UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton

ANDERSON SAVIO DE MEDEIROS SIMÕES

João Pessoa – PB - Brasil
Abril / 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton

ANDERSON SAVIO DE MEDEIROS SIMÕES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

ORIENTADORA: Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano

2º ORIENTADOR: Dr. Renato Falcão Dantas

João Pessoa – PB - Brasil
Abril/ 2013

S593e Simões, Anderson Savio de Medeiros.
Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton / Anderson Savio de Medeiros Simões.-- João Pessoa, 2013.
117f. : il.
Orientadores: Ilda Antonieta Salata Toscano, Renato Falcão Dantas
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Microcontaminantes. 3. Radiação UV. 4. Foto Fenton.

UFPB/BC CDU: 54(043)

Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton.

Tese de Doutorado de Anderson Sávio de Medeiros Simões aprovada pela banca examinadora em 04 de abril de 2013:

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Maria da Conceição Silva Barreto
Examinadora

Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho
Examinadora

Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Examinadora

Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho e todas as minhas realizações profissionais e acadêmicas ao meu filho Miguel, à minha esposa Isabella, aos meus familiares, aos meus amigos e principalmente aos meus pais Antônio e Ana.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo carinho e pela dedicação para comigo, sendo meu exemplo de formação humana e de caráter, que carregarei por toda minha vida.

Ao meu filho, à minha esposa, aos meus irmãos, à minha tia, aos meus sobrinhos e aos meus familiares, pelo incentivo constante, para que eu conseguisse alcançar todos meus objetivos e superar todos os meus obstáculos.

À professora Ilda Toscano pela orientação e pela amizade em todos os momentos necessários.

Às professoras Fátima Trindade, Gladys Nery e Teresa Saldanha eternas incentivadoras no decorrer da minha vida acadêmica.

Ao professor e amigo Renato Falcão pelo apoio e ensinamentos constantes que me fizeram alcançar meu objetivo.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba pelos ensinamentos determinantes na minha formação.

Aos amigos do curso e do LEQA/UFPB, pela convivência e pelo companheirismo durante o decorrer desses anos.

À professora Valdinete Lins da Silva e aos colegas do LEAQ/UFPE pela oportunidade e apoio na realização dos meus trabalhos.

Ao professor Santiago Esplugas e aos colegas do departamento de Engenharia Química da Universidade de Barcelona pela atenção durante meu período de estadia para o desenvolvimento de minhas atividades.

RESUMO

O surgimento e a identificação dos microcontaminantes orgânicos têm atraído o interesse de inúmeros pesquisadores para o desenvolvimento e melhoria nos processos de degradação desses contaminantes de efluentes. Em geral, a degradação de microcontaminantes por processos convencionais é bastante dificultada, em razão das baixas concentrações que eles são encontrados. Desta forma, o processo foto Fenton e a Radiação Ultravioleta (UV) têm sido uma alternativa promissora na eliminação deste tipo de contaminação da água. O presente trabalho teve como objetivo realizar o estudo da degradação, em efluentes, da atrazina (ATZ) utilizando o processo foto Fenton e da degradação dos fármacos propranolol (PRO) e metronidazol (MET) utilizando radiação UV. No estudo da degradação da ATZ (0,1 mg L^{-1}) foi utilizado o processo foto Fenton UV-A (H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1} e Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}), sendo obtida uma degradação do microcontaminante de cerca de 62%, e o processo foto Fenton UV-C (H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1} e Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}), obtendo 98 % de degradação da ATZ. A análise da remoção da matéria orgânica durante o tratamento foto Fenton mostrou que não houve alteração significativa nos parâmetros estudados. No estudo da degradação por fotólise UV das soluções dos fármacos (100 mg L^{-1}), foram obtidas taxas de degradação de 35% (PRO) e 50% (MET), após 8 horas de tratamento, enquanto que no processo utilizando a luz solar foram obtidos taxas de degradação de 36% (PRO) e 16% (MET). A partir das contantes cinéticas e das meias-vidas obtidas, foi verificado que a fotólise direta utilizando a radiação solar é tão eficaz quanto o sistema utilizando radiação UV-C para promover a fotodegradação do PRO, e para o MET, os resultados mostraram que o fármaco apresenta uma maior taxa de degradação quando a radiação UV-C foi utilizada.

Palavras-chave: Microcontaminantes; Radiação UV; foto Fenton.

ABSTRACT

The occurrence and identification of organic microcontaminants has attracted the interest of many researchers for the development and improvement in processes for the removal of these contaminants from effluents. In general, degradation of microcontaminants by conventional methods is very difficult, because of the low concentrations that they are found. Thus, the photo Fenton process and Ultraviolet Radiation (UV) has been a promising alternative for the removal of such water contamination. This study aims to perform the investigation of degradation, in effluent, of atrazine (ATZ) using the photo Fenton process and degradation of the pharmaceuticals propranolol (PRO) and metronidazole (MET) using UV radiation. In the ATZ (0,1 mg L^{-1}) degradation study, UV-A photo Fenton process was used (H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1} e Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}), achieving a microcontaminant degradation of about 62 %, and the UV-C photo-Fenton process (H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1} e Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}), reached about 98% of ATZ degradation. The analysis of organic matter removal during the photo Fenton treatment showed no significant change in the studied parameters. In the UV photolysis degradation study of the pharmaceuticals solutions (100 mg L^{-1}) a degradation of 35% (PRO) and 50% (MET) was obtained after 8 hours of treatment, whereas using solar radiation a degradation of 36% (PRO) and 16% (MET) were obtained. From the kinetic constants and half-lives calculated, it was found that direct photolysis using solar radiation was so effective as the system using UV-C radiation to promote photodegradation of PRO, and for the MET results showed that the pharmaceutical has a higher degradation rate when the UV-C radiation was employed.

Palavras-chave: Microcontaminants; UV Radiation; photo Fenton.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Contaminantes orgânicos em águas doces – classe I..... 06

TABELA 2 - Exemplos de contaminantes emergentes..... 09

TABELA 3 - Contaminantes orgânicos persistentes..... 12

TABELA 4 - Valores médios obtidos para os parâmetros de caracterização das amostras do efluente..... 53

TABELA 5 - Valores médios para a recuperação da atrazina após a extração em fase sólida..... 54

TABELA 6 - Valores médios para a remoção na DQO, na absorbância UV_{254} e no NO_3^- para a solução dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após 8 horas de fotólise UV..... 71

TABELA 7 - Valores médios para a DQO/DBO_5 para a solução dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após 8 horas de fotólise UV..... 72

TABELA 8 - Valores médios para IC_{50} para a solução dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após 8 horas de fotólise UV..... 73

TABELA 9 - Dados cinéticos para a fotólise das soluções dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1})..... 76

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Estrutura química da Atrazina..... 34

FIGURA 2- Estrutura química do Propranolol..... 36

FIGURA 3- Estrutura química do Metronidazol..... 37

FIGURA 4- Fluxograma ilustrando o procedimento experimental para o estudo da degradação dos microcontaminantes de efluentes..... 39

FIGURA 5- Ilustração da ETE Gavá-Viladecans..... 40

FIGURA 6- Reator utilizado no processo foto Fenton..... 42

FIGURA 7- Reator utilizado na fotólise UV..... 49

FIGURA 8- Perfil da degradação da ATZ durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 55

FIGURA 9- Perfil da concentração de H_2O_2 durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 56

FIGURA 10- Perfil do COT durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 57

FIGURA 11- Perfil da DQO durante o processo Foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 58

FIGURA 12- Perfil da aromaticidade durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ

= 365 nm)..... 59

FIGURA 13- Evolução da DQO/DBO_5 durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 60

FIGURA 14- Inibição da atividade fotossintética das algas durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 61

FIGURA 15- Evolução da turbidez durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 62

FIGURA 16- Comparação dos parâmetros físico-químicos durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm)..... 63

FIGURA 17- Perfil da degradação da ATZ durante o processo foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm)..... 64

FIGURA 18- Perfil da concentração de H_2O_2 durante o processo foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm)..... 65

FIGURA 19- Perfil do COT durante o processo foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm)..... 66

FIGURA 20- Perfil da DQO durante o processo Foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm)..... 67

FIGURA 21- Perfil da aromaticidade durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm)..... 68

FIGURA 22- Espectros de Absorção UV (200 - 400 nm) do (a) Propranolol (100 mg L^{-1}) e (b) Metronidazol (100 mg L^{-1})..... 69

FIGURA 23- Porcentagem de degradação dos fármacos em solução (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após o processo de fotólise UV..... 71

FIGURA 24- Perfil da degradação dos fámacos em solução (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) durante 8 horas de fotólise utilizando radiação UV-C e luz solar..... 74

FIGURA 25- Perfil da degradação dos fármacos (100 mg L^{-1}) durante 8 horas de fotólise utilizando radiação UV-C..... 75

FIGURA 26- Perfil da degradação dos fármacos (100 mg L^{-1}) durante 8 horas de fotólise utilizando luz solar..... 75

LISTA DE SIGLAS

ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
POA	Processos de Oxidação Avançada
CE	Contaminantes Emergentes
COP	Contaminantes Orgânicos Persistentes
DE	Desreguladores Endócrinos
UV	Ultravioleta
ATZ	Atrazina
PRO	Propranolol
MET	Metronidazol
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
COT	Carbono Orgânico Total
NPOC	Carbono Orgânico Não-Purgável
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EFS	Extração em Fase Sólida
IC	Concentração Inibitória

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	01
2.	OBJETIVOS.....	03
2.1.	Objetivos Gerais.....	03
2.2.	Objetivos Específicos.....	03
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	05
3.1.	Contaminantes Orgânicos.....	05
3.1.1.	Microcontaminantes no meio ambiente.....	07
3.1.1.1.	Contaminantes Emergentes (CE).....	08
3.1.1.2.	Contaminantes Orgânicos Persistentes (COP).....	11
3.2.	Uso da Radiação Ultravioleta no tratamento de água.....	13
3.3.	Processos de Oxidação Avançada (POA).....	16
3.3.1.	Processo Fenton.....	20
3.3.2.	Processo foto Fenton.....	23
3.3.3.	Ozonização.....	26
3.3.4.	Processo UV/H_2O_2.....	28
3.3.5.	Fotocatálise Heterogênea.....	30
3.4.	TESTES DE TOXICIDADE.....	32
3.5.	Justificativa do Trabalho.....	34
3.5.1.	Degradação da Atrazina	34
3.5.2.	Degradação de Fármacos.....	36
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.1.	Fluxograma com as etapas experimentais realizadas no trabalho.....	38

4.2. Etapa 1: Degradação da Atrazina de efluentes..... 40
4.2.1. Processo foto Fenton..... 41
4.2.2. Extração em Fase Sólida (EFS)..... 43
4.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)..... 44
4.2.4. Quantificação e Eliminação do H_2O_2 residual..... 44
4.2.5. Carbono Orgânico Total (COT)..... 45
4.2.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO)..... 45
4.2.7. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)..... 46
4.2.8. Aromaticidade..... 47
4.2.9. Turbidez..... 47
4.2.10. Teste de Toxicidade – Luminotox..... 47
4.3. Parte 2: Estudo da degradação de fármacos..... 48
4.3.1. Fotólise UV (Fotólise Direta)..... 48
4.3.2. Determinação de Nitrato (NO_3^-)..... 49
4.3.3. Espectrometria UV..... 49
4.3.4. Teste de Toxicidade..... 50
4.3.5. Fotólise por Luz Solar..... 51
4.3.6. Estudo Cinético..... 52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 53
5.1. Etapa 1: Degradação da Atrazina..... 53
5.1.1. Caracterização das Amostras..... 53
5.1.2. Recuperação da Atrazina..... 54
5.1.3. Processo foto Fenton UV-A..... 54
5.1.3.1. Remoção da Matéria Orgânica..... 56
5.1.3.2. Análise da Biodegradabilidade e da Toxicidade..... 60

5.1.3.3. Turbidez..... 62

5.1.3.4. Comparação dos Parâmetros Físico-químicos..... 62

5.1.4. Processo foto Fenton UV-C..... 63

5.1.4.1. Remoção da Matéria Orgânica..... 65

5.2. Etapa 2: Degradação dos fármacos..... 68

5.2.1. Fotólise Direta UV..... 70

5.2.2. Análise da biodegradabilidade e da toxicidade..... 72

5.2.3. Radiação Solar *versus* Radiação UV-C..... 73

5.2.4. Estudo Cinético..... 74

6. CONCLUSÕES..... 77

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 80

8. REFERÊNCIAS..... 81

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006), aproximadamente 1,2 bilhões de pessoas não têm acesso à água para consumo doméstico, e cerca de 2,18 milhões de pessoas morrem por ano devido ao fato de não possuírem água com qualidade aceitável para consumo, higiene pessoal e outros usos diários. As projeções indicam que, até 2050, mais de 45% da população mundial não terá acesso à água potável.

De modo a diminuir o impacto ambiental e social da escassez de água no planeta, programas de reutilização de água têm crescido e vêm sendo incentivados nos últimos anos. A reutilização da água corresponde ao uso de efluentes, tratados ou não, para fins benéficos, tais como irrigação, uso industrial e fins urbanos não-potáveis (WEBER, 2010), desta forma diminuindo problemas de demanda de água para a população.

A água é um recurso natural de grande importância para todos os seres vivos, por ser a base de toda vida na Terra, sendo o constituinte majoritário do nosso organismo, compondo células e participando de processos biológicos. Por isso, o mau uso dos recursos hídricos e a sua poluição, por atividades humanas ou por outras fontes naturais, afetam diretamente a qualidade de vida da população.

Durante as últimas décadas, as pesquisas sobre o impacto da poluição da água tiveram como foco principalmente os poluentes convencionais. A poluição pode ser definida como “a introdução pelo homem no meio-ambiente de substâncias ou energia passíveis de causar danos à saúde, aos recursos naturais, aos sistemas ecológicos ou interferir com o meio-ambiente” (HOLDGATE, 1981). Atualmente, diferentes fontes de poluição da água são identificadas, sendo uma tarefa de difícil realização a redução na quantidade de contaminantes liberados no ambiente por meio de métodos de tratamento convencionais (DANTAS, 2005).

Nas últimas décadas, diversos contaminantes orgânicos tóxicos têm sido encontradas no meio ambiente, principalmente em águas superficiais, em concentrações na ordem de μg L^{-1} e ng L^{-1}, os chamados microcontaminantes orgânicos (ESCHER *et al*., 2011). Dentre estes, os fármacos e os herbicidas têm se destacado como substâncias que apresentam toxicidade para o meio ambiente,

provocando efeitos adversos em diferentes espécies de animais, e possivelmente ao homem.

A recalcitrância destes compostos favorece a permanência dos mesmos por longos períodos de tempo na matriz aquática, fazendo com que sejam crescentes às pesquisas para estudo da degradação e da remoção destas substâncias em efluentes. Portanto, novos estudos dos processos capazes de eliminar ou degradar estes “novos” contaminantes são necessários, e dentro deste contexto, a radiação Ultravioleta (UV) e os Processos de Oxidação Avançada (POA), em especial o processo foto Fenton, têm se destacado como processos eficientes no tratamento de efluentes.

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a degradação de microcontamintes em efluentes utilizando a radiação UV e o processo oxidativo avançado foto Fenton.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado foto Fenton na degradação do microcontaminante atrazina em efluentes, como também, avaliar a fotodegradação dos fármacos propranolol e metronidazol em soluções aquosas sintéticas, utilizando radiação UV.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência do processo foto Fenton UV-A, na degradação da ATZ em efluentes através de medidas da porcentagem de degradação deste contaminante, de Carbono Orgânico Total (COT), de Demanda Química de Oxigênio (DQO), de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), de Aromaticidade, de Turbidez e de Toxicidade (Teste Luminotox);

- Através da razão DQO/DBO_5, calculadas durante o processo foto Fenton UV-A, avaliar a recalcitrância dos compostos intermediários formados na degradação da ATZ em efluentes;

- Avaliar a toxicidade dos compostos intermediários formados na degradação da ATZ em efluentes secundários durante o processo foto Fenton UV-A;

- Avaliar a eficiência do processo foto Fenton UV-C, na degradação da ATZ em efluentes através de medidas da porcentagem de degradação deste contaminante, de COT, de DQO e de Aromaticidade;

- Estudar a fotólise direta de soluções aquosas de Propranolol (PRO) e de Metronidazol (MET) por meio da radiação UV-A e UV-C, através de medidas da porcentagem de degradação dos fármacos, de Demanda Química de Oxigênio

(DQO), de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), de Aromaticidade, da quantidade de nitratos (NO_3^-) e de Toxicidade (teste baseado na inibição do crescimento das raízes de Cebola – *Allium Cepa*);

- Através da razão DQO/DBO_5, calculadas durante a fotólise UV, avaliar a biodegradabilidade dos compostos intermediários formados na degradação dos fármacos;

- Comparar a eficiência da fotólise UV-C e da fotólise usando luz solar na degradação dos fármacos PRO e MET;

- Verificar a cinética do processo de degradação dos fármacos PRO e MET através da fotólise UV-C e luz solar.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. CONTAMINANTES ORGÂNICOS

No mundo atual, a contaminação dos recursos naturais faz parte de uma discussão que está, cada vez mais, ganhando espaço em todos os setores da população, quer seja no campo social ou econômico, e ainda mais evidente no campo científico. As abordagens a respeito do tratamento da água ocorrem principalmente devido ao fato de que, mesmo num planeta onde aproximadamente 71% da superfície é recoberta por água, muitas localidades ainda não têm acesso ao recurso com características de potabilidade adequadas às necessidades do consumo humano (GRASSI, 2001).

