considerando que os IE são encontrados em águas superficiais e a quantidade está diretamente relacionada com eficiência dos tratamentos de efluentes e

esgotos, notadamente em países desenvolvidos onde existe a prática de saneamento, pode-se supor que no Brasil onde apenas 50% dos municípios têm algum tipo de serviço de saneamento sanitário, este cenário torna-se ainda mais preocupante. Desta forma, métodos objetivando o tratamento dos IE tornam-se significativamente importantes. Os métodos mais utilizados e descritos na literatura são aqueles envolvendo as técnicas de adsorção e processos oxidativos avançados (FERNANDES et al., 2011; LIZ et al., 2012).

Alum et al. (2004) analisaram a degradação do 17 β -estradiol (E2) frente à ozonização de solução padrão com concentração de 100 nM (27,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), e dosagem inicial de ozônio de 1,5 mg L⁻¹. A constante de reação foi de 105 M⁻¹S⁻¹ e 99% de degradação do E2 em 2 minutos, embora os subprodutos ainda mantivessem atividades estrogênicas.

Coleman et al. (2005) estudaram a decomposição do hormônio E2 presente em água destilada em diferentes concentrações, usando a fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) com uma lâmpada de mercúrio de 125W (baixa pressão), imobilizando TiO₂ nas paredes de um reator tubular de quartzo e pré-aquecendo a lâmpada por 30 minutos antes dos experimentos. As soluções testadas continham 0,5; 1 ou 3 mM do hormônio (816,9 mg L⁻¹ e solução final com pH 3,5 a 4), preparada em água ultrapura. No trabalho os autores, também, investigaram o efeito da intensidade da luz através do posicionamento do reator a diferentes distâncias da lâmpada (3,25; 5; 7,5 e 10 cm, correspondendo a intensidades de luz de 2509, 1060, 470 e 265 mW respectivamente). Com relação ao efeito de concentração inicial do E2, o melhor desempenho foi obtido com concentração de 272,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ de E2, com meia vida de 2,062 e 1,44 minutos para solução com 136,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de E2. Um aumento na concentração de E2 não incrementou a taxa de degradação devido a saturação da superfície de TiO₂.

Muragananthan et al. (2007), estudaram a degradação do E2 em água deionizada, em escala de bancada, utilizando a degradação eletroquímica com micro-eletrodo de diamante dopado com boro, o qual provoca a decomposição da água, gerando radicais hidroxila e a concentração de E2 foi da ordem de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, em pH 6. O monitoramento do decaimento do hormônio foi feito através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a avaliação da mineralização por equipamento de TOC. A solução padrão foi avaliada em três diferentes amplitudes de corrente: 12,5, 25 e 50 mA cm⁻². Com as correntes de 12,5 e 25 mA cm⁻², houve a completa degradação do composto após 40 minutos de tratamento, sendo os melhores desempenhos encontrados. Estudos foram realizados com a variação da concentração de E2 e para a corrente de 25 mA cm⁻² os resultados mostraram claramente que a eficiência de

degradação decai à medida que a concentração aumenta. Assim para um tempo de tratamento de 20 minutos para concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 constatou-se a total degradação da molécula, enquanto que a amostra de $750 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 apenas 45% de degradação foi verificado no mesmo intervalo de tempo.

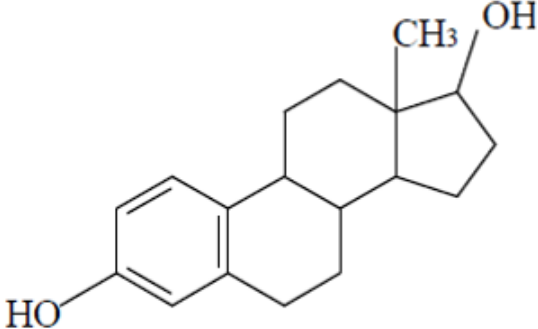
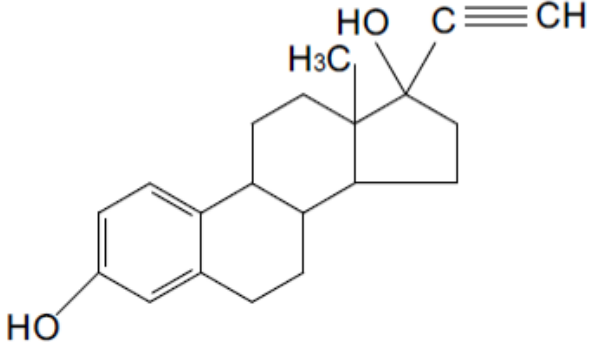
Pires (2009) avaliou a remoção do hormônio 17β -estradiol (E2) utilizando a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em uma matriz simulada, em escala laboratorial, o efluente oriundo da lavagem de um tanque de formulação de medicamento oleoso contendo o ativo. Os resultados de degradação do composto E2 foi de aproximadamente 60% de remoção (degradação) e 17% de redução no Carbono Orgânico dissolvido (COD), após 60 minutos, com dosagens de 10 mg L^{-1} de H_2O_2 , em pH 7, com dose fixa de luz UV de $250,1 \text{ mW cm}^{-2}$. No estudo a maior taxa de mineralização do E2 foi obtida em pH 5 e com dosagem de 10 mg L^{-1} de H_2O_2 , onde obteve-se 45,6% de remoção do COD em tempo de 60 minutos.

Além dos POA, uma alternativa tecnológica objetivando a remoção de poluentes emergentes presentes em efluentes aquosos é a utilização de diferentes adsorventes, dentre os quais é possível destacar as turfas. Fernandes et al. (2011) avaliaram o potencial de adsorção de uma amostra de turfa decomposta com relação aos hormônios 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2), presentes em solução aquosa, contendo cerca de $53 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 e os mesmos valores para EE2. No trabalho os autores obtiveram uma eficiência de adsorção dos hormônios de até 76,2% (tempo de 7 horas e adsorção de $0,086 \text{ g de E2 g}^{-1}$ de turfa) e 55% (tempo de 10 horas e adsorção de $0,083 \text{ mg de EE2 g}^{-1}$ de turfa).

Com vista no exposto torna-se importante avaliar processos com maior eficiência de degradação e/ou mineralização dos hormônios E2 e EE2, notadamente com o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POA), a partir de O_3 , UV, H_2O_2 e suas combinações (MANIERO et al., 2008). Os POA podem ser considerados um dos principais processos com potencial de eliminação desses importantes compostos considerados como interferentes endócrinos (IE).

As estruturas químicas dos estrogênios utilizados neste estudo são apresentadas na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3 - Estruturas químicas dos estrogênios E2 e EE2

Substância	Estrutura Química
17β-estradiol	 <p>The structure shows the characteristic four-ring steroid nucleus. The A-ring is aromatic with a hydroxyl group at the 3-position. The D-ring has a methyl group at the 13-position and a hydroxyl group at the 17-position.</p>
17α-etinilestradiol	 <p>The structure is similar to 17β-estradiol but features an ethynyl group (-C≡CH) at the 17-position instead of a hydroxyl group. It also has a methyl group at the 13-position and a hydroxyl group at the 3-position.</p>

2.2.3. Substância potencialmente tóxica de comportamento conhecido - fenol

O fenol e seus metabólitos são amplamente estudados, por serem encontrados em concentrações significativas em efluentes de vários processos industriais, destacando a mineralização de carvão, refino de petróleo, têxtil, plástica, farmacêutica, metalúrgica, produção de pesticidas, resinas, papéis e explosivos, entre outros (BEVILAQUA et al., 2002), mais recentemente um estudo realizado em resíduos de laboratórios de análises clínicas, também encontrou concentrações significativas desta substância, fomentando a percepção dessa possibilidade às universidades e centros de pesquisas (ALMEIDA et al., 2011).

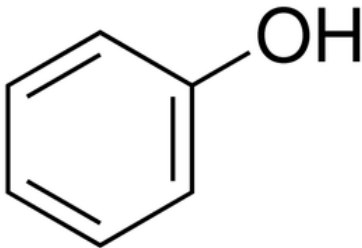
O principal aspecto a ser considerado sobre esses resíduos é que estes podem ser extremamente tóxicos, e dentre os possíveis efeitos nocivos, predominam aqueles relacionados ao sistema nervoso central, promovendo severos distúrbios gastrointestinais, deficiência no funcionamento do sistema circulatório, edemas pulmonares, entre outros

(ALMEIDA et. al., 2011). O fenol é considerado perigoso para as formas aquáticas de vida, em concentrações acima de $50 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ e a ingestão de 1 g pode ser letal para organismos humanos, pois causa danos ao sistema nervoso central (SILVA; JARDIM, 2006; SANZ et al., 2003). Outra característica indesejável destes contaminantes é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e polifenóis que são carcinogênicos, além de que os compostos fenólicos causam diversos problemas ambientais (BASTOS, 1995).

A inalação de vapores, poeira ou névoa, resulta em distúrbios digestivos e há até mesmo a possibilidade de ocasionar queimaduras no trato respiratório. A ingestão, geralmente acidental, pode levar a vários sintomas e consequências degenerativas, destacando dolorosas queimaduras na boca e garganta, dores abdominais, náusea, vômito, dor de cabeça, vertigem, fraqueza muscular, efeitos degenerativos do sistema nervoso central, aumento dos batimentos cardíacos, arritmia respiratória, inclusive a possibilidade de morte. Efeitos associados a danos nos rins e fígado estão relacionados à exposição aguda (SANZ et al., 2003).

O efluente gerado nas coquearias é altamente poluente, de difícil degradação e apresenta em sua composição compostos amoniacais, cianetos e, especialmente compostos fenólicos na faixa de concentração de 80 a 120 mg L^{-1} , e no caso de refinarias de petróleo gera efluentes contendo fenol (Tabela 4) com 50 a 260 mg L^{-1} (BRITTO; RANGEL, 2008).

Tabela 4 - Estrutura química do fenol

Substância	Estrutura Química
Fenol	

Fonte: Sigma Aldrich (2014).

Outro setor industrial/fabril de relevante importância devido a geração de tais substâncias é a indústria papelreira, a qual apresenta um elevado potencial de contaminação

ambiental, não somente pela presença de compostos refratários, entre os quais os fenólicos (30 a 100 mg L⁻¹), mas principalmente pelo elevado volume de efluentes (80 m³ de água por tonelada de polpa), implicando em um grande volume de efluente a ser tratado previamente ao lançamento em corpos receptores (ALMEIDA et al., 2004).

É importante destacar que o descarte de produtos tóxicos degrada o ambiente aquático e, conseqüentemente, a população é direta ou indiretamente afetada, podendo desenvolver doenças causadas pelos efeitos adversos dos poluentes à saúde, como intoxicações severas. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução N^o 430, de 13 de maio de 2011, na Seção II, Art. 16, estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes. Esse estabelece que o valor máximo para lançamento de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina), direta ou indiretamente nos corpos de água classe-3 é de 0,5 mg L⁻¹.

Nas instituições de ensino e pesquisa, também são gerados em seus procedimentos analíticos e outros, resíduos contendo fenol, com concentrações que variam de acordo com o método empregado, podendo ser encontrados resíduos fenólicos com concentrações variando de 10 a 2000 mg L⁻¹ (TAVARES et al., 2006).

2.3. Processos oxidativos avançados homogêneos

Dentre os vários métodos para a degradação de poluentes encontrados em águas e efluentes, deve ser dado especial destaque aos baseados na oxidação das substâncias poluidoras e recalcitrantes, transformando-as em compostos ambientalmente menos agressivos, ou até mesmo mineralizando-as, eliminando assim sua toxicidade.

Os processos oxidativos têm sido apontados como alternativas viáveis ao tratamento desses poluentes recalcitrantes, especialmente com o emprego de gás ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio, radiações UV-A e UV-C, mas principalmente suas associações que promovem a geração dos radicais hidroxilas, que caracterizam os Processos Oxidativos Avançados – POA. Esses processos, muitas vezes apresentam melhores resultados no tratamento de resíduos com baixas taxas de tratabilidade (matrizes orgânicas complexas), quando comparados às formas de tratamento convencionais (DE FREITAS et al., 2013; SOUZA, 2011; NOLASCO, 2009; SILVA; JARDIM, 2006; GOGATE; PANDIT, 2004).

Os POA são caracterizados pela geração do radical hidroxila HO•, principal oxidante constituinte dos Processos Oxidativos Avançados, em função do conhecido potencial dos agentes oxidantes envolvidos, sendo o potencial do H₂O₂ (E° = 1,78 V) inferior ao do O₃ (E° = 2,07 V), conforme apresentado na Tabela 5. Porém, quando combinados, ocorre uma reação indireta liberando radicais hidroxilas HO• (E° = 2,80 V), os quais apresentam potencial de redução mais energético comparado aos anteriores (TATAPUDI; FENTON, 1994).

Processos Oxidativos Avançados são métodos promissores de tratamento e controle para variados poluentes, principalmente quando se dispõe de diferentes tipos de efluentes contaminados, através do desempenho das possíveis combinações dos POA como, O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, entre outros métodos que combinam também o uso de catalisadores imobilizados em superfícies de contato, ou em suspensão, que depois demandam filtração, suspensão ou precipitação, a exemplo dos metais TiO₂ e Fe²⁺.

Tabela 5 - Potencial redox (em água) dos oxidantes mais comuns

Espécie	Potencial de Redução (V) a 25 °C
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridróxido	1,70

Fonte: Adaptado de Domènech, Jardim e Litter (2001)

O ozônio reage rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais, formando subprodutos como compostos oxigenados de massa molecular reduzida como os ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos, mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores.

2.3.1. Geração do O_3

As equações 1 e 2, abaixo descritas, representam de forma simplificada a formação do gás O_3 , especialmente pelo efeito Corona, o qual ocorre pelo método da descarga elétrica, durante a passagem de ar ou elevada concentração de oxigênio puro entre dois eletrodos, submetidos a uma elevada diferença de potencial (d.d.p.) de aproximadamente 10 kV (ALMEIDA et al., 2004). De acordo com Balakrishnan et al. (2002), o rendimento deste processo varia entre 1 e 4 % (m/m) e entre 6 e 14 % (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente, gerando assim o gás O_3 .



A maneira mais eficiente de incrementar a massa de ozônio transferida ao líquido para tratamento, é aumentando a dispersão das bolhas e seu tempo de residência (SHIN et al., 1999), até atingir a solubilidade em água de 12 mg L^{-1} , bem como reduzindo as dimensões dessas bolhas, tornando-as microbolhas. Todavia, deve-se levar em consideração que, uma vez que o ozônio entra em contato com a água, se torna extremamente instável e rapidamente se decompõe envolvendo uma complexa gama de reações (SZYRKOWICZ, 2001).

Além das equações, uma ilustração foi elaborada para facilitar a compreensão do modelo supracitado, para geração do gás O_3 , apresentado pela Figura 1.

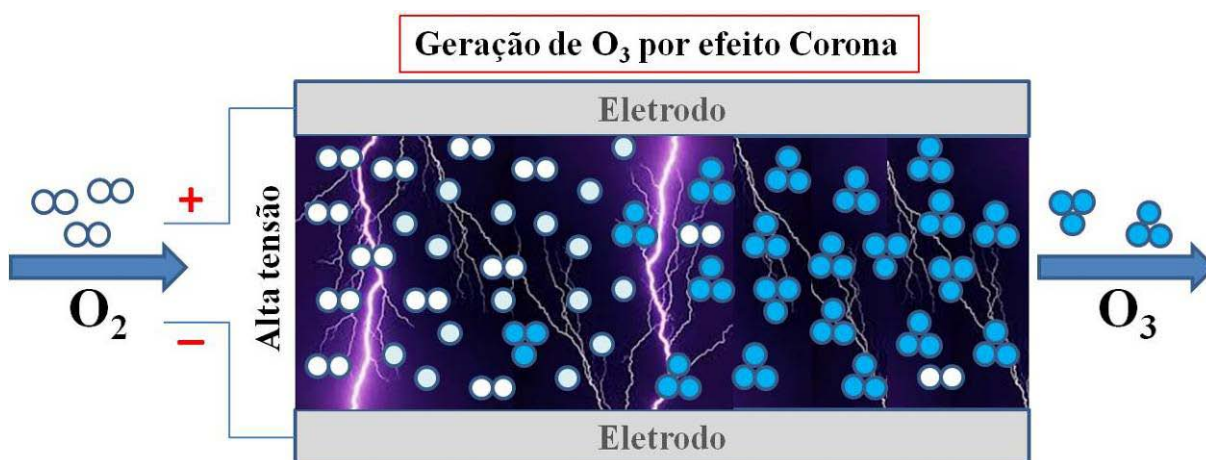


Figura 1 - Ilustração do método de geração de O_3 por efeito Corona

O sistema O_3/H_2O_2 é um dos mais utilizados por basear-se simplesmente na adição de peróxido de hidrogênio em solução previamente ozonizada. Neste caso, estão sendo estudadas novas tendências a se injetar em vários estágios do tratamento dosagens de peróxido, aumentando significativamente a eficiência dos tratamentos realizados, como Luck et al. (1997), que realizaram um estudo para avaliar a viabilidade econômica do uso de POA no tratamento de certos níveis de contaminantes. Segundo Da Silva e Jardim (2006), a eficiência dos POA depende muito da natureza e composição dos efluentes, sendo que pode haver uma grande quantidade de substâncias em solução, como pH, turbidez e DQO.

O sistema UV promove a reação com o O_2 , promovendo a fotólise da molécula, transformando-a em dois átomos de oxigênio, que se ligam novamente a outras duas novas moléculas de O_2 , formando duas moléculas de O_3 , processo semelhante ao efeito Corona, o qual necessita de uma quantidade de energia significativa, mas que também dissocia a molécula de O_2 , inicialmente, para que os oxigênios atômicos possam se ligar a outras moléculas de O_2 , viabilizando assim a formação do O_3 .

Algumas das principais reações que ocorrem na formação dos radicais hidroxilas estão representadas a seguir nos itens 2.3.2. a 2.3.6.

2.3.2. Ozônio / OH

O ozônio é atualmente um dos mais estudados oxidantes (PEREIRA et al., 2011), devido a alguns importantes fatores, tais como, possibilidade de geração no local de utilização, elevado potencial de oxidação (2,08 V), age em meio ácido e alcalino. Em condições de pH neutro ou alcalino, o ozônio se decompõe gerando o radical hidroxila (OH^\bullet), a partir das reações apresentadas nas equações 3 e 4 (ALMEIDA et al., 2004). Esta reação pode ter sua eficiência aumentada quando combinado à radiação UV.



A decomposição do ozônio, gerando radical hidroxila, é substancialmente acelerada com o aumento do pH do meio, bem como com a adição de peróxido de hidrogênio e radiação UV (VON GUNTEN, 2003). A reação direta do ozônio (ozonólise), notadamente em meio ácido, com um substrato orgânico, se processa por intermédio de uma reação lenta ($K = 1-100$

mol L⁻¹ s⁻¹) e seletiva. Por outro lado, a reação radicalar favorecida em meio alcalino é rápida ($K = 10^8 - 10^{10}$ mol L⁻¹ s⁻¹) e não seletiva (GAMES; STAUBACH, 1980).

Outra propriedade vantajosa do ozônio é que a sua decomposição preferencial é a molécula de oxigênio, um produto não poluente e primordial nas atividades biológicas aeróbicas em sistemas aquáticos.

As maiores dificuldades com relação à utilização do O₃ consistem na solubilização do gás na solução líquida a ser tratada. Este é um fator que compromete sua eficiência e juntamente com o custo que ainda é pouco superior a alguns dos demais oxidantes, tais como o Cl₂ e o H₂O₂ (JARDIM; CANELA, 2004). Porém, pode-se destacar que seu custo de geração foi reduzido em aproximadamente 50% na última década (DA SILVA; JARDIM, 2006).

Decorridos dez anos da primeira afirmação, a qual menciona o custo ser superior aos demais oxidantes, pode-se considerar que os custos envolvidos na geração do ozônio já foram significativamente reduzidos, principalmente quando nos tratamentos o gás é associado a outros oxidantes que agem conjunta e sinergicamente, reduzindo a demanda exclusiva do O₃, especialmente devido ao aumento do rendimento, pela geração dos radicais hidroxilas que são oxidantes significativamente superiores, em comparação à ozonólise, ou seja, à reação direta do ozônio.

2.3.3. Ozônio / Peróxido de Hidrogênio

A reação do O₃ com H₂O₂ com concentrações superiores a 10⁻⁷M e pHs menores que 12, pode ser negligenciada, pois, nestas condições, estes dois oxidantes somente interagem quando o H₂O₂ encontra-se em sua forma iônica (HO₂⁻), conforme demonstram as equações 5 a 9. Sendo assim, elevadas concentrações de H₂O₂ podem atuar como inibidores da reação do ozônio com outros compostos em solução.





A equação 8 representa a equação global da interação entre o O_3 e o H_2O_2 , conforme apresentado por Esplugas et al. (2002).

2.3.4. Ozônio / Radiação Ultravioleta

O mecanismo ocorrido pela interação entre o O_3 e UV é iniciado pela fotólise da molécula de ozônio com a geração de H_2O_2 (equação 10). Uma vez formado o H_2O_2 , pode sofrer fotólise direta, gerando radicais hidroxilas (equação 11), ou o O_3 , H_2O_2 e UV, podem produzi-los diretamente.

Reações provenientes da interação do O_3 com a UV em meio aquoso:



Assim como as reações de fotólise do O_3 , o H_2O_2 também inicia o mecanismo de reações radiculares que conduzem a formação dos radicais HO^\bullet , sendo que a taxa de decaimento do O_3 , é cerca de 1000 vezes maior do que a do H_2O_2 (GOTTSCHALK et al., 2000).

2.3.5. Peróxido de Hidrogênio / Radiação Ultravioleta

O H_2O_2 , é um importante agente oxidante ($E^\circ = 1,77 \text{ V}$), por se tratar de substância líquida, apresenta maior facilidade de solubilização, agindo assim, mais eficientemente em soluções líquidas e apresentando superior potencial de redução em relação ao Cl_2 ($E^\circ = 1,50 \text{ V}$), porém ligeiramente inferior ao O_3 .

A estabilidade do H_2O_2 varia em função do pH e da temperatura, sendo que maiores valores de ambos favorecem a sua decomposição. Outra consideração importante é que o peróxido de hidrogênio, em contraste com muitos agentes oxidantes, a exemplo do flúor, não introduz no sistema substâncias que possam interferir negativamente nos processos de

degradação de substâncias poluentes. Este pode oxidar diretamente sulfetos, sulfitos, nitritos, cianetos e entre outros compostos inorgânicos e orgânicos.

Entretanto a formação de radicais, em solução, somente com a presença do H_2O_2 não é significativa, contudo, as reações com o H_2O_2 são amplamente potencializadas quando este é submetido à radiação UV.

A radiação UV é suficientemente energética para realizar a ruptura de ligações químicas, facilitando a decomposição de resíduos poluentes. Estudos apontam que processos oxidativos submetidos à radiação UV, apresentam reações intensificadas e aceleradas, quando comparadas às demais sem o seu uso.

Vale ressaltar que aos processos que utilizam radiação UV, o meio deve ser límpido para que ocorra a transmissão da luz através do meio reacional (DEZOTTI et al., 2008), ou seja, quanto mais turbidez oriunda de particulados em suspensão, seja nas soluções em estudo, como também nos tratamento de rotina, menor será a eficiência dos processos envolvendo radiação UV. Da mesma forma, fatores como o tipo de lâmpada, comprimento de onda de emissão e principalmente o material vítreo utilizado na interface entre a solução, a ser degradada e/ou mineralizada, e o bulbo que recobre a lâmpada UV, são variáveis destes processos. Neste contexto, o quartzo é um dos materiais que apresenta maior transmitância, ou seja, menor interferência no espectro da radiação UV.

São descritas a seguir, nas equações 12 a 18, as principais reações entre H_2O_2 e a radiação UV, sendo denominadas em blocos, de acordo com sua fase de ocorrência, passando por:

Reações de iniciação



Reações de propagação



Reações de terminação

2.3.6. *Peróxido de Hidrogênio / Ozônio / Radiação Ultravioleta*

De modo geral, em ambos os processos envolvendo os oxidantes O_3 e H_2O_2 as suas combinações com a radiação UV são significativamente mais eficientes, em relação a apenas a radiação UV ou apenas os oxidantes individualmente. Pode-se dizer que este processo torna o meio altamente oxidante, promovendo por sua vez, a geração de radicais hidroxilas, e que os mecanismos de reação são os mesmos anteriormente apresentados ao processo O_3 / radiação UV (DEZOTTI, et al., 2008).

A escolha de um método deve se basear em inúmeras variáveis, consideradas importantes fatores de processo, a exemplo dos custos de tratamento (fixos e variáveis), bem como a depreciação dos equipamentos utilizados, a concentração dos poluentes e o volume das soluções de descarte ou efluentes, embasando teoricamente a escolha ou desenvolvimento de método, na produção de mecanismos, métodos e operações viáveis, tanto econômica quanto ambientalmente.

A seguir, a Figura 2 representa o espectro eletromagnético da radiação UV, com ênfase à radiação UV-C.

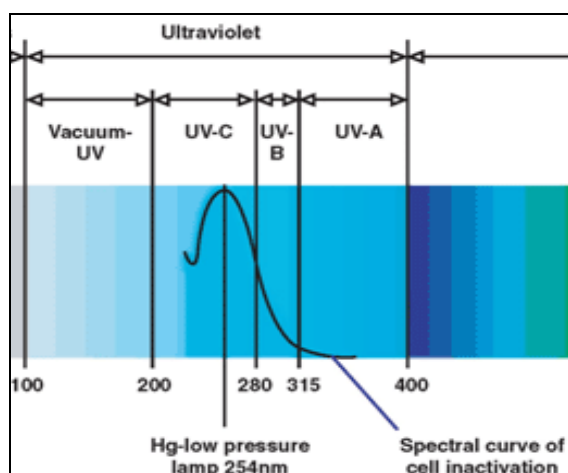


Figura 2 - Espectro eletromagnético adaptado de Apollo Rays (2009).