Aproximadamente um terço de todos os compostos orgânicos produzidos tem como destino final o meio ambiente. Cerca de 800 compostos químicos, incluindo mais de 600 compostos orgânicos, muitos dos quais biologicamente ativos, têm sido detectados em diferentes amostras de água. Destes, 118 agentes químicos são considerados mundialmente como prioritários para efeito de controle ambiental.

Na União Européia, a Diretiva Quadro da Água (DQA) nº 2455/2001/CE definiu uma lista de 33 substâncias prioritárias como contaminação da água, incluindo pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, benzeno, compostos halogenados (CLARA *et al.*, 2012) entre outras, devido as suas utilizações em grande escala e concentrações elevadas.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005, que foi complementada pela Resolução CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011, regulamenta a concentração de alguns contaminantes orgânicos (Tabela 1), dentre os quais estão presentes substâncias que em outros países sua presença nos efluentes estão completamente proibidas.

Dentre os contaminantes orgânicos, alguns encontrados em águas de mananciais do Brasil (BORTOLUZZI *et al.*, 2006), podemos destacar a atrazina (ATZ), um dos herbicidas mais amplamente utilizados na agricultura, que segundo a *Environmental Protection Agency* (EPA) é um possível agente carcinógeno humano e devido a sua presença e de seus subprodutos de degradação em águas

superficiais e subterrâneas, vários países europeus restringiram ou baniram seu uso (DICK *et al.*, 2010).

Tabela 1. Contaminantes orgânicos em águas doces – classe I.

Contaminantes Orgânicos	Valor Máximo ($\mu g.L^{-1}$)
Aldrin + Diedrin	0,03
Atrazina	2,0
Benzeno	0,005
Benzopireno	0,7
Carbaril	70,0
Clordano (cis + trans)	0,3
DDT	1,0
Demeton	14,0
1,2-Dicloroetano	0,01
1,1-Dicloroeteno	30,0
Dodecacloro Pentaciclodecano	0,001
Endrin	0,2
Fenóis Totais	0,01
Glisofato	280,0
Gution	0,005
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,03
Lindano	2,0
Malation	100,0
Metoxicloro	20,0
Paration	35,0
PCBs	0,001
Pentaclorofenol	0,009
Tetracloreto de carbono	0,003
Tetracloroeteno	0,01
Toxafeno	0,21
Tricloroeteno	0,03

Fonte: BRASIL, 2005.

Por muito tempo, os trabalhos desenvolvidos na área de tratamento de efluentes foram direcionados ao grupo dos poluentes considerados prioritários, grande parte dos quais corresponde a espécies orgânicas resistentes e de acentuado caráter tóxico (ex. hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e bifenilas policloradas). Nos últimos anos, entretanto, outros importantes microcontaminantes e fontes de contaminação têm sido evidenciados, o que faz com que a disponibilização de sistemas de tratamento permaneça como importante desafio da área (CRUZ, 2010).

3.1.1. MICROCONTAMINANTES NO MEIO AMBIENTE

O crescimento da preocupação devido ao uso excessivo de produtos que liberam os contaminantes orgânicos no meio ambiente tem aumentado significativamente nos últimos anos. Ao longo das décadas, a degradação ambiental vem ocorrendo de diversas formas, onde uma atenção especial foi destinada, a partir de 1990, aos microcontaminantes orgânicos (FERREIRA, 2005).

Os Contaminantes Emergentes (CE), dos quais fazem parte os fármacos, os produtos de higiene pessoal e de uso doméstico, os hormônios, os agentes tensoativos, os conservantes, os filtros UV, entre outros (HERNÁNDEZ-LEAL, 2011) e os Contaminantes Orgânicos Persistentes (COP), são substâncias que vêm sendo investigadas por pesquisadores (BILA & DEZOTTI, 2007), alguns dos quais fazendo parte dos Contaminantes Prioritários (CP), encontrados na legislação ambiental de diversos países por apresentarem alta toxicidade, alta persistência ambiental e elevado potencial de bioacumulação (SANCHES, 2010).

O desenvolvimento destes produtos resultou em inúmeros benefícios ao homem, entretanto, quando lançados no meio ambiente vêm provocando danos aos mananciais, aos solos e à água (MIERZWA, 2009). São considerados microcontaminantes, devido aos potenciais efeitos adversos que podem causar nos ecossistemas e na saúde humana (NEALE *et al.*, 2011). Não precisam ser persistentes no meio ambiente para provocarem danos aos seres vivos, pois sua transformação pode ser compensada por sua contínua introdução no meio ambiente (PETROVIC, 2003).

O surgimento e a identificação dos microcontaminantes orgânicos tem atraído o interesse de inúmeros pesquisadores, sendo crescente o número de pesquisas para o desenvolvimento e melhoria nos processos de remoção desses contaminantes (BAUERLEIN *et al.*, 2012). Em geral, a degradação destes micropoluentes por processos convencionais é bastante dificultada, em razão das baixas concentrações em que são encontrados e da usual resistência derivada da sua natureza química (DURIGAN, 2012).

O aperfeiçoamento das técnicas analíticas vem provocando um aumento significativo do número de microcontaminantes identificados e quantificados nos

efluentes (BISCEGLIA *et al.*, 2010). Como os estudos de monitoramento de microcontaminantes no Brasil em esgotos, águas superficiais e de abastecimento, ainda são incipientes (SOUZA, N., 2011) e como no Brasil ainda não existindo uma legislação específica que regulamente a concentração de alguns destes compostos como contaminação em águas residuais ou em água potável, o estudo de novas propostas de remoção destes contaminantes tem se tornado bastante relevante.

3.1.1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)

Os CE são poluentes que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas, não possuem uma legislação para regulamentar a concentração máxima permitida para que sua presença no meio ambiente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (SILVA, 2011).

Compreendem os fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, subprodutos industriais, e drogas ilícitas (Tabela 2). São dispersos amplamente no meio ambiente, por intermédio das atividades humanas, e são "emergentes" em águas superficiais e subterrâneas, como resultado de emissões industriais, de derrames acidentais, da aplicação controlada (por exemplo, pesticidas na agricultura) e das atividades de consumo, incluindo a excreção e a disposição natural (BRAVO, 2009).

Os efeitos desses contaminantes em águas naturais não são muito conhecidos; entretanto, a grande preocupação em relação à sua presença, diz respeito aos potenciais efeitos adversos para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos (HOMEM, 2011). Muitos deles são classificados como desreguladores endócrinos (DE), e consequentemente causam danos em um organismo saudável ou em seus descendentes ou subpopulações.

Sendo uma das classes dos CE mais pesquisada, os fármacos, de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, analgésicos, anti-hipertensivos, entre outros, têm sido detectados em esgotos domésticos, águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de μg L^{-1} e ng L^{-1} em várias partes do mundo (MELO *et al.*, 2009).

Tabela 2. Exemplos de contaminantes emergentes

Contaminante	Classe Química
(I) Fármacos	
Antibióticos	Trimetropina, eritromicina, lincomicina, Sulfametoxazol, flumequina
Analgésicos e Anti-inflamatórios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofen, ácido acetíl salicílico, diclorofenaco, fenoprofeno.
Psicotrópicos	Diazepan
Anti-epiléticos	Carbamazepina
β-bloqueadores	Metoprolol, propranolol, timolol
(II) Esteroides e Hormônios Sexuais	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
(III) Produtos de Higiene Pessoal	
Fragrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos
Protetores Solares	Benzofenona
Repelentes	N,N-dietiltoluamida
(IV) Antisépticos	Triclosano, clorofeno
(V) Detergentes e seus metabólitos	Alquilfenóis e compostos perfluorados
(VI) Retardadores de chama	Difenil éteres polibrominados (PBDEs). bisfenol A
(VII) Aditivos da gasolina	Dialquil éteres, metil-ter-butil éter (MTBE)
(VIII) Subprodutos da desinfeção	Bromoácidos, bromoacetonitrilos, Bromoaldehídos, cianoformaldeídos

Fonte: BARCELÓ, 2003.

Muitas classes de fármacos são usadas em quantidades semelhantes às de muitos pesticidas e outros microcontaminantes orgânicos, mas não são obrigados a passar pelos mesmos testes rigorosos para o conhecimento de seus efeitos e destino final no meio-ambiente (JONES, 2001). Na Europa, cerca de 4.000

diferentes compostos farmacêuticos ativos, usados como medicamentos de uso humano e veterinário, são suscetíveis de atingir os compartimentos ambientais (MOMPELAT, 2009).

A presença de fármacos nos efluentes e os riscos potenciais associados com lançamentos de fármacos para o meio ambiente tornaram-se uma questão cada vez mais importante para os órgãos de regulação ambiental (CRANE, 2006). É verificado, por exemplo, que resíduos de antibióticos no meio ambiente geram grande preocupação por causa do potencial desenvolvimento de resistência bacteriana (EICKHOFF, 2009).

Os fármacos usados pelo homem podem ser excretados no meio ambiente, na forma metabolizada ou não, juntamente com a urina e fezes (KOEHLER *et al.*, 2012), atingindo as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente, não sendo totalmente removidas e resistindo aos processos convencionais de tratamento (RODIL, 2012).

Os efluentes tratados contendo fármacos que não são removidos nas ETEs são lançados no corpo receptor, contaminando rios, estuários, lagos e em alguns casos, podendo atingir águas subterrâneas e águas para consumo. Ao serem removidos nas ETEs, estes compostos podem ser transferidos para as lamas que são aplicadas na agricultura, podendo contaminar o solo, escoar os seus lixiviados para as águas superficiais, bem como poderá ocorrer a sua infiltração, pondo em risco a qualidade das águas subterrâneas (ROQUE, 2009).

Tais compostos não têm limites ambientais estabelecidos, pois apenas há alguns anos são considerados potencialmente tóxicos ao meio ambiente, e pouco se conhece sobre os possíveis efeitos sinérgicos que podem ocorrer no ambiente, os quais provavelmente devem ser dependentes do comportamento farmacocinético do composto, como meia-vida, metabolismo, excreção etc. (ALMEIDA *et al.*, 2005).

Fazendo parte dos principais CE estudados por pesquisadores, os hormônios podem ser considerados DE, e estudos mostram que tais substâncias em determinanadas concentrações podem afetar o desenvolvimento de peixes e de aves em condições de laboratório (ARIKAN, 2008).

No homem, os hormônios são excretados na urina sob a forma de compostos conjugados (acetatos, sulfatos e glucoronatos), onde podem ser reativados por

microorganismos, surgindo na forma ativa nos efluentes, nas águas superficiais, nas águas subterrâneas e nos solos. Mesmo em baixas concentrações, podem provocar problemas comportamentais e reprodutivos à vida humana e à fauna (CARR, 2008), e é provável que causem impactos sinérgicos quando combinados com outro DE.

Dentre os hormônios sexuais, os estrógenos, usados em terapias de reposição e métodos contraceptivos, são os que despertam maior preocupação, tanto pela potência como pela quantidade contínua introduzida no ambiente (LIU, 2011). Estes compostos são extremamente ativos biologicamente e estão relacionados à etiologia de vários tipos de cânceres (REIS FILHO, 2006).

Estudos levantaram a hipótese de que uma diminuição na contagem de espermatozóides, câncer de testículo e outros distúrbios na fertilidade masculina podem ser causados pela ingestão de estrógenos através dos alimentos ou água potável (TERNES *et al.*, 1999).

Também pode ser destacada outra classe de CE, que são os produtos de higiene pessoal. Cremes, perfumes, dentifrícios, entre outros, contém espécies químicas que têm sido lançados nos efluentes, e quando submetidos aos processos de tratamento não são totalmente degradados, sendo assim detectados nos corpos d'água (LEITE, 2008).

Há evidências de que alguns destes compostos são persistentes no ambiente, podendo provocar diferentes impactos ambientais, incluindo alterações nas razões de machos e fêmeas de certas espécies, modificações em ciclos biogeoquímicos e no crescimento das plantas, como também provocar deformidades anatômicas numa ampla gama de organismos (JJEMBA, 2006).

3.1.1.2. CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (COP)

Os COP são substâncias químicas de alta estabilidade, tóxicas e duradouras, que podem persistir na natureza por anos, provocando sérios problemas à saúde humana e ao meio ambiente. São assim denominados devido sua prolongada meia-vida nos compartimentos ambientais: solo, sedimento, água, ar e biota. Perpetuam-se na cadeia alimentar, incorporando-se no tecido adiposo, podendo ser transmitidos

pelo leite materno, causando câncer, desordens reprodutivas, alterações no sistema imunológico e no sistema nervoso (FONTENELE *et al.*, 2010).

Estes contaminantes podem percorrer grandes distâncias, e por isso, podem ser encontrados em animais de regiões afastadas, como a Antártica. Com o ciclo das correntes marítimas, acabam atingindo as regiões polares, podendo alcançar os topos de montanhas geladas (DIAS, 2010). Entre eles, estão as dioxinas e os furanos, o DDT (diclodifeniltricloroetano) e agrotóxicos (Tabela 2), sendo regulamentadas pela Convenção de Estocolmo (SIWI,2005). Um dos mais relevantes é o inseticida DDT, que apesar de ter sua comercialização e aplicação proibida na maioria dos países, ainda é utilizado em algumas nações tropicais e subtropicais para controle de vetores, como a malária (MOURA *et al.*, 2011).

Desde maio de 2004, os 151 países que aceitaram a Convenção de Estocolmo precisam desenvolver procedimentos para retirar do cotidiano da população 12 dos COP. São oito pesticidas: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, mirex e toxafeno. Dois produtos químicos industriais – PCB (bifenilpoliclorado) e hexaclorobenzeno – e dois subprodutos não deliberados, como as dioxinas e os furanos (ALMEIDA, F., 2007).

Tabela 2. Contaminantes orgânicos persistentes

Contaminante	Meia-vida (dias)
Aldrin	730 a 14245
Heptacloro	> 730
Clordano	730 a 5479
DDT	730 a 14245
Mirex	4383
Dieldrin	3652 a 4383
PCBs	10 a 548
Endrin	3650 a 4383
Toxafeno	100 a 4383
HCB	365 a 7305
Dioxinas	> 4383
Furanos	986 a 8336

Fonte: FELIX, 2007.

Podem provocar diversos efeitos à saúde humana, dependendo de fatores relacionados à exposição (como dose, duração e rota), como também idade, sexo, saúde, estilo de vida e nutrição do indivíduo exposto. Os efeitos da exposição

podem ir desde comprometimento do fígado até ataque ao sistema nervoso e sistema reprodutor (PINTO, 2007).

Até o início da década de 1990, os COP, juntamente com os metais pesados, eram poluentes prioritários nos programas de vigilância ambiental em diversos países. Atualmente, a investigação sobre o impacto da poluição química provocada por esses contaminantes tem se tornado menos relevante para muitos países do primeiro mundo, porque suas emissões foram substancialmente reduzidas através da adoção de medidas legais e a eliminação de fontes de poluição (JONES, 2005).

Entretanto, nos países em desenvolvimento se faz extremamente necessário o controle e a remoção dos COP nos efluentes e meio-ambiente, principalmente no Hemisfério Sul, onde muitas são as dificuldades para controlá-los. Este fato se deve à capacitação, ainda restrita para manejo de produtos tóxicos, à falta de pesquisas e informações para subsidiar ações técnicas e legais, e à falta de recursos financeiros (CONFALONIERI *et al.,*2002).

Além da falta de programas federais e estaduais de monitoramento contínuo, os dados gerados nos programas nacionais já finalizados e disponíveis carecem de informações sobre as fontes das COP. Tais fontes devem ser amplamente caracterizadas em qualquer programa de monitoramento, devido à alta persistência destas substâncias no meio ambiente (BISINOTI *et al.*, 2007).

3.2. USO DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Em geral, desde 1900 até o início dos anos 70 do mesmo século, os tratamentos de efluentes visavam principalmente à remoção de material suspenso e flotável, o tratamento de orgânicos biodegradáveis e a eliminação de organismos patogênicos. Nos últimos 40 anos, devido à diversidade dos efluentes, os processos de tratamentos têm sido alterados continuamente de modo a cumprirem as exigências crescentes sobre a qualidade dos efluentes finais (TERNES, 2004).

Na prática, a aplicação de métodos de tratamento deve levar em consideração a natureza e as propriedades dos efluentes a serem tratados (HANDBOOK, 2007). Alternativas para desinfecção e oxidação surgiram a partir de pesquisas para identificação dos subprodutos gerados durante o tratamento de efluentes, principalmente alguns organoclorados potencialmente tóxicos (ROOK, 1974). Países como Canadá e Estados Unidos, e uma grande parte da Europa passaram a utilizar com bastante frequência tecnologias como radiação ultravioleta (UV), ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e outras tecnologias combinadas.

A radiação UV vem sendo usada com sucesso no tratamento da água em processos de desinfecção e para degradar contaminantes orgânicos por fotólise direta (DANTAS, 2010). A radiação UV de baixa pressão, que emite luz monocromática primária em 254 nm pode ser utilizada na desinfecção de água potável (SANCHES, 2010).

O efeito germicida da radiação UV foi reportado pela primeira vez por Does e Blunt, em 1878 (KOLLER, 1952), sendo utilizada como alternativa para desinfecção da água desde o início do século XX, mas por problemas de confiabilidade nos equipamentos e na tecnologia da época, foi abandonada (DANIEL, 2001). Após a superação destes problemas, o método de desinfecção por radiação UV (Fotólise UV) começou a ganhar popularidade, principalmente em países europeus.

Na Alemanha e na Áustria, a regulamentação ambiental prescreve para a desinfecção de água potável, uma dose de 400 J m^{-2} de radiação UV como sendo possivelmente suficiente, exceto para algumas espécies de vírus, para eliminar uma grande variedade de organismos patogênicos (CANONICA, 2008). Por volta de 1998, havia cerca de 3.000 instalações de desinfecção com UV para águas de abastecimento, sendo 2.000 na Europa e 1.000 nos Estados Unidos (WRIGHT & CAIRNS, 1998).

Ainda na Europa, o PSA (Plataforma Solar de Almeria), um dos laboratórios científicos europeus para estudos envolvendo aplicações da energia solar, tem desenvolvido métodos para desinfecção da água por processos fotoquímicos (MALATO *et al.*, 2002). Essas pesquisas vêm sendo realizadas nesse centro de pesquisa nas últimas três décadas, desde os anos 90.

Segundo alguns pesquisadores (CAIRNS, 1995; SOUZA, 2000) são várias as vantagens do uso da radiação UV no tratamento da água, dentre elas podemos destacar:

- é efetiva para grande variedade de bactérias e vírus, usando doses relativamente pequenas;
- não necessita da adição de reagentes químicos;
- pequeno tempo de contato (as doses efetivas são alcançadas em poucos segundos de desinfecção);
- evita mudanças bruscas no pH;

Como principais desvantagens, podemos citar:

- a matéria dissolvida ou em suspensão reduz a intensidade de radiação quando atravessa a lâmina líquida;
- a geometria do reator e o tipo de lâmpada utilizada pode aumentar o consumo de energia e, consequentemente, o custo da operação;
- o tratamento é menos efetivo em águas com cor e turbidez de elevado valor;
- a exposição à radiação UV pode causar lesões nos olhos e câncer de pele.

Em tratamentos que utilizam a radiação UV, o custo total do processo de tratamento se torna um fator primordial. Esse custo é diretamente dependente da natureza e concentração dos poluentes, vazão do efluente e configuração do reator (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Na literatura, existem procedimentos que estimam o consumo de energia elétrica, durante o tratamento usando lâmpadas UV, considerando a quantidade de energia elétrica (kWh) usada para degradar uma unidade de massa (kg) do poluente (ELMOLLA, 2010).

Para minimização dos custos operacionais, a radiação UV pode ser usada em processos combinados nos quais radicais hidroxilas (•OH) são gerados através da utilização de oxidantes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), reagente Fenton etc. A utilização desses oxidantes combinados com a radiação UV tem uma

série de vantagens, principalmente o aumento na eficácia. (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Avanços significativos têm sido realizados para o entendimento dos processos usando radiação UV para o tratamento e remoção de contaminantes orgânicos e fármacos (BOREEN, 2004). Entretanto, são necessárias detalhadas pesquisas para identificação e caracterização dos subprodutos formados durante esses processos, pois durante o tratamento de efluentes utilizando-se radiação UV pode ocorrer a formação de subprodutos com uma toxicidade maior do que os compostos iniciais (BAYARRI *et al.*, 2007 ; PRADOS-JOYA *et al.*, 2010), sendo identificadas em algumas pesquisas subprodutos como dioxinas (SON, 2009) e nitritos (IJPELAAR, 2007) no processo de fotólise.

3.3. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)

Principalmente como consequência da atividade industrial, o meio ambiente vem recebendo uma grande variedade de produtos químicos potencialmente tóxicos. Este avanço tecnológico tem gerado uma série de novos produtos, dos quais mais de 8 milhões estão caracterizados quimicamente (GULYAS, 1992), fato este que aumenta a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento para purificação de efluentes.

Atualmente, a maioria dos efluentes é tratada efetivamente por meio dos métodos convencionais; entretanto, a crescente complexidade dos efluentes pode ser um fator limitante da eficiência de alguns dos processos convencionais de tratamento (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Em alguns casos, a natureza refratária dos contaminantes faz com que os tratamentos de depuração convencionais, como a oxidação biológica, resultem em insuficientes (ALMEIDA *et al.*, 2004). Estudos têm mostrado uma preocupação com o monitoramento de microcontaminantes orgânicos, devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em ETEs e serem persistentes no meio ambiente, não sendo completamente removidas.

Como nos dias de hoje a emissão e a presença de microcontaminantes orgânicos tem se tornado um grande problema ambiental, e no Brasil não existe uma legislação que regulamente a presença de uma parte destes compostos nos efluentes, pesquisadores têm desenvolvido diferentes técnicas para sua remoção, dentre as quais se destacam os Processos de Oxidação Avançada (POA).

Há vários anos, os oxidantes fortes vêm sendo utilizados no tratamento de efluentes e para desinfecção da água. O O_3, por exemplo, foi utilizado na Holanda pela primeira vez em 1893 (SANCHEZ, 2003). Entretanto, somente em 1973, durante o *Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes*, foi usada a terminologia "Tecnologias de Oxidação Avançada" (GLAZE, 1989).

O termo Processos de Oxidação Avançada (POA) refere-se especificamente aos processos em que a oxidação de contaminantes orgânicos ocorre principalmente através de reações com radicais •OH (GLAZE, 1987). Estes radicais •OH possuem um elevado poder oxidante, sendo uma espécie extremamente reativa e pouco seletiva (CARBALLA *et al.*, 2004). Os POA envolvem basicamente duas etapas principais de oxidação: a formação de fortes oxidantes (radicais •OH) e a reação destes oxidantes com contaminantes orgânicos em água.

Devido ao elevado potencial padrão de redução (E^0 = 2,73 V), muito superior ao dos oxidantes convencionais (só o flúor é mais oxidante), os radicais •OH atuam na oxidação de uma grande variedade de substâncias. Estes radicais tendem a oxidar completamente (ou mineralizar) (PEYTON *et al.*, 1982) diversos tipos de contaminantes e são capazes de reagir 10^6 – 10^{12} vezes mais rápido que outros oxidantes alternativos (GLAZE, 1989).

A importância dos POA foi reconhecida pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) com a publicação do Handbook "Advanced Oxidation Process" (GHISELLI, 2002). Devido à alta eficiência e versatilidade, os POA vêm sendo tratados, entre os pesquisadores, como uma das alternativas mais promissoras entre os novos processos, em desenvolvimento, para o tratamento de águas e efluentes, bem como remediação de solos (NOGUEIRA, 2002).

Os POA são técnicas que podem ser utilizadas de modo conveniente no tratamento de efluentes em pequena e média escala, e têm merecido destaque

devido à alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Dentre os POA, destacam-se os métodos: Fenton, foto Fenton, ozonização, UV/H_2O_2, fotocatálise heterogênea, entre outras técnicas combinadas.

Nos POA, a fonte de radicais •OH são as mais diversas. Eles podem ser formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3, sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV), ou catalisadores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), íons metálicos e semicondutores (GLAZE, 1987). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos.

De acordo com as propriedades do efluente a ser tratado e com o objetivo do tratamento, os POA podem ser usados nas mais diversas aplicações, tais como: remediação do solo, produção de água ultrapura, tratamento de compostos orgânicos e no controle do odor, podendo ser empregados sozinhos ou juntamente de outros processos físico-químicos e biológicos (KLAVARIOTI, 2009).

Quando modificados de modo adequado, os POA podem ser utilizados na eliminação de contaminantes da ordem de 1 a 10.000 ppm. As principais vantagens de sua aplicação são:

- mineralizam o contaminante;
- não trocam somente de fase o contaminante (como ocorre no arraste por ar e tratamento com carvão ativado), e sim o transformam quimicamente;
- geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante;
- usualmente não geram lodo que requer um processo de tratamento ou disposição;
- úteis para degradar contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- geralmente, melhoram as qualidades organolépticas da agua tratada;
- em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos;

- eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes (cloro);
- reatividade não seletiva diante da maioria dos compostos orgânicos, que é especialmente interessante se o objetivo for evitar a presença de produtos de degradação tóxicos;
- podem ser usados com outros processos (pré-tratamento e pós-tratamento).

Devido a essas vantagens, os POA vêm sendo bastante empregados nos últimos anos, sendo utilizados sozinhos, mas principalmente como pré-tratamento ou pós-tratamento de águas residuais (MOHAJERANI, 2009). Inúmeras publicações tratam da possibilidade de integração dos POA com os métodos convencionais de tratamento biológico, de forma a aumentar a biodegradabilidade do efluente (BELTRAN, 2000) (BERTANZA, 2001) (CHAMARRO, 2001) (ESPLUGAS, 1997, 2001) (NOGUEIRA, 2009).

Uma das pioneiras na aplicação prática dos POA foi a empresa *Solarchem Environmental Systems* no Canadá (agora *Chemviron Carbono* nos EUA). Essa empresa apresenta mais de 50 instalações, em todo o mundo, de sistemas usando os raios UV, UV/H_2O_2, ou O_3/H_2O_2, para tratar uma variedade de contaminantes em águas residuais, águas subterrâneas e águas potáveis (WOLS, 2012).

A empresa apresenta um sistema que utiliza O_3/H_2O_2 para tratar água de poço, em uma vazão de 450 $m^3\ h^{-1}$ é usado em Los Angeles. Outro sistema O_3/H_2O_2 tem sido utilizado para a remoção de atrazina da água do rio Sena em Paris no tratamento de 5.000 $m^3\ h^{-1}$, e sistemas de desinfecção UV são encontrados em estações de tratamento de água potável em toda a Europa e EUA.

No Brasil, a utilização dos POA começou em 1983 com a utilização de O_3 nos processos de tratamento de água, devido à necessidade de implementação de alternativas para os métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração no tratamento de águas superficiais. A partir de 1985, o setor industrial também iniciou o uso do O_3 com a aquisição de equipamentos e procedimentos laboratoriais. (HASSEMER, 2000).

Nas últimas décadas, os estudos para desenvolvimento de POA vêm se tornando crescente (TELEMACO *et al.*, 2005), muitos destes visando a redução da

poluição do efluente, de modo a viabilizar a sua reutilização. Desta forma, os POA vêm apresentando destaque devido aos excelentes resultados que vêm alcançando no tratamento dos mais diversos tipos de efluentes, se mostrando como uma opção viável, por exemplo, no pré-tratamento de efluentes, pois proporciona a transformação de poluentes recalcitrantes em intermediários biodegradáveis (ESPLUGAS, 1997).

Entretanto, apesar de sua elevada eficiência no tratamento de efluentes, os POA ainda se apresentam como uma técnica com elevado custo (COMNINELLIS *et al.*, 2008), especialmente em efluentes com alto grau de poluição. Como os custos da implantação dos POA em estações de tratamento de água é considerado o principal obstáculo à aplicação comercial, várias pesquisas, abordando o corte de custos, vêm sendo propostas (SCOTT & OLLIS, 1997).

3.3.1. PROCESSO FENTON

O método de degradação de contaminantes chamado Fenton foi desenvolvido no final do século XIX, em estudos realizados a partir da oxidação do ácido tartárico, ácido málico e outros compostos orgânicos por H_2O_2 e sais ferrosos. (FENTON, 1894). Algumas décadas mais tarde, estudos postularam o mecanismo do processo, revelando que os radicais •OH eram os oxidantes da reação (HUANG, 1993).

O Processo Fenton é baseado na reação entre íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os íons Fe^{2+} iniciam e catalisam a reação de decomposição do H_2O_2 (AY, 2010), produzindo radicais e íons hidroxilas, conforme o mecanismo (SUGAWARA, 2011):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\bullet \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+ \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (3)$$

$$HO\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H_2O \quad (4)$$

Um dos primeiros trabalhos a detalhar o uso da reação de Fenton na oxidação de compostos orgânicos, visando o tratamento de águas, foi realizado por *Barbeni et al.,* que estudaram a degradação de clorofenóis pelo reagente Fenton (BARBENI *et al.*, 1987), sendo a potencialidade do processo para o tratamento de efluentes, mais tarde enfatizada, devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes (MARTINS, 2010) e não requer nenhum reagente ou equipamento especial (BIGDA, 1995).

O processo Fenton tem sido empregado no tratamento de água tanto para compostos orgânicos quanto para compostos inorgânicos, em escala de laboratório e também usando amostras de efluentes reais (BENSALAH, 2011). O processo Fenton é um tratamento atrativo para águas residuais, devido à abundância e a não toxicidade do íon Fe^{2+}, como também devido ao fato de que o H_2O_2 é um reagente de fácil manuseio.

A otimização da quantidade de reagentes e de catalisador usada no tratamento é fundamental na eficácia do processo Fenton e pode variar de acordo com o tipo de efluente. A faixa típica da relação H_2O_2 / Fe^{2+} é de 5:1 a 25:1 em massa (ALVES, 2004). A quantidade de H_2O_2 é importante para a obtenção de uma melhor eficácia na degradação do contaminante, enquanto que, a concentração de Fe^{2+} é um fator importante na cinética da reação (CHAMARRO*,* 2001). A mínima concentração de íons Fe^{2+} que permitem que reação aconteça dentro de um tempo razoável é de 3 a 15 mg L^{-1}, independente da concentração de poluente orgânico (KUSIC *et al*., 2006).

Dependendo da razão H_2O_2/Fe^{2+}, o reagente Fenton pode apresentar diferentes funções no tratamento do efluente. Quando a quantidade de Fe^{2+} empregado se encontra em excesso estequiométrico em relação ao H_2O_2, o tratamento tende ao efeito de coagulação. Quando essas quantidades são revertidas, o tratamento tende a ter um efeito de oxidação química (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Alguns estudos verificam a possibilidade da utilização de íons férricos (Fe^{3+}) no processo Fenton, os quais regeneram os íons Fe^{2+}, o que acaba por dar suporte a este processo (JIANG *et al.*, 2010). Este processo com utilização de íons Fe^{3+} ou outros catalisadores é denominado de “Fenton like” (USTUN *et al.*, 2010).