(<http://apollorays.com/Company.html>)

3. PROPOSIÇÃO

Baseado na necessidade de desenvolver e otimizar sistemas e métodos para tratamento de poluentes emergentes, considerando além da versatilidade para inúmeros poluentes existentes, também características de custo-benefício, este trabalho teve como objetivos:

1. Desenvolver e otimizar um sistema (escala laboratorial) de alta eficiência, combinando O_3 , H_2O_2 e radiação UV-C, para degradar e mineralizar potenciais poluentes orgânicos emergentes, afinal os sistemas comerciais não apresentam a mesma versatilidade, além de não contemplarem as três funções simultaneamente.
2. Avaliar a efetividade do sistema proposto (escala laboratorial) na degradação de soluções padrão preparadas, com o herbicida atrazina (ATZ) e com os hormônios 17β Estradiol (E2) e 17α Etinilestradiol (EE2).
3. Elaborar e construir um sistema com capacidade volumétrica ampliada (escala piloto), avaliando a sua efetividade no tratamento de uma substância potencialmente tóxica de difícil degradação (fenol).
4. Desenvolver métodos para quantificação do ozônio (direta e indireta), visando a análise da geração em tempo real do gás, bem como seu consumo durante os estudos.
5. Viabilizar o aproveitamento do gás ozônio residual do sistema de escala laboratorial, no sistema de escala piloto.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material e Equipamentos

Este item descreve as vidrarias e materiais utilizados no trabalho, assim como os reagentes, preparo de soluções e coleta de amostras, equipamentos e métodos analíticos utilizados para a determinação das soluções (ATZ, E2 e EE2 e finalmente do fenol), por CLAE, COT e por espectrofotometria. É também descrito o funcionamento do sistema de tratamento oxidativo.

4.1.1. Vidrarias e Acessórios

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados vidrarias e acessórios de uso comum em laboratórios de ensino e pesquisa, conforme listado em sequência.

A vidraria empregada foi a usual em laboratórios:

- Balões volumétricos com volumes variados entre 0,05 L e 6 L;
- Béqueres de vários volumes;
- Proveta de 0, 25L e 0,5 L;
- Pipetas volumétricas de vários volumes;
- Micropipetas volumétricas de vários volumes;
- Frascos âmbar com tampas 1 L e 4,5 L;
- Frascos de cintilação de 0,02 L e 0,05 L com tampas;
- Frascos vials para CLAE com tampas revestidas em teflon;
- Erlenmeyers de 0, 25 L e 0,5 L;
- Tubos de reação em vidro de 0,5 m de comprimento, 0,03 m de diâmetro, parede de aproximadamente 2 mm e bordas reforçadas;
- Suporte com garras emborrachadas para sustentação dos tubos de reação, bem como as microburetas e buretas;
- Cubetas de quartzo;
- Microbureta de 0,002L;
- Bureta de 0,05L;
- Rolhas de borracha para os tubos de vidro;

- Seringas de vidro de 0,001 L, 0,005 L, 0,01L e 0,02 L, com agulhas;
- Bastões de agitação em teflon e vidro;
- Conta-gotas volumétricos de plástico até 0,005L;
- Pipetas Pasteur;
- Suporte de metal revestido com tinta resistente a oxidação e
- Mangueiras de PTFE com 3 mm de diâmetro interno.
- Orings, tarugos e válvulas de teflon; peças e tubulações em vidro, parafusos; arruelas; conexões; válvulas de três vias constituídas de vidro e teflon; entre outros.
- Coluna C18 (microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm, 5 μ m)
- Pré-coluna C8 (microsorb)

4.1.2. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados neste estudo estão listados a seguir.

- Aquecedor e agitador magnético;
- Circulador de água ultratermoestabilizado;
- Bomba com diafragma em inox e revestida em teflon para controle de fluxo da solução em estudo;
- Bomba dosadora para recirculação de solução no sistema de escala piloto
- Medidor de fluxo de gás;
- Gerador de ozônio (O_3), com capacidade de geração de 0 a 8 g h^{-1} de O_3 gasoso;
- Desumidificador e concentrador de O_2 ;
- Reator de radiação UV-C;
- Multímetro instalado junto ao conjunto eletrônico do gerador de ozônio;
- Espectrofotômetro UV-Vis FEMTO 700 PLUS;
- Analisador de Carbono Orgânico Total (COT) SHIMADZU 5000A
- Cromatógrafo 920-LC (Varian®) com detector por arranjo de diodo DAD.
- pHMETRO;
- Geladeira;
- Balança de precisão – BEL Engineering modelo UMark 210A;
- Balança de precisão SHIMADZU modelo UX4200H;
- Capela com exaustor acoplada a lavador de gases;
- Cronômetros de precisão;

- Coluna de vidro com diâmetro interno de 2 mm e comprimento de 50 mm, preenchida com limalhas de cádmio coperizadas.;
- Coluna de reação em acrílico, com altura de 110 cm e diâmetro de 18 cm com tampas e capacidade de 24 litros;
- Ultrapurificador de água PURELAB Classic (ELGA);
- Sistemas de cromatografia para desionização de água compostos por colunas de acrílico recheadas com resinas de troca iônica, aniônicas e catiônicas, e lâmpada UV-C na etapa final de desinfecção;
- Mufla para descontaminação de vidraria por calcinação.
- Bomba de vácuo Primar
- Câmara de vácuo, Visiprep DLTM, Supelco
- Banho de ultra-som andelin Sonorex RK510S

4.1.3. Reagentes e Insumos

Para a realização do trabalho fez-se uso dos reagentes e gases listados na Tabela 6, considerando que os solventes acetonitrila e metanol utilizados, ambos da J.T. Backer, são de grau cromatográfico de pureza. A água ultrapura foi utilizada em todo o experimento em escala laboratorial, bem como para o preparo das curvas analíticas e padrões. A água desionizada, com condutividade igual a $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ foi utilizada para os ensaios em escala piloto. O reagente H_2O_2 130 volumes (Nuclear P.A.), como oxidante no sistema; etanol comercial; O gás O_3 foi gerado “*in situ*” e utilizado nos tratamentos das substâncias propostas. Nitrogênio técnico (N_2) comercial foi empregado para a secagem das amostras de estrogênios, após a realização da etapa de SPE.

Tabela 6 - Principais reagentes e gases utilizados na execução deste trabalho

Reagente	Fórmula Química
Fenol	C ₆ H ₅ OH
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
17β-estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
17α-etinilestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Iodeto de Potássio	KI
Hidróxido de Sódio	NaOH
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂
Hidrogeno Fosfato de Sódio Di-hidratado	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O
Fosfato Di-Ácido de Potássio	KH ₂ PO ₄
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄
Tiosulfato de Sódio penta-hidratado	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O
Carvão Ativado Granulado	-----
Amido Solúvel	C ₆ H ₁₀ O ₅
Detergente Extran	-----
Etanol	C ₂ H ₆ O
Metanol	CH ₄ O
Nitrogênio Técnico Comercial 99,990% (4.0)	N ₂
Oxigênio Técnico Comercial 99,9990% (5.0)	O ₂

Os reagentes utilizados são de qualidade HPLC e Analítica.

4.2. Métodos

O desenvolvimento do plano de trabalho compreendeu as seguintes etapas:

- a) Avaliação e montagem de linha especial para tratamento – S1 (escala laboratorial), possibilitando o uso em batelada e com recirculação das soluções contendo os poluentes;
- b) Desenvolvimento das peças especiais em vidro e teflon;
- c) Obtenção das substâncias de interesse e preparo de soluções padrão;

d) Ensaios envolvendo processos de tratamento das soluções, com emprego de O₃, H₂O₂ e UV e suas combinações;

e) Estabelecimento dos parâmetros (tempo de reação, concentração dos contaminantes; fluxo de recirculação; relação oxidantes/substância e pH) objetivando otimizar os processos de tratamento;

f) Desenvolvimento de sistema com volume ampliado – S2 (escala piloto), bem como possibilitar a reutilização do ozônio excedente do S1, no tratamento de solução de interesse no S2;

g) Avaliação do sistema S2 para o tratamento de fenol, substância de grande interesse ambiental, especialmente para a instituição;

h) Desenvolvimento de método que possibilite a detecção e quantificação em tempo real do principal oxidante, o gás ozônio, seja na fonte de geração ou nas saídas dos sistemas de tratamento.

4.2.1. *Desenvolvimento do sistema S1 – composição e funcionamento*

É importante salientar que previamente a construção dos sistemas, os quais serão descritos, um sistema em escala laboratorial, em condições preliminares, com menos recursos foi avaliado. Esse demonstrou inúmeras fragilidades para trabalhar com os micropoluentes propostos neste estudo, por proporcionar perdas e contaminações que se tornam significativas quando projetados para os tratamentos em concentrações reduzidas (mg L⁻¹) para algumas substâncias, e principalmente em concentrações de µg L⁻¹ ou menores para a maioria das substâncias que se pretendam estudar.

A operação do sistema S1 (Figura 3) se dá em sistema fechado, interligado por tubulação de vidro e conexões em PTFE (teflon), válvulas e acessórios em teflon. A solução residual a ser tratada (0,45 L), inicialmente em um reservatório de vidro (proveta), foi admitida no sistema com auxílio de uma bomba de diafragma, com vazão definida, sendo que as partes que entram em contato com a solução são integralmente constituídas em teflon.

A Figura 3 ilustra a composição dos principais equipamentos do sistema S1.

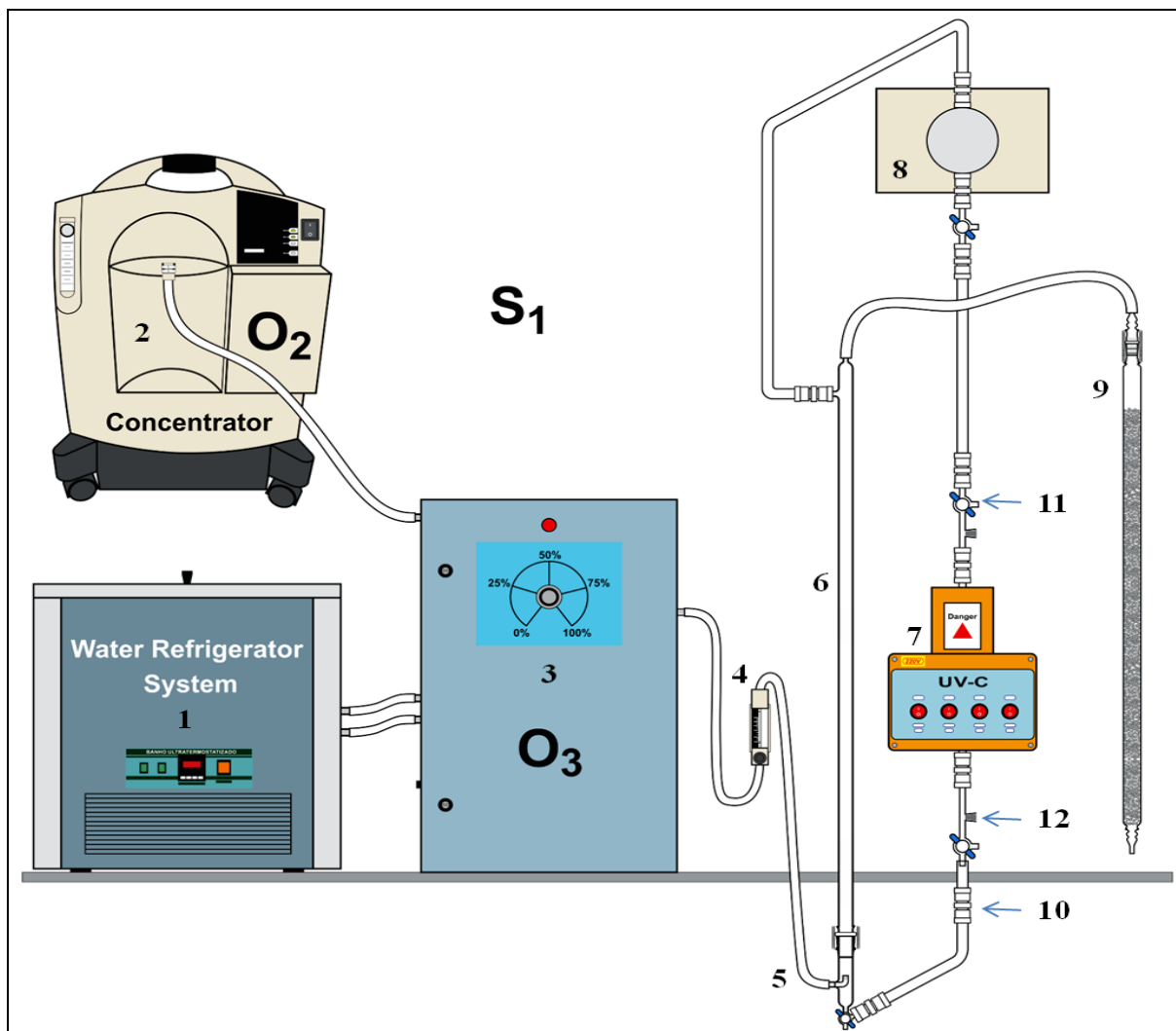


Figura 3 - Sistema S1 (escala laboratorial) e sua composição: 1 – banho ultratemoestatizado; 2 – concentrador e desumidificador de gás O_2 ; 3 – gerador de gás O_3 ; 4 – rotômetro; 5 – cachimbo; 6 – coluna de reação (vidro); 7 - reator de UV-C; 8 – bomba de recirculação em inox e teflon; 9 – destruidor de O_3 ; 10 – cajons de teflon; 11 – válvulas de três vias em teflon; 12 – dispositivo para introdução de reagentes e coleta de amostras

No sistema, inicialmente ocorre a concentração do oxigênio atmosférico em equipamento específico, realizada a partir de colunas preenchidas com cartuchos de “zeólitas” ou resinas esféricas de troca iônica (peneira molecular específica), capaz de concentrar O_2 com eficiência da ordem de $94 \pm 2\%$, variando em função da vazão de ar empregada. O fluxo de O_2 da ordem de $1L \text{ min}^{-1}$ foi então transportado ao gerador de ozônio que, por “efeito corona”, gera o gás fortemente oxidante *in situ*.

O sistema de produção de ozônio (O_3), tem o seu funcionamento com vazão de alimentação de oxigênio ($1L\ min^{-1}$) e temperatura ($9 \pm 1\ ^\circ C$) de trabalho controladas, sendo a última mantida utilizando uma unidade de controle de temperatura (circulador de água ultratermoestabilizado).

A transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida foi potencializada com o uso de um dispositivo difusor, em vidro e com extremidade em vidro sinterizado, construído em formato de cachimbo e soldado (união vidro-vidro) na peça de encaixe na base da coluna de reação, objetivando a geração de micro bolhas. Esses, quanto menores em diâmetro, aumentam a interface (superfície de contato) gás-líquido e conseqüentemente a eficiência da oxidação. O gás é insuflado no cachimbo e flui em contracorrente à solução em tratamento, também visando ao aumento da eficiência do processo de difusão.

O peróxido de hidrogênio é adicionado ao sistema por meio de uma seringa de vidro. O procedimento foi auxiliado por uma bomba de diafragma, que direciona a mistura a um equipamento denominado reator de radiação UV-C.

A mistura da solução em tratamento, juntamente com os oxidantes, retorna ao topo da coluna, por uma entrada lateral, promovendo o início do próximo ciclo de recirculação. Por fim, o sistema possui um destruidor de ozônio residual, citado na página 61, evitando sua liberação na atmosfera.

4.2.1.1. *Fabricação das vidrarias e peças especiais*

O projeto e montagem do sistema de recirculação, bem como das demais partes, demandou estudo e desenvolvimento da maioria das vidrarias utilizadas.

Foi desenvolvida a coluna com extremidades jateadas acopláveis, elaboradas para possibilitar a junção com outras peças, sem que ocorressem vazamentos, tanto de gás quanto das soluções líquidas em estudo (Figura 4).

A peça de encaixe na base da coluna de vidro foi uma das mais elaboradas, sendo necessário realizar uma solda interna vidro-vidro, a fim de permitir o funcionamento de uma estrutura em formato de cachimbo com bico preenchido por vidro sinterizado, previamente construído, para que o gás fosse insuflado por meio deste, gerando as microbolhas no sistema (Figura 5). Outro detalhe importante desta peça é a válvula de três vias também soldada na

base da peça, como pode ser observado na Figura 4, com a finalidade de possibilitar o redirecionamento do fluxo da solução em estudo.

As peças de acoplamento entre o reator de UV-C e o restante do sistema, foram também elaboradas para permitir a inserção de reagentes, tais como hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, e também para realizar algumas amostragens com as seringas de vidro. Para possibilitar essas tarefas, os tubos de acoplamento foram dotados de um orifício, no qual foi inserida uma rolha de silicone, com a finalidade de viabilizar a perfuração por inúmeras vezes, sem que houvesse vazamentos ou entrada de ar posteriormente (Figura 6).



Figura 4 – Peça de encaixe na base da coluna de reação do sistema S1

O cachimbo exposto na Figura 5 foi otimizado após algumas tentativas, procurando gerar o maior número de microbolhas, com o menor diâmetro possível, estas condições eram avaliadas visualmente e corrigidas até se chegar em um modelo que atingisse as melhores condições citadas, sem que a passagem do gás fosse obstruída, afinal, para se reduzir a dimensão das bolhas é necessário utilizar o vidro moído em partículas menores.

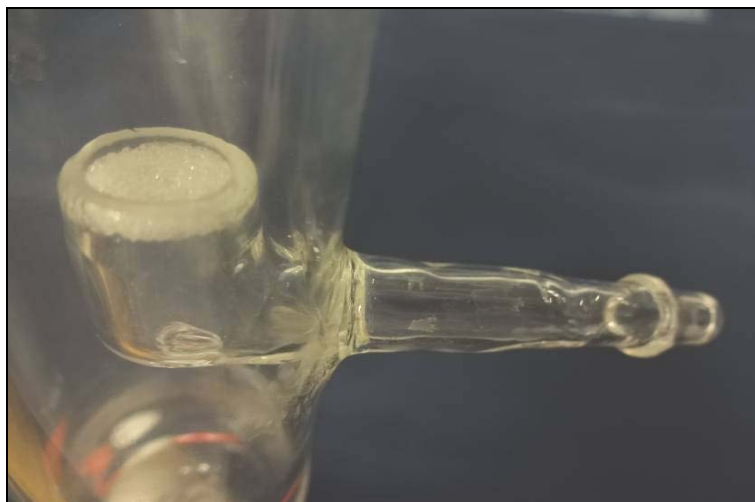


Figura 5 – Cachimbo soldado na peça de vidro que é acoplada a base da coluna de tratamento

Os detalhes da Figura 6 demonstram as curvaturas e demais trabalhos realizados com a tubulação da linha em vidro, construída para possibilitar a conexão de todas as partes dos sistemas S1 e S2, buscando a menor perda de carga possível.



Figura 6 – Peça que acopla o Sistema 1 ao Reator UV-C, com o detalhe do ponto de amostragem e dosagem de reagentes, com rolha de silicone adaptada

Outro desenvolvimento específico para este trabalho foram as peças de PTFE, material considerado inerte à oxidação por ozônio, bem como à maioria dos agentes oxidantes conhecidos, além de excelente resistência térmica (-70 a 260 °C) e demais tipos de desgaste, inclusive químicos, apresentando baixa resistência apenas por desgastes físicos de contato, tais como abrasividade e choque.

Os principais itens desenvolvidos em PTFE foram os denominados cajons, conjuntos compostos por cinco peças em teflon (Figura 7) que permitem a união entre peças de vidro, impedindo que elas se toquem e principalmente que haja vazamentos, desde que operadas corretamente.

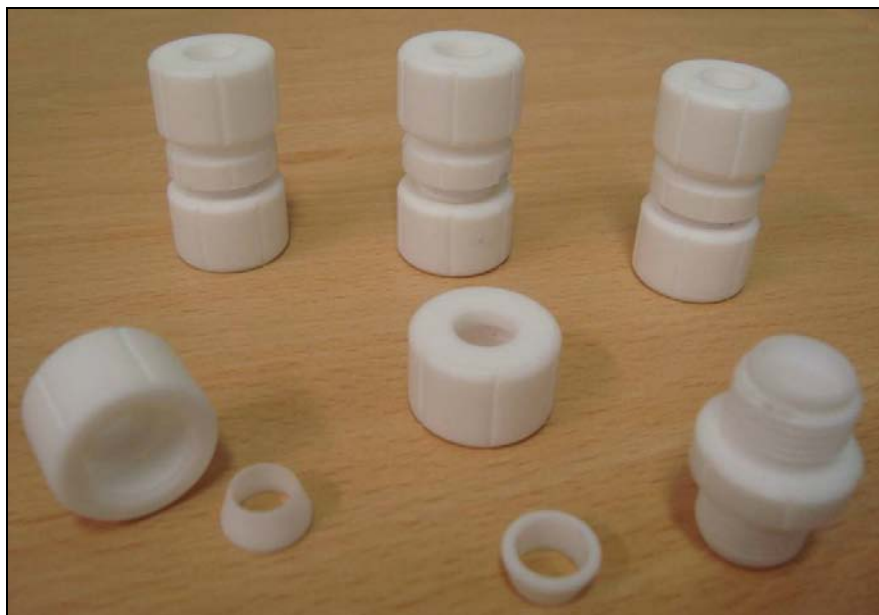


Figura 7 – Peça que acopla o Sistema 1 ao Reator UV-C, com o detalhe do ponto de amostragem e dosagem de reagentes, com rolha de silicone adaptada

Outro desenvolvimento necessário foi o destruidor de gás ozônio, constituído por um cilindro (coluna) de quartzo, com 36 cm de comprimento, 5,5 cm de diâmetro e 3 mm de espessura de parede, preenchida com carvão ativado granulado que reage em combustão no caso de excesso de ozônio



Figura 8 – Destruidor de ozônio residual fabricado em quartzo para resistir ao calor do carvão em brasa

4.2.1.2. *Desenvolvimento do Reator UV-C*

Este equipamento havia sido desenvolvido para estudos realizados em trabalhos anteriores (NOLASCO, 2009), porém algumas características não foram previamente detalhadas, bem como medidas adequadamente, por falta de equipamento compatível, além de algumas adaptações necessárias para o desenvolvimento do atual trabalho, por estes motivos, será aqui abordado com maior detalhamento.

Para a avaliação do efeito da radiação UV-C, na degradação e mineralização dos POE, individualmente e nas combinações deste com H₂O₂ e diferentes valores de pH, sempre na presença de O₃, foi utilizado um reator dotado de 4 lâmpadas (Figuras 9 e 10), cada uma com emissão no comprimento de onda de 254 nm e 8W de potência. As lâmpadas foram dispostas ao redor de um tubo de quartzo (Figura 11), o qual é percorrido internamente pela solução em tratamento. Todo o conjunto do reator de radiação UV é isolado externamente por uma caixa de aço inoxidável (Figura 12).



Figura 9 - Lâmpadas UV-C com emissão em 254 nm utilizadas no Reator UV-C

Além das características fornecidas pelo fabricante das lâmpadas, foram verificadas as irradiâncias das lâmpadas, individualmente e em conjunto para garantir a potência real do sistema, utilizando um medidor digital de radiação ultravioleta (UV-C 254 nm) – Ultra-Violet Radiometer – modelo MRUR-203 da marca INSTRUTHERM em mWcm^{-2} (Figura 13).



Figura 10 - Detalhes das lâmpadas UV-C



Figura 11 - Tubo de Quartzo de alta pureza construído para uso no interior do Reator UV-C



Figura 12 - Detalhes do reator UV-C. A – caixa de aço-inoxidável que envolve o reator, sem tampa, com módulo eletrônico e, B – Conjunto demonstrativo do reator com tampa aberta



Figura 13 - Medição da radiação UV-C do reator com 4 lâmpadas acionadas

4.2.1.3. *Ciclo do gás O₃*

1 - Previamente à geração do gás O₃, o oxigênio é concentrado e desumidificado no concentrador de oxigênio, equipamento comercial de uso em rotina hospitalar.

2 – Na sequência o O₂ é derivado ao equipamento gerador de ozônio que converte, com descargas elétricas de aproximadamente 11.0000V (“efeito corona”), o O₂ em dois átomos de oxigênio (O), este por sua vez se liga novamente a outras moléculas de O₂, no interior das células de descarga elétrica, formando o O₃ (Figura 1).

3 – O O₃ é derivado à base da coluna de reação (S1), passando pelo interior da coluna através do “cachimbo”, até a saída na extremidade do topo, em fluxo ascendente.

4 – O gás excedente que sai da coluna é por sua vez derivado, ou à base da coluna de reação (S2), posteriormente ao medidor de gás O₃ em tempo real (espectrofotômetro adaptado) e finalmente ao destruidor de O₃ (coluna de quartzo preenchida com carvão ativado), completando seu ciclo aberto. Cabe salientar que a qualquer momento, após a saída do S1, o gás pode ser derivado ao destruidor de O₃, de acordo com a demanda do estudo.

4.2.1.4. *Ciclo das Soluções em estudo para SI – Figura 03*

1 – A solução, previamente alcalinizada, é inicialmente admitida por um dispositivo (Erlenmeyer adaptado) na entrada da bomba de recirculação, composta por teflon e aço inoxidável.

2 – Em seguida a solução é conduzida por tubulação de vidro e válvulas de teflon, a uma entrada lateral no topo da coluna de reação (vidro).

3 – Percorrendo o interior da coluna, a solução no sentido descendente, ou seja, a favor da gravidade é impulsionada pela bomba, em contracorrente ao gás que está sendo insuflado no sentido ascendente.

4 – Após percorrer a coluna, a solução continua sendo bombeada, da saída localizada na base da coluna, sentido à bomba de recirculação, passando pelo interior do reator UV-C, constituído de tubulação específica, em quartzo de alta pureza.

5 – Saindo do reator UV-C, a solução passa por tubulação em vidro e retorna à bomba de recirculação, onde é novamente derivada à coluna de reação, continuamente em ciclos fechados, até o tempo de estudo preestabelecido.

A introdução do H_2O_2 é realizada por dispositivo instalado na tubulação de vidro imediatamente abaixo do conjunto reator UV-C e, a retirada de amostras é realizada por outro dispositivo igual instalado, localizado imediatamente após o mesmo reator.

4.2.2. *Planejamento experimental*

O planejamento experimental se baseou inicialmente pelo estudo da atrazina, considerando que estudos demonstram que esta apresenta maior dificuldade de degradação em relação aos hormônios.

Para tal foi adotado um planejamento experimental 2^3 , por ser um modelo costumeiramente utilizado para estudos deste caráter. Para tal, foi considerando como constante o emprego do gás O_3 e como variáveis o pH, o H_2O_2 e a radiação UV-C, conforme simbologia apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Variáveis consideradas para o planejamento experimental inicial

Experimento	O ₃ (g h ⁻¹)	pH	UV - C	H ₂ O ₂
1	Cte	(-)	(-)	(-)
2	Cte	(+)	(-)	(-)
3	Cte	(-)	(+)	(-)
4	Cte	(+)	(+)	(-)
5	Cte	(-)	(-)	(+)
6	Cte	(+)	(-)	(+)
7	Cte	(-)	(+)	(+)
8	Cte	(+)	(+)	(+)

Cte = constante, (-) menor valor adotado e (+) maior valor adotado.

Em seguida, a Tabela 8 apresenta os valores adotados para cada uma das variáveis, correspondendo à simbologia apresentada na tabela anterior.

Tabela 8 - Variáveis e respectivos valores, consideradas para o planejamento experimental 2³

Variáveis	(-)	Médio	(+)
pH	7	9	11
UV-C	0	16W	32W
H ₂ O ₂	0	e/2	e*

* Valores estequiométricos

A Tabela 9 apresenta a composição geral do planejamento, com os valores adotados para as variáveis escolhidas, bem como a distribuição dos experimentos para contemplar a simbologia adotada ao cumprimento do planejamento experimental.

Tabela 9 - Planejamento experimental 2³

Experimentos	Variáveis		
	pH	UV-C	H ₂ O ₂
1	7	0	0
2	11	0	0
3	7	32	0
4	11	32	0
5	7	0	E
6	11	0	E
7	7	32	E
8	11	32	E
9	9	16	e/2
10	9	16	e/2
11	9	16	e/2

Após o desenvolvimento do planejamento experimental, iniciaram-se os estudos com a atrazina, o primeiro dos poluentes adotados.

4.2.3. Estudo da Atrazina

4.2.3.1. Preparo de soluções

As soluções padrão foram preparadas nas concentrações (0,6; 5,0 e 10 mg L⁻¹ de atrazina), utilizando água ultrapura e reagente técnico com 98% de pureza, cedido pelo laboratório de Ecotoxicologia.

Estas foram preparadas de acordo com a necessidade dos estudos e armazenadas em frascos âmbar, em geladeira, por períodos máximos de 15 dias, ou seja, até que esgotassem e fosse necessário novo preparo em função da grande quantidade de testes.

Nos casos em que o planejamento do teste previa, as soluções eram previamente alcalinizadas e homogenizadas, imediatamente antes do uso.

Estudos de avaliação de degradação pela estocagem foram constantemente realizados, a cada lote de amostras que foram submetidas a análise, agregando sempre ao montante dos frascos de análises, uma amostra retirada diretamente do frasco de estoque.

4.2.3.2. *Limpeza do sistema, avaliação das perdas e contaminações*

Para os estudos realizados com a atrazina, a cada ciclo de amostras avaliadas no sistema de tratamento procedeu-se a lavagem do sistema utilizando etanol e água deionizada, sucessivamente. Este procedimento foi útil enquanto o objetivo das análises era de verificar a degradação da substância, ou seja, realizadas por CLAE. Este procedimento precisou ser substituído por outro, conforme descrição abaixo, quando o objetivo das análises era avaliar a mineralização da substância, ou seja, análise de carbono (COT).

Os tratamentos os quais visavam análises de COT foram precedidos de limpezas da linha, realizando três ciclos de lavagem, cujos agentes limpantes foram: 1 - solução de detergente extran (10%) no primeiro ciclo, seguido de, 2 - dois ciclos de lavagem utilizando apenas água desionizada, seguido de 3 – um ciclo de lavagem utilizando água ultrapura. Todos os ciclos se deram em intervalos de 5 minutos cada, exceto pelo primeiro, com o detergente extran, cujo tempo de ciclo foi de 15 minutos.

Previamente aos testes, foi realizada uma etapa de ensaios com a finalidade de identificar possíveis contaminantes ou perdas no sistema. Essas foram avaliadas com referência ao teor de carbono orgânico total (COT) e concentração de atrazina (ATZ) e fenol, inicialmente presentes nas soluções. Com relação aos hormônios, foram avaliadas amostras isentas das substâncias (brancos), que após circulação pelo sistema foram analisados por cromatografia líquida.

Todos os testes citados se deram pela recirculação das soluções (em triplicatas), volumes de 0,45 L das mesmas e com coletas das amostras para as análises específicas ao final do tempo usualmente utilizado para o tratamento das substâncias. De maneira análoga, o teste de contaminação foi conduzido com a recirculação de solvente (etanol) e água deionizada entre os tratamentos, possibilitando estabelecer as condições ideais objetivando a descontaminação da linha de tratamento.

Com a finalidade de avaliar as possibilidades de perdas (adsorção na linha, degradações sem tratamentos, volatilizações, diluições, entre outras) no sistema foram recirculadas, pelo mesmo tempo utilizado nos tratamentos, em quadruplicata soluções padrão com os três valores de pH, e amostradas alíquotas no tempo final de teste, correspondentes aos experimentos.

Também foram avaliadas as possibilidades de contaminação entre os experimentos, coletando amostras em cada uma das etapas de lavagem do sistema, determinando assim, o número de procedimento de limpeza necessário entre os testes. Além de verificar o incremento ou decréscimo dos valores de concentração dos padrões, baseando-se nos resultados analíticos dos tempos zero (0).

Todos os materiais e vidrarias (previamente calibradas e descontaminadas) que tiveram contato com as soluções de atrazina, tanto as soluções estoque quanto as amostras coletadas, são constituídos unicamente de vidro neutro, boro silicato ou PTFE.

O procedimento de limpeza das vidrarias demandadas, especialmente os vials e demais frascos de coleta, foi realizado com solução de ácido nítrico 10% (m/v), seguido de 5 enxagues com água de torneira e 5 com água deionizada. Posteriormente aos enxagues, foram calcinadas a 550 °C por 6 horas.

É importante salientar que durante os estudos, o sistema foi constantemente avaliado e aprimorado com a finalidade de possibilitar a máxima degradação e mineralização das substâncias em estudo, bem como minimizar as perdas e contaminações.

4.2.3.3. *Tratamento da atrazina*

Os tratamentos das soluções foram realizados em um sistema desenvolvido no setor de Gerenciamento de Resíduos e Rejeitos do CENA/USP, envolvendo o uso de ozônio (4,6 g L⁻¹ de O₃), radiação ultravioleta (0, 16 e 32W) e peróxido de hidrogênio (0, 15 e 30 mg L⁻¹ de H₂O₂), no qual os tratamentos das soluções padrão de atrazina (0,6, 5,0 e 10 mg L⁻¹ de atrazina) foram estudados em termos de degradação e mineralização.

As amostragens (2 mL para HPLC e 5 mL para TOC) obtidas nos tempos estabelecidos, para posteriores análises, foram realizadas com auxílio de seringas de vidro, específicas para cada um dos tempos de amostragem e os volumes foram extraídos a partir de um dispositivo em vidro com rolha de silicone, acoplado à linha de tratamento.

Os tempos de tratamento foram estabelecidos em 2, 4, 6, 8 e 10 minutos para os estudos de degradação da atrazina com a menor concentração (0,6 mg L⁻¹) e para as maiores concentrações (5 mg L⁻¹) os tempos foram de 0 a 60 minutos.

4.2.3.4. *Análise de degradação da atrazina avaliada por CLAE*

A eficiência do método oxidativo para a degradação da atrazina foi avaliada essencialmente por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo modelo 920-LC (Varian®) (Figura 14).



Figura 14 - Equipamento de CLAE utilizado para análises de degradação dos pesticidas e dos hormônios

O cromatógrafo é um equipado composto por um detector por arranjo de diodo ($\lambda = 220 \text{ nm}$), coluna C18 (microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm, 5 μm), pré-coluna C8 de mesma marca e software GALAXIE v 1.9. A fase móvel foi constituída de água ultrapura:acetonitrila (50:50 v:v), utilizando-se vazão 1,0 mL min^{-1} e volume de injeção de 50 μL . Duas curvas analíticas foram elaboradas com seis pontos cada, cobrindo a faixa entre 0,010 e 1,00 mg L^{-1} .

4.2.3.5. *Análise de mineralização da atrazina avaliada por determinação de COT*

Para a determinação da mineralização da atrazina foi utilizado o equipamento analisador de carbono orgânico total, Shimadzu TOC-5000A (Figura 15). Duas curvas analíticas foram preparadas com seis pontos cada para cobrir a faixa entre 0,5 e 10 mg L^{-1} de carbono, sendo o $\text{LQ} \geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Carbono.

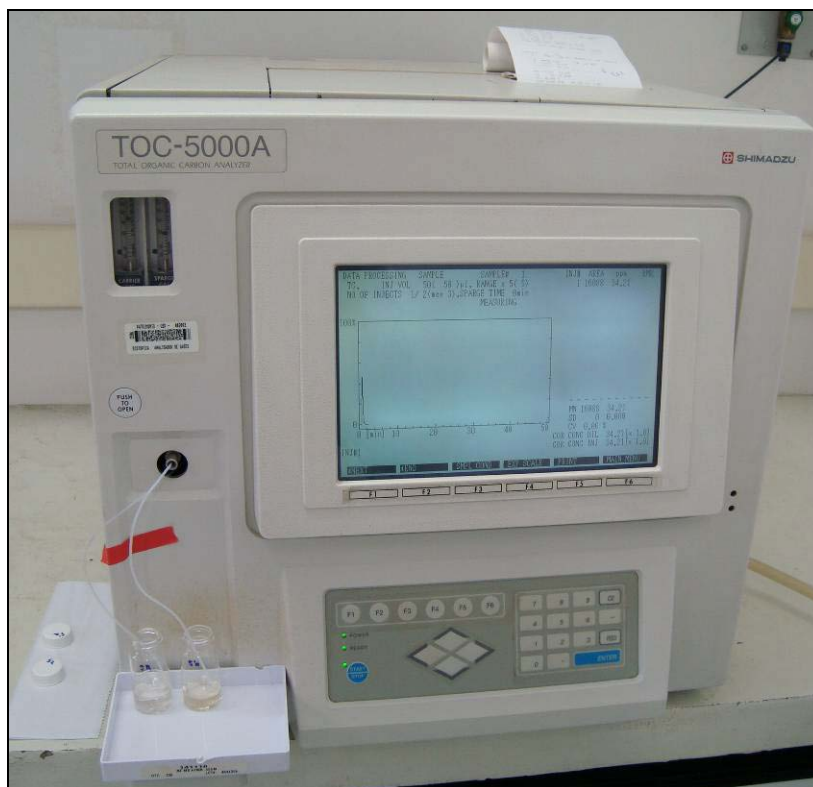


Figura 15 – Equipamento analisador de carbono orgânico total

Os resultados obtidos a partir da atrazina foram utilizados para definir os estudos dos hormônios, delimitando as combinações a serem aplicadas nos próximos estudos.

4.2.4. Estudo dos hormônios

4.2.4.1. Preparo das soluções

As soluções padrão utilizadas neste estudo foram preparadas utilizando os hormônios 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2) em soluções padrão compostas ($600 \mu\text{g L}^{-1}$ e 1 mg L^{-1} de cada uma das substâncias), para serem utilizadas separadamente em momentos distintos do estudo.

O preparo das soluções se deu de maneira análoga ao preparo das soluções de atrazina, já descritos, ou seja, de acordo com a necessidade dos estudos e armazenadas em frascos âmbar, em geladeira, por períodos máximos de 15 dias, ou até que esgotassem e fosse necessário novo preparo em função da grande quantidade de testes.

Nos casos em que o planejamento do teste previa, as soluções eram previamente alcalinizadas e homogeneizadas, imediatamente antes do uso.

Os estudos de avaliação de degradação pela estocagem também foram constantemente realizados, a cada lote de amostras submetido às análises, agregando sempre ao montante dos frascos de análises, uma amostra retirada diretamente do frasco de estoque.

4.2.4.2. *Limpeza do sistema, avaliação de perdas e contaminações*

Apesar de não terem sido realizadas análises de COT para as soluções contendo os hormônios, as limpezas do sistema foram realizadas, realizando os mesmos três ciclos de lavagem, desenvolvidos anteriormente para a atrazina, cujos agentes limpantes foram: 1 - solução de detergente extran (10%) no primeiro ciclo, seguido de, 2 - dois ciclos de lavagem utilizando apenas água desionizada, seguido de 3 – um ciclo de lavagem utilizando água ultrapura. Todos os ciclos se deram em intervalos de 5 minutos cada, exceto pelo primeiro, com o detergente extran, cujo tempo de ciclo foi de 15 minutos.

Este método demonstrou ser altamente eficiente, inclusive para evitar as contaminações cruzadas e efeitos de memória nas análises por CLAE.

O procedimento de limpeza das vidrarias demandadas, especialmente os vials e demais frascos de coleta, assim como para a atrazina, foi realizado com solução de ácido nítrico 10% (m/v), seguido de 5 enxagues com água de torneira e 5 com água deionizada. Posteriormente aos enxagues, foram calcinadas a 550 °C por 6 horas.

4.2.4.3. *Tratamento dos hormônios*

Os tratamentos das soluções foram realizados em um sistema desenvolvido no setor de Gerenciamento de Resíduos e Rejeitos do CENA/USP, envolvendo o uso de O₃ (4,6 g L⁻¹ de O₃), radiação UV-C (0, 16 e 32W) e H₂O₂ (0, 15 e 30 mg L⁻¹ de H₂O₂).

As amostragens (2 mL para CLAE) obtidas nos tempos estabelecidos, para posteriores análises, foram realizadas com auxílio de seringas de vidro, específicas para cada um dos tempos de amostragem e os volumes foram extraídos a partir de um dispositivo em vidro com rolha de silicone, acoplado à linha de tratamento.

Os tempos de tratamento foram estabelecidos em 2, 4, 6, 8 e 10 minutos para os estudos de degradação dos hormônios.

4.2.4.4. *Análise de degradação dos hormônios avaliada por CLAE*

A determinação das soluções contendo os hormônios β 17 -estradiol e 17α -etinilestradiol foi realizado por cromatografia em fase líquida, utilizando o mesmo cromatógrafo modelo 920LC (Varian®), constituído de bomba quaternária, injetor automático, degaseificador e detector por arranjo de diodo - DAD ($\lambda = 197$ nm), utilizando-se coluna C18 (Chrompack). A fase móvel foi constituída de água ultrapura: acetonitrila (55:45 v/v), utilizando-se vazão $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de injeção de $50 \mu\text{L}$. A calibração foi realizada com padrões aquosos contendo as duas substâncias, tendo sido elaboradas duas curvas com seis pontos cada para cobrir a faixa entre $0,05$ e 5 mg L^{-1} .

4.2.4.5. *Extração em fase sólida - SPE*

A determinação cromatográfica foi precedida de um processo de extração em fase sólida (SPE) (Figura 16), realizado em cartuchos de sílica C18 (Thermo, 500 mg) previamente condicionado com acetonitrila (7 mL), metanol (5 mL) e água ultrapura (5 mL).

Inicialmente, a etapa de condicionamento e concentração em fase sólida dos hormônios presentes nas amostras, foi realizada fluindo pelo cartucho C18, 10 mL da amostra, com fluxo médio de 3 mL min^{-1} , visando a concentração do analito em 100 vezes.



Figura 16 – Sistema para Extração em Fase Sólida

Posteriormente, o cartucho foi seco por passagem de nitrogênio (Figura 17) por tempo aproximado de 10 minutos e eluído com 4 volumes de acetonitrila (2,5 mL cada). Finalmente, o extrato orgânico foi seco sob o fluxo de nitrogênio técnico (ventilação), tendo o volume final ajustado a 0,2 mL com metanol.



Figura 17 – Equipamento para secagem das amostras pós SPE, utilizando nitrogênio como gás de arraste

Um outro valor de concentração por SPE foi estabelecido e avaliado, objetivando a concentração de 2000 vezes do analito após tratamento. Para isto, 400 mL da solução tratada foi passado por cartucho C18 Thermo, com vazão estimada de 3 mL min⁻¹, em sequência foi eluído em acetonitrila, seco e reconstituído em 0,2 mL de metanol.

4.2.5. Desenvolvimento do sistema S2 – escala piloto

A Figura 18 ilustra a composição dos principais equipamentos dos sistemas S1 e S2.

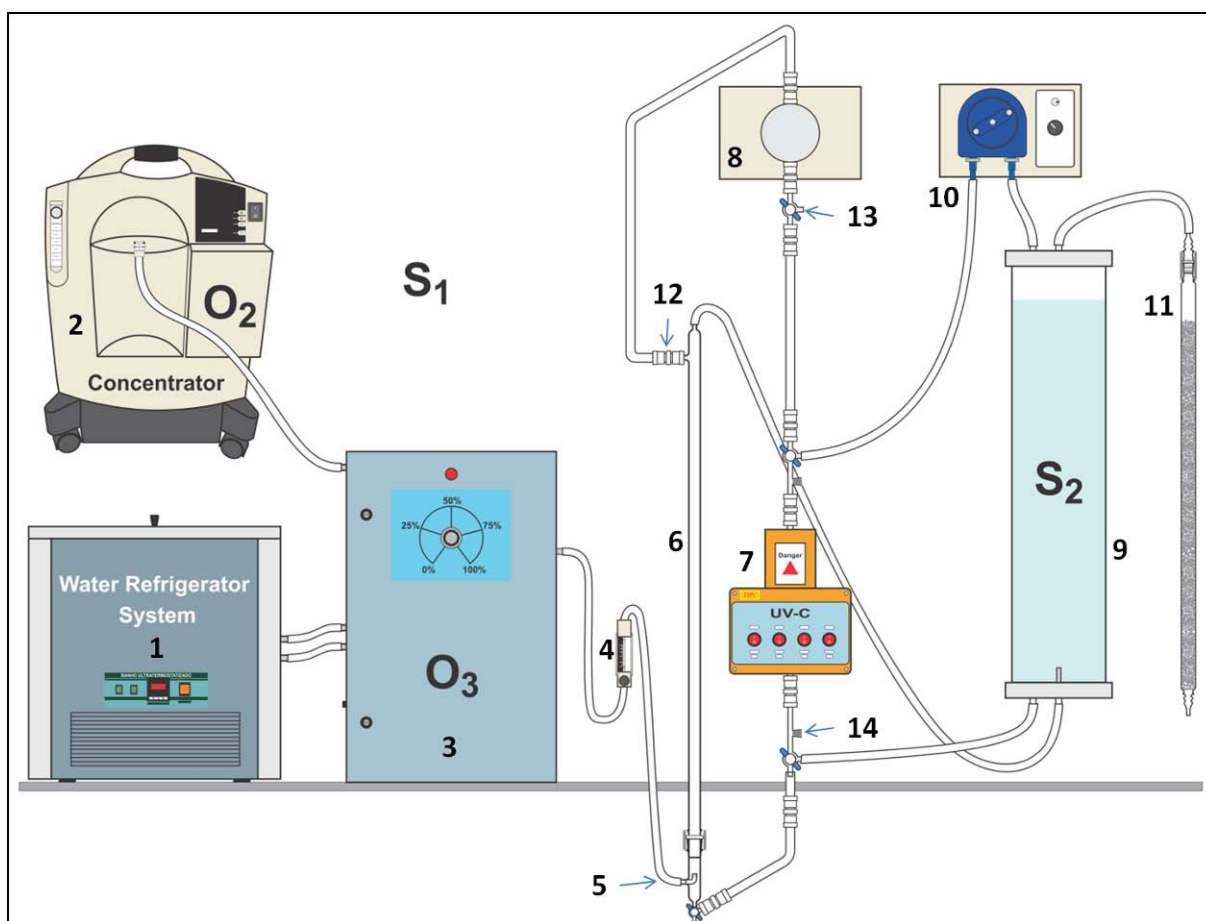


Figura 18 - Sistema composto por S1 (escala laboratorial) e S2 (escala piloto): 1 – banho ultratemoestático; 2 – concentrador e desumidificador de gás O₂; 3 – gerador de gás O₃; 4 – rotâmetro; 5 – cachimbo; 6 – coluna de reação (vidro); 7 - reator de UV-C; 8 – bomba de recirculação em inox e teflon; 9 – coluna de reação (acrílico); 10 – bomba de recirculação; 11 – destruidor de O₃; 12 – cajons de teflon; 13 – válvulas de três vias em teflon; 14 – dispositivo para introdução de reagentes e coleta de amostras

É possível visualizar na Figura 18, que a principal mudança entre os sistemas S1 e S2 é a ampliação significativa da escala entre as colunas, além da necessidade de inserir uma bomba de recirculação (item 10) adicional, específica para o S2.

4.2.5.1. *Ciclo do gás e das soluções em estudo para S2*

1 – O gás, oriundo da mesma fonte geradora, percorre o mesmo sentido ascendente, insuflado por um dispositivo promotor de microbolhas, com vidro sinterizado, semelhante ao “cachimbo” utilizado no S1.

2 – Saindo pelo topo da coluna de reação S2 (acrílico), passa pelo espectrofotômetro e termina o ciclo reagindo com o carvão ativado do interior do destruidor de O₃.

3 – A solução previamente alcalinizada é admitida pela bomba de recirculação, que por sua vez deriva a mesma ao topo da coluna (acrílico) (S2).

4 – Após completar o volume da coluna estipulado para estudo com a solução, iniciam-se os ciclos de tratamento, percorrendo da base da coluna, passando pelo reator UV-C, para a bomba, reiniciando o ciclo até o topo da coluna, continuamente até completar o tempo estipulado de estudo, ou até garantir a degradação ou mineralização completa da substância de interesse, para este estudo, o fenol.

4.2.6. *Estudo do fenol*

4.2.6.1. *Preparo da solução de fenol*

As soluções padrão utilizadas neste estudo foram preparadas utilizando fenol a 50 mg L⁻¹ em água ultrapura.

O preparo das soluções se deu de maneira análoga ao preparo das soluções das demais substâncias descritas neste trabalho, ou seja, de acordo com a necessidade dos estudos, porém com uma diferença principal em relação às demais substâncias estudadas, pois para o fenol não houve armazenamento, devido ao grande volume de tratamento demandado. Desta forma, a solução foi sempre preparada imediatamente antes do teste, dentro do próprio sistema S2, sendo posteriormente alcalinizada e homogeneizada.

Os estudos de avaliação de degradação pela estocagem também foram constantemente realizados, a cada lote de amostras submetido às análises, agregando sempre ao montante dos frascos de análises, uma amostra retirada diretamente do frasco de estoque.

O procedimento de limpeza das vidrarias demandadas, especialmente os frascos de coleta, assim como para a atrazina e para os hormônios, foi realizado com solução de ácido nítrico 10% (m/v), seguido de 5 enxagues com água de torneira e 5 com água deionizada. Posteriormente aos enxagues, foram calcinadas a 550 °C por 6 horas.

4.2.6.2. *Limpeza do sistema, avaliação de perdas e contaminações*

Todos os tratamentos, tanto os quais visavam análises de COT, quanto os que pretendiam avaliar a degradação da substância por espectrofotometria foram precedidos por limpezas do sistema, de maneira análoga ao realizado no sistema S1, para as demais substâncias estudadas, exceto pela última etapa, a qual utilizaria água ultrapura, tendo sido substituída por mais um ciclo de lavagem utilizando novamente a água desionizada.

Esta etapa foi realizada com três ciclos de lavagem, cujos agentes limpantes foram: 1 - solução de detergente extran (10%) no primeiro ciclo, seguido de, 2 - três ciclos de lavagem utilizando apenas água desionizada. Todos os ciclos se deram em intervalos de 5 minutos cada, exceto pelo primeiro com o detergente extran, cujo tempo de ciclo foi de 15 minutos.

O procedimento de limpeza das vidrarias demandadas, especialmente os frascos de coleta, foi realizado com solução de ácido nítrico 10% (m/v), seguido de 5 enxagues com água de torneira e 5 com água deionizada. Posteriormente aos enxagues, foram calcinadas a 550 °C por 6 horas.

4.2.6.3. *Tratamento do fenol*

As amostragens (5 mL para as análises de COT) obtidas nos tempos estabelecidos, para posteriores análises, foram realizadas com auxílio de seringas de vidro, específicas para cada um dos tempos de amostragem e os volumes foram extraídos a partir de um dispositivo em vidro com rolha de silicone, acoplado à linha de tratamento. Os estudos envolvendo a degradação e mineralização do fenol foram avaliados em tempos de 7 até 24 horas respectivamente.

4.2.6.4. *Análise de mineralização do fenol realizada por determinação de COT*

Para a determinação da mineralização do fenol foi utilizado o equipamento analisador de carbono orgânico total, Shimadzu TOC-5000A (Figura 15). As curvas analíticas foram preparadas para cobrir a faixa entre 0,5 e 50 mg L⁻¹ de carbono, sendo o LQ \geq 0,5 mg L⁻¹ de carbono.

4.2.6.5. *Análise de degradação realizada por espectrofotometria*

Com a finalidade de verificar a estabilidade do método de medição de ozônio por espectrofotometria, foram realizadas curvas de calibração do espectrofotômetro FEMTO 700 Plus UV-Vis (Figura 20). As análises se deram em intervalos iguais de tempo, possibilitando gerar uma curva de degradação do fenol em porcentagem em função do tempo. O comprimento de onda utilizado para este método foi de 270 nm, conforme método descrito por Tavares et al. (2005).