O processo Fenton tem se mostrado eficiente no tratamento de diversos tipos de contaminações de efluentes, tais como:

- utilização do reagente de Fenton para aumentar a biodegradabilidade de fármacos em águas residuais da indústria farmacêutica (TEKIN *et al.*, 2006);
- tratamento de efluentes contendo cosméticos (BAUTISTA *et al.*, 2007);
- utilização do reagente de Fenton no tratamento de águas contaminadas por fármacos, tais como: diclofenaco (KIWIA, 2002), ranitidina (LANZA *et al.*, 2009), amoxicilina (HOMEM, 2010);
- uso do processo Fenton na degradação de uma mistura de antibióticos em solução aquosa (ELMOLLA, 2009);
- para aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes, visando um posterior tratamento biológico (BADAWY, 2009);
- aumentar a biodegradabilidade dos ácidos fenólicos em águas residuais da agroindústria (MARTINS, 2010);
- uso do processo Fenton catalisado por catecol na degradação do surfactante Dowfar (ZANTA *et al.*, 2010);
- degradação do corante violeta de metila pelo processo Fenton (BOUASLA *et al.*, 2010);
- degradação oxidativa do herbicida diuron por reação Fenton, adicionando o peróxido de hidrogênio eletroquimicamente (OTURAN *et al.*, 2011).

Em alguns casos, os reagentes para o processo Fenton podem ser gerados eletroquimicamente *in situ* (Eletro-Fenton). Os reagentes gerados dependem das condições da solução, do potencial das células e da natureza dos eletrodos (PIGNATELLO, 2006). Neste processo, os íons Fe^{2+} podem ser produzidos pela oxidação do ânodo metálico, por exemplo, o ferro (ARIENZO, 2001) ou pela redução de íons férricos (Fe^{3+}) num cátodo inerte, tal como a platina (GUINEA *et al.*, 2010). Além disso, o H_2O_2 pode ser produzido pela redução do oxigênio no cátodo (CASADO, 2005). As principais desvantagens da geração *in situ* dos reagentes para o processo Fenton são o controle da produção de H_2O_2, a possibilidade de uma

corrosão gradual dos eletrodos e a necessidade do tratamento de lamas que eventualmente podem ser produzidas (PIGNATELLO, 2006).

Embora o processo Fenton apresente uma grande eficiência no tratamento de efluentes contaminados pelas mais diversas espécies, sua utilização necessita de um controle rígido do pH do meio, inferior a 3, de modo a evitar a precipitação do Fe^{3+} na forma de complexos formados na sua hidrólise. Além desses fatores, o tratamento de efluentes reais podem apresentar problemas relacionados à diversidade de composição, principalmente quando se trata de efluentes industriais (BIANCO, 2011).

Outros fatores também devem ser controlados para a utilização da reação de Fenton. Por exemplo, a reação se mostra extremamente sensível à presença de ânions inorgânicos na solução. Por exemplo, é verificado que na presença de ânions sulfatos (SO_4^{2-}) a decomposição de H_2O_2 é mais rápida que na presença de ânions percloratos ($C\ell O_4^-$) (SIEDLECKA, 2007). Já se no meio reacional estiverem presentes espécies sequestradoras, tais como: cloretos ($C\ell^-$) e fosfatos (PO_4^{3-}) ou espécies como o t-butanol, a reação de decomposição do H_2O_2 não sofre alteração, mas a velocidade de oxidação do contaminante é extremamente afetada pela presença dessas espécies (RAHHAL, 1988).

Os estudos têm mostrado que o processo Fenton combina a eficiência na remoção dos contaminantes com a vantagem econômica, representando assim, um dos melhores métodos para degradação de contaminantes orgânicos (FAN, 2011). Desta forma, o processo Fenton tem sido usado como um pré-tratamento efetivo para aumentar biodegradabilidade e diminuir toxicidade de efluentes para futuros tratamentos biológicos (PHAN *et al.*, 2010), obtendo resultados satisfatórios na redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (LOFRANO *et al.*, 2003) e no pré-tratamento de compostos biodegradáveis (SAFARZADEH-AMIRI, 1997).

3.3.2. PROCESSO FOTO FENTON

Quando um reator de Fenton é irradiado por uma fonte de luz com a finalidade de melhorar a formação de radicais •OH, este processo é chamado de foto

Fenton, e uma nova série de reações podem ser adicionadas ao mecanismo anterior.

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\bullet$ (5)

$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ (6)

$HO_2^- + h\nu \rightarrow HO^- + O^-$ (7)

Durante as reações de foto Fenton, tanto o H_2O_2 quanto o HO_2^- podem absorver radiação UV e posteriormente formar radicais, que serão muito importantes para a destruição de contaminantes orgânicos. Depois da formação de radicais •OH, estes reagem rapidamente com contaminantes orgânicos, onde uma cadeia radicalar ocorre (TRAPIDO *et al.*, 1997).

Primeiramente, um radical é formado a partir da cadeia radicalar, que logo forma produtos alcoólicos ou ácidos, dependendo se os radicais reagem com H_2O_2 ou com oxigênio (O_2).

$RH + HO\bullet \rightarrow H_2O + R\bullet$ (8)

$2\ HO\bullet \rightarrow H_2O_2$ (9)

$R\bullet + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO\bullet$ (10)

$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$ (11)

$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$ (12)

O processo foto Fenton tem como vantagem o emprego de reagentes de baixo custo e não tóxicos ao ambiente nas concentrações empregadas. Pode ser aplicado para o tratamento de espécies com alta absorbância, o que permite melhor aproveitamento da radiação solar e, consequentemente, torna-se atrativo do ponto de vista econômico (NOGUEIRA *et al.*, 2009).

Na literatura, são encontradas inúmeras pesquisas que utilizam o processo foto Fenton no tratamento de efluentes, tais como:

- tratamento de efluentes madeireiros (BORBA, 2008);

- degradação dos fármacos amoxicilina, bezafibrato, paracetamol (TROVÓ, 2008) e tetraciclina (BAUTITZ, 2007), como também no tratamento de antibióticos em soluções aquosas (ELMOLLA, 2010);
- uso do processo na mineralização do pentafluorofenol (RAVICHANDRAN, 2010);
- remoção de dez pesticidas em água de lixiviação em escala piloto (NAVARRO *et al.*, 2011);
- degradação do contaminante ibuprofeno em água (MENDEZ-ARRIAGA, 2010);
- degradação de contaminantes emergentes em concentrações de μg L^{-1} (KLAMERTH *et al.*, 2010);
- descontaminação de efluentes industriais de culturas de cana-de-açúcar através de foto Fenton solar combinado com tratamento biológico (MENDONZA-MARIN, 2010);
- degradação de herbicidas parcialmente dissolvidos em água através de foto Fenton solar (JIMÉNEZ *et al.*, 2011).

Da mesma forma que para o processo Fenton, o controle de parâmetros operacionais como: concentração de H_2O_2, concentração de Fe^{2+} e pH se faz necessário (SANTOS-JUANES, 2011). Em adição a esses parâmetros, o processo foto Fenton também necessita de um controle da dose de radiação UV utilizada.

De modo geral, neste processo, o efeito do aumento da concentração de H_2O_2 sobre a constante de velocidade da reação é mais pronunciado que o efeito do aumento da concentração de íons Fe^{2+}, já que o peróxido também é consumido pela radiação UV (ARSLAN, 1999).

Para os processos Fenton e foto Fenton, quando se aumenta a concentração de Fe^{2+}, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição não altera a velocidade de reação, podendo o excesso desse íon “inibir” a reação (SANZ *et al.*, 2003). É verificado que mesmo com baixa concentração de Fe^{2+}, a degradação de compostos orgânicos pelo processo foto Fenton pode se apresentar eficiente (GROMBONI *et al.*, 2007).

Se faz necessário destacar a importância do controle do pH do meio na eficiência dos processos Fenton e foto Fenton, sendo a faixa ótima de 2,5 – 3,0, a de máxima eficiência (SOUZA, 2008). Valores acima de 3,0 fazem com que Fe^{3+} precipite na forma de hidróxido insolúvel; por outro lado, abaixo de 2,5 altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais •OH. Em alguns casos, se faz necessária uma neutralização antes do descarte da água submetida ao tratamento (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A utilização do processo foto Fenton no tratamento de efluentes é dependente das características dos contaminantes e das características da radiação utilizada (LEGRINI, 1993). Por exemplo, estudos têm mostrado que a adoção de radiação UV-C é mais adequada para a remoção de taninos em amostras sintéticas na aplicação deste processo, comparado com o resultado do processo quando se utiliza radiação UV-A (LOFRANO *et al.*, 2007).

3.3.3. OZONIZAÇÃO

Desde o início do século, o O_3 vem sendo utilizado em diversos países no tratamento de águas de abastecimento, e atualmente vem sendo usado em substituição ao cloro no processo de clareamento da polpa celulósica (ROUNSAVILLE, 1997).

A oxidação com O_3 representa uma das alternativas para a remoção de compostos resistentes ao tratamento biológico de efluentes. A ozonização de efluentes pode conduzir à mineralização dos contaminantes, isto é, a transformação de compostos orgânicos em CO_2, H_2O e aos produtos químicos inorgânicos (DANTAS, 2005), ou a transformação de compostos orgânicos resistentes em moléculas mais biodegradáveis. (DERCO, 2006)

Durante a ozonização, a formação de radicais •OH pode ser intensificada quando o O_3 é usado em combinação com H_2O_2, UV/luz solar ou ultrassom (GOGATE *et al.*, 2002), conforme as reações:

$O_3 + UV + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (13)

$H_2O_2 + UV \rightarrow 2\ HO\bullet$ (14)

$2\ O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO\bullet + 3\ O_2$ (15)

$O_3 + UV \rightarrow O_2 + O\bullet$ (16)

$O\bullet + H_2O \rightarrow 2\ HO\bullet$ (17)

Dentre os parâmetros operacionais, o pH é uma importante variável na determinação de constantes cinéticas e mecanismos de reação da ozonização. O pH afeta a dupla ação do ozônio no material orgânico, que pode atuar através de um mecanismo direto ou indireto (via radical livre) (STAEHELIN, 1982).

Durante o processo de ozonização, também se faz necessário uma atenção especial à possibilidade de formação de subprodutos, tais como os bromatos, espécie potencialmente cancerígena (ALJUNDI, 2011). A quantidade de bromatos formada está relacionada com a fonte da água, com a dose do O_3 e com o pH da amostra (TAWABINI, 2011). No entanto, estudos realizados com sistemas O_3/H_2O_2 têm mostrado que quantidades otimizadas da relação O_3/H_2O_2 são eficazes para minimizar a formação de íons bromatos (SONG *et al.*, 1997).

Dentre inúmeras aplicações do O_3 no tratamento de efluentes, podemos citar:

- tratamento de esgotos contendo taninos e ligninas (SAROJ, 2005);
- desinfecção de águas contaminadas com resíduos da indústria têxtil que são resistentes à degradação microbiana (OGUZ, 2005);
- no tratamento de efluentes contaminados por fármacos anti-inflamatórios (VOGNA *et al.*, 2004 e ANDREOZZI, 2003a);
- ozonização aplicada em efluentes têxteis, para uma descoloração muito efetiva e rápida (SILVA, 2006);
- ozonização para inibir ou destruir as propriedades espumantes de surfactantes residuais e oxidar uma porção significante da matéria orgânica presente (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2006);
- oxidação química de inseticidas organfosforados, poluentes de ambientes aquáticos, realizada por meio da degradação com ozônio e ozônio/ UV (ACERO *et al.*, 2008);

- remoção de fenol e clorofenol de efluentes (MANOJLOVIC *et al.*, 2007);
- tratamento de efluentes contaminados com fármacos da classe dos antibióticos (BALCYODLU, 2003), tais como amoxicilina (ANDREOZZI *et al.*, 2005), ciprofloxacino (DE WITTE *et al.*, 2009), penicilina (COKGOR *et al.*, 2004), sulfametoxazol (DANTAS *et al.*, 2008);
- ozonização para eliminação dos hormônios em soluções aquosas (LIN, 2009);
- ozonização no descoramento de água residuais provenientes da indústria de corantes (KONSOWA *et al.*, 2010 ; TEHRANI-BAGHA, 2010).

Em escala mundial, o número de estações de tratamento de água que utilizam a ozonização é cada vez maior, não só para a realização da desinfecção primária, como também para a realização de atividades de oxidação. Estudos mostram que o O_3 pode reduzir em até 20% a toxicidade da amostra, quando a ozonização é realizada após a cloração, reduzindo a formação de intermediários de tóxicos, como: ácido haloacético e trihalometano (WERT *et al.*, 2007).

O processo de ozonização tem sido pesquisado extensivamente, tornando-se crescente o desenvolvimento de novas tecnologias. Entretanto, se faz necessário um maior número de pesquisas, principalmente, na tentativa de diminuir os custos do processo, pois uma das maiores desvantagens deste processo é a necessidade de um sistema de produção de O_3 *in situ* (ANDREOZZI *et al.*, 2003a).

3.3.4. PROCESSO UV / H_2O_2

Entre os vários métodos para a geração de radicais •OH, a combinação da radiação UV e do H_2O_2, também chamada de UV/H_2O_2 é um processo que tem sido reportado como uma alternativa ao tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos não biodegradáveis (CHEN *et al.*, 2008). Este método é um POA viável para tratamento de águas residuais, pois pode mineralizar completamente os contaminantes de determinados efluentes, em H_2O, CO_2 e outros compostos inorgânicos não tóxicos (CHANG, M., 2010).

Os processos de tratamento fundamentados no sistema H_2O_2/UV caracterizam-se pela clivagem homolítica de uma molécula de H_2O_2, na presença de radiação UV, com formação de radicais •OH.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\bullet \qquad (18)$$

A eficiência do processo de geração do radical •OH é dependente do pH do meio reacional e da concentração do substrato a ser tratado. Em geral, um excesso de H_2O_2 favorece a recombinação radical-radical, produzindo-o novamente e podendo reduzir a eficiência da reação.

$$HO\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O_2 \qquad (19)$$

A utilização de H_2O_2 em concentrações elevadas também pode levar à reação de radicais •OH com o H_2O_2, produzindo o radical hidroperoxila, $HO_2\bullet$, espécie menos reativa que o radical •OH, o que leva a uma diminuição da remoção dos contaminantes, por exemplo, na degradação de corantes em efluentes (DANESHVAR et al., 2005).

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HO_2\bullet + H_2O \qquad (20)$$
$$HO_2\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (21)$$
$$HO\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O \qquad (22)$$

Dentre as vantagens da utilização de UV/H_2O_2, está no fato de que o H_2O_2 é um reagente comercialmente disponível, possui uma estabilidade térmica, pode ser estocado e possui uma alta solubilidade na água (DANESHVAR *et al.*, 2004). Outra vantagem da utilização deste método de tratamento, é que, qualquer resíduo de H_2O_2 pode ser aproveitado para aumentar a biodegradabilidade dos efluentes, antes destes serem encaminhados ao tratamento biológico (PEREIRA, 2007).

No processo UV/H_2O_2, o pH é um dos parâmetros que devem ser controlados para a eficácia do tratamento do efluente, principalmente quando a solução de substrato com oxidante está na faixa de pH entre 11 e 12, pois nestas condições a

taxa de decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 é máxima (ANDREOZZI *et al.*, 2003a), o que prejudica a formação do radical •OH.

Estudos têm mostrado várias pesquisas sobre a utilização do método UV/H_2O_2, dos quais podemos destacar:

- a degradação do corante metilorange usando o método UV/H_2O_2 (HAJI, 2011);
- a degradação do n-butilparabeno e 4-terc-octilfenol (BLEDZKA *et al.*, 2010);
- a remoção da matéria orgânica de diferentes matrizes aquáticas (VILHUNEN *et al.*, 2010);
- a descoloração foto-oxidativa de corantes orgânicos usando UV/H_2O_2 (KASIRI, 2011);
- o tratamento de produtos farmacêuticos em águas residuais pelo método UV/H_2O_2 (ROSARIO-ORTIZ, 2010).

Por unir o mecanismo de degradação por fotólise, oriundo do tratamento com radiação UV, ao mecanismo químico oxidativo, oriundo do tratamento com H_2O_2, o tratamento UV/H_2O_2 se mostra uma opção atraente no tratamento de efluentes, por fornecer uma maior degradação que a obtida com a aplicação das técnicas individuais.

Uma das grandes vantagens dos POA usando radiação UV está na possibilidade de se realizá-lo em condições de temperaturas ambiente e pressões normais (GOGATE, 2004). Entretanto esse processo pode levar a um alto consumo de energia, pois doses elevadas de radiação UV podem ser necessárias para a total mineralização dos contaminantes (GHALY *et al.*, 2001).