4.2.7. *Desenvolvimento dos medidores de gás O₃ em tempo real*

Foram desenvolvidos dois dispositivos/equipamentos para realizar a medição do ozônio em tempo real, um para medição direta e outro para medição indireta (por correlação), possibilitando assim a medição do gás em varias posições do sistema, de acordo com publicações de Kunz et al. (1999) e International Ozone Association - IOA (1996).

4.2.7.1. *Medição indireta da geração do gás O₃ em tempo real – Multímetro*

Um segundo dispositivo desenvolvido no laboratório foi um medidor digital de frequência elétrica, utilizando um multímetro comercial.

Este equipamento foi instalado junto à placa de comando interno do conjunto gerador, para possibilitar o controle da frequência em MHz. Para que o dispositivo funcionasse sem interferências de campos magnéticos do próprio equipamento, que atrapalhariam na estabilização da frequência apresentada pelo multímetro (Figura 19), foi desenvolvido um

filtro, composto por uma associação de dispositivos eletrônicos, que permitiram a leitura estável dos valores de operação do gerador em MHz.



Figura 19 – Multímetro em funcionamento durante a operação dos sistemas

Os valores de frequência variam, conforme é alterada a potência de geração do equipamento, pelo potenciômetro instalado no mesmo.

4.2.7.2. *Medição direta do gás O_3 em tempo real – Espectrofotômetro*

Para realizar as medições de ozônio utilizando este equipamento, foi necessário realizar algumas adaptações tais como:

A análise direta foi viabilizada pela modificação de um espectrofotômetro, um FEMTO 700 Plus UV-Vis.

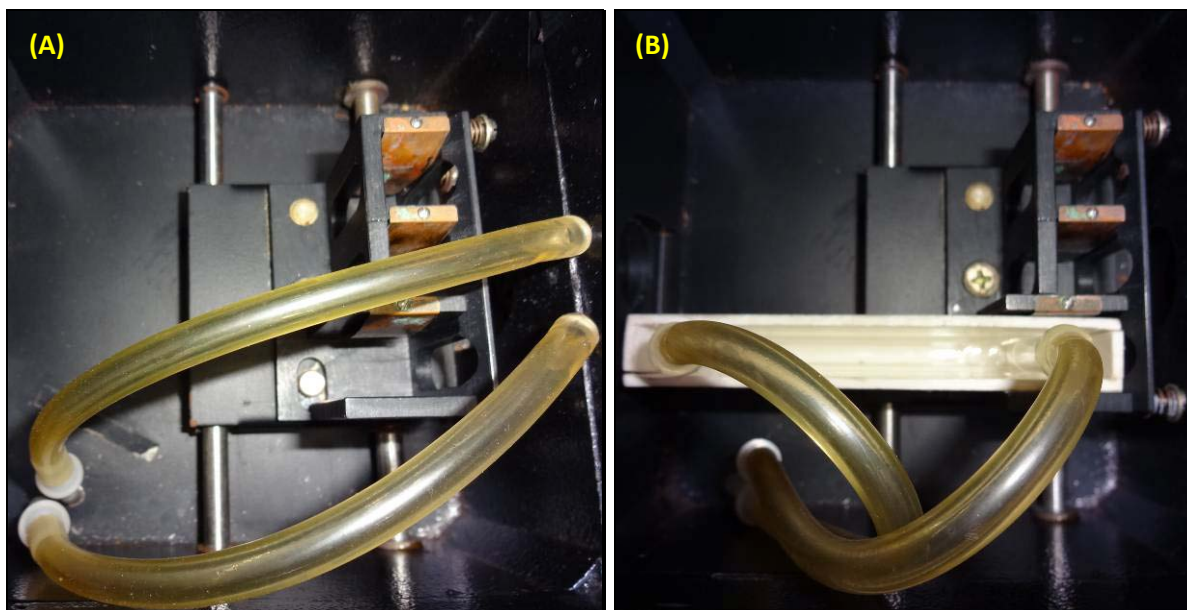


Figura 20 - (A) Espectrofotômetro FEMTO 700 Plus com adaptação e mangueiras instaladas e (B) Detalhe com o dispositivo conectado e encaixado no carrinho para leitura

- Modificação do bloco do encaixe de cubetas (Figura 21);

- Construção de um tubo para entrada, passagem e saída do gás, possibilitando sua medição em tempo real. Este dispositivo foi precedido de duas estruturas experimentais que não ofereceram êxito conforme Figura 22 (A);

Inicialmente experimentou-se dobrar um tubo de quartzo em forma de “U”, mas o feixe de luz do espectrofotômetro sofria refração devido à superfície circular do tubo. Uma segunda tentativa que falhou, mas que foi a ideia que prevaleceu e após correções permitiu alcançar sucesso no objetivo de leitura do gás O_3 , foi a construção de um tubo em vidro neutro ou borossilicato tampado nas extremidades com dois fragmentos de quartzo de elevada pureza e superfície totalmente plana e homogênea em espessura. Complementarmente ao tubo, próximo às extremidades, seriam soldados dois tubos do mesmo vidro comum para permitir a passagem do gás de um extremo ao outro, semelhante à Figura 22 (B).

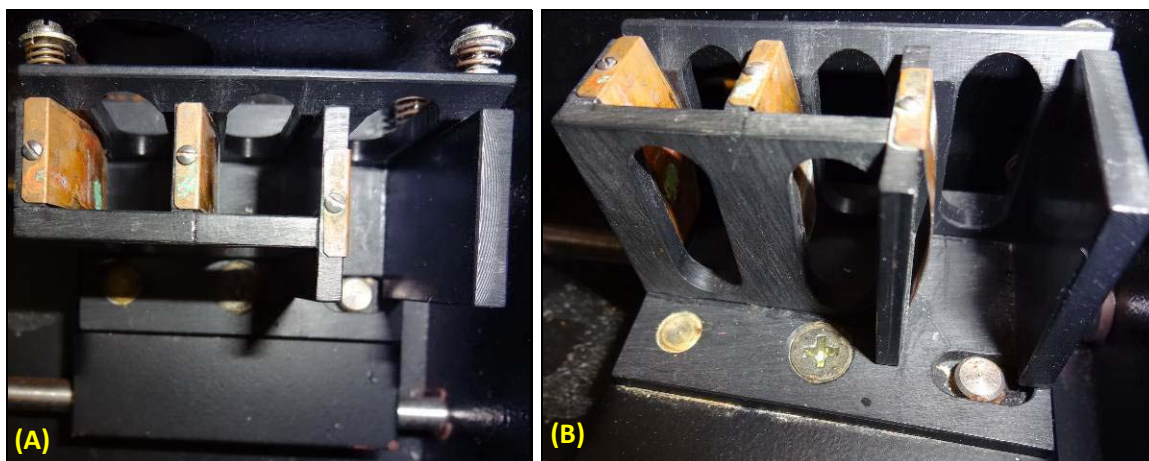


Figura 21 – Bloco do “carrinho” modificado do Espectrofotômetro



Figura 22 – (A) Tubo em vidro neutro inserido no suporte e (B) Tubo em vidro neutro e quartzo de alta pureza, com adaptações para passagem do gás

Em seguida foi construído um suporte (Figura 23) para encaixe do tubo composto por vidros neutro e quartzo ao bloco de ajuste da posição de cubetas. Este suporte foi construído em placas de plástico PVC, unidos permanentemente com cola a base de cianoacrilato.

O próximo passo constituiu em avaliar o comprimento de onda adequado para a quantificação do gás O_3 . Para realizar as medidas de ozônio com o dispositivo, inicialmente foi necessário posicionar corretamente a peça finalizada no suporte adaptado do “carrinho” e realizar uma varredura por diversos comprimentos de onda até encontrar a maior transmitância com ar atmosférico, apenas para atestar a passagem do feixe de UV do equipamento pelas paredes de quartzo do novo dispositivo.

Em seguida, foi insuflado o gás rico em O_3 , a uma geração e fluxo constantes, pelo interior do novo dispositivo e novamente realizada uma varredura manual dos possíveis

comprimentos de onda, até encontrar o valor ideal, ou seja, que apresentasse a maior absorbância para aquela concentração de O_3 .

A fim de verificar a existência de interferentes, foi insuflado O_2 técnico pelo dispositivo, garantindo assim que não havia leitura de absorbância para este gás, o qual é o único componente em concentração considerável dentre os gases que compõem a mistura saída do concentrador de O_3 , que poderia interferir no resultado.

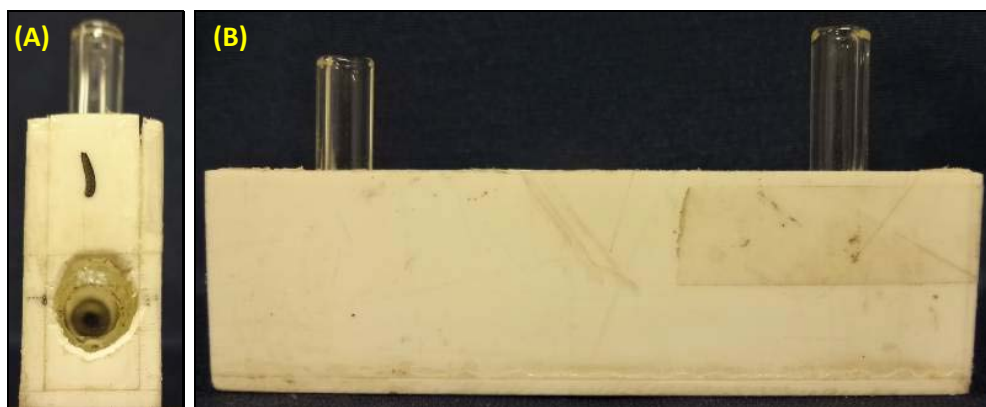


Figura 23 – Suporte com tubo encaixado, vista do caminho óptico (A) e longitudinal (B)

Foi necessário considerar as especificidades dos materiais envolvidos na construção, tanto do tubo de passagem dos gases, quanto das tubulações para transporte dos mesmos, pois é conhecido que o comportamento da transmitância da radiação UV no comprimento de onda varia drasticamente quando encontra superfícies de materiais opacos, vítreos ou quartzo, sendo que a melhor opção é a última, principalmente quando é constituído de material de elevada pureza.

O quartzo utilizado nas extremidades do tubo foi obtido a partir de dois fragmentos de uma cubeta tradicional danificada, com uso descontinuado em função de trincas que impediam sua correta utilização, aproveitada para construção da cubeta para análise espectrofotométrica online de gás ozônio.

As mangueiras utilizadas neste sistema de medição foram constituídas do mesmo material dos kits hospitalares para dosagem de soro e medicamentos, esse plástico demonstrou resistência à reação do gás oxidante durante o período que foi utilizado neste estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Medições preliminares dos equipamentos que compõem os sistemas S1 e S2

5.1.1. *Aferição das potências das lâmpadas do Reator UV-C*

Com a finalidade de conhecer melhor as variáveis do sistema, procederam-se as leituras das potências individuais e coletiva das lâmpadas que compõem o Reator de UV-C (Tabela 10), observando variações entre pares de até 59% de irradiância, a exemplo da comparação entre as lâmpadas 1 e 3. A somatória dos valores médios de irradiância do conjunto instalado foi igual a $1,247 \text{ mW cm}^{-2}$, após a substituição por lâmpadas novas, indicando grande variação de funcionamento das mesmas.

Esta medida foi adotada devido à percepção, em estudos anteriores, de que quando utilizadas combinações que compreendiam o uso de radiação UV-C, os rendimentos dos estudos finais foram significativamente inferiores, em comparação aos primeiros estudos, ou estudos iniciais, quando as lâmpadas foram recém instaladas.

Apesar de não haver medidas anteriores, as lâmpadas foram substituídas por novo conjunto, conforme valores de potência medidos e apresentados na Tabela 10, o que tornou o sistema sensivelmente mais eficiente, este fato se deve especialmente pela vida útil das unidades emissoras de radiação, conforme especificado pelo fabricante (2000 horas), além de haver outros fatores ambientais que possibilitam um desgaste acelerado de tais componentes, como por exemplo, a temperatura, a umidade e o tempo ininterrupto de utilização.

Tabela 10 - Relação das medições, em triplicata, de radiação UV-C, previamente aquecidas por 30 minutos, com valores médios e respectivos desvios padrão.

Medições de radiação UV-C	
Lâmpadas	Potência Média (mW cm ⁻²)
1 ^a	0,216 ± 0,023
2 ^a	0,301 ± 0,021
3 ^a	0,377 ± 0,035
4 ^a	0,344 ± 0,029
Σ (quatro lâmpadas)	1,247 ± 0,108

5.1.2. Aferições das vazões das bombas de recirculação

Para garantir maior confiabilidade dos resultados dos estudos realizados, as duas bombas de recirculação envolvidas diretamente nos sistemas S1 e S2 foram avaliadas, e as vazões reais foram aferidas.

Este procedimento pode ser realizado com a utilização de mangueiras de diâmetro semelhante ao da tubulação utilizada no S1, dois baldes e as próprias bombas. Volumes pré-estabelecidos de 5L de água foram transferidos de um balde para o outro, inúmeras vezes, até adequar a vazão de recirculação de interesse.

Ambas as bombas foram calibradas para recirculação com vazão aproximada de 30L h⁻¹, pois suas características mecânicas impossibilitaram o estabelecimento de um valor exato de vazão, especialmente a bomba de inox-teflon, atuante no S1, com flutuações da ordem de até 10% do valor estabelecido, inclusive pelo fabricante, ou seja, 30 ± 3L h⁻¹. A vazão de operação da segunda bomba, atuante no S2 permitiu um ajuste mais preciso, ou seja, com variação média de aproximadamente 3% do valor estabelecido, ou seja, 30 ± 1L h⁻¹, essa precisão foi possível, principalmente devido ao recurso que o equipamento dispõe para ajustes em um potenciômetro instalado, possibilitando ajustes mais finos.

5.2. Degradação e mineralização da atrazina

5.2.1. Avaliação da degradação da atrazina

O estudo com a atrazina foi iniciado após o estabelecimento de alguns critérios e variáveis tais como o pH (7,0; 9,0 e 11,0), presença de radiação UV-C (0, 16 e 32W) e concentração de peróxido de hidrogênio (0, 50 e 100% do valor estequiométrico) foram estudadas em dois níveis, configurando o planejamento fatorial 2^3 apresentado na Tabela 9. A resposta processada corresponde ao percentual de degradação de uma solução aquosa de atrazina ($600 \mu\text{g L}^{-1}$), aos experimentos preliminares, em um tempo de reação de 2,5 minutos. Tempos de reação superiores a 2,5 minutos não foram considerados, em função do grande número de experimentos em que a concentração residual da atrazina foi inferior ao limite de quantificação, relativo ao procedimento cromatográfico adotado.

De acordo com os cromatogramas a seguir, é possível verificar as eficiências de tratamentos propostos, ilustrados nas Figuras 24 a 28.

Os resultados das análises de degradação da atrazina ($600 \mu\text{g L}^{-1}$), em 2,5 minutos anteriormente podem ser verificados nas figuras mencionadas.

A degradação da atrazina é sensivelmente percebida com o uso da combinação O_3/UV , independente do pH. Este estudo foi posteriormente realizado para diferenciar e quantificar em concentrações mais elevadas da substância.

A circulação de volumes de água ultrapura entre os ensaios de degradação da atrazina confirmou a inexistência de contaminações ou efeito de memória no sistema. Essa constatação foi evidenciada observando-se as amostras dos brancos nos cromatogramas apresentados.

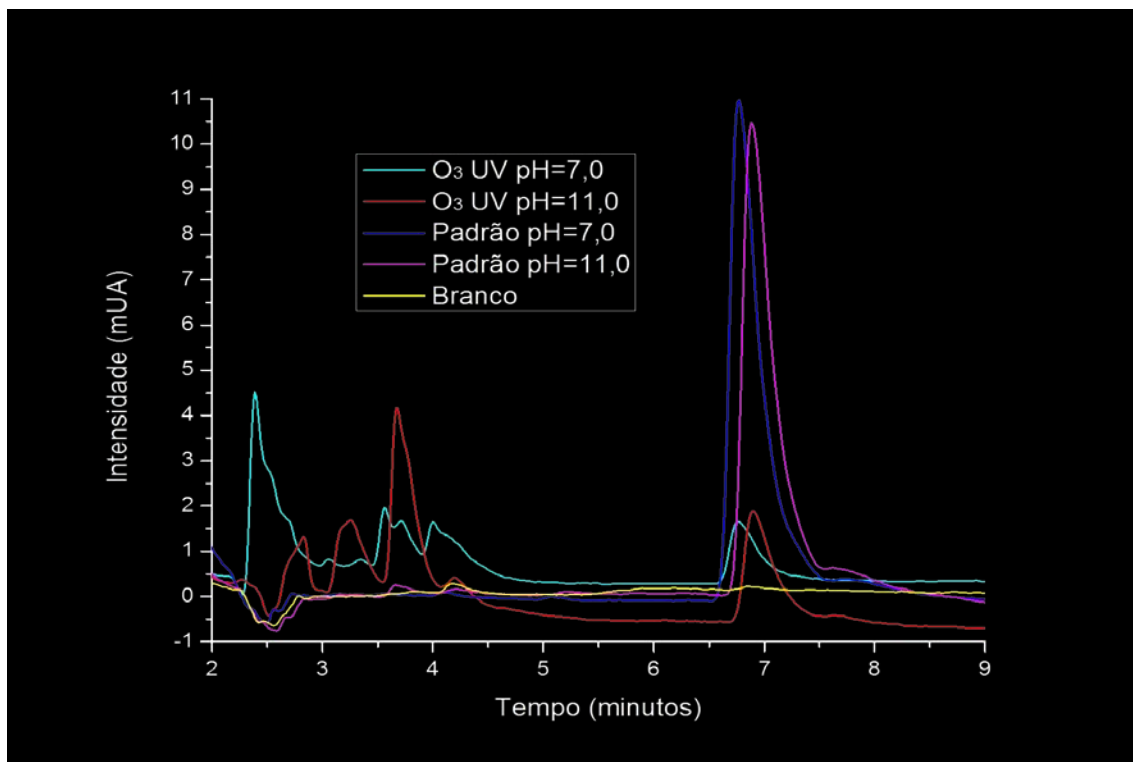


Figura 24 – Cromatograma das amostras retiradas após 2,5 minutos de degradação da atrazina com O₃/UV em pH 7,0 e 11,0.

A Figura 25 apresenta o cromatograma de degradação da atrazina utilizando a combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio nas condições de pH 7 e 11. Os valores indicam que a degradação em meio alcalino foi mais efetiva que em pH neutro.

É possível deduzir que a degradação da atrazina em meio alcalino foi significativamente aumentada, em função da maior geração de radicais hidroxila, devido à reação indireta do ozônio, o que dificilmente ocorre em pH neutro, predominando a reação direta de ozonólise.

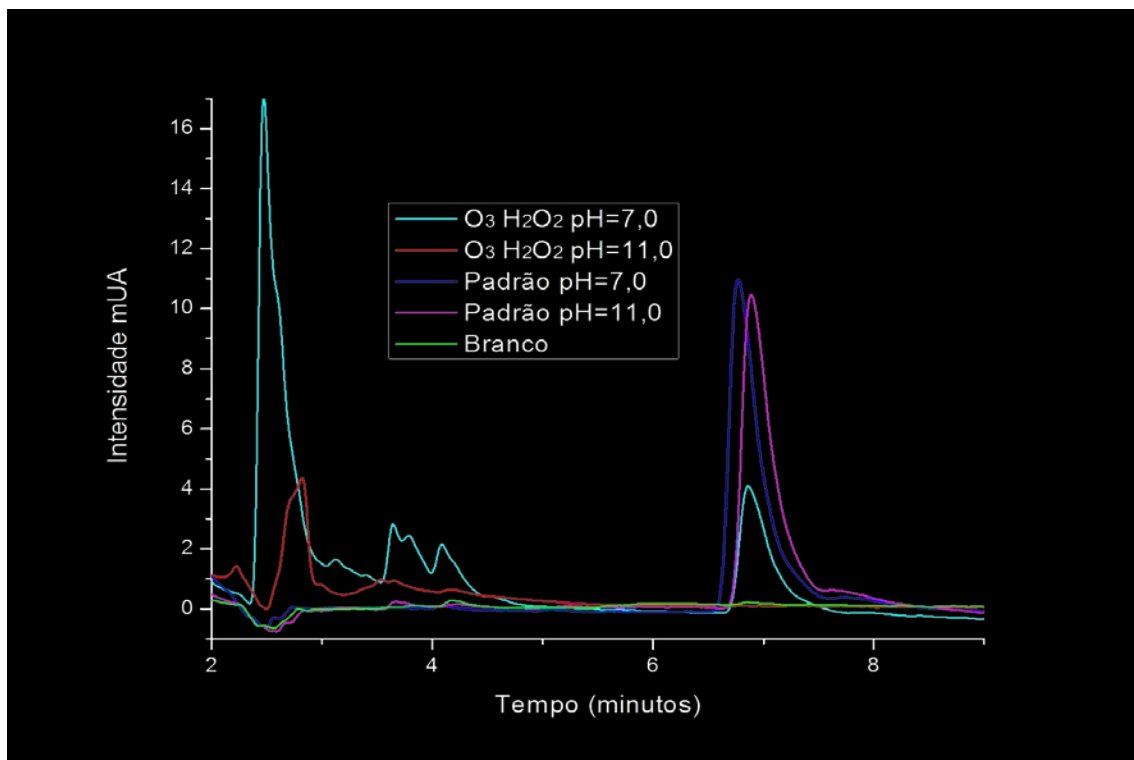


Figura 25 – Cromatograma das amostras retiradas após 2,5 minutos de degradação da atrazina com O_3/H_2O_2 em pH 7,0 e 11,0.

Comparando as Figuras 24 e 25 pode-se afirmar que a ozonização quando combinada com o H_2O_2 é mais eficiente, principalmente em solução alcalinizada, pois o pico da atrazina acompanha a linha de base na Figura 25, ou seja, a substância foi degradada por completo, enquanto que na Figura 26, o tratamento alcalinizado com emprego individual do O_3 , não viabilizou a completa degradação da substância, apesar de os valores ficarem abaixo da LQ, o que também ocorreu nos tratamentos envolvendo $O_3/UV/H_2O_2$, porém com eficiência de degradação muito superior, degradando 100% da substância, conforme a Figura 27.

A combinação $O_3/UV/H_2O_2$ apresenta o melhor desempenho na degradação da atrazina, conforme a Figura 27, a qual demonstra também não haver diferença na eficiência variando apenas o pH do meio reacional.

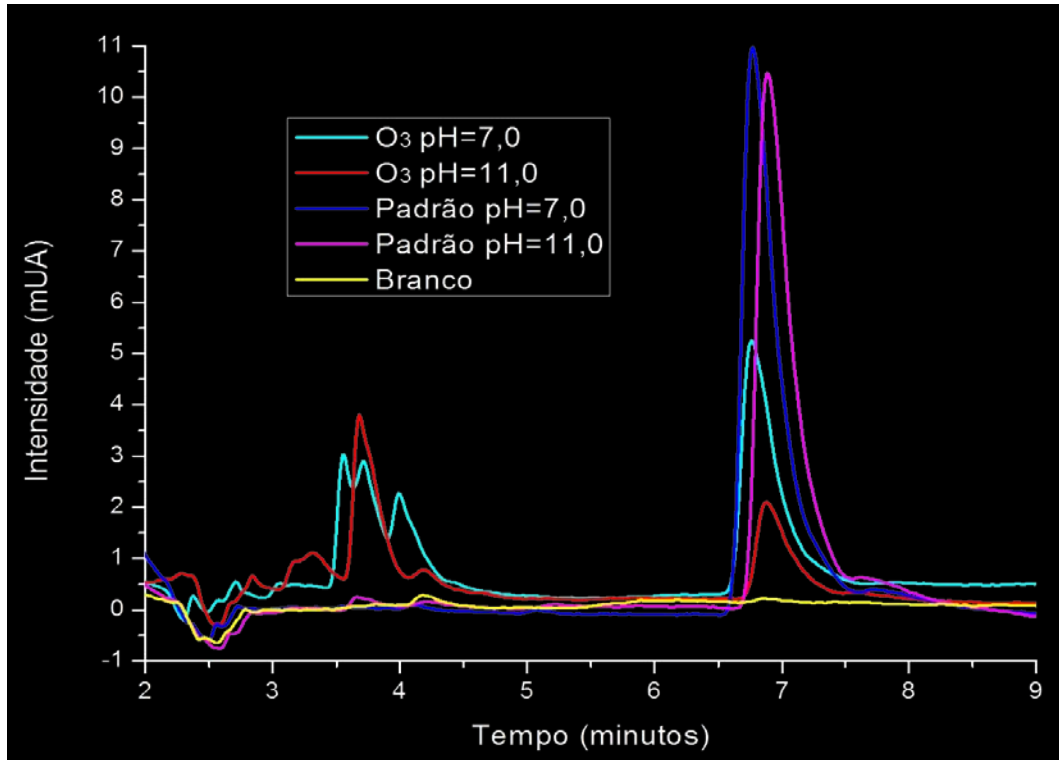


Figura 26 – Cromatograma das amostras retiradas após 2,5 minutos de degradação da atrazina com O_3 pH 7,0 e 11,0.