3.3.5. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Além dos processos já descritos, há a Fotocatálise Heterogênea, onde a reação química é baseada na absorção direta ou indireta da radiação por um sólido fotocatalisador. Na interface solução/catalisador, ocorre a formação de radicais •OH,

que podem ser produzidas a partir de oxidantes, tais como H_2O_2 ou O_3 (MAZZARINO, 1999).

A oxidação química de contaminantes utilizando fotocatalisadores pode ser realizada utilizando luz solar, o que reduz consideravelmente os custos totais do tratamento, especialmente quando se trata de operações realizadas em grande escala (YAWALKAR *et al.*, 2001).

Apesar de alguns fotocatalisadores, ZnO, CeO, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 (FUJISHIMA, 2008), também serem capazes de promover a oxidação dos contaminantes orgânicos, o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos fotocatalisadores que mais se destaca nos processos de tratamento de efluentes, devido sua grande eficiência, durabilidade, fotoestabilidade, insolubilidade e atoxicidade (CHOI *et al.*, 2010).

Nos POA baseados na adsorção pelas partículas do catalisador TiO_2, moléculas de solvente (H_2O) e também moléculas de substratos que se encontram adsorvidas na superfície do catalisador são oxidadas, produzindo radicais hidroxila (•OH) e radicais orgânicos (HR•)

$$TiO_2 + H_2O\ (ads) \rightarrow TiO_2 + HO\bullet\ (ads) + H^+(aq) \qquad (23)$$

$$HO\bullet + HRH \rightarrow HR\bullet + H_2O \qquad (24)$$

Estudos têm mostrado diversas aplicações da fotocatálise no tratamento de poluentes, dentre os quais podemos citar:

- degradação fotocatalítica do herbicida atrazina usando TiO_2 em suspensão e suportado (PARRA *et al.*, 2004).
- comparação da eficiência de remoção da tetraciclina em soluções aquosas por fotocatálise UV/TiO_2 e fotólise UV (REYES *et al.*, 2006).
- uso de duas diferentes abordagens técnicas baseadas na fotocatálise, para o estudo da degradação química da ofloxacina em efluentes secundários tratados (MICHAEL *et al.*, 2010).
- a fotocatálise com TiO_2 para destruição de microorganismos e de toxinas biológicas, especialmente toxinas de cianobactérias em água potável (LAWTON, 1999 ; CHOI *et al.*, 2007).

- degradação fotocatalítica do fungicida Fenhexamida em suspensões aquosas de TiO_2: identificação de intermediários e mecanismos de reação (LAMBROPOULOU *et al.*, 2011).
- degradação fotocatalítica e mineralização do antibiótico sulfametoxazol (SMX) em diferentes matrizes aquosas e usando supensões de TiO_2 irradiadas por radiação UV-A (XEKOUKOULOTAKIS *et al.*, 2011).
- utilização em sistemas aquosos para mineralização de haletos orgânicos, convertendo-os em CO_2, H_2O e íons haletos (ALFANO,1997), na degradação de toxinas biológicas (KHAN *et al.*, 2010) e inativação de microorganismos patogênicos (PALEOLOGOU *et al.*, 2007).

No processo de fotocatálise com TiO_2, como também para todos os outros POA, se faz necessário o controle dos parâmetros operacionais. Na fotocatálise, parâmetros como concentração inicial do reagente, comprimento de onda da radiação UV, fluxo de radiação, quantidade de O_2 presente no meio reacional, pH da solução (HERMANN, 2005), tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz e concentração do fotocatalisador (SHOURONG *et. al*., 1997), podem afetar a eficiência do processo e a atividade do fotocatalisador.

3.4. TESTES DE TOXICIDADE

Testes de toxicidade são ensaios realizados em laboratório, sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (águas ou sedimentos). (COSTA *et al.*, 2008).

Também podem ser definidos como: procedimentos nos quais as respostas de determinados organismos são utilizadas para avaliar os efeitos adversos de determinadas substâncias sobre os sistemas biológicos. (MATIAS & LAITANO, 2006). Atualmente, se mostram como uma importante ferramenta para o biomonitoramento de ecossistemas aquáticos em pesquisa de diversas áreas.

São realizados com organismos indicadores, que apresentam baixa tolerância quando expostos a determinados poluentes, apresentando modificações fisiológicas, morfológicas ou comportamentais (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008). A avaliação dos efeitos, por meio de testes de toxicidade, representa uma forma efetiva para avaliar o efeito global dos impactos de contaminantes sobre os sistemas bióticos.

Dentre estes testes, têm se destacado os ensaios de toxicidade aguda e de toxicidade crônica. O ensaio de toxicidade aguda é realizado para a avaliação de uma resposta rápida dos organismos aquáticos, num intervalo curto de 0 a 96 horas. Através desse ensaio, determina-se o parâmetro LC_{50}, que é a concentração do agente tóxico que causa letalidade ou outro efeito a 50% dos organismos-teste (DELLAMATRICE, 2005).

Os ensaios de toxicidade crônica apresentam um tempo de exposição que deve ser maior que 10% da duração do ciclo de vida do organismo, uma vez que os lançamentos contínuos de efluentes aquáticos ou o contato prolongado com substâncias tóxicas podem provocar efeitos crônicos em funções biológicas, tais como: a reprodução, o crescimento e o comportamento (RESTANI, 2011).

Os organismos testes utilizados nestes bioensaios podem ser agrupados em: microorganismos, plantas e algas, invertebrados e peixes (RIZZO, 2011). A avaliação dos vem sendo utilizada para a determinação do potencial tóxico de diferentes tipos de contaminação no meio ambiente, e, juntamente com os parâmetros físico-químicos, permitem o biomonitoramento de diversos tipos efluentes (YOUNG *et al.*, 2012).

A avaliação da toxicidade, através de bioensaios, de diversas classes de microcontaminantes e seus supprodutos tem sido amplamente relatada na literatura (DEBENEST et al., 2010 ; RIZZO, 2011). Entretanto, os resultados destes testes, não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados obtidos para os organismos em laboratório, e até mesmo realizar a correlação entre organismos de diferentes espécies (OLIVI *et al.*, 2008).

3.5. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

3.5.1. DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

A ATZ (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida da família das s-triazinas (Figura 1), bastante utilizado no mundo, sendo aplicados em campos agrícolas e florestais. É largamente utilizado no Brasil no controle de ervas daninhas e gramíneas da cultura do milho e de cana-de-açúcar (ÁVILA *et al.*, 2009).

Devido à sua elevada solubilidade em água, persistência e alta mobilidade, a ATZ pode ser transportada para as águas subterrâneas ou para as águas superficiais, sendo o herbicida mais frequentemente detectado nos ambientes aquáticos em diversos países (SOUZA *et al.*, 2012).

Embora a ATZ tenha sido desenvolvida para inibir o processo de fotossíntese em plantas, ela apresenta vários efeitos tóxicos em animais, sendo considerado um DE potencialmente cancerígena para o homem (BIRADAR, 1995) e animais, por exemplo, afeta a esteroidogênese em jacarés (ALVAREZ, 2005) e, mesmo em baixas concentrações, pode produzir lesões testiculares em células germinativas de peixes, de anfíbios, de répteis e de mamíferos (HAYES *et al.*, 2011).

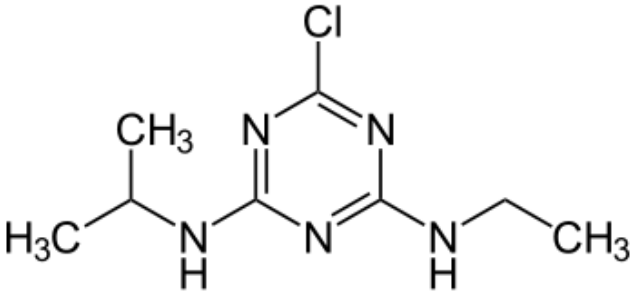

Figura 1. Estrutura química da atrazina.

O uso intensivo da ATZ no mundo tem contribuído significativamente para que esta substância seja encontrada em águas superficiais e subterrâneas, da Europa e dos Estados Unidos, acima dos limites máximos permitidos em águas para consumo

humano, que são de 3,0 μg L^{-1} nos Estados Unidos e 0,5 μg L^{-1} na Europa (ÁVILA *et al.*, 2009).

Na Europa, a detecção de ATZ em águas de consumo em níveis superiores aos limites máximos permitidos, levou à proibida do uso deste herbicida em alguns países, como é o caso da França, Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Áustria e Itália. No Brasil, a legislação ambiental (BRASIL, 2005) permite uma concentração deste contaminante da ordem de 2,0 μg L^{-1} em águas para consumo humano.

Alguns pesquisadores têm quantificado a ATZ em efluentes brasileiros (DORES *et al*., 2006; ARMAS *et al.*, 2007; MOREIRA *et al.*, 2012). Mesmo quando encontrada em níveis permitidos pela legislação, é importante uma avaliação mais cuidadosa dos potenciais efeitos da bioacumulação deste herbicida no organismo humano, pois estudos mostram que quando bioacumulada pode provocar modificações em tecidos celulares de em algumas espécies de peixes (MIRANDA, 2006).

Devido à estabilidade do anel triazínico, a ATZ apresenta certa bio-recalcitrância, durante o tratamento de efluentes (KASSINOS *et al.*, 2009) e estudos têm mostrados que a ATZ não eliminada durante o tratamento nas ETEs, pode mudar sua concentração durante o percurso entre a estação de tratamento e o ponto de uso, por exemplo, nas torneiras das residências (WULFECK-KLEIER *et al.*, 2010), podendo provocar danos à saúde da população em geral.

Por ser uma substância de difícil biodegradação e de moderada biorecalcitrância (MASTEN, 1994), a ATZ pode não ser totalmente eliminada pelos tratamentos convencionais de efluentes (BAIRD, 1999), e, portanto, se faz necessário o uso de outras técnicas para sua degradação. Neste contexto os POAs aparecem com uma alternativa viável para a remoção deste microcontaminante da água.

A escolha da ATZ como microcontaminante estudado foi devido a sua elevada aplicação no Brasil e como também devido ao fato que a literatura científica não apresenta um grande número de trabalhos a respeito do uso dos POA, métodos eficientes para eliminação de microcontaminates (PESSOA *et al.*, 2012), para a remoção da ATZ em amostras de efluentes secundários. Desta forma, este trabalho

veio contribuir para o enriquecimento das bases de dados necessárias para a elucidação do processo.

3.5.2. DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS

Geralmente, produtos farmacêuticos atingem o meio ambiente através da descarga de águas residuais e efluentes, que muitas vezes não são devidamente tratados (ROSARIO-ORTIZ, 2010). Isso faz com que seja necessário o desenvolvimento de novas tecnologias, remover este “novo” tipo de contaminação. Mais de 100 individuais compostos farmacologicamente activos e produtos de higiene pessoal foram identificados em amostras ambientais e água potável, e este número tem se tornado cada vez maior (SUDHAKARAN, 2013).

O Propranolol (PRO) (Figura 2) é um antagonista β-adrenérgico amplamente utilizado pela polução em geral para o tratamento da angina de peito, arritmia e hipertensão (HOFFMAN, 1996). Como resultado, β-bloqueadores e os metabólitos têm sido encontrados em baixas concentrações em esgotos e águas superficiais (WILDE, 2012).

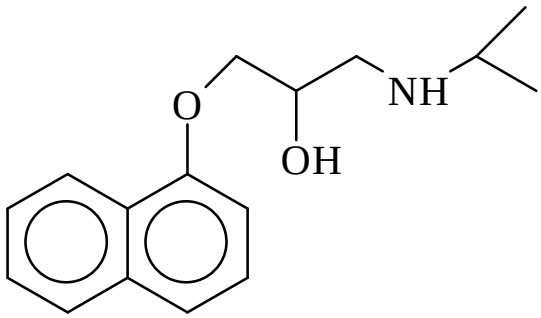

Figura 2. Estrutura química do propranolol.

Este composto apresenta uma estrutura fotossensível, semelhante à de outras drogas apresentando em sua estrutura grupos cromóforos (UWAI *et al*., 2005), o que favorece a sua degradação por ação da radiação UV.

Já o Metronidazol (MET) (Figura 3) é um antibiótico utilizado no tratamento de infecções causadas por bactérias anaeróbicas e por protozoários (FREEMAN, 1997). Como a excreção de antibióticos não metabolizados por humanos e animais é a principal fonte destes fármacos para o ambiente (CHANG, X. *et al.*, 2010), a presença do MET nos corpos hídricos, como de outros antibióticos, tem promovido o desenvolvimento de resistência de diversos microorganimos (FUENTEFRIA, 2011), sendo necessário o desenvolvimento de técnicas para sua remoção dos ambientes aquáticos.

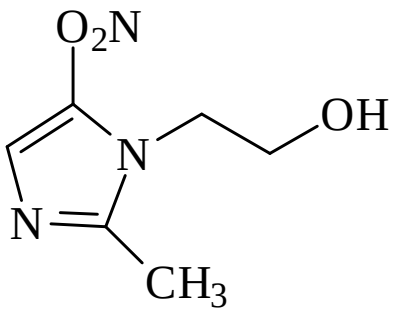

Figura 3. Estrutura química do metronidazol.

Estudos de tratamentos de efluentes mostram que alguns tipos de microcontaminantes, podem não ser totalmente eliminados por processos biológicos, devido sua toxicidade aos microrganismos, o que difilculta a biodegradação (KRALJ, 2007). Pesquisas mostram que ambos os fármacos, PRO e MET, têm sido encontrados em concentrações na faixa de ng L^{-1} em águas superficiais e ETE (PAXEUS, 2004 ; KIM, 2007).

Como os fármacos podem sofrer transformações abióticas nas águas superficiais através de processos de hidrólise e fotólise, e como a maioria dos fármacos administrados pela via oral são resistentes à hidrólise, a fotólise aparece como a via principal para a sua transformação destes em águas superficiais (ANDREOZZI, 2003b). Por isso, a investigação do processo de fotodegradação dos fármacos através da radiação UV, artificial e solar, vem a contribuir para compreensão de suas transformações no meio ambiente.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para verificar a eficiência do processo foto Fenton na degradação da ATZ e da fotólise direta na degradação de soluções aquosas de fármacos (MET e PRO), foram determinados diversos parâmetros físico-químicos, como também, realizados alguns ensaios de toxicidade, de modo a estudar o perfil dos processos.

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas:

- A primeira etapa referente ao estudo da degradação da ATZ de um efluente secundário, utilizando o processo foto Fenton, foi realizada no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Barcelona – Espanha.

- A segunda etapa referente ao estudo da fotodegradação de fármacos, MET e PRO, em soluções aquosas, por fotólise UV, foi realizado no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – Brasil e no Laboratório de Estudos em Química Ambiental do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba – Brasil.

4.1. FLUXOGRAMA COM ETAPAS EXPERIMENTAIS REALIZADAS NO TRABALHO

Com a finalidade de uma melhor visualização e acompanhamento das etapas experimentais realizadas no trabalho, está apresentado na Figura 4 um fluxograma organizacional com a sequência do procedimento experimental realizado para o estudo da degradação dos microcontaminantes em efluentes.