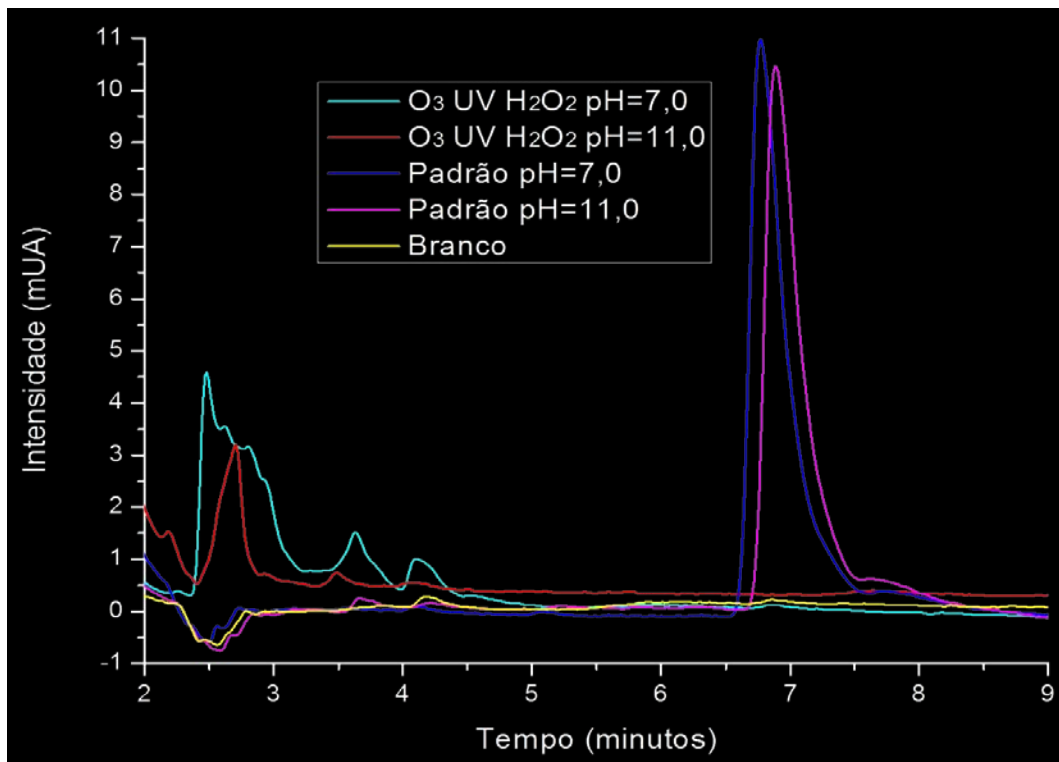


Figura 27 – Cromatograma das amostras retiradas após 2,5 minutos de degradação da atrazina com $O_3/UV/H_2O_2$ em pH 7,0 e 11,0.

A Figura 28 evidencia que as melhores condições de degradação da atrazina envolvem as combinações $O_3/UV/H_2O_2$ em pH 7 e 11, bem como O_3/H_2O_2 em pH 11.

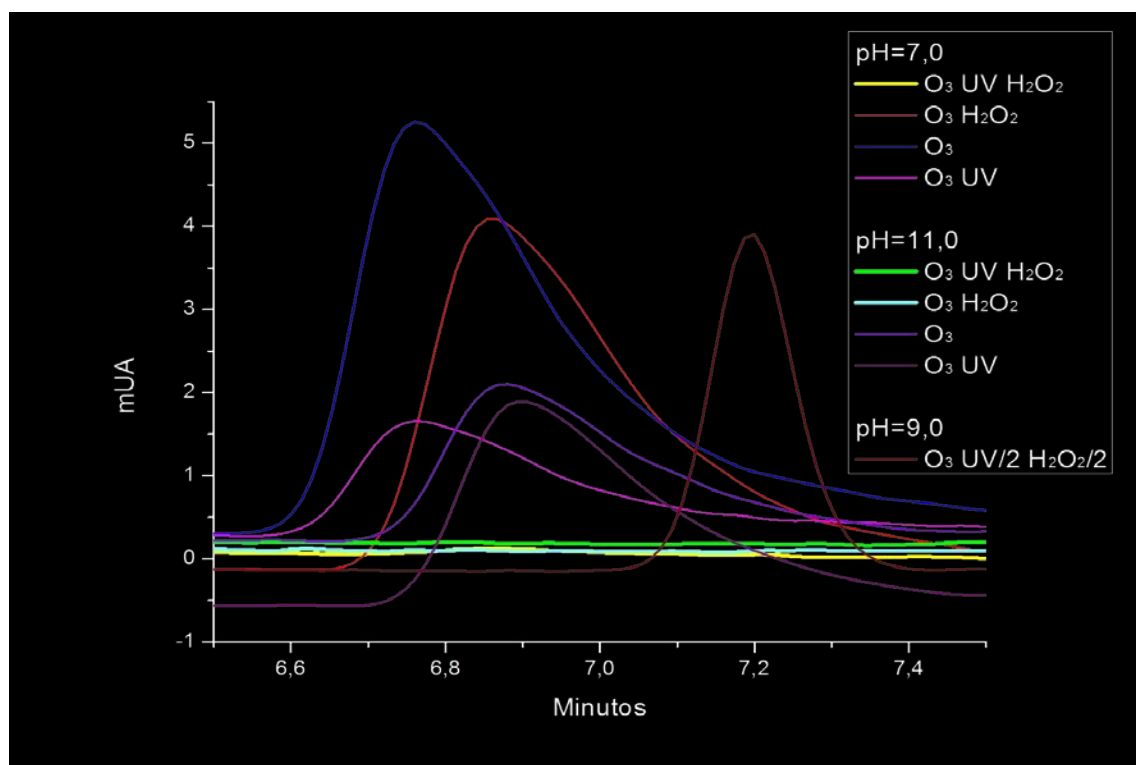


Figura 28 – Degradação da atrazina com as combinações propostas envolvendo O_3 , UV e H_2O_2 em pH neutro ou alcalino

Após este estudo foi possível analisar as porcentagens de degradação em cada situação estudada, conforme demonstrado na Figura 29, referente a degradação (%) de 0,43 L de atrazina a $600 \mu\text{g L}^{-1}$, em 2,5 minutos, comparando os nove tratamentos propostos.

Algumas combinações não apresentaram resultados suficientemente satisfatórios para serem consideradas nos próximos estudos, envolvendo a concentração de 5 mg L^{-1} de atrazina, nas avaliações de mineralização com análises de carbono orgânico total (COT).

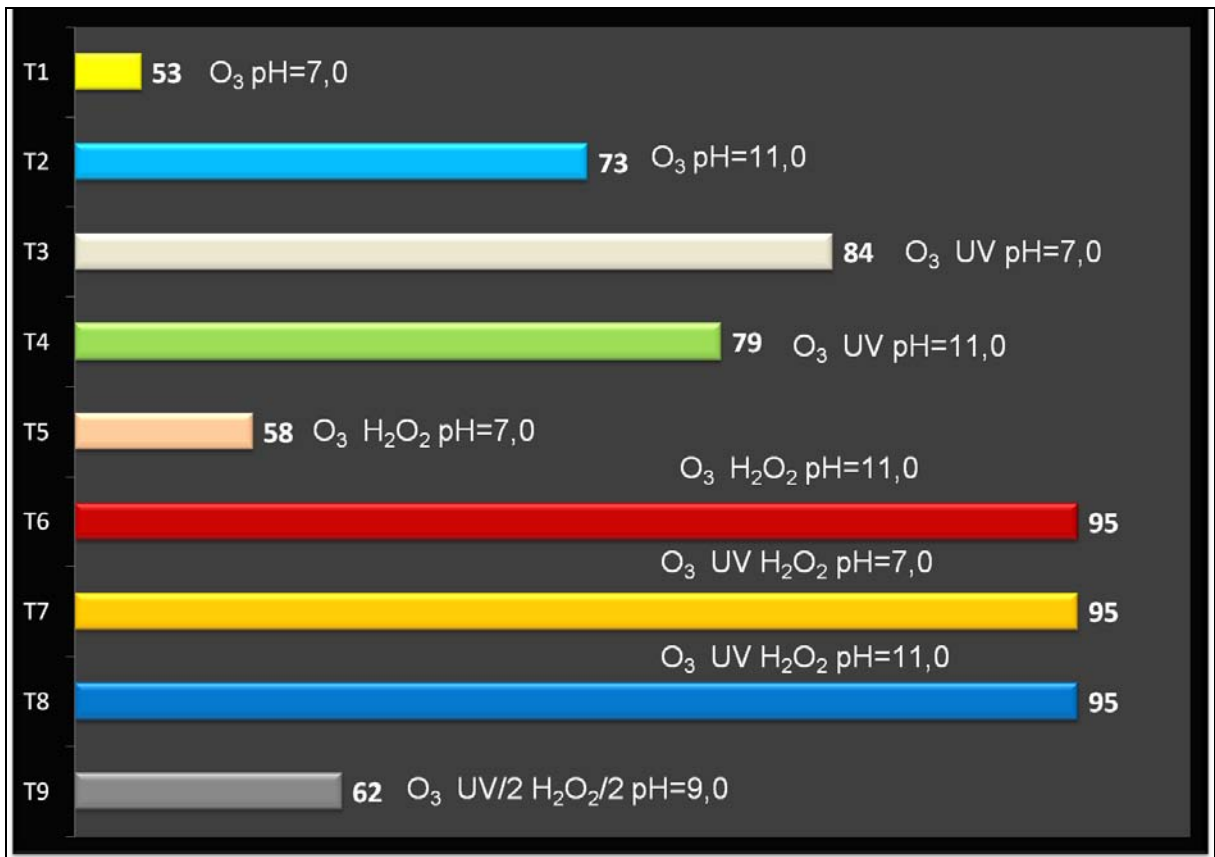


Figura 29 – Degradação (%) da atrazina $600\mu\text{g L}^{-1}$, em 2,5 minutos, com as combinações propostas

A Tabela 11 apresenta os resultados (%) de degradação da atrazina nas diferentes condições avaliadas no presente trabalho.

Tabela 11 – Planejamento fatorial 2^3 - Avaliação do efeito do pH, presença de radiação UV e concentração de H_2O_2 , na degradação de atrazina por ozonização

Variável	Nível (-)	Ponto central (0)	Nível (+)
pH	7	9	11
Radiação UV (W)	0	16	32
H_2O_2	0	e/2	e

Exp.	pH	UV	H_2O_2	Degradação (%)		
				2,5 min	5,0 min	10,0 min
1	-	-	-	53	60	79
2	+	-	-	73	80	90
3	-	+	-	84	92	95
4	+	+	-	79	92	95
5	-	-	+	58	70	87
6	+	-	+	95	95	95
7	-	+	+	95	95	95
8	+	+	+	95	95	95
9	0	0	0	62	76	92
10	0	0	0	59	78	92
Média				61	77	92
Desvio				2	1	0

O fato de também se observar elevadas taxas de degradação em condições diferentes às do experimento 8 (experimentos 6 e 7) sugere a existência de efeitos de segunda ordem, os quais são corroborados pelos resultados apresentados na Tabela 12.

O efeito de segunda ordem observado entre as variáveis pH e radiação UV (-15) fica muito bem ilustrado pela representação geométrica apresentada na Figura 30. Observa-se que ao menor valor de pH considerado no estudo (7) o efeito da presença de radiação é evidente, provocando efeitos positivos de 33 pontos percentuais na degradação de atrazina. Quando o processo é aplicado em pH 11, entretanto, o efeito da radiação é negligenciável (+3), o que necessariamente implica em um efeito combinado de ambas as variáveis.

Tabela 12 – Efeitos principais e secundários obtidos a partir do planejamento fatorial 2^3 utilizado para avaliar o efeito do pH, da presença de radiação UV e concentração de peróxido de hidrogênio, na degradação de atrazina por ozonização

VARIÁVEL	EFEITOS		
	2,5 min	5,0 min	10,0 min
pH	13	11	5
UV	18	17	7
H ₂ O ₂	13	8	3
pH x UV	-15	-11.	-5
pH x H ₂ O ₂	5	1	-1
UV x H ₂ O ₂	0	-5	-3

O efeito combinado das variáveis pH e concentração de peróxido é menos evidente, mas também pode ser facilmente visualizado na representação geométrica apresentada na Figura 31. Enquanto o efeito de elevadas concentrações de peróxido é evidente em pH 11, provocando um aumento de 19 pontos percentuais na degradação de atrazina, a sua significância é praticamente nula em pH 7 (+8), principalmente levando-se em consideração o elevado desvio nas duplicatas realizadas em pH 7.

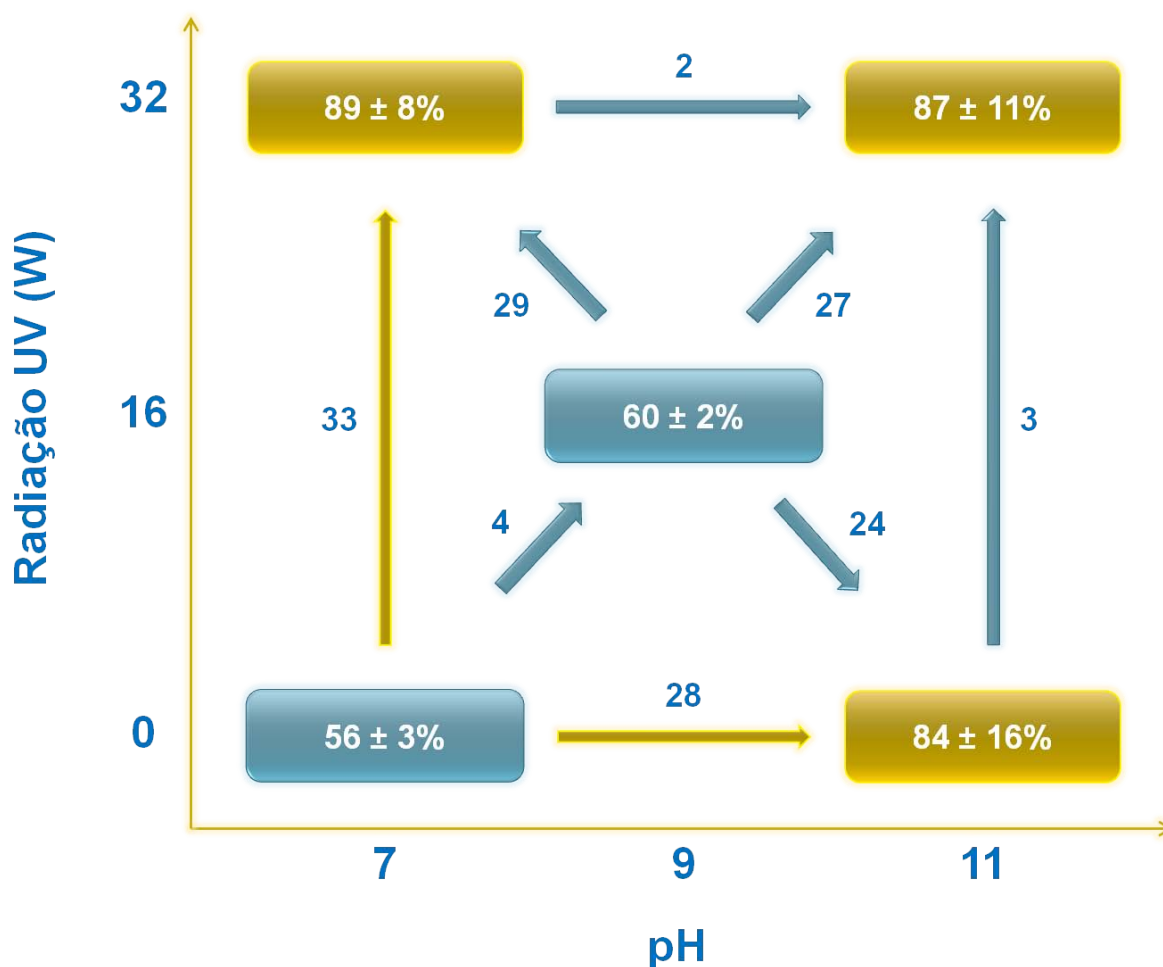


Figura 30 – Representação geométrica do efeito de interação entre as variáveis pH e presença de radiação UV na degradação de atrazina por ozonização

Em função destas observações, é possível verificar que as melhores condições de tratamento estão representadas por pH 11 e pela presença de quantidades estequiométricas de peróxido (experimentos 6 e 8). Nestas condições, a presença de radiação UV é desnecessária, não influenciando a taxa de degradação observada (95%). Esses resultados são muito promissores, levando-se em consideração que o custo da energia das lâmpadas é o ponto crucial quanto aos custos dos tratamentos (SOUZA, 2011)

Adicionalmente, elevadas taxas de degradação podem ser obtidas em pH 7, desde que o sistema conte com a presença de peróxido e de radiação UV. Nestas condições (experimento 7) taxas de degradação de 95% são também observadas, conforme a Figura 30.

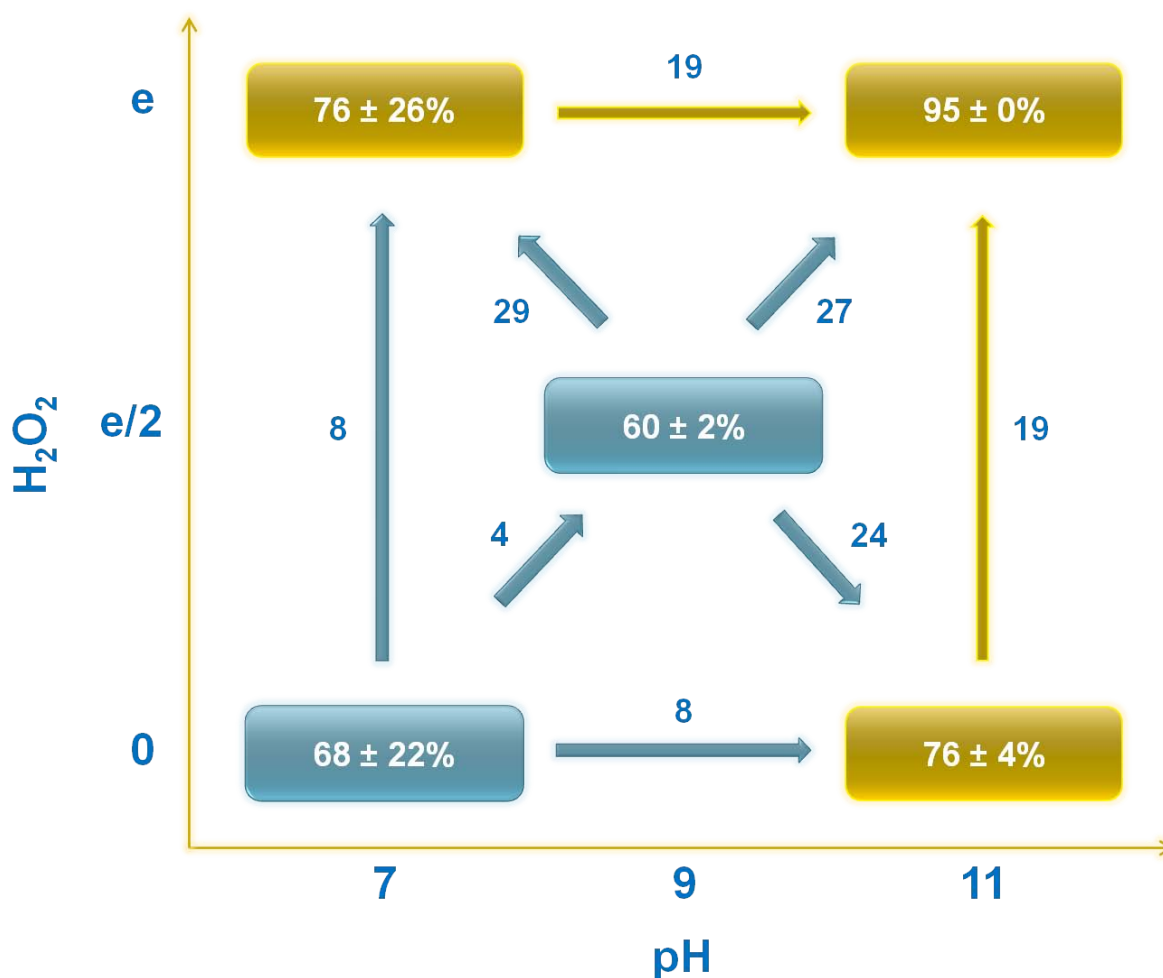


Figura 31 – Representação geométrica do efeito de interação entre as variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de atrazina por ozonização

Esse desempenho é perfeitamente justificado pelas equações 12 a 18, as quais demonstram ocorrer inicialmente as reações de iniciação, nas quais o H_2O_2 é fotolizado formando dois radicais hidroxilas ($OH\bullet$), que podem nas reações de propagação, se chegarem a ocorrer, desde que não haja reação previa com os compostos em tratamento, formam-se radicais peridróxidos que também podem reagir fortemente, oxidando as substâncias do meio em contato.

Durante os processos de tratamento, foram computadas todas as variáveis a serem processadas em função do tempo. Com os valores obtidos será possível estimar o custo final dos tratamentos, avaliando a viabilidade econômica.

Os resultados foram avaliados para a otimização dos processos de tratamento com as várias moléculas que compõem o estudo. As avaliações das combinações (O_3/H_2O_2 ; $O_3/H_2O_2/UV$; O_3/UV), bem como o efeito de pH, tempo de reação e concentração dos poluentes. ($H_2O_2 = 280 \mu L$ do reagente a 120 volumes para 430 mL de solução 5 mg L^{-1} ou $651 \mu L \text{ L}^{-1}$) ou seja, ($37 \mu L$ do H_2O_2 120 volumes para 430 mL a $600 \mu L \text{ L}^{-1}$ ou seja, $86 \mu L \text{ L}^{-1}$ de H_2O_2 120 volumes).

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com alguns resultados de degradação (%) apresentados na literatura, pode-se observar, de acordo com a Tabela 13, que a proposta apresentada neste trabalho é altamente eficiente, diferindo significativamente das demais, especialmente considerando os tempos de tratamento, atingindo valores iguais ou superiores a 95% de degradação.

Tabela 13 – Comparação entre alguns métodos de tratamento de atrazina por POA, encontrados na literatura

Matriz	Tratamento	Especificações	Conc. ATZ (mg L⁻¹)	Eficiência (%) degradação	Referência	
1	Água Ultrapura	UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]=5 mM pH=3 UV=6,35.10 ⁻⁶ E ⁻¹ ; T=40min.	0,1	90	De Laat et al. (1999)
2	Água Ultrapura	Eletro-Fenton	Célula cilíndrica 6cmØ; V=150 mL sol. Fe(SO ₄) ₃ 5H ₂ O 0,1 M; pH=3; corrente=250 mA T=10horas	43,1	100 de degradação/ 82 de Redução de COT	Balci et al. (2009)
3	Água Ultrapura	UV	pH=8,2; UV=0,96 mW cm ⁻² ; T=90 min.	10	98	Chen et al. (2009)
4	Água Destilada	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	[H ₂ O ₂]=10mM; pH=2; UV=1,2.10 ¹⁹ EL ⁻¹ s ⁻¹ Fe ²⁺ =5.10 ⁻² ; T=30min.	48,9	98,8	Huston; Pignatello (1999)
5	Água de Rio	O ₃	O ₃ =1,5-2,0 mg L ⁻¹ ; pH=7,5; fluxo=8L min ⁻¹	6,7-78,6	66 – 96	Hua et al. (2006)
6	Efluente doméstico pós trat. Biol.	UV/H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]=1,45.10 ⁻⁴ ; pH=7,8; UV=8,04mW cm ⁻² T=35 min.	-----	>99,9	Souza et al. (2011)
7	Água Desionizada	UV/H ₂ O ₂ /O ₃	[H ₂ O ₂]=0; 50 e 100% esteq.; 2,4 gh ⁻¹ O ₃ pH=7; 9 e 11; UV=0; 16 e 32W; T=2,5 min.	0,6-5	<LQ	Nolasco et al. (atual)

5.2.1.1. Avaliação de perdas e contaminações dos estudos de degradação da atrazina

Com a finalidade de verificar possíveis perdas e/ou contaminações no sistema proposto, foram realizados ensaios com comparações de brancos e padrões. Este estudo possibilitou identificar interferências no sistema, avaliadas em triplicatas para a solução padrão de atrazina ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$) em três pH (7, 9 e 11), correspondendo ao valor médio de $6,9 \pm 0,7\%$ de interferências, as quais foram consideradas diluições no interior do sistema. Esse valor foi calculado comparando a amostra do padrão coletado no frasco de estoque no tempo zero (0), com o coletado imediatamente após a introdução da solução no sistema, sem circulação. Conforme a equação (17) de porcentagem, sendo C_e – porcentagem de degradação efetiva, C_f – concentração final e C_i – concentração inicial.

$$C_e = 100*(C_i - C_f)/C_i \quad (17)$$

Considerando que as substâncias avaliadas neste estudo apresentam elevado potencial de adsorção em diferentes composições de materiais, como a exemplo do silicone (LIZ et al., 2012; SCHÄFER et al., 2011; HAN et al., 2010), uma medida corretiva foi adotada, para reduzir este percentual de interferência na avaliação da eficiência do sistema. Para isso, foram substituídas todas as partes que eram constituídas por mangueiras de silicone, inclusive a bomba que promove a circulação da solução no interior do sistema, por peças em vidro, inox ou teflon, reduzindo desta forma, significativamente os interferentes, para valores desprezíveis.

Após realização dos ensaios para avaliação de perdas e contaminações, pode-se verificar que uma sequencia de lavagens, iniciando com uma recirculação de etanol comercial (96 °GL) por 5 minutos, seguido de três recirculações de 3 minutos cada, utilizando água deionizada, eliminava-se as contaminações entre os experimentos, visando às análises por CLAE.

5.2.2. Avaliação da mineralização da atrazina

Posteriormente aos resultados avaliados e analisados em decorrência dos estudos com atrazina com concentração de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$, optou-se por verificar o comportamento da atrazina na concentração de 5 mg L^{-1} , ajustando apenas a estequiometria do H_2O_2 .

A avaliação da comparação realizada permitiu selecionar previamente os três melhores resultados, com relação as combinações de tratamentos, sendo que os tratamentos escolhidos foram O_3/H_2O_2 em pH 11,0 e $O_3/H_2O_2/UV$ em meio alcalino (pH 11) e neutro (pH 7). A escolha foi definida pelos três estudos que haviam apresentado eficiências de mineralização iguais ou superiores a 95% (>LQ).