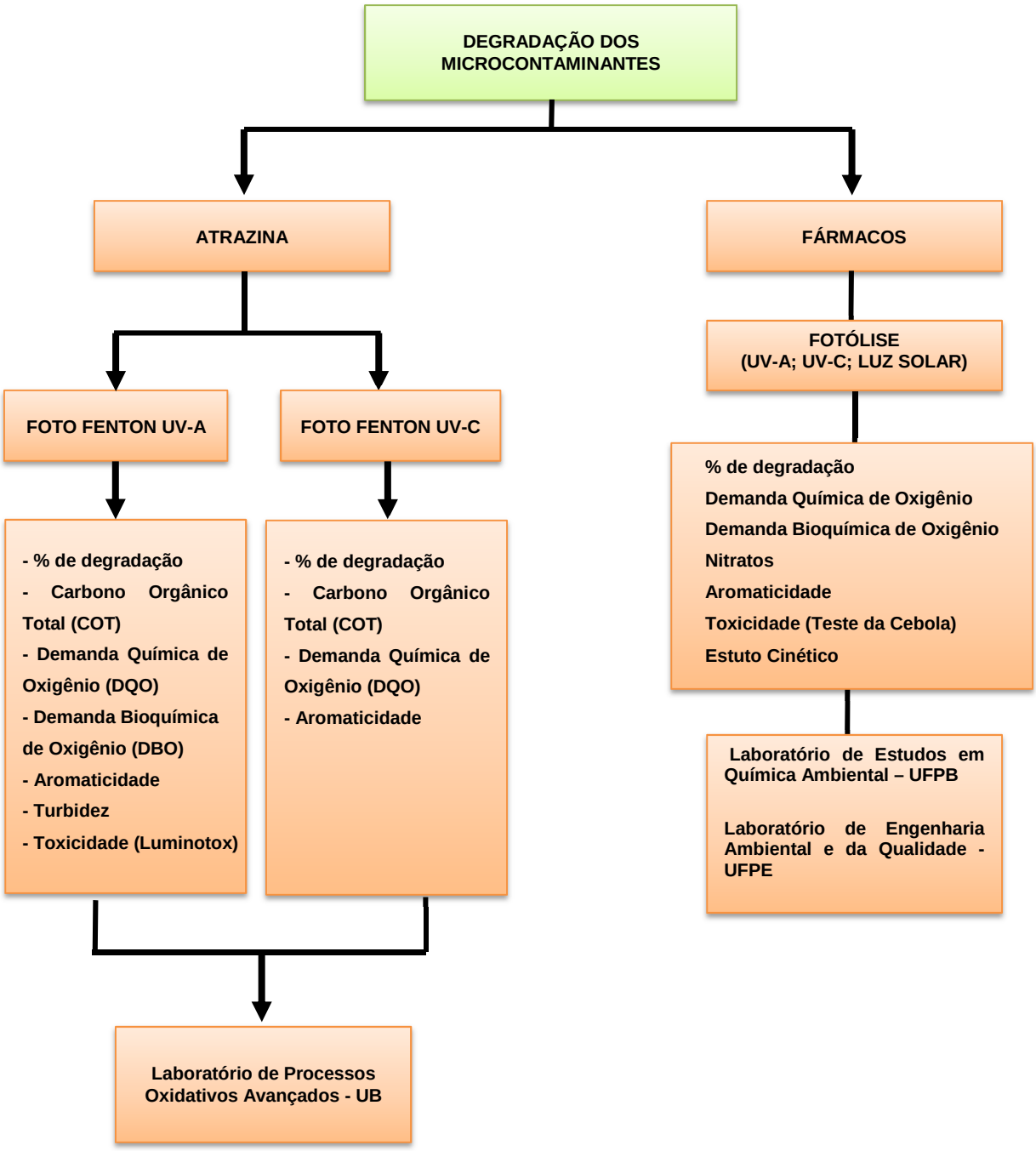

Figura 4. Fluxograma ilustrando o procedimento experimental para o estudo da degradação dos microcontaminantes de efluentes.

4.2. ETAPA 1: DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA DE EFLUENTES

As amostras de efluentes estudadas foram coletadas na saída do decantador secundário da ETE de Gavá-Viladecans (Figura 5), situada na região metropolitana da cidade de Barcelona-Espanha, entre os municípios de Gavá e Viladecans. Esta estação de tratamento de efluentes tem uma área total de 8 hectares e uma capacidade para tratar 64000 m^3 por dia, o equivalente ao consumo de 300 mil habitantes.

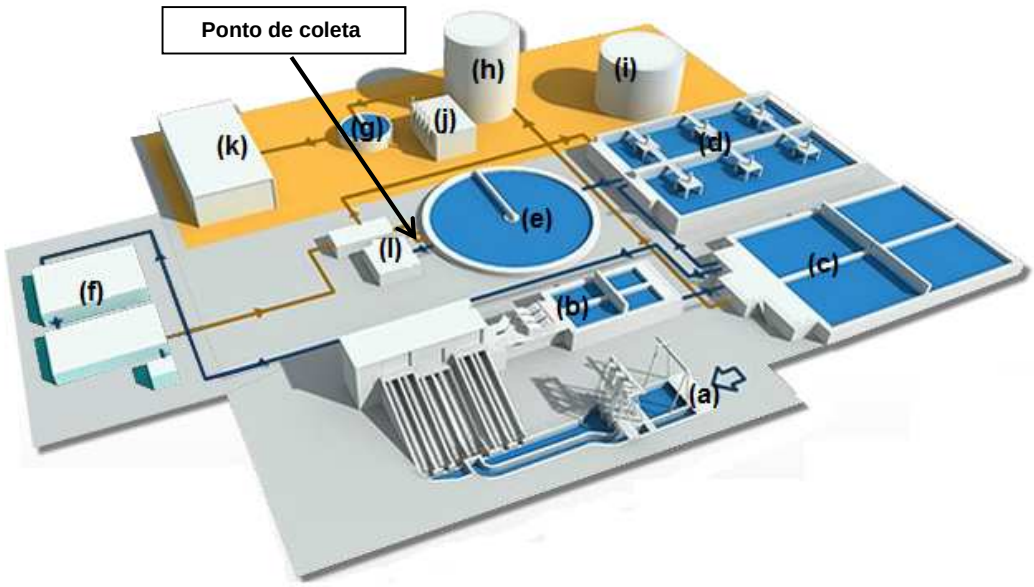

Figura 5. Ilustração da ETE Gavá-Viladecans (Disponível em: <http://www.amb.cat/web/emma/aigua/sanejament/depuradores/depuradora_gava>. Acesso em: 20 jan. 2013).

Destacam-se na Figura 5 os seguintes setores de tratamento:

(a) Remoção de óleos e graxas;
(b) sistema de grades para remoção de sólidos grosseiros e plásticos;
(c) Decantador primário;
(d) Reator biológico com digestor anaeróbio;
(e) Decantador secundário;

(f) Bioreator com membranas e desinfecção por hipoclorito de sódio;
(g) Espessante;
(h) Digestor;
(i) Aerador;
(j) Central de produção de energia;
(k) Sistema de desidratação e secagem;
(l) Saída para o mar por emissário submarino (a 1,5 km da costa) e para o *Delta de Llobregat*.

Após coletada a amostra foi filtrada para a remoção de material suspenso e foi fortificada com uma quantidade de ATZ (*Sigma Aldrich* 99% de pureza) de modo a apresentar uma concentração final de 0,1 mg L^{-1}, concentração da mesma ordem das encontradas em amostras reais (MORASC, 2013), e, em seguida, submetida ao processo foto Fenton.

Neste estudo foram investigados, antes e após o tratamento, os parâmetros: DQO, DBO, aromaticidade, turbidez, toxicidade, como também a concentração residual do microcontaminante ATZ.

4.2.1. PROCESSO FOTO FENTON

Os experimentos utilizando o processo foto Fenton foram realizados utilizando um reator encamisado de 2,05 L (Figura 6), com a amostra em agitação constante, equipado com 3 lâmpadas de mercúrio Phillips de 8 W e com um septo para realizar as extrações de alíquotas do efluente para a determinação dos parâmetros necessários. O reator se encontrava conectado a um banho termostático (Haake C-40) com gelo, para a circulação de água através da camisa, permitindo que o tratamento fosse realizado a uma temperatura de 25,0 ± 0,8 ^{o}C.

No estudo foram utilizadas dois tipos de radiação UV: (i) 3 lâmpadas UV-A (Philips TL 8W-08 FAM) com uma máximo de radiação emitida em 365 nm e um fluxo de fótons de 5,05 x 10^{-6} Einstein s^{-1}. (ii) 3 lâmpadas UV-C (Philips TUV 8W,

G8T5) com máximo de radiação emitida em 254 nm e um fluxo de fótons 9,40 x 10^{-6} Einstein s^{-1}.

A fim de se evitar interferência de luminosidade externa, como também para a proteção do operador do equipamento, foram utilizadas folhas de papel alumínio para o recobrimento do reator e das lâmpadas.

Figura 6. Reator utilizado no processo foto Fenton.

Antes de serem adicionadas ao reator, as amostras dos efluentes foram filtradas e acidificadas em pH entre 2,6-2,8, pela adição de H_2SO_4. Após o ajuste do pH, uma amostra de 2,0 L do efluente secundário foi colocada no reator e, em seguida, Fe^{2+}, sob a forma de $FeSO_4.7H_2O$, foi adicionado (5,0 mg L^{-1} para o tratamento foto Fenton usando radiação UV-A e 1,0 mg L^{-1} para o tratamento Foto Fenton usando radiação UV-C), sob agitação durante 15 minutos. Simultaneamente a esta etapa, realizou-se o pré-aquecimento das lâmpadas, para garantir uma emissão homogênea de radiação UV durante todo o experimento. Em seguida, ATZ (0,1 mg L^{-1}) e H_2O_2 (5,0 mg L^{-1}) foram adicionados, e a amostra submetida a diferentes tempos de tratamento (com um máximo de 120 minutos). Os reagentes H_2O_2 (30% p/v) e $FeSO_4.7H_2O$ foram adquiridos da *Panreac Química.*

A escolha da concentração de Fe^{2+} e de H_2O_2 foi baseada em trabalhos anteriores (CHU & CHAN, 2005; KASSINOS et al., 2009; JIMÉNEZ et al., 2011) que se mostraram eficientes para a remoção da ATZ em soluções aquosas.

Durante o processo foto Fenton, íons Fe^{2+} são oxidados pelo H_2O_2 produzindo íons Fe^{3+}, complexos de Fe^{3+} e radicais •OH. Os íons Fe^{3+} ou seus complexos podem atuar como as espécies que absorvem a luz produzir outro radical •OH, regenerando o Fe^{2+} inicial (NAVARRO *et al.*, 2011). Sabe-se que o H_2O_2 sofre fotólise por ação da radiação UV-C (254 nm) produzindo radicais •OH (KOHLER et al., 2012), ocorrendo uma diminuição na geração destes radicais com o aumento do comprimento de onda da radiação UV incidente (PEÑARROYA, 2007). Por este motivo, para o processo foto Fenton utilizando radiação UV-A foi utilizada a maior concentração de Fe^{2+} (5,0 mg L^{-1}), que é a concentração máxima de Fe^{2+} em águas doces permitida por legislação no Brasil (BRASIL, 2005).

Para a quantificação da ATZ e para a determinação da DBO foi necessária a realização de um experimento para cada tempo, devido à baixa concentração do contaminante. Já para a determinação dos parâmetros COT, DQO, UV_{254}, turbidez e toxicidade, alíquotas da amostra tratada foram retiradas do reator durante o tratamento, não excedendo 10 % volume total da amostra.

4.2.2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS)

Para avaliar o processo de degradação da ATZ pelo processo foto Fenton foi necessária uma etapa de EFS para melhorar a quantificação do contaminante, onde se fez necessário que, após o tempo de tratamento, todo o conteúdo do reator fosse utilizado.

Para isso foi empregado um sistema de *Manifold Varian* utilizando cartuchos de extração *Oasis HLB* 20 cc (1g) *Waters Corporation* que apresentavam uma quantidade de 1,0 g de material polimérico adsorvente, o divinilbenzeno-co-N-vinilpirrolidona, constituindo a fase estacionária, através de uma combinação dos monômeros divinilbenzeno (parte lipofílica) e o N-vinilpirrolidona (parte hidrofílica).

Na EFS da ATZ, os cartuchos de extração foram previamente lavados com 6,0 mL de acetonitrila, 6,0 mL de diclorometano e 6,0 mL de água acidificada (pH = 3,0). Em seguida, 1,0 L da amostra foi passado por cartucho, num fluxo controlado, 4 mL min^{-1}. Após o término da adsorção das amostras, 6,0 mL de água acidificada até pH 3 foram adicionados no cartucho para evitar perdas de ATZ, e em seguida, deixou-se o cartucho secar, com o sistema em funcionamento, por 15 min.

A ATZ foi então extraída pela adição de 4,5 mL de acetonitrila e 4,5 mL de metanol, em fluxo de 1 mL min^{-1}, que foram submetidos à secagem por um fluxo contínuo de gás N_2, sob temperatura ambiente. Assim, um resíduo de ATZ foi obtido por redissolução em acetonitrila/água (60% v/v), e então analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4.2.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A quantificação da ATZ, antes e após o tratamento foto Fenton, foi realizada por um sistema CLAE - marca *Waters Corporation* modelo 996PDA com detector de fotodiodo - constituído de um desgaseificador e uma bomba de alta pressão *600 Controller (Waters™),* coluna *Teknokroma C-18 Tracer Extrasil ODS2* (5 µm, 250 x 4,6 mm). A fase móvel, acetonitrila e água (60:40), foi conduzida num fluxo de 1 mL min^{-1} e temperatura da coluna de 25 ºC e o comprimento de onda selecionado para o detector UV foi de 221 nm (VIEIRA *et al.*, 2011).

4.2.4. QUANTIFICAÇÃO E ELIMINAÇÃO DO H_2O_2 RESIDUAL

Para um melhor entendimento do processo de remoção da ATZ das amostras dos efluentes secundários, o H_2O_2 foi quantificado durante o processo foto Fenton. Para isso, um volume de 5,0 mL da amostra tratada, em diferentes tempos, foi retirado do reator, e, em seguida, adicionou-se um mesmo volume de solução de metavanadato de amônio (NH_4VO_3), medindo-se a absorbância da solução a 450 nm (NOGUEIRA, 2005).

No tratamento, também se fez necessária a remoção de todo H_2O_2, caso contrário a reação do processo foto Fenton se estenderia por um tempo maior que o determinado e falsos resultados seriam obtidos na quantificação da ATZ.

Para realizar a remoção total do H_2O_2 das amostras tratadas, adicionou-se ao término do processo de 1 - 5 gotas de solução de bissulfito de sódio ($NaHSO_3$) 4,0 g L^{-1}, que reagiu destruindo o H_2O_2 e interrompendo a reação Fenton (RODRIGUES, 2009). Através da verificação com tiras de prova de H_2O_2 Merkoquant® 1.10011 (Merck), foi possível comprovar a ausência de H_2O_2 residual no sistema.

Já para as análise de DQO como não é possível a interrupção da reação de Fenton utilizando o $NaHSO_3$, pois o mesmo pode oxidar-se na presença do íon $Cr_2O_7^{2-}$, produzindo um falso resultado de DQO, a reação de Fenton foi interrompida através da adição de algumas de 1 - 5 gotas de uma solução da enzima catalase de fígado bovino (Sigma Aldrich), em concentração de 200 mg L^{-1}.

4.2.5. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Para a determinação do COT das amostras foi usado um analisador Shimadzu TOC-VCSN. No sistema, a determinação do COT é baseada na oxidação por combustão catalítica (680 ^oC) usando método de detecção por infravermelho não dispersivo (Shimadzu), com as curvas de calibração preparadas a partir de soluções padrão de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$).

Na análise, compostos orgânicos voláteis podem ser arrastados, pelo gás inerte, porém, em amostras de efluentes, normalmente, esses compostos são desprezíveis. Nesse caso, a fração não-purgável de carbono orgânico (NPOC) é equivalente ao COT.

4.2.6. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

As analises de DQO foram realizadas de acordo com os *Standards Methods - 5220 D* (APHA, 1998) a partir do aquecimento durante 2 horas, a 150^oC, de certo

volume de amostra com excesso de dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico num tubo de ensaio. Durante este período, a matéria orgânica é oxidada formando íons Cr^{3+} na solução, que foram medidos pelo método colorimétrico.

A partir dos valores de absorbância para a DQO de cada solução padrão, os valores de DQO para as amostras foram facilmente calculadas por meio de regressão linear e os resultados expressos em mg L^{-1} de O_2.

4.2.7. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

As análises de DBO foram realizadas usando um sistema manométrico (Oxitop®) descrito no método padrão para a análise respirométrica os *Standards Methods - 5210 D* (APHA, 1998). As bactérias usadas para executar os testes de DBO foram cápsulas da *DBO-seed* fornecidas por Cole Palmer Instrument Company (USA).

O volume de amostra utilizado depende da faixa de DBO esperada. Para as análises, utilizou-se um volume de amostra de cerca de 430 mL. As garrafas permaneceram incubadas por um período de cinco dias a 20 ^{o}C, e o oxigênio consumido, em mg L^{-1}, foi medido diretamente no leitor da garrafa.

Um parâmetro importante a ser analisado durante o tratamento de efluentes é o monitoramento da razão de DQO/DBO_5. Segundo Jardim e Canela (2004), o valor da razão DQO/DBO_5 está relacionada com as características de biodegradabilidade, de um dado efluente:

- $DQO/DBO_5 < 2,5$: facilmente biodegradável;
- $2,5 < DQO/DBO_5 < 5,0$: cuidados na escolha do processo biológico;
- $DQO/DBO_5 > 5,0$: pouca chance de sucesso; oxidação química é uma alternativa.