Em seguida a escolha das três melhores condições de degradação estudadas, foi realizado novo estudo com as combinações selecionadas para avaliar a mineralização de solução com concentração de 5 mg L^{-1} de atrazina, de acordo com a Figura 32.

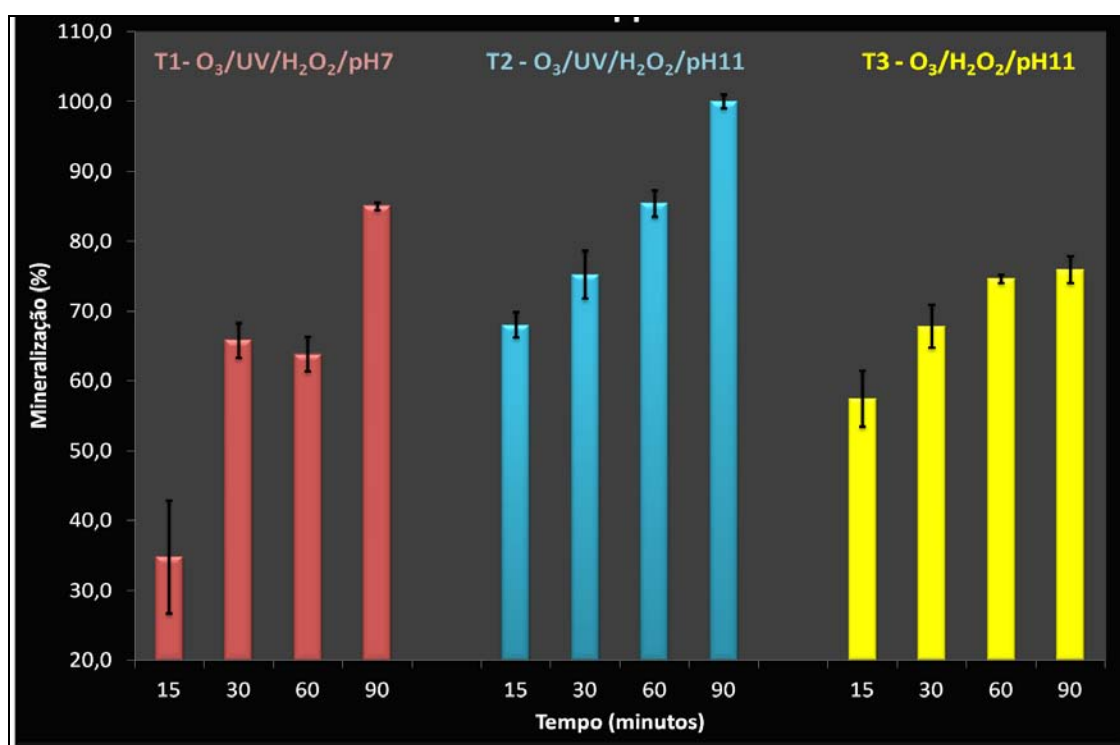


Figura 32 - Mineralização (%) da atrazina 5 mg L^{-1} , utilizando as combinações selecionadas a partir do estudo anterior

É possível verificar pelos resultados de mineralização da atrazina que a combinação a qual proporcionou a melhor eficiência foi $O_3/H_2O_2/UV$ em pH 11,0, possibilitando mineralização da ordem de 100% em 90 minutos.

Após este estudo preliminar da mineralização da solução de 5 mg L^{-1} de atrazina, novos estudos mais detalhados foram realizados, para a mesma concentração da atrazina, com os oxidantes utilizados individualmente, bem como suas principais combinações duplas, conforme apresentado na Tabela 14.

Os estudos individuais foram desenvolvidos com a finalidade de identificar, discriminadamente, qual ou quais deles apresentavam a maior contribuição para mineralização da substância em solução.

Tabela 14 - Tratamentos das soluções de atrazina 5 mg L⁻¹ em tempos de até 150 minutos, com respectivas médias de mineralização (%) e Desvios Padrão

Tempo (minutos)	Mineralização (%)			
	30	60	90	150
UV	4,4 ± 0,21	4,4 ± 0,14	-	-
H ₂ O ₂	8,0 ± 0,19	10,0 ± 0,16	-	-
O ₃	51,2 ± 0,08	62,8 ± 0,27	-	-
UV/H ₂ O ₂	6,6 ± 0,32	8,9 ± 0,48	-	-
O ₃ /H ₂ O ₂	51,1 ± 0,05	58,7 ± 0,17	61,1 ± 0,14	67,2 ± 0,18

Os tratamentos foram realizados com pH 11,0, com emprego de 4,6 gh⁻¹ de O₃, 32 watts de radiação UV-C e H₂O₂ estequiométrico.

Os campos com traço (-) indicam que não foram realizadas coletas e análises para os respectivos tratamentos e tempos, devido principalmente aos baixos desempenhos dos oxidantes individualmente, exceto pelo O₃ que já apresentou eficiência semelhante à combinação O₃/H₂O₂.

Nessas mesmas condições, empregando a combinação de O₃/UV/H₂O₂, após 90 minutos de tratamento, observa-se mineralização de 100% da concentração inicial da atrazina.

Com relação ao uso dos oxidantes individualmente, pode ser observado na Tabela 14, baixos percentuais de mineralização, tanto para a radiação UV-C, quanto para o H₂O₂, atingindo em média, valores de 4,4 e 10%, respectivamente, após 60 minutos. Contudo, o emprego individual de O₃ em pH 11, obteve-se mineralização da ordem de 62,8% da molécula de atrazina, evidenciando a superior eficiência do processo oxidativo avançado (POA), com a geração do radical hidroxila.

5.2.2.1. *Avaliação de perdas e contaminações dos estudos de mineralização da atrazina*

Apesar das avaliações de perdas, bem como a definição de um protocolo para lavagem do sistema, já terem sido desenvolvidos para os estudos de degradação da atrazina, verificou-se que para as análises de carbono orgânico das amostras, ou seja, para estudar a mineralização da atrazina, este método de lavagem causava grande interferência, primeiramente verificadas nos estudos envolvendo soluções com concentrações iguais a 5 mg L^{-1} de atrazina, o que forçou a alteração do método de lavagem do sistema. Foi possível observar que o etanol contaminava o mesmo com concentrações elevadíssimas de carbono, impedindo o estudo de mineralização da substância, além de tornar extremamente dificultosa a remoção desta contaminação.

O novo método escolhido para lavagem do sistema foi baseado no método de lavagem das vidrarias utilizadas pelos laboratórios da instituição, especificamente os quais realizam análises rotineiras de COT em amostras de águas de chuva e outras fontes de águas naturais. Estes utilizam o Extran, um detergente especial com a função e capacidade de sequestrar carbono.

A lavagem da linha se deu pela circulação do Extran em solução de 20 % v/v em água desionizada, seguida de mais três circulações de dois novos volumes de água desionizada e uma última circulação de água ultrapura, cada um dos volumes recirculados se deram por 5 minutos, exceto o primeiro que utilizou o detergente, o tempo deste ciclo de lavagem foi estabelecido em 15 minutos. Foram coletadas alíquotas de todos os volumes das lavagens, estas foram analisadas e não apresentaram valores significativos de contaminação ou perdas.

5.3. Degradação dos hormônios

Os tratamentos com os hormônios tiveram planejamento semelhante ao da atrazina, porém, foi possível adotar algumas condições pré-estabelecidas de trabalho, baseando-se nas experiências com o herbicida.

Primeiramente foi necessário estudar o comportamento das corridas cromatográficas variando as condições de vazão da solução contendo o analito, vazão e proporção dos solventes, volume de injeção e tempo de corrida.

Após o estudo das variáveis do método, foi possível estabelecer o tempo de 10 minutos, com um volume de injeção de 50 μL e vazão dos solventes igual a 0,8 mL min^{-1} no método isocrático, sendo 55% de água ultrapura e 45% de acetonitrila, ambos previamente sonicados para evitar interferências com bolhas de gases nos capilares do equipamento. Optou-se por realizar análise direta, sem pré-concentração da solução contendo os dois estrogênios E2 e EE2 com 1 mg L^{-1} de cada (Figura 35).

Previamente às análises foram constantemente realizadas curvas de calibração, procedimento de validação do método para viabilizar a análise dos hormônios, conforme apresentado nas Figuras 33 e 34.

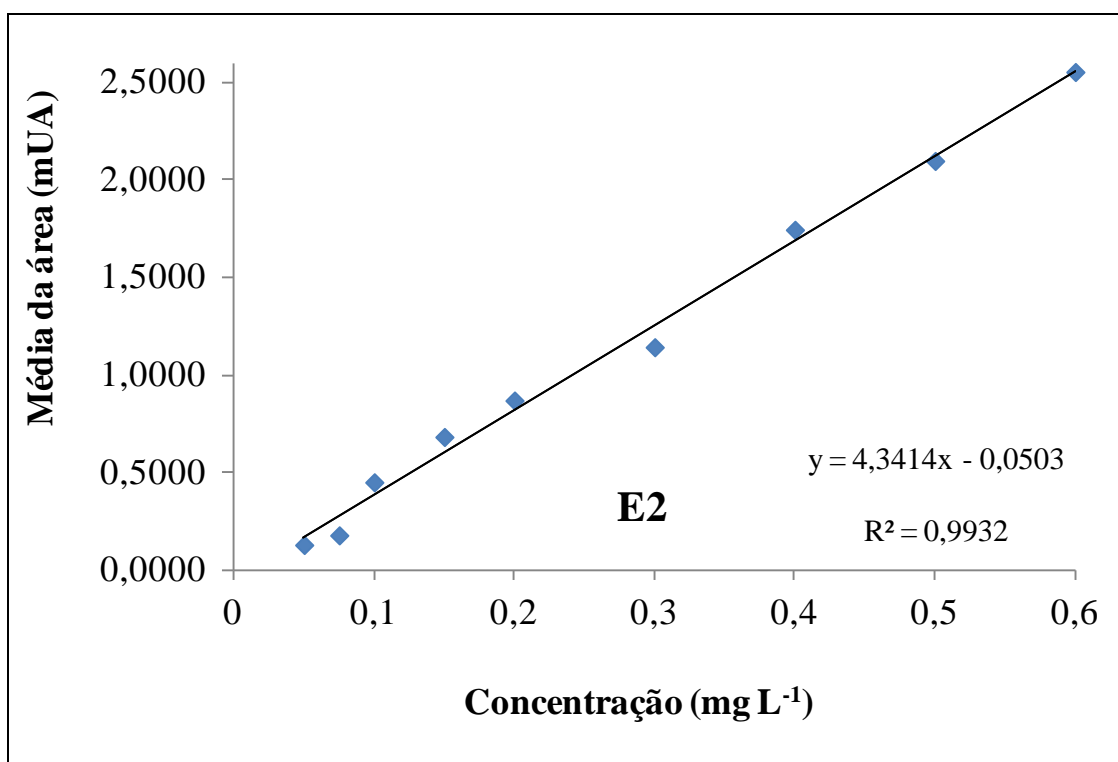


Figura 33 - Demonstração da linearidade da curva de calibração para análises de E2

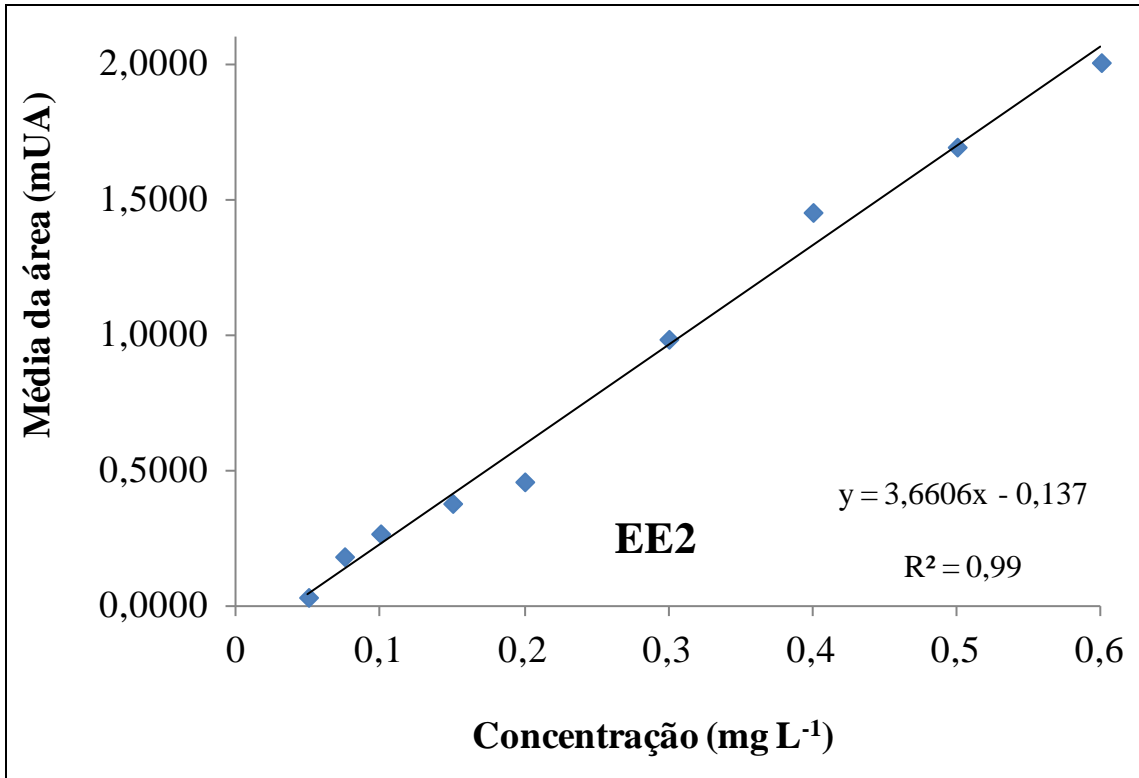


Figura 34 - Demonstração da linearidade da curva de calibração para análises de EE2

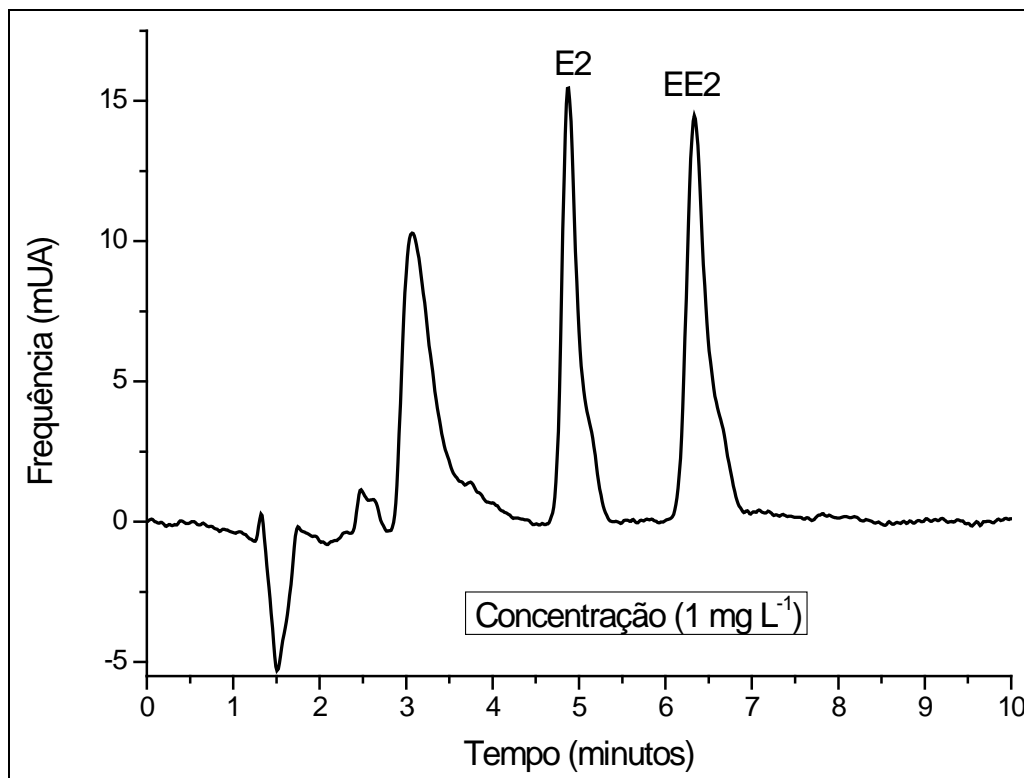


Figura 35 – Cromatograma com os picos de E2 e EE2 em concentração de 1 mg L⁻¹

Inicialmente convencionou-se que as soluções para estudo seriam previamente alcalinizadas em pH 11,0 e a concentração seria de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$. Após o preparo da solução contendo os dois hormônios, nas condições pré-estabelecidas, foi encaminhado um estudo utilizando apenas o O_3 , visando uma análise preliminar do comportamento dos estrogênios seguido do SPE, realizado com pré-concentração de 50 vezes.

O processo de extração em fase sólida (EFS) foi realizado em cartuchos de sílica C18 (Thermo, 500 mg) previamente condicionados com acetonitrila (7 mL), metanol (5 mL) e água MiliQ (5 mL), conforme método estabelecido por Lopez De Alda e Barceló (2001).

Neste primeiro momento, os hormônios foram completamente degradados e possivelmente mineralizados, devido à impossibilidade de observá-los nos cromatogramas, apesar de não poder afirmar a mineralização, conforme apresentado na Figura 36.

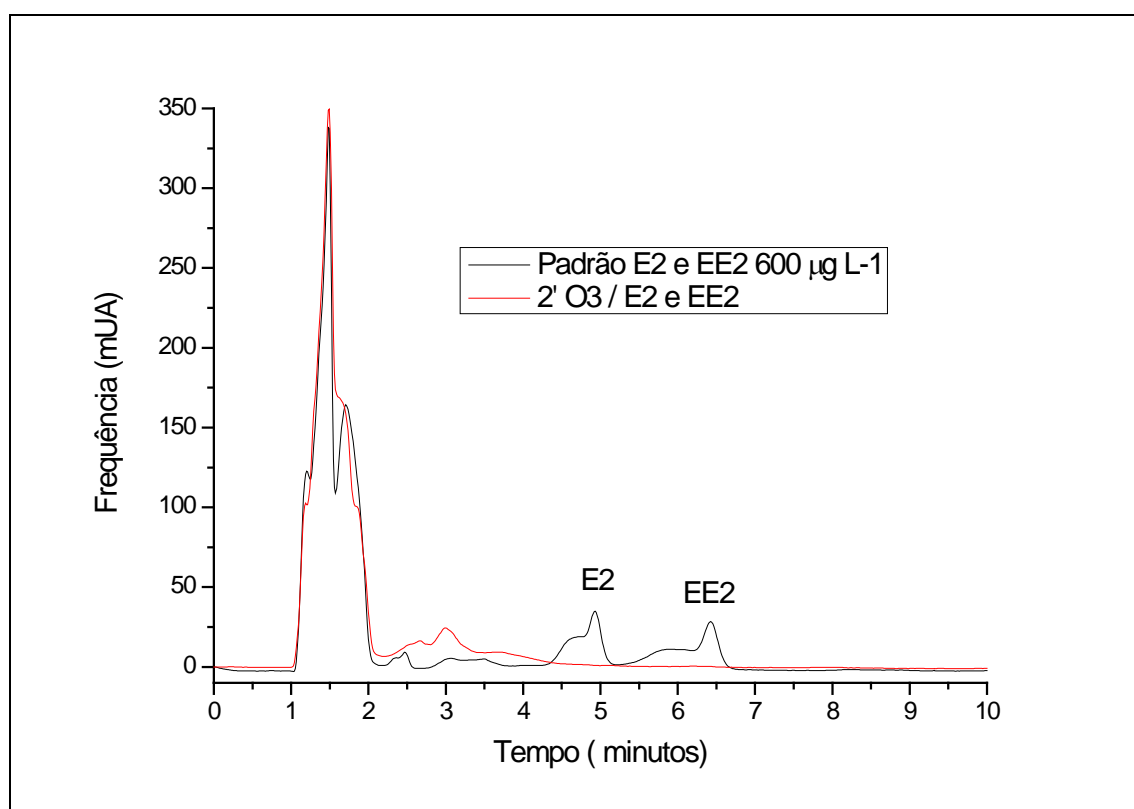


Figura 36 - Cromatograma ilustrando o padrão com os hormônios antes e após degradação por 2 minutos com O_3 e pH 11,0

Este resultado havia sido cogitado e avaliado devido às características do sistema POA que imprimem elevado potencial oxidativo, principalmente relacionado às substâncias em foco, que, seguindo a literatura não apresentam considerável dificuldade para degradação por POA.

Com o resultado obtido, foi necessário adotar alternativa para o estudo, pois as análises não apresentaram valores, por estarem abaixo do LD ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) do equipamento, o que tornou necessário modificar novamente o procedimento de concentração, passando de 100 vezes para 2000 vezes do volume amostrado ao final do tratamento.

O procedimento adotado foi a extração de 400 mL de solução composta por E2 e EE2 em 1 mg L^{-1} cada, que posteriormente foi extraído em ACN, secado em nitrogênio técnico e reconstituído em $200 \mu\text{L}$ de metanol, possibilitando a concentração do analito em 2000 vezes.

Esta medida permitiu a detecção de algumas amostras, apenas no primeiro tempo de tratamento (2 minutos), porém nos estudos envolvendo o O_3 , não foi possível quantificar as substâncias, como apresentado na Figura 37, a qual ilustra a comparação entre o padrão misto, antes do estudo e o mesmo após os estudos da degradação, um por O_3 , outro pela radiação UV-C e o último pela combinação dos dois.

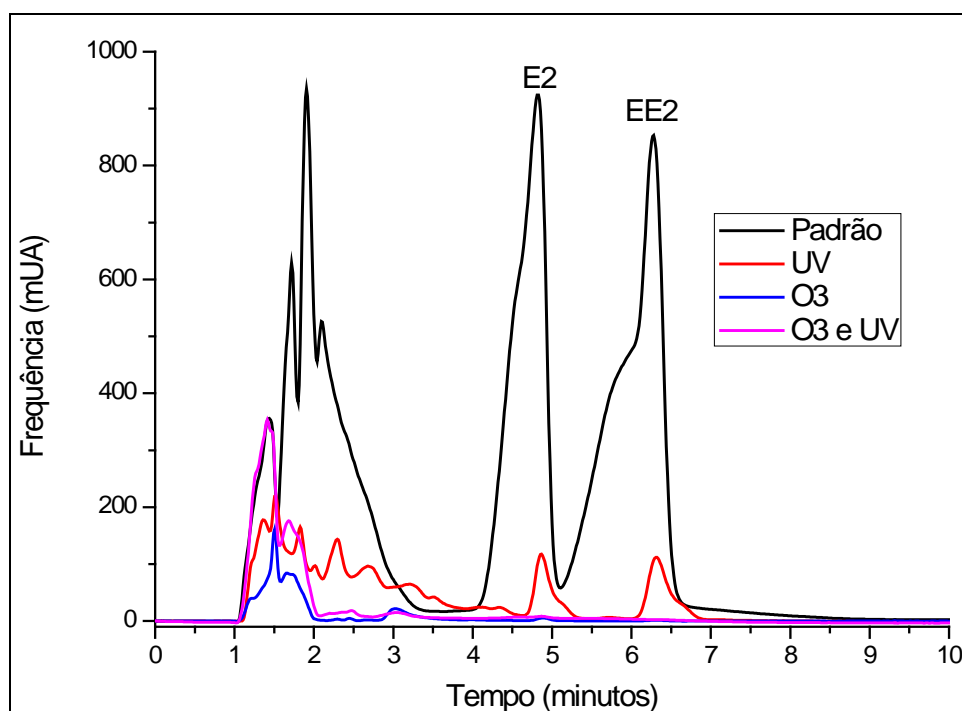


Figura 37 – Cromatograma da solução Padrão de 1 mg L^{-1} de E2 e EE2, antes e após três diferentes tratamentos por 2 minutos, e posterior concentração em 2000 vezes

É possível observar que mesmo após pré-concentração de 2000 vezes, apenas o estudo de degradação das substâncias com radiação UV, permitiu quantificação. Os respectivos cálculos obtidos para as condições experimentais, específicos destes tratamentos estão apresentadas nas Tabelas 15 e 16, comprovando a eficiência do sistema para esta situação descrita.

Para viabilizar a apresentação dos resultados específicos de cada hormônio, as tabelas foram divididas em duas, sendo uma para os resultados de E2 e outra para os de EE2, com os tempos de tratamento, degradação média em porcentagem e a concentração média residual em ng L^{-1} , ordem de grandeza que melhor se ajustou ao propósito.

Tabela 15 - Eficiência da degradação das soluções contendo E2 (1 mg L^{-1} concentrada 2000 vezes após os tratamentos) por diferentes métodos

Tratamento	Tempo (minutos)	Degradação Média (%)
UV	2	94,2
UV	4	99,3
UV	6	99,9
UV	8	99,9
UV	10	100,0
O ₃	2	99,9
O ₃	4	99,6
O ₃	6	99,9
O ₃	8	100,0
O ₃	10	100,0
O ₃ + UV	2	99,8
O ₃ + UV	4	99,9
O ₃ + UV	6	100,0
O ₃ + UV	8	99,9
O ₃ + UV	10	99,9

Tabela 16. Eficiência da degradação das soluções contendo EE2 (1 mg L^{-1} concentrada 2000 vezes após os tratamentos) por diferentes métodos

Tratamento	Tempo (minutos)	Degradação Média (%)
UV	2	93,6
UV	4	99,2
UV	6	100,0
UV	8	99,9
UV	10	99,9
O ₃	2	100,0
O ₃	4	100,0
O ₃	6	100,0
O ₃	8	100,0
O ₃	10	100,0
O ₃ + UV	2	100,0
O ₃ + UV	4	100,0
O ₃ + UV	6	100,0
O ₃ + UV	8	100,0
O ₃ + UV	10	100,0

Os respectivos desvios médios das concentrações dos resultados obtidos, não foram apresentados, por serem considerados desnecessários neste caso, uma vez que os próprios resultados estarem todos da ordem de ng L^{-1} , portanto abaixo de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, LD do equipamento, tanto para a Tabela 15 quanto para a Tabela 16.

5.3.1. Extração em fase sólida - EFS

O método de extração em fase sólida foi devidamente e previamente validado e apresentado em tese recente e concomitante de Liz, Nagata e Peralta-Zamora (2012), no qual além dos hormônios estudados para a realização desta, também foi estudado o E1, estriol, inclusive em diferentes matrizes, realizados em consonância com métodos descritos por Baker et al. (2011).

5.4. Degradação e mineralização do fenol

5.4.1. Degradação do fenol

O desenvolvimento do sistema em escala piloto, ampliado em 60 vezes, permitiu o estudo de uma substância de comportamento conhecido, previamente estudada em trabalhos anteriores pelo grupo do Departamento de Gerenciamento de Resíduos do CENA-USP, o fenol, porém com interesse atual para instituição.

Por conhecer seu comportamento perante os oxidantes deste estudo, optou-se por avaliar se haveria semelhança ou discrepância comportamental na cinética de degradação da mesma substância, sob novas condições, envolvendo volume 60 vezes superior ao do sistema estudado anteriormente (NOLASCO, 2009).

Este estudo envolveu a aplicação dos dois oxidantes, ozônio e H_2O_2 e radiação UV-C, mantendo um fluxo igual ao do estudo anterior já mencionado, porém os fatores de concentração e dosagens dos oxidantes foram alterados.

A concentração de ozônio utilizada foi a mesma ($4,6 \text{ gh}^{-1}$) dos estudos da atrazina e dos hormônios. A solução foi previamente preparada com pH 11,0 e 50 mg L^{-1} de fenol. O pH foi ajustado com 3 mL de solução de NaOH 18M, e novamente a mesma quantidade foi adicionada para corrigir o pH no instante em que se completou 1 hora de tratamento, totalizando 6 mL ao todo da solução alcalina. Também foi utilizada a radiação UV-C dispondo da potência máxima do equipamento (32 watts).

Os estudos foram realizados com cinco repetições e tiveram duração de 7 horas cada e após a análise dos resultados, foi possível elaborar a Figura 38.

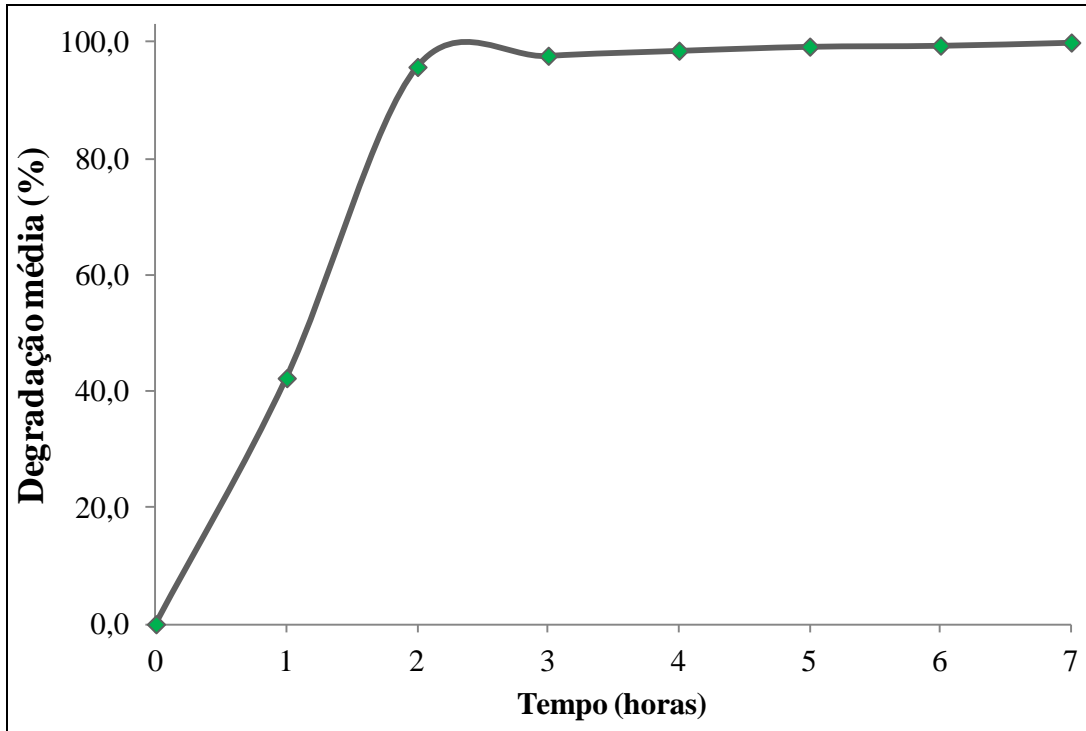


Figura 38 – Eficiência (%) de degradação de 50 mg L⁻¹ de fenol

Abaixo, a Figura 39 ilustra a curva de calibração elaborada e realizada previa e posteriormente a todas as análises de degradação do fenol.

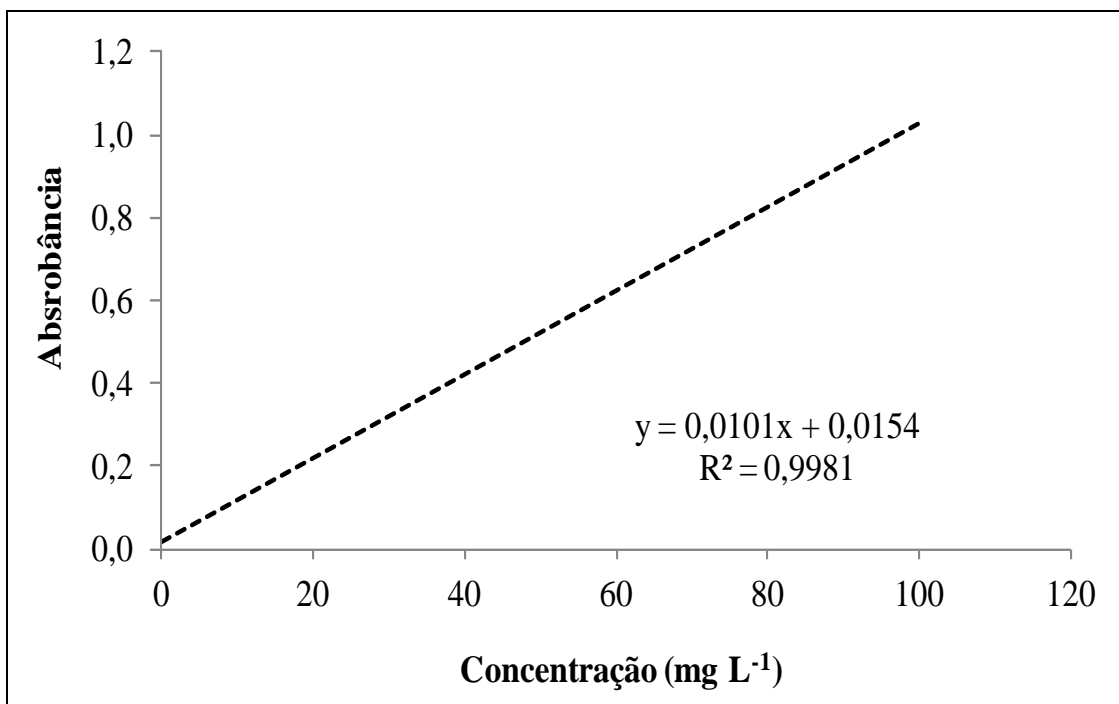


Figura 39 – Curva de calibração correlacionando a concentração do fenol e a absorbância

5.4.2. Mineralização do fenol

É possível constatar pela Figura 40 que a cinética de mineralização do fenol ocorre em velocidade maior dentro das primeiras 5 a 7 horas, possivelmente esta é a expressão da relação entre o oxidante e a substância em estudo, pois a maior disponibilidade das moléculas da substância, pode viabilizar seu contato com os oxidantes.

Os estudos foram realizados com cinco repetições e tiveram duração de 24 horas cada e após a análise dos resultados, foi possível elaborar a Figura 40.

Comparando à trabalhos anteriores realizados em sistema de escala laboratorial (NOLASCO, 2009), com volume igual a 0,3 L e mesma concentração de fenol, constata-se resultados de mineralização que atingiram 99,9% de eficiência em 30 minutos de tratamento, sendo assim, é possível estimar que para este caso, o tempo necessário para alcançar a mesma eficiência, seria de aproximadamente 33 horas, desde que salvas as mesmas proporções das variáveis que influenciam na eficiência.

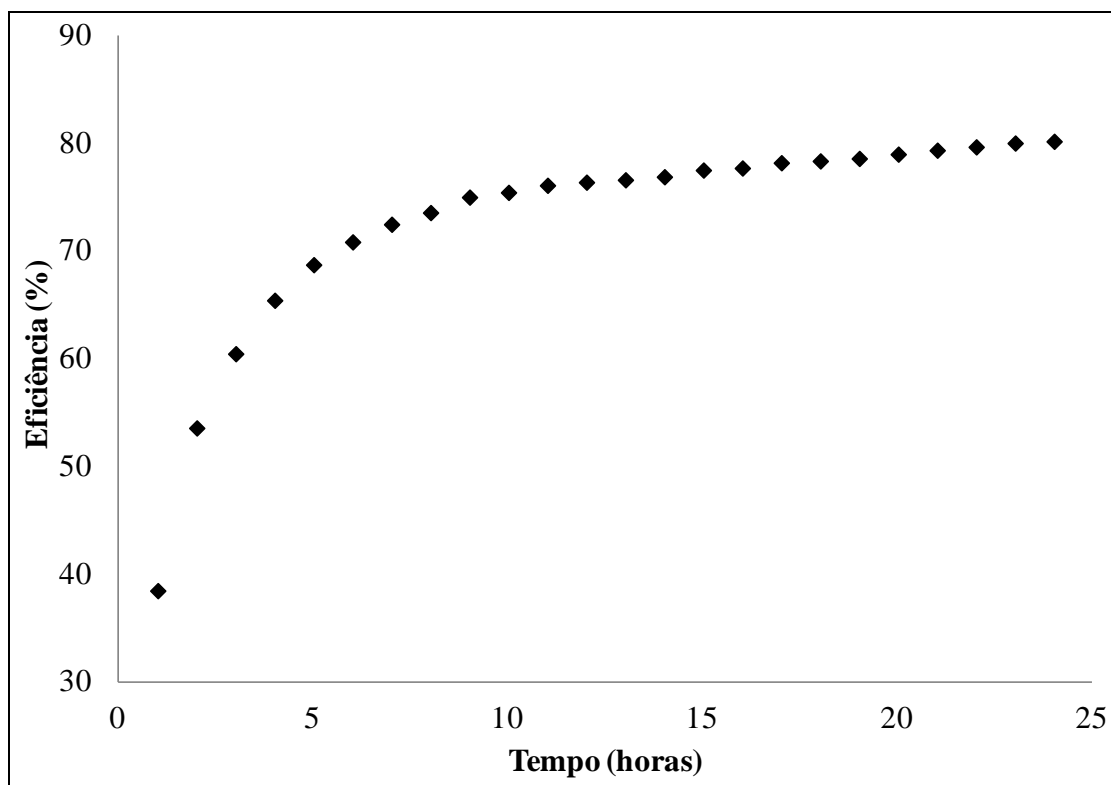


Figura 40 - Eficiência de mineralização de 50 mg L⁻¹ de fenol

Esta previsão leva em consideração apenas o volume da solução que é aproximadamente 60 vezes superior à escala laboratorial de 0,34 L, utilizada no estudo supracitado (NOLASCO, 2009), comparada aos 20 litros do presente sistema. Porém, outros fatores devem ser considerados, tais como a solubilização do gás O_3 , que pode ter sido reduzida em função das dimensões do S2, o que pode aumentar significativamente o tempo de tratamento, ultrapassando as 33 horas previstas, devido ao aumento de volume.

Outro fator importantíssimo é a eficiência de difusão do O_3 na solução contendo o fenol. Sabe-se que quanto maior a superfície de contato das microbolhas geradas pelo sistema, maior a eficiência na degradação ou mineralização das substâncias em estudo, ou seja, quanto maior a quantidade de bolhas, e quanto menores elas forem, maior será a eficiência do tratamento. Estes fatores são imprescindíveis quando se pretende reduzir o tempo de tratamento de substâncias, empregando o O_3 gasoso.

Para verificar a degradação do fenol, foi utilizado o método espectrofotométrico, realizando curvas de calibração periodicamente para verificar a estabilidade do método.

A disponibilidade de quantificar o ozônio excedente, da saída do tratamento de fenol, viabilizou a verificação da interferência real, causada pela reação do H_2O_2 com a solução de fenol, demonstrando grande competição com o consumo de O_3 , conforme a Figura 41.

Em apenas alguns segundos, após a adição do H_2O_2 , a passagem do O_3 pelo detector do espectrofotômetro é significativamente reduzida, na maioria das vezes a zero. Esta representação gráfica, enquanto era gerada e computada em tempo real, permitiu identificar a interferência que a adição de H_2O_2 proporciona no tratamento por ozônio.

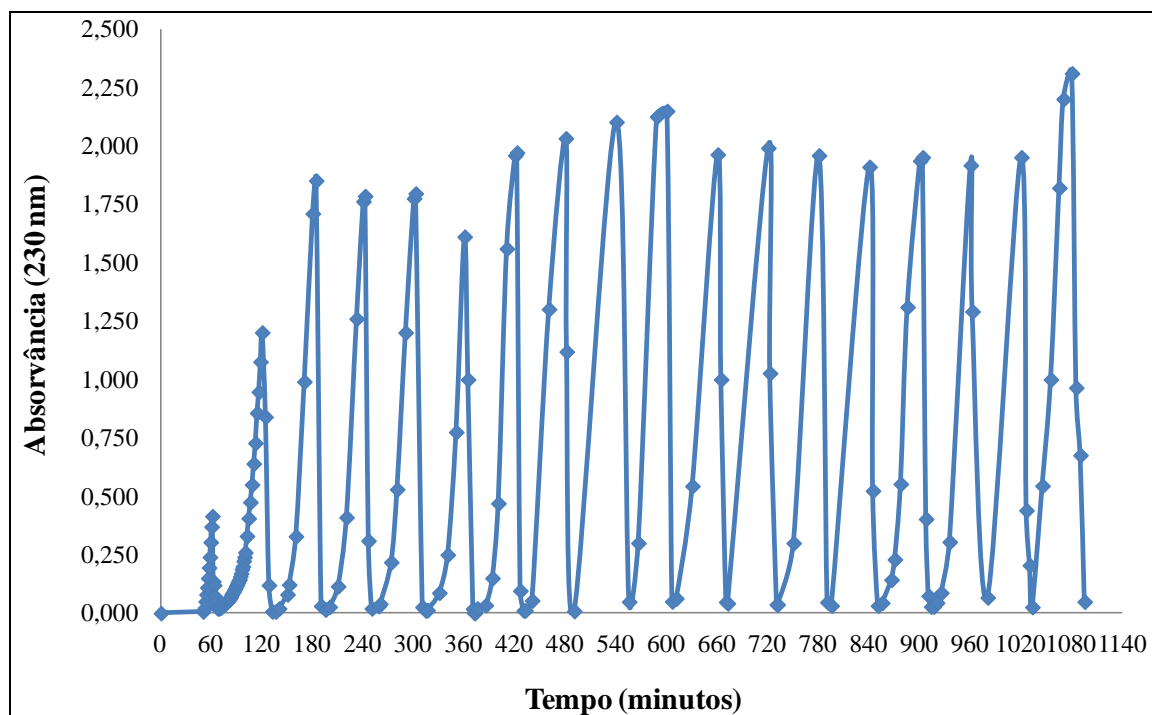


Figura 41 - Ilustração da interferência do H_2O_2 na leitura do excedente de gás O_3 , durante a degradação da solução de fenol

5.5. Desempenhos dos métodos para medição de gás O_3 , espectrofotômetro e multímetro

Com a finalidade de garantir as melhores avaliações das respostas obtidas com o uso dos medidores do gás, gerado pelo sistema de produção de ozônio (O_3), em condições de funcionamento com vazão de alimentação de oxigênio (1L min^{-1}) e temperatura ($9 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) de trabalho, controladas, iniciaram-se as medições para aferição dos equipamentos auxiliares, os quais fizeram as medidas do gás durante o estudo.

Um dos equipamentos primeiramente desenvolvidos e instalados foi o multímetro. Este mede diretamente a frequência da corrente elétrica, gerada pelo equipamento concentrador de O_3 , em KHz.

Os valores adotados para os estudos, foram estabelecidos na ordem de $3,6 \pm 0,04\text{ KHz}$, devido a fatores interferentes, que inviabilizavam o trabalho em frequências muito distintas da adotada.

Para possibilitar uma melhor estabilização da geração de O₃, é necessário estabilizar também a temperatura das células geradoras, e para isso é necessário utilizar um sistema de trocas de calor, o banho ultratermoestatizado, que além de circular a água, ou solução hidroalcoólica, pelo interior das células geradoras, possibilita também refrigerar e estabilizar a temperatura desta solução em recirculação, no decorrer do tempo de estudo.

Foi possível verificar, nas primeiras medições, que variando a potencia de geração de O₃, em determinadas condições, o ultratermoestatizador não mantinha a temperatura necessária para garantir a eficiência necessária para manutenção da geração de trabalho.

A temperatura de trabalho adotada foi de 10 °C, por ser considerado um valor intermediário entre a média ambiental (25 °C) e as melhores condições de geração do gás, as quais produzem efeitos mais eficientes, quanto menores forem as temperaturas das células, se aproximando de 0 °C, conforme verificado em estudos anteriores.

Com a finalidade de estabilizar a temperatura adotada (10 °C), foram realizadas medições de geração de O₃ em g h⁻¹ pelo método iodométrico (International Ozone Association – IOA, 1996), assim foi possível determinar, para quais potencias de geração de O₃ estabelecidas pelo multímetro instalado no gerador, seria possível controlar a temperatura, mantendo-a estável na temperatura escolhida.

As medições demonstraram, conforme Figura 43, que a geração ideal de trabalho, proporcionada pela potência do equipamento gerador, medida indiretamente pela frequência com o multímetro, estava na ordem de 4,6 g h⁻¹, correspondendo a aproximadamente 3,6 KHz.

Para viabilizar uma leitura em tempo real do ozônio gerado pelo equipamento, bem como do excedente pós-tratamento das soluções em estudo, foi desenvolvido um método espectrofotométrico de bancada, utilizando um equipamento comercial com certas adaptações.

Inicialmente foi necessário realizar uma varredura do comprimento de onda ideal para a concentração de ozônio estimada de trabalho, percorrendo toda a faixa do espectro do UV, possibilitando assim escolher o comprimento de onda o qual apresentou maior absorbância para as condições dos estudos, atingindo-a em 230 nm.

O ozônio foi medido durante a última etapa dos experimentos, por este dispositivo online, utilizando um espectrofotômetro UV/VIS FEMTO 700 Plus, com o auxílio de algumas

adaptações realizadas fisicamente no interior do equipamento, conforme ilustra a Figura 42, com o dispositivo devidamente encaixado no carrinho do equipamento.



Figura 42 - Ilustração do dispositivo para passagem e leitura do gás O_3 , devidamente encaixado no carrinho do espectrofotômetro.

Para validar este método, foi desenvolvido um estudo relacionando a absorvância lida no espectrofotômetro com a frequência em KHz lida no multímetro, para o intervalo de 2,5 a 3,8 KHz, conforme apresentado na Figura 43.

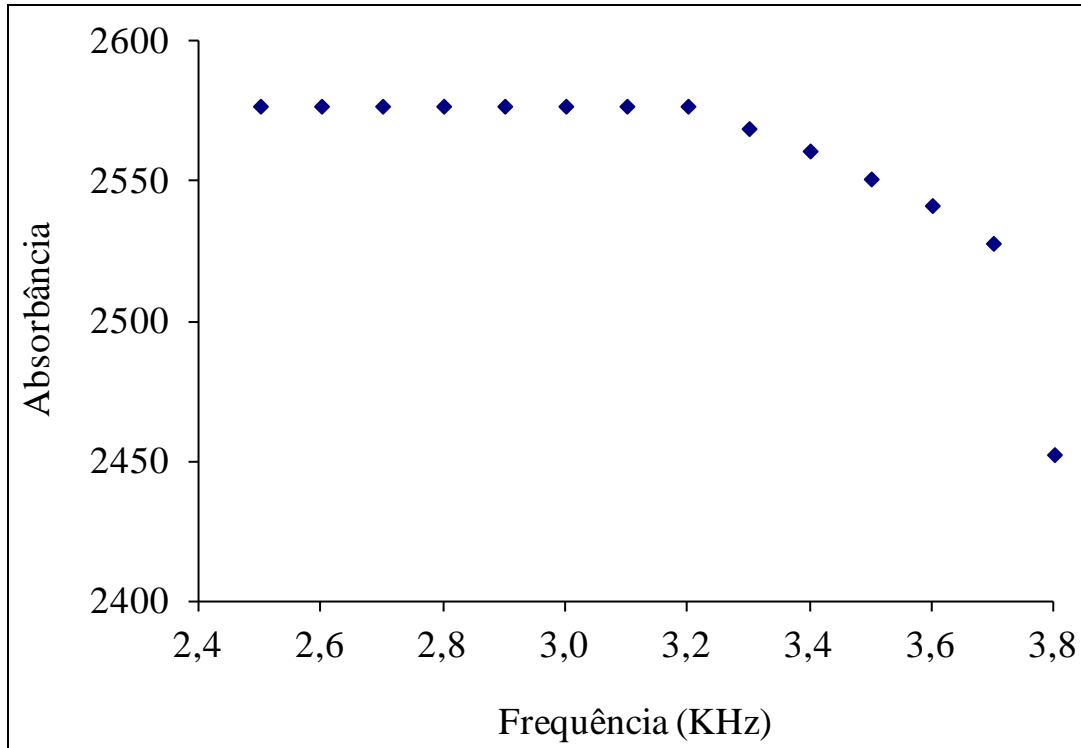


Figura 43 - Curva de leitura do gás O₃, relacionando os dois métodos estudados.

A análise da Figura 43 permite verificar que valores inferiores a 3,3 KHz não demonstram variação, isso se deve ao fato de valores de O₃ compreendidos neste intervalo não serem quantificáveis, por serem superiores ao limite máximo de quantificação do método disposto.

Tendo realizado esta avaliação, bem como as médias e desvios do estudo, foi possível constatar que a geração de O₃ pode ser considerada confiável, devido à estabilidade de geração e também devido à menor oscilação de frequência medida pelo multímetro, no intervalo de 3,4 a 3,7 KHz, o que equivale ao intervalo de absorbância entre 2560 e 2530 respectivamente (Figura 44).

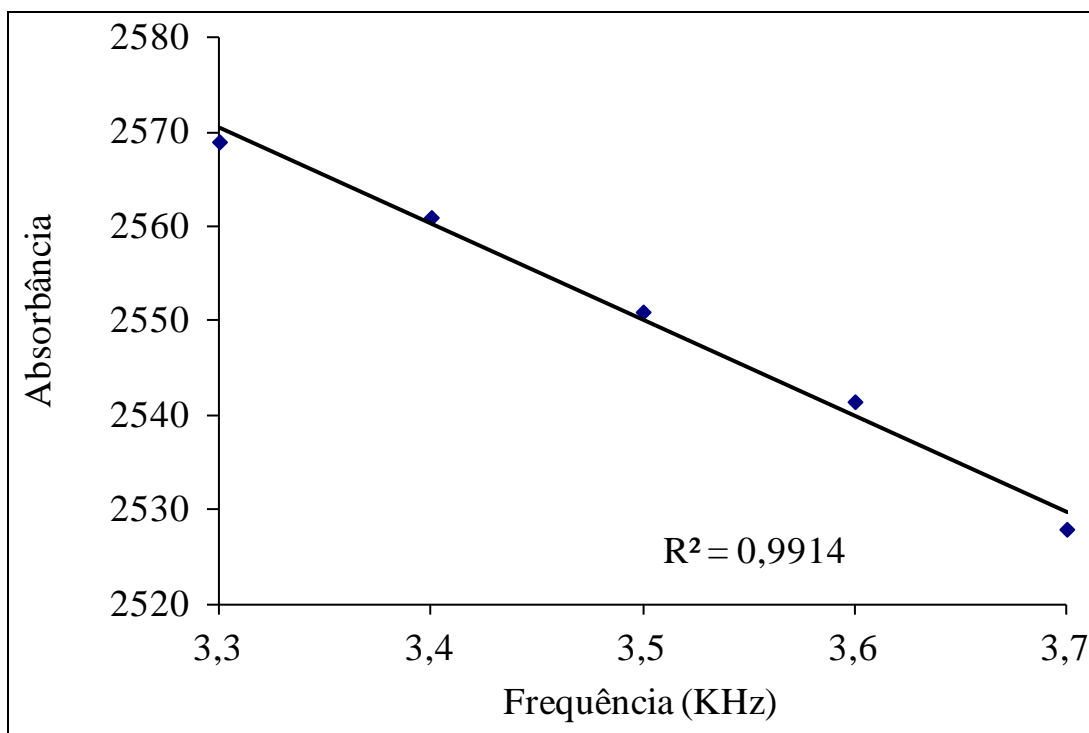


Figura 44 - Correlação dos métodos de quantificação do O₃.

Considerando que a geração de O₃ varia significativamente, com a oscilação da temperatura ambiente, energia elétrica de alimentação e sistema de refrigeração do equipamento, o ajuste da curva obtido pode ser considerado satisfatório.