Portanto, valor baixo na razão DQO/DBO_5 de um efluente, indica que a fração biodegradável é elevada, enquanto elevada razão DQO/DBO_5, indica que a fração inerte, ou seja, não biodegradável é alta (JARDIM & CANELA, 2004).

4.2.8. AROMATICIDADE

Para uma possível verificação do conteúdo aromático das amostras após o tratamento (RAVIKUMAR, 1994), foi usado um *Espectrofotômetro Perkin Elmer UV / VIS Lambda 20*. As medidas de absorbância UV_{254} foram feitas nas amostras após filtração num filtro Millex de 0,45 microns.

4.2.9. TURBIDEZ

A turbidez foi medida usando um turbidímetro da marca HACH 2100P, de acordo com os *Standards Methods - 2130 A* (APHA, 1998).

4.2.10. TESTE DE TOXICIDADE - LUMINOTOX

Com a finalidade de se verificar a toxicidade da ATZ nas amostras, antes e após o tratamento, foram realizados ensaios usando um medidor *Luminotox LabBell inc.*. Assim, foi possível avaliar a toxicidade de uma forma simples, a partir das medidas de fluorescência emitidas por algas sensíveis ao microcontaminante.

Este bioensaio se baseia na avaliação da inibição da atividade fotossintética provocada por agentes tóxicos sobre a alga *Chlorella vulgaris*, e vem sendo utilizado para detectar a presença de contaminantes em sistemas aquosos (DELLAMATRICE *et al.*, 2006).

No teste, utiliza-se um fluorímetro especial, que mede a atividade fotossintética a partir da produção de fluorescência pela clorofila das algas. Para isto se utiliza uma supensão da alga *Chlorella vulgaris*, denominado SAPS (Stabilized Aqueous Photosynthetic Systems), que tem suas emissões de fluorescência medidas num comprimento de onda menor que 700 nm, após ativação a 470 nm (MAMINDY-PAJANY *et al.*, 2011).

Uma grande parte da luminosidade absorvida no processo de ativação é usada em processos fotoquímicos, entretanto, uma fração desta radiação é emitida

na forma de fluorescência, que é o sinal medido pelo *Luminotox LabBell inc.* A presença de contaminantes nas amostras provocam uma diminuição na fluorescência emitida pelas algas, sendo este resultado expresso como porcentagem de inibição da atividade fotossintética.

Para realização das medidas, 3,0 mL de uma suspensão das algas, após ativação por 30 minutos, à temperatura ambiente e exposição à luz, foram colocadas em contato com 3,0 mL da amostra, e após 15 minutos realizou-se a leitura no medidor Luminotox.

4.3. ETAPA 2: ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS

Os fármacos MET e PRO, com 99% de pureza, foram obtidos no Laboratório Farmacêutico de Pernambuco – LAFEPE. As soluções analisadas foram preparadas por dissolução direta dos fármacos em água deionizada. No estudo, as metodologias utilizadas para a determinação de DQO, DBO e aromaticidade foram idênticas às citadas anteriormente (4.2.6, 4.2.7 e 4.2.8, respectivamente). Para os outros parâmetros físico-químicos: quantificação dos fármacos (porcentagem de remoção), determinação de NO_3^-, toxicidade e determinação da constante cinética baseada no tempo, as metodologias utilizadas estão relatadas a seguir.

4.3.1. FOTÓLISE UV (FOTÓLISE DIRETA)

Os experimentos de fotólise UV foram realizados em recipientes de vidro com área de superfície de 63,6 cm^2 colocados num reator equipado com 3 lâmpadas UV colocado sobre a tampa do reator (Figura 7). Na análise foram utilizadas lâmpadas de mercúrio UV-254 (UV-C, Ecolume, 30W) e UV-365 (UVA, Higuchi, F20T10 20W). As medidas de intensidade da radiação UV-C e UV-A foram realizadas, respectivamente, por medidores MRUR-203 e MRU-201 da Instrutherm Ltda (São Paulo, Brasil).

Os recipientes foram preenchidos com 150,0 mL da solução 100 mg L^{-1} de MET ou de PRO, e depois irradiados durante um período de no máximo 24 horas. Após a irradiação, as amostras foram retiradas e rapidamente analisadas.

Figura 7. Reator utilizado na fotólise UV.

Para verificar se durante o processo as medidas de quantificação poderiam ser mascaradas, devido à volatilização dos fármacos, as soluções foram deixadas a 60 ^{o}C durante 8 e 24 horas. Após este teste verificou-se que não havia perdas por volatilização durante a fotólise.

4.3.2. DETERMINAÇÃO DE NITRATO (NO_3^-)

As análises para verificação da formação de NO_3^- durante a fotólise dos fármacos, foram realizadas de acordo com os *Standards Methods - 4110 C* (APHA, 1998).

4.3.3. ESPECTROMETRIA UV

Para a quantificação dos fármacos foi construída uma curva de calibração com soluções dos fármacos PRO e MET, e a absorbânica medida num

Espectrofotômetro UV Aquamate V 4.60 (Thermo Scientific, EUA), utilizando comprimentos de onda de 289,5 nm para o PRO e 318,5 nm para o MET.

4.3.4. TESTE DE TOXICIDADE

Dentre os testes de toxicidade aguda para avaliar a fitotoxicidade de efluentes, o teste de inibição do crescimento das raízes da cebola - *Allium cepa* L. (FISKESJO, 1993) vêm sendo utilizado com sucesso para avaliação da toxicidade de fármacos (LONGHIN, 2008) e outros contaminantes emergentes (HERRERO *et al.*, 2012) em amostras de efluentes.

Este bioensaio oferece benefícios como sensibilidade, reprodutibilidade, resposta em breve período de tempo, necessidade de pouco volume de amostra de contaminante, bem como baixo custo (GEREMIAS *et al.*, 2012). O uso de vegetais como organismos testes é indicado e validado por vários órgãos ambientais (TURKOGLU, 2012) para determinação da toxicidade de amostras de efluentes.

Quando o bulbo de uma cebola se hidrata, é produzida uma estimulação do crescimento celular, permitindo o crescimento de suas raízes. No entanto, quando a hidratação é realizada na presença de substâncias tóxicas, a divisão celular dos meristemas da raíz pode ser inibida, podendo retardar os processos de divisão celular ou promover a destruição das células. Estes distúrbios geralmente impedem o crescimento normal das raízes e, consequentemente, o seu alongamento (FISKESJO, 1985).

Para verificar o perfil da toxicidade dos fármacos, foi realizado um teste baseado na inibição do crescimento das raízes de Cebola – *Allium Cepa* (FISKESJO, 1993), antes e após o processo de fotólise UV. Baseado no procedimento padrão, a toxicidade foi determinada indiretamente pela comparação entre o crescimento de uma raíz exposta à amostra e aquelas expostas à uma solução controle (água mineral).

Para realização do teste, foram escolhidos aleatoriamente bulbos de cebola, com aproximadamente 20 mm de diâmetro. Em seguida, 10 bulbos foram acondicionados em recipientes adequados, juntamente com 20 mL de solução dos

fármacos em diferentes diluições (100 %, 10%, 1,0% 0,1% e 0,01 %) e com 20 mL de agua mineral, durante um período de 72 horas.

Para se obter o percentual de inibição, ao final do teste, as raízes dos bulbos de cebola foram medidas, com auxílio de uma régua milimetrada. A porcentagem de inibição foi calculada a partir da equação:

$$\%\ Inibição = \frac{(CC-CA)}{CC} x\ 100 \qquad (25)$$

Onde:
CC = comprimento médio das raízes de cebola do controle
CA = comprimento médio das raízes de cebola das soluções dos fármacos

A toxicidade da amostra foi quantificada pela porcentagem de inibição do crescimento das raízes da cebola causada pelo contato com as diferentes diluições. Uma vez que a percentagem de inibição foi calculada, um gráfico que relaciona a porcentagem de inibição *versus* a concentração da amostra foi plotado e assim, a concentração inibitória (IC_{50}) - concentração do contaminante capaz de gerar uma porcentagem de inibição de 50% no crescimento das raízes dos bulbos da cebola - pôde ser facilmente calculada.

4.3.5. FOTÓLISE POR LUZ SOLAR

A fim de avaliar a fotodegradação dos fármacos, MET e PRO, pela radiação solar, foram realizados experimentos, em duplicata, onde, 1,0 L de soluções 100 mg L^{-1} dos fármacos, MET e PRO, foi colocado em um béquer, sem agitação, e submetido à irradiação pela luz solar durante um período de 8 horas, iniciando às 08:00 horas e finalizando às 16:00 horas (horário local).

Durante o experimento, alíquotas da amostra eram retiradas para quantificação dos fármacos em intervalos de 1 hora, de modo que o volume total das alíquotas retiradas fosse inferior a 100 mL.

Para o estudo da fotodegradação do PRO, os experimentos foram realizados num dia claro, nas dependências da Universidade Federal de Pernambuco, cidade de Recife-Brasil (8°04'03"S 34°52'49"L), enquanto os experimentos de irradiação, utilizando a solução do MET, foram realizados na Universidade Federal da Paraíba, cidade de João Pessoa-Brasil (7°6'55"S 34°51'40"L). Nestes locais, a média da radiação solar global varia de 17-20 $MJ.m^{-2}$ (TIBA *et al.*, 2004).

4.3.6. ESTUDO CINÉTICO

Para avaliar a cinética de degradação, foi calculado o valor da constante cinética baseada no tempo e da meia-vida ($t_{1/2}$) para a reação de fotodegradação dos fármacos, soluções de PRO (100 mg L^{-1}) e de MET (100 mg L^{-1}), submetidas à radiação UV-C e a luz solar, durante um período de 8 horas, sendo a concentração dos fármacos e a radiação UV incidente monitorada ao longo deste período.

Os valores obtidos para a concentração dos fármacos foram ajustados para uma lei cinética de pseudo-primeira ordem. Para isso, a lei de velocidade para a reação foi descrita como:

$$v = k\,.\,[Fármaco] \qquad (26)$$

Neste caso, *k* corresponde a constante cinética de pseudo-primeira ordem. Como a concentração dos fármacos, PRO e MET, decresce com o tempo é possível calcular k usando a equação:

$$-\ell\mathrm{n}\frac{[Fármaco]}{[Fármaco]^0} = k\,.\,t \qquad (27)$$

Um gráfico de – ℓn ([fármaco]/fármaco]^0) *versus* tempo foi construído e os valores das constantes cinéticas e da meia-vida foram determinados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ETAPA 1: DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após coletadas na ETE de Gavà-Viladecans, as amostras do efluente foram devidamente caracterizadas (Tabela 4), antes e após filtração à pressão reduzida. A filtração das amostras foi necessária a fim de diminuir a quantidade de sólidos em suspensão, capazes de diminuir a incidência de radiação UV necessária para ativar as reações foto Fenton, o que reduziria a eficiência do tratamento.

Tabela 4. Valores médios obtidos para os parâmetros de caracterização das amostras do efluente.

	foto Fenton UV-A		foto Fenton UV-C	
	Antes da Filtração	Após a Filtração	Antes da Filtração	Após a Filtração
pH	7,7	7,8	7,7	7,8
Turbidez [NTU]	1,1	0,90	1,1	0,9
DQO [mg L^{-1} de O_2]	74	34	31	26
DBO_5 [mg L^{-1} de O_2]	25	8,5	-	-
COT [mg L^{-1}]	-	18	12	12

Após a filtração das amostras dos efluentes, foi verificada uma significativa diminuição da DQO e da DBO. Resultado este que já era esperado, pois os valores destes parâmetros estão diretamente associados a quantidades de sólidos em suspensão (BEAL, 2006). Por problemas experimentais, a determinação do valor do COT antes da filtração não pode ser realizada.

Os valores dos parâmetros físico-quimicos que caracterizam os efluentes secundários são bastante particulares, variando conforme a composição do efluente.

Desta forma, se torna mais adequado a apresentação destes parâmetros na forma de faixa de valores (ERIKSSON *et al.*, 2002).

5.1.2. RECUPERAÇÃO DA ATRAZINA

A EFS tem sido bastante utilizada na pré-concentração de amostras de microcontaminantes (PEREIRA, 2011), sendo uma etapa de grande importância quando se realizam experimentos com compostos, em solução, em concentrações tão baixas que geralmente não seriam detectadas pelos métodos de identificação e quantificação utilizados. A Tabela 5 apresenta os valores de porcentagem de recuperação da ATZ para o cartucho utilizado na EFS.

Tabela 5. Valores médios para a recuperação da ATZ após a EFS.

$ATZ_{Teórico}$	$ATZ_{Experimental}$	% de Recuperação
1,00 $mg.L^{-1}$	0,95 $mg.L^{-1}$	95 ± 1,1
0,10 $mg.L^{-1}$	0,084 $mg.L^{-1}$	84 ± 2,9
0,01 $mg.L^{-1}$	0,0069 $mg.L^{-1}$	69 ± 3,5

Após análise dos valores de % de recuperação, verificou-se que a adsorção da ATZ no cartucho utilizado na EFS e sua posterior eluição eram considerados bons, e, a metodologia utilizada podia ser considerada eficiente para a recuperação do microcontaminante, pois apresentava resultados similares aos obtidos por D'Archivio *et al*. (2007), que obteve uma recuperação de 89 % na mesma concentração de ATZ usada neste trabalho.

5.1.3. PROCESSO FOTO FENTON UV-A

Após a quantificação da ATZ por CLAE, foi possível traçar o perfil do processo de degradação do microcontaminante (Figura 8) utilizando o tratamento foto Fenton UV-A, no efluente estudado.

O curso da reação de degradação da ATZ pode ser melhor entedido teoricamente através da avaliação comparativa entre a curva de degradação da ATZ (Figura 8) e a variação da concentração de H_2O_2 (Figura 9).

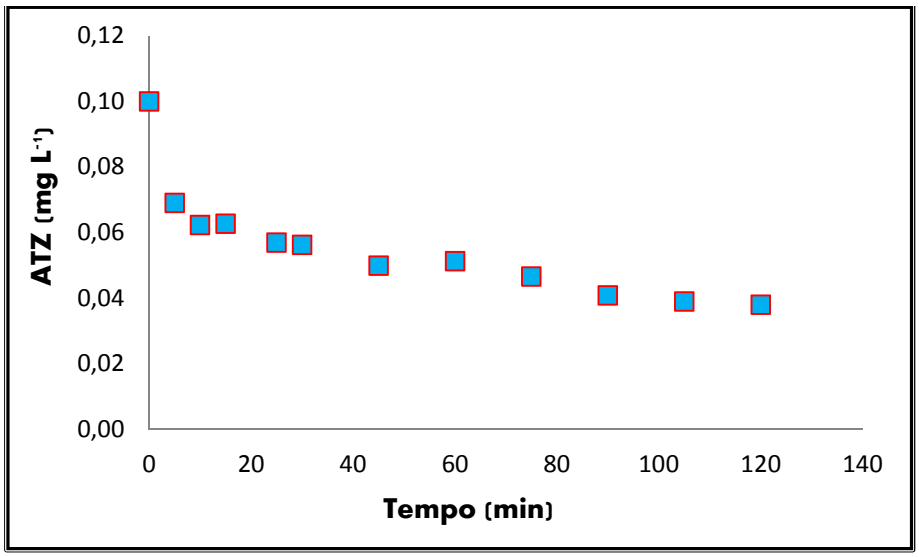

Figura 8. Perfil da degradação da ATZ durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Verificou-se que a reação se processa com uma maior velocidade nos primeiros 30 minutos, onde a maior quantidade de H_2O_2 e de Fe^{2+} promove um rápido consumo de H_2O_2 e uma elevada geração de radicais •OH. Além deste fato, a utilização da radiação UV-A aumenta a taxa de regeneração dos íons Fe^{2+}, o que aumenta a geração de radicais •OH, possibilitando a degradação da ATZ, através da sua oxidação por estes radicais.

Através da análise da Figura 9, foi possível verificar que após 60 minutos de reação a ATZ sofreu cerca de 50 % de degradação e praticamente todo o H_2O_2 adicionado no início do processo já tinha sido consumido, com a velocidade de degradação da ATZ no efluente diminuindo significativamente, mesmo a amostra ainda estando sob irradiação UV-A. O processo de degradação da ATZ, após 60 minutos, apresenta uma tendência de estabilidade, o que leva a supor que, a radiação UV-A apresenta uma contribuição mínima (ou nenhuma) para a degradação da ATZ, no processo estudado.