O Valor de R^2 igual a 0,9914 indica uma correlação muito boa entre os métodos, permitindo afirmar que ambos são suficientemente eficientes para realizar medidas nas escalas estudadas.

Trabalhos com propostas semelhantes, muitas vezes envolvendo tecnologia computacional, associada aos registros das leituras espectrofotométricas, foram realizadas, a exemplo de Kunz et al. (1999), porém a grande dificuldade de obtenção dos parâmetros de desenvolvimento das etapas, bem como da fabricação das partes dos equipamentos que viabilizaram o uso do método espectrofotométrico, levaram à necessidade de elaborar e desenvolver a proposta deste estudo, partindo apenas do pressuposto de que já foi realizado, portanto é possível.

As medições permitiram a geração do gráfico abaixo, relacionando a absorvância com a geração em g h^{-1} de ozônio, conforme figura 45, comparativamente ao método do iodeto de potássio.

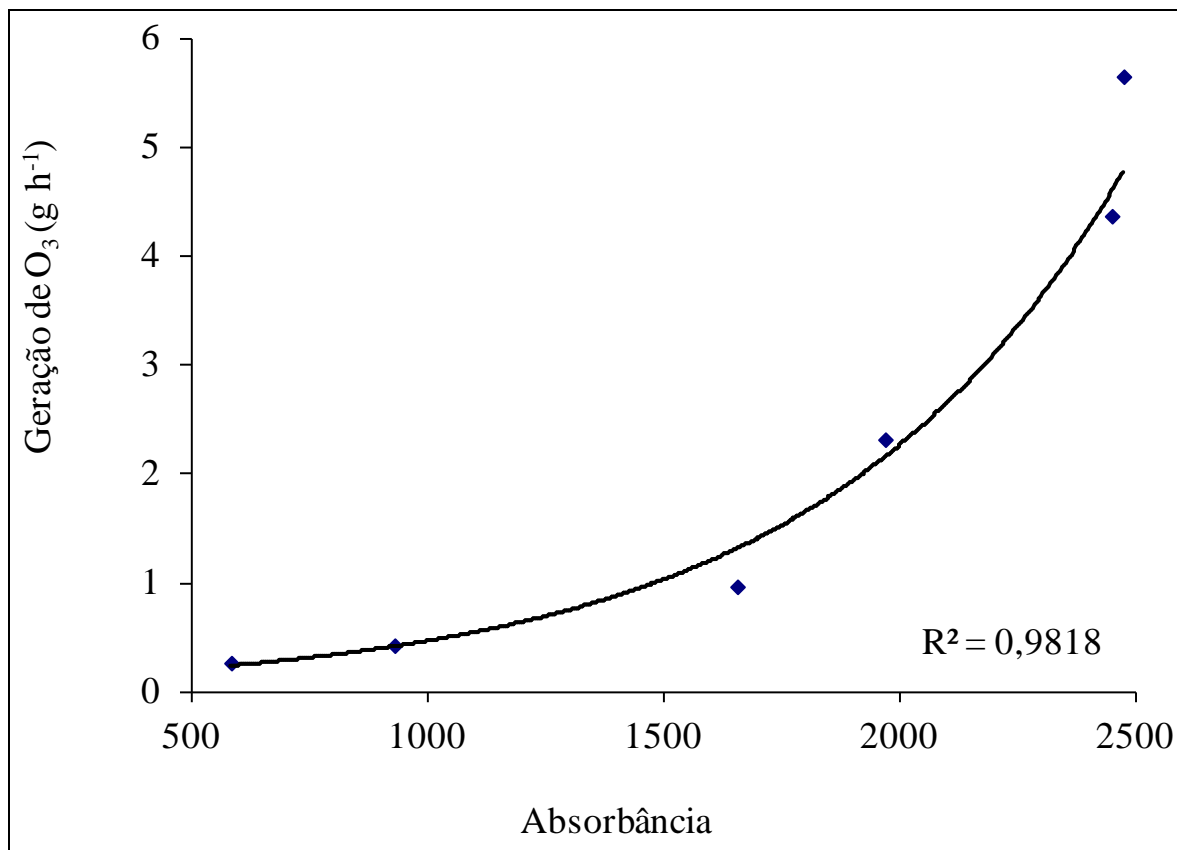


Figura 45 – Curva de ajuste correlacionando os valores de absorvância com os valores de geração do gás O₃ em g h^{-1} , obtidos pelo método de KI descrito pela IOA (1996).

A Tabela 17 permite verificar a correlação entre os métodos desenvolvidos para análises direta e indireta do gás O₃, comparados ao método padrão (IOA, 1996).

Tabela 17 - Demonstrativo da correlação entre os três métodos para quantificação em tempo real do gás O₃.

Absorbância média	Multímetro (KHz)	Média da Titulometria – KI (g h⁻¹ O₃)
2432,5 ± 10,00	3,8	2,84 ± 0,23
2516,0 ± 10,50	3,7	4,37 ± 0,02
2531,0 ± 11,00	3,6	4,61 ± 0,07
2537,5 ± 15,50	3,5	5,65 ± 0,18
2553,0 ± 16,00	3,4	6,88 ± 0,27

Correlação entre as medidas de O₃ gasoso pelos métodos, validando-os para uso deste estudo.

5.6. Custos envolvidos no tratamento dos POE, utilizando os sistemas S1 e S2

Estimativas de custo do processo de tratamento de atrazina e dos hormônios foram realizadas, contabilizando as despesas com (reagentes, serviços, materiais, mão de obra) e capital (equipamentos). O custo do tratamento foi avaliado levando-se em consideração o sistema desenvolvido e avaliado no presente trabalho (S1) com capacidade de 0,45 L de solução, por batelada, bem como para o novo sistema (S2) em escala ampliada (20 litros).

As Tabelas 18 e 19 apresentam os dados referente as despesas envolvidas no tratamento de resíduos contendo atrazina e hormônios respectivamente. Deve-se levar em consideração que os dados referente ao sistema 2 foram obtidos levando-se em consideração a eficiência apresentada no sistema 1 de tratamento. Entretanto, tomando-se como base a proposta de otimizar os parâmetros no novo sistema (S2) de tratamento, estima-se que os custos referente ao sistema 2 podem ser reduzidos, especialmente considerando a melhoria da transferência do O₃ na fase gasosa para a fase líquida e o volume tratado por unidade de tempo.

Com relação aos equipamentos, procedeu-se a depreciação considerando uma vida útil de dez anos e que a manutenção do sistema de tratamento corresponde a 50% do custo total dos mesmos.

Considerando os custos proporcionais de cada item avaliado, para os resíduos de atrazina e dos hormônios, foi possível calcular o custo referente aos recursos humanos, totalizando aproximadamente 65% do valor total mensal para o sistema 1 (450 mL), sendo reduzido a aproximadamente 55% no sistema 2 (20 litros).

O custo de tratamento dos hormônios é sensivelmente reduzido, pois o tempo de oxidação da molécula é significativamente inferior ao da atrazina, conseqüentemente, pode-se tratar, mensalmente, um maior número de bateladas. Com relação aos hormônios, no entanto, em condições industriais, é possível que ainda não seja mandatório o tratamento de efluentes contendo tais substâncias, uma vez que estas ainda não são legisladas no Brasil.

Com relação aos custos envolvidos no tratamento de atrazina, para o sistema 1, pode-se considera-lo um pouco elevado (R\$ 10,29 L⁻¹), quando comparado ao processo de tratamento térmico (R\$ 6,00 a R\$10,00 L⁻¹). Entretanto, mesmo neste caso, deve-se levar em consideração a responsabilidade compartilhada com o transporte rodoviário dos mesmos, bem como os custos e dificuldades na obtenção do Certificado de Destino de Resíduos Industriais (CADRI). Porém, o custo de tratamento do mesmo poluente, no sistema 2, pode ser reduzido para R\$ 4,54 L⁻¹, tornado o processo muito mais interessante do ponto de vista econômico, além da redução e controle interno dos riscos ambientais.

Deve ser considerado também, que dentre os tratamentos térmicos que utilizam elevadas temperaturas, destacando a incineração que necessita ultrapassar, rotineiramente, os 850 °C, este método se torna viável apenas quando na ausência de alternativas ambiental e economicamente viáveis, principalmente por apresentar desvantagens quanto à estrutura necessária à sua realização, tais como controle de emissões atmosféricas com filtros adequados à inúmera variedade de poluentes oriundos das decomposições térmicas dos poluentes de origem. Tais substâncias podem ser inclusive mais tóxicos que os precursores, como a exemplo das bifenilas policloradas, as BPCs, que costumam ser convertidas em dioxinas (HUANG et al., 1993), e principalmente devido ao elevado consumo energético, este método opera com elevados custos. Outros fatores inviabilizadores são o fato de a incineração destruir todo o material, não somente o ativo de interesse (OPPELT, 1986).

Os custos envolvidos com o tratamento dos hormônios são ainda mais atraentes, levando-se ainda em consideração que tais substâncias devem muito em breve ser consideradas na legislação brasileira. Os sistemas 1 e 2 apresentam custos de tratamento de R\$ 3,43 e R\$ 1,51 L⁻¹, respectivamente. Desta forma, pode-se estimar que o custo de

tratamento de atrazina ou os hormônios, no sistema 2, representa redução média da ordem de 70% com relação aos apresentados no sistema 1.

Pode ser observado que os custos de equipamentos e demais materiais aumenta significativamente entre o sistema 1 e o sistema 2, com capacidade aproximada de 45 vezes superior. Deve-se, porém, salientar que o custo com recursos humanos tende a diminuir devido à redução da necessidade de operação do sistema de tratamento, além de reduzir significativamente os custos de tratamento por litro de resíduo tratado, uma vez que o volume de tratamento aumenta em escala muito superior aos custos fixos.

Tabela 18 - Estimativas de custos do tratamento da atrazina

Especificação dos itens	Custos gerais			
	Item	Mensal	Item	Mensal
	Sistema 1 (0,45 L)		Sistema 2 (20 L)	
Concentrador de oxigênio*	4.000,00	33,33	4.000,00	33,33
Gerador de ozônio	6.000,00	50,00	6.000,00	50,00
Reator UV	3.000,00	25,00	3.000,00	25,00
Bomba de recirculação	2.500,00	20,83	3.700,00	30,83
Banho ultratermoestatizado	4.500,00	37,50	4.500,00	37,50
Destruidor de ozônio	400,00	3,33	400,00	3,33
Colunas de reação	500,00	4,17	500,00	4,17
Reagentes ⁽¹⁾	20,00	20,00	100,00	100,00
Energia elétrica ⁽²⁾	125,00	125,00	200,00	200,00
Manutenção do Sistema	10.000,00	83,33	30.000,00	250,00
Análises Químicas	4,00	80,00	4,00	80,00
Recursos Humanos⁽³⁾	-	1000,00	-	1000,00
Total (R\$)	31.049,00	1.482,49	52.404,00	1.814,16
Volume tratamento (L)		144,0		400,0
Total (R\$) / litro de resíduo		10,29		4,54

⁽¹⁾ Somatório da demanda de soluções alcalina e de H₂O₂; ⁽²⁾ Somatório dos consumos de energia elétrica de todos os equipamentos elétricos; ⁽³⁾ técnico de nível médio com carga semanal de 12 horas; * amortizações dos equipamentos foram realizadas considerando-se vida útil de 10 anos.

Tabela 19 - Estimativas de custos do tratamento dos hormônios

Especificação dos itens	Custos gerais			
	Item	Mensal	Item	Mensal
	Sistema 1 (0,45 L)		Sistema 2 (20 L)	
Concentrador de oxigênio*	4.000,00	33,33	4.000,00	33,33
Gerador de ozônio	6.000,00	50,00	6.000,00	50,00
Reator UV	3.000,00	25,00	3.000,00	25,00
Bomba de recirculação	2.500,00	20,83	3.700,00	30,83
Banho ultratermoestatizado	4.500,00	37,50	4.500,00	37,50
Destruidor de ozônio	400,00	3,33	400,00	3,33
Colunas de reação	500,00	4,17	500,00	4,17
Reagentes ⁽¹⁾	20,00	20,00	100,00	100,00
Energia elétrica ⁽²⁾	125,00	125,00	200,00	200,00
Manutenção do Sistema	10.000,00	83,33	30.000,00	250,00
Análises Químicas	4,00	80,00	4,00	80,00
Recursos Humanos⁽³⁾	-	1000,00	-	1000,00
Total (R\$)	31.049,00	1.482,49	52.404,00	1.814,16
Volume tratamento (L)		432,0		1200,0
Total (R\$) / litro de resíduo		3,43		1,51

⁽¹⁾ Somatório da demanda de soluções alcalina e de H₂O₂; ⁽²⁾ Somatório dos consumos de energia elétrica de todos os equipamentos elétricos; ⁽³⁾ técnico de nível médio com carga semanal de 12 horas; * amortizações dos equipamentos foram realizadas considerando-se vida útil de 10 anos.

6. CONCLUSÃO

É possível concluir que os resultados obtidos comprovam êxito em cumprir a proposta inicial de desenvolver um sistema – S1 (escala laboratorial) de alta eficiência, combinando ozônio, H₂O₂ e radiação UV-C, para degradar e mineralizar potenciais poluentes orgânicos emergentes, bem como avaliar sua efetividade para a degradação de soluções padrão preparadas, com o herbicida atrazina (ATZ) e com os hormônios 17β Estradiol (E2) e 17α Etililestradiol (EE2).

A outra proposta de elaborar e construir um sistema com maior escala – S2 (escala piloto), avaliando a sua efetividade no tratamento de uma substância potencialmente tóxica de difícil degradação (fenol) também foi executada com sucesso, inclusive obtendo resultados percentuais da ordem de 80% de mineralização e 100% de degradação. Além de a configuração do sistema viabilizar o aproveitamento do gás ozônio, residual do sistema S1, diretamente no S2, fato especialmente importante, visto que o excedente de ozônio passa a ter uma destinação nobre, diferentemente de todos os demais estudos relatados na literatura.

O propósito de desenvolver métodos para quantificação (direta e indireta) do ozônio, visando à análise da geração em tempo real do gás, bem como seu consumo durante os estudos foi eficientemente realizado.

Considerando os resultados obtidos pela realização das estimativas de custos, é possível concluir que o aumento de escala não acompanha, proporcionalmente, a redução de custos. Porém para os casos estudados houve uma redução significativa do custo em função do aumento do volume de tratamento.

Ambos os sistemas, especialmente o S2 apresentaram fácil e segura operacionalidade e elevada eficiência, tanto para a degradação quanto para a mineralização das substâncias estudadas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, M. C. A.; MORÉGULA, A. A.; MARROCOS, P. C. L.; SOUZA, S. M. M.; FARIAS, M. T. Concentração de fenol em resíduos de laboratórios de análises clínicas. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, Rio de Janeiro, v. 47, n. 4, p. 431-437, 2011.

ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; ABBASZADEGAN, M. Oxidation of bisphenol A, 17beta-estradiol, and 17alpha-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. **Environmental Toxicology**, New York, v. 19, p. 257-264, 2004.

APOLLO RAYS. Varsóvia, Polônia, 2009. Disponível em: <http://apollorays.com/Company.html>. Acesso em: 10 mar. 2014.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 1999. p. 315-393.

BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. **Journal of Electrostatics**, Amsterdam, v. 56, p. 77-86, 2002.

BALCI, B.; OTURAN, N.; CHERRIER, R.; OTURAN, M. A. Degradation of atrazine in aqueous medium by electro-catalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. **Water Research**, Oxford, v. 43, p. 1924-1934, 2009.

BAKER, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, Amsterdam, v. 1218, p. 8036-8059, 2011.

BARROS NETO, B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 414 p.

BASTOS, A. E. R. **Seleção e isolamento de microorganismos degradadores de fenol, em dois sistemas de uso da terra em Ariquemes-Rondônia**. 1995. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

BECK, I. C.; BRUHN, R.; GANDRASS, J. Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the baltic sea using the yeast estrogen screen. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, p. 1870–1878, 2006.

BENDASSOLLI, J. A.; MAXIMO, E.; IGNOTO, R. F.; TAVARES, G. A. Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 612-617, 2003.

BEVILAQUA, J. V.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G.; SANTANA JUNIOR, D. L. Phenol removal through combined biological and enzymatic treatments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 19, p. 151-158, 2002.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos" fica revogada a Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, de 02 de junho de 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Seleção, uso e interpretação de programas de ensaios de proficiência (EP) por laboratórios - 2000**. Brasília, DF: ANVISA, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, de 20 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 7E de 10 jan. 2001. Seção 1, p. 26. Disponível em <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf>. Acesso em: 03 set. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 GM, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 03 set. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 53, de 18 de março de 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2012.

CAMPBELL, C. G.; BORGLIN, S. E.; GREEN, F. B.; GRASON, A.; WOZEI, E.; STRINGFELLOW, W. T. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, p. 1265-1280, 2006.

CANADA. Disponível em: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/index-eng.php#a16. Acesso em: 10 ago. 2012.

CHEN, C.; YANG, S.; GUO, Y.; SUN, C, GU, C, XU, B. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 172, p. 675-684, 2009.

COELHO, F.; LACERDA, J. G. A.; THOMAZ, E.; CARNEIRO, E. M.; GOMES, L.; TEIXEIRA, E. N.; SOLFERINI, V. N.; COELHO, R. F.; FURLANI, R. P. Z.; GÂNDARA,

A. L. N.; PONIZI, A. L.; REHDER, V. L. G.; CAUSO NETO, J. P.; ROMANO, J. A. Implantação de um programa institucional de Gerenciamento de Resíduos da Unicamp – Resultados preliminares. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., 2002, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2002. 1 CD-ROM.

COLEMAN, H. M.; ABDULLAH, M. I.; EGGINS, B. R.; PALMER, F. L. Photocatalysis degradation of 17 β -estradiol, estradiol and 17 α -ethynylestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 55, p. 23-30, 2005.

CORREIA, F.; MERCANTE, F.; FABRICIO, A.; CAMPOS, T.; VARGAS JUNIOR, E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia Meio Ambiente**, Curitiba, v. 17, p. 37-46, 2007.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

DE CONTO, S. M. Gestão de resíduos em universidades: uma completa relação que se estabelece entre heterogeneidade de resíduos, gestão acadêmica e mudanças comportamentais. In: DE CONTO, S. M. (Ed.). **Gestão de resíduos em universidades**. Caxias do Sul: EDUCS, 2010. cap. 1, p. 17-32.

DE FREITAS, A. M.; SIRTORI, C.; LENZ, C. A.; PERALTA ZAMORA, P. G. Microcystin-LR degradation by solar photo-Fenton, UV-A/photo-Fenton and UV-C/H₂O₂: a comparative study. **Photochemical & Photobiological Sciences**, Cambridge, v. 12, p. 696-702, 2013.

DE LAAT, J.; BERGER, P.; POINOT, T. et.al. Modeling the oxidation of atrazine by H₂O₂/UV: Estimation of kinetic parameters. **Ozone Science Engineering**, London, v. 19, p. 395-408, 1999.

DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2008. p. 243-308.

DI VITTA, P. B.; FARIA, D. L. A.; MARZORATI, L.; BAPTISTA, M.; BERTOTTI, M.; SERRANO, S. H. P.; DI VITTA, C.; BAADER, W. J. Gerenciamento de resíduos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., 2002, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2002. 1 CD-ROM.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata, Argentina: Digital Graphic, 2001. p. 3-26.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, Oxford, v. 36, p. 1034–1042, 2002.

FERNADES, A. N.; GLOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17 β -Estradiol e 17 α Etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GAMES L. M.; STAUBACH, J. A. Reaction of nitrilotriacetate with ozone in model and natural waters. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 14, p. 571-576, 1980.

GERBASE, A. E.; GREGÓRIO, J. R.; CALVETE, T. Gerenciamento dos resíduos da disciplina Química Inorgânica II do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 397-403, 2006.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 8, p. 553-597, 2004.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understand ozone and its application**. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 264-267, 2007.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

HAN, H.; QIU, W.; GAO, W. Adsorption of estrone in microfiltration membrane filters. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 165, p. 819-826, 2010.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water source from the Upper Detroit River, Ontario, Canada. **Water Research**, Oxford, v. 40, p. 2259-2266, 2006.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Amsterdam, v. 13, p. 361-377, 1993.

HUSTON, P. P.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulation in water by photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, Oxford, v. 33, n. 5, p. 1238-1246, 1999.

INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION - IOA. Quality Assurance Committee. **Iodometric method for the determination of ozone in a process gas**. Revised Standardized Procedure 001/96. Paris, 1996.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático. Instituto de Química - UNICAMP**, Campinas, v. 1, p. 1-10, 2004.

JARDIM, W. F.; HUANG, C. P. Gas-phase photocatalytic destruction of H₂S using UV/TiO₂. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL OXIDATION: Technology for the Nineties, 6., 1996, Nashville, TN. **Proceedings...** Lancaster: Technomic Publishing Co, 1996.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. DI D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 84, p. 3-8, 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DÚRAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, p. 425-428, 1999.

KUSTER, M.; DE ALDA, M. J. L.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTIN-ALONSO, J.; BARCELÓ, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 358, p. 112-123, 2008.

KUSTER, M.; DIAZ-CRUZ, S.; ROSELL, M. Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. **Chemosphere**, Oxford, v. 79, p. 880-886, 2010.

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

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

LIU R, ZHOU JL and WILDING A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroid in water by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, Amsterdam, v. 1022, p. 179-189, 2004.

LIZ, M. V.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Considerações sobre o preparo de amostras contendo micropoluentes estrogênicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1213-1215, 2012.

LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Use of solid-phase extraction in various of its modalities for sample preparation in the determination of estrogens and progestogens in sediment and water. **Journal of Chromatography, A**, Amsterdam, v. 938, p 145-153, 2001.

LUCK, F.; DJAFER, M.; VEL LEITNER, N. K.; GOMBERT, B.; LEGUBE, B. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 287-292, 1997.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M., Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 47, p. 105-115, 2008.

MANZANO, N. Saúde para a lavoura. **Agroanalysis**, São Paulo, v. 19, p. 11-13, 1999.

MARTINEZ, N. S. S.; FERNANDEZ, J. F.; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S. Pre oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 101, p. 315-322, 2003.

MARTINAZZO, R.; DICK, D. P.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B.; PERALBA, M. C. R. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1378-1384, 2011.

MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T.; UEHARA, N.; SHIRAKASHI, T. Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. **Eletochimica Acta**, Amsterdam, v. 52, p. 3242-3249, 2007.

NOLASCO, F. R. **Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto**. 90 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

NOLASCO, F. R.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em universidades: Análise crítica e recomendações. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 118-124, 2006.

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

OPPELT, E. T. Harzardous waste destruction - thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 20, n. 4, p. 312-318, 1986.

OTURAN, N.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. A review. **Journal of Environmental Engineering and Management**, Iași, Romênia, v. 19, p. 235-255, 2009.

PEREIRA, S. V.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S.; SANS, C.; DEZOTTI, M. W. C. Influence of EfOM on the oxidation of micropollutants by ozone and UV/H₂O₂ in secondary effluents. **Journal of Environmental Science and Engineering**, Libertyville, Ill., v. 5, n. 6, p. 789-798, 2011.

PICKERING, A. D.; SUMPTER, J. P. Comprehending endocrine disrupters in aquatic environments. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 37, p. 331A-333A, 2003.

PINTO-ZEVALLOS, D. M.; ZARBIN, P. H. G. A química na agricultura: Perspectiva para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 10, p. 1509-1513, 2013.

PIRES, J. **Avaliação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV na remoção do hormônio 17 β -estradiol presente em efluentes de produção de medicamentos hormonais de uso veterinário**. 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP, Ribeirão Preto, 2009.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO - PNUD. Brasília, DF, 2013. <http://www.pnud.org.br/> 2014.

REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 21-27, 2011.

SALDANHA, G. C.; BASTOS, W. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT in fishes and soils of lakes from brazilian Amazon: case study of puruzinho lake (Amazon, Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 306-311, 2010.

SANCHEZ-AVILA, J.; BONET, J.; VELASCO, G.; LACORTE, S. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a municipal wastewater treatment plant. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, p. 4157-6167, 2009.

SANZ, J.; LOMBRANÃ, J. I.; DE LUIS, A. M.; ORTUETA, M.; VARONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 1, p. 45-50, 2003

SCHÄFER, A. I.; AKANYETI, I.; SEMIÃO, A. J. C. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 164, p. 100-117, 2011.

SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G. A. R.; SIMÃO, R. C. G. New aspects on atrazine biodegradation. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 53, n. 2, p. 487-496, 2010.

SHIN, W. T.; MIRMIRAN, A.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Ozonation using microbubbles formed by electric fields. **Separation and Purification Technology**. Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 271-282, 1999.

SIGMA-ALDRICH. **Phenol**. St. Louis, 2014. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/185450?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 10 fev. 2014.

SILVA, C. G. A. D.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, p. 665-676, 2011.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia-SP. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 689-694, 2006.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA SINDAG. **Uso de defensivos é intensificado no Brasil**. São Paulo, 2013. Disponível em: http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2278. Acesso em: 10 set. 2013.

SOUZA, B. S. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazine de um efluente secundário de ETE para fins de reuso**. 2011. 165 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

STANKO, J. P.; ENOCH, R. R.; RAYNER, J. L.; DAVIS, C. C.; WOLF, D. C.; MALARKEY, D. E.; 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**, Elmsford, v. 30, n. 4, p. 540-549, 2010.

SZYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Electrochemical oxidant generation for wastewater treatment. In: SERQUEIRA, C.A.C. (Ed.). **Environmental oriented electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 103-128.

TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA – USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 732-738, 2005.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida Padron por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007.

TOSCANO, I. A. S. **Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoenensaio (ELISA)**. 1999. 107 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 1999.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de transferencia de massa**. 2. ed. São Paulo: McGraw Hill, 1991.

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

USEPA. Priority pollutants. Washington, DC, 2013. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>. Acesso em: 10 ago. 2013.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, Oxford, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. J. Photochemical transformation of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A**, Lausanne, v. 155, p. 243-252, 2003.