A eficiência máxima de degradação da ATZ no processo foto Fenton UV-A foi cerca de 62 %, em 120 minutos de tratamento. Desta forma, é possível considerar que o processo, nas condições experimentais utilizadas, se mostrou capaz de degradar a ATZ no efluente estudado.

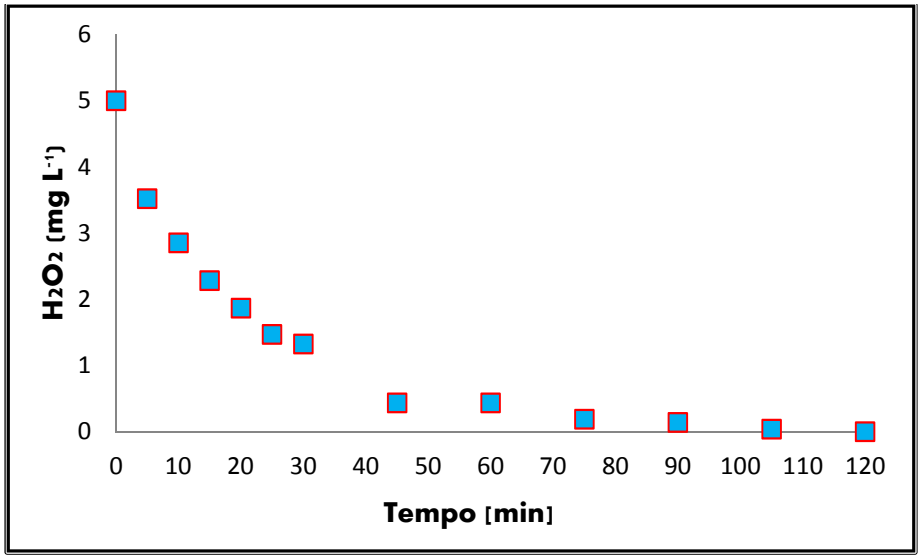

Figura 9. Perfil da concentração de H_2O_2 durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

A porcentagem de degradação da ATZ obtida no tratamento foto Fenton UV-A utilizado apresentou menores valores do que os resultados obtidos para outros POA, usando soluções aquosas sintéticas, onde foram obtidas taxas de degradação superiores a 90% (ARÁNTEGUI *et al.*, 1994; BIANCHI *et al.*, 2006). Este fato pode estar relacionado com a presença, nos efluentes estudados, de espécies que podem atuar como sequestradores de radicais •OH (RAHHAL, 1988) ou com a presença de matéria orgânica (KHAN *et al.*, 2013) que pode competir por estes radicais.

5.1.3.1. REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Para a avaliação da remoção da matéria orgânica e da mineralização dos subprodutos formados durante o processo foto Fenton UV-A, foi feito um

acompanhamento dos parâmetros COT, DQO e aromaticidade no decorrer de 120 minutos de tratamento.

A partir da análise dos resultados obtidos (Figura 10), observa-se que após os 120 minutos de reação houve uma pequena redução na quantidade do COT, cerca de 12 %. Portanto, durante o processo foto Fenton UV-A, a ATZ não está sofrendo mineralização total e sim transformando-se em intermediários, com mesmo conteúdo orgânico e provavelmente aromático (BIANCHI *et al.*, 2006).

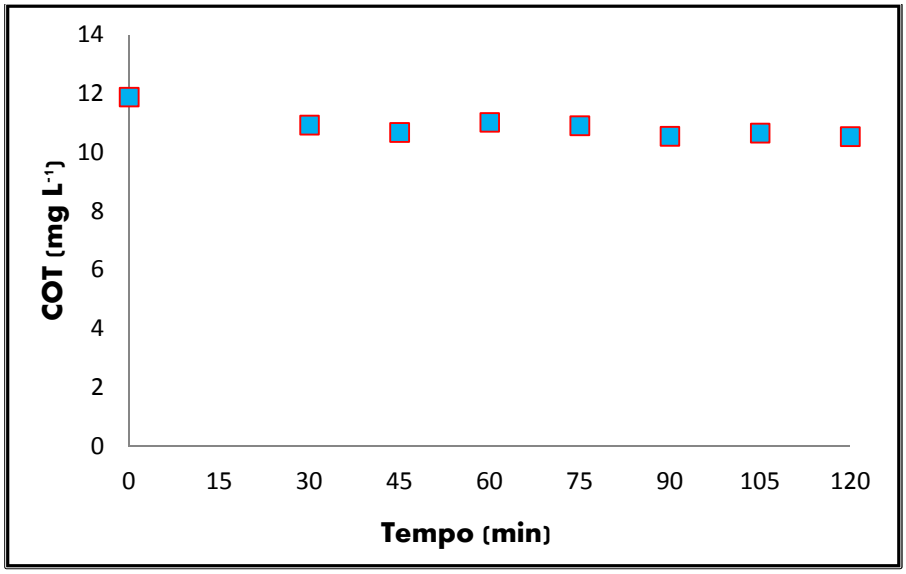

Figura 10. Perfil do COT durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Com o objetivo de uma melhor observação da variação da matéria orgânica ao longo do tratamento foto Fenton UV-A, medidas da DQO foram realizadas. A DQO corresponde a medida da quantidade de O_2 consumido na oxidação química da matéria orgânica, por um oxidante forte, sendo expressa em mg L^{-1} de O_2.

No perfil da redução da DQO (Figura 11), observou-se uma diminuição na DQO de cerca de 26 %, um valor de 34 para 25 mg L^{-1} de O_2 . Estes resultados confirmam uma característica da ATZ, que durante a degradação através de POA, não se alcança a mineralização completa, pois a oxidação geralmente afeta as cadeias laterais com cinco dos oito carbonos sendo removidos como CO_2 (PÉREZ *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos apresentaram maiores valores de remoção na DQO quando comparada com o COT. Esses valores podem estar relacionados com o fato de que, o tratamento foto Fenton UV-A, apesar de promover apenas a mineralização de um baixo teor de matéria orgânica, promoveu a formação de espécies intermediárias em estados de oxidação mais elevados, mostrando-se capaz de degradar o microcontaminante ATZ e também promover a transformação de parte da matéria orgânica do efluente estudado.

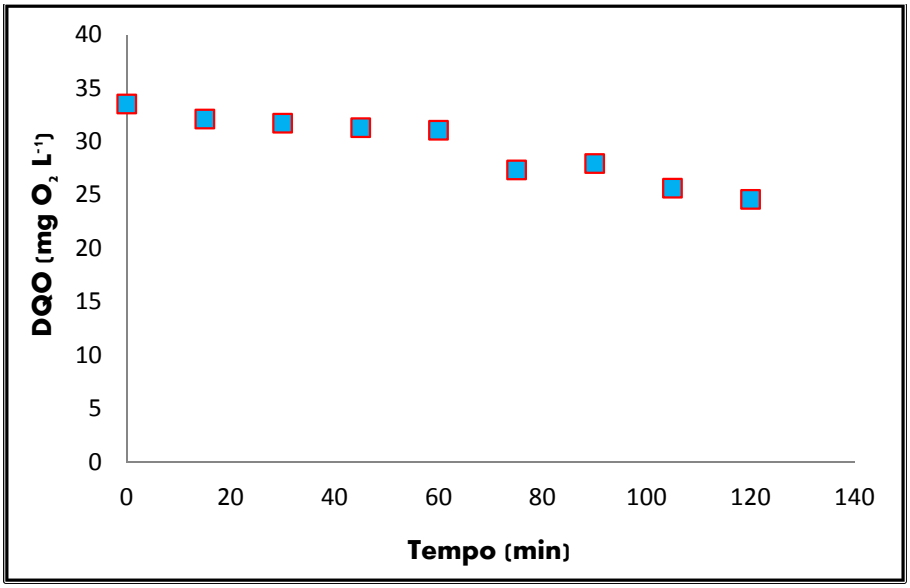

Figura 11. Perfil da DQO durante o processo Foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

De modo a confirmar a característica da oxidação da ATZ nas amostras de efluentes, foi realizado o monitoramento temporal da absorbância a 254 nm. A análise dos valores de DQO e da absorbância UV_{254} são alguns dos indicadores mais utilizados no monitoramento temporal de tratamentos de efluentes utilizando processos oxidativos, pois seus resultados são complementares e podem ser de grande importância na otimização dos processos de tratamento de efluentes.

Na Figura 12, observa-se uma pequena redução na aromaticidade, aproximadamente 16 %, dos efluente tratado. Esta manutenção do conteúdo aromático é uma caracterísitica da degradação da ATZ em sistemas aquosos, por processos oxidativos avançados. Devido à estabilidade oxidativa do anel triazina, a

mineralização completa não é alcançada (CHAN *et al*., 2004) e a transformação da ATZ ocorre através uma oxidação da cadeia lateral, de uma desalquilação e/ou de uma descloração (CHAN, 2005).

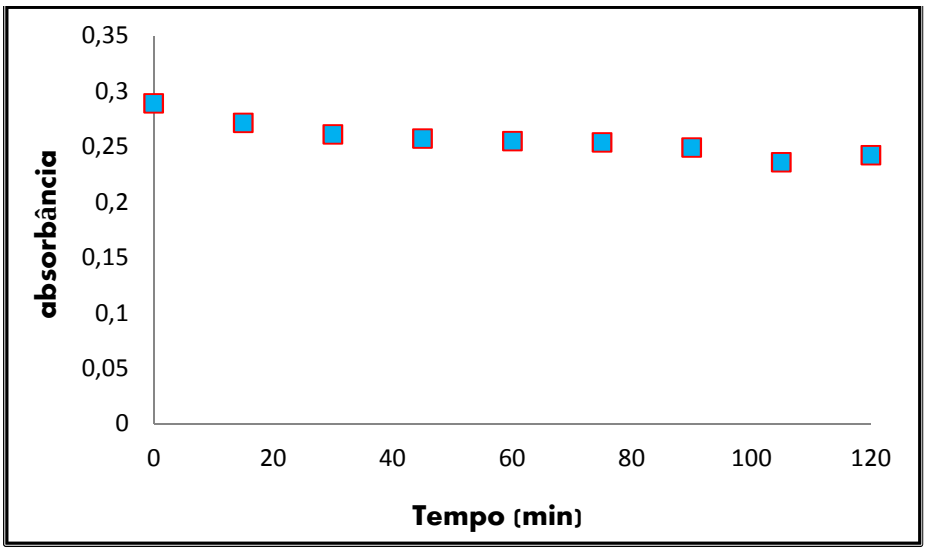

Figura 12. Perfil da aromaticidade durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Diversos mecanismos de degradação da ATZ por processos de oxidação avançada têm sidos propostos (CHAN, 2005 ; BIANCHI *et al*., 2006). Nos estudos realizados por *Chan* (2005) foram identificados dez subprodutos de degradação da ATZ utilizando o processo Fenton, dos quais em nenhum deles ocorreu a clivagem do anel.

Para os pesquisadores, neste processo oxidativos, os compostos provenientes da oxidação da cadeia lateral da ATZ são os subprodutos majoritários do processo, entretanto nos processos que utilizam radiação UV-C, é significativa a formação dos produtos de descloração, devido à cisão da ligação C-Cℓ da ATZ (CHEN *et al.*, 2009).

Apesar da identificação dos intermediários não ser objetivo deste trabalho, principalmente devido à complexidade do efluente trabalhado, os resultados mostraram que o conteúdo aromático dos intermediários, quando comparado com o da ATZ, é bastante semelhante. Portanto, a ATZ, possivelmente, está sofrendo uma

degradação que segue os mesmos mecanismos de degradação propostos na literatura.

5.1.3.2. ANÁLISE DA BIODEGRADABILIDADE E DA TOXICIDADE

Uma alternativa viável para reduzir os custos dos POA no tratamento de efluentes pode ser a combinação destes com um tratamento biológico adequado. Assim, Através dos valores da razão DQO/DBO_5 (Figura 13) foi possível avaliar a biodegradabilidade dos compostos formados durante o tratamento foto Fenton UV-A, pois uma diminuição na razão DQO/DBO_5, ao final de 120 minutos de tratamento, poderia ser indicativo de que espécies mais recalcitrantes estavam sendo formadas.

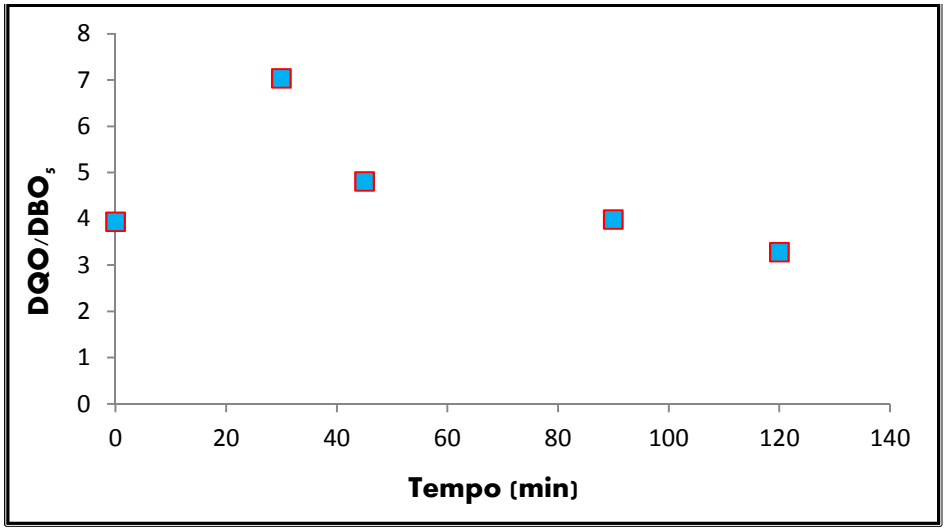

Figura 13. Evolução da DQO/DBO_5 durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Os resultados mostraram uma diminuição na razão DQO/DBO_5 do efluente, de 4,0 para 3,3, após os 120 minutos de tratamento. Entretanto, esta redução não foi suficiente para tornar o efluente tratado pelo processo foto Fenton UV-A mais biodegradável (CANELA & JARDIM, 2004).

É importante destacar que um aumento pronunciado na biodegradabilidade das amostras tratadas não era esperado, pois o efluente utilizado no estudo já tinha sido submetidos a etapas de tratamento que consomem os compostos biodegradáveis.

De modo a analisar os efeitos de toxicidade da ATZ nas amostras dos efluentes, durante o tratamento foto Fenton UV-A, foi aplicado o teste *Luminotox*®. O efeito da toxicidade pode ser observado, ao longo do tratamento, através da avaliação da inibição da atividade fotossintética das algas (Figura 14).

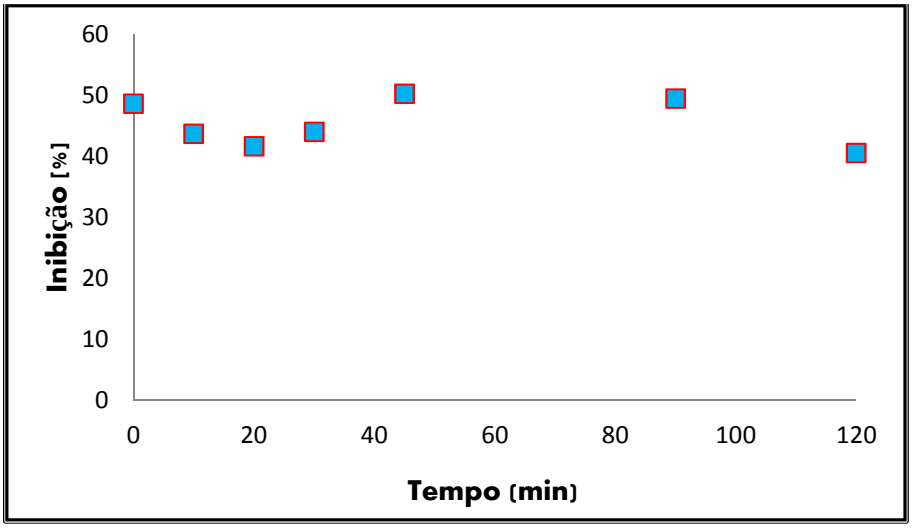

Figura 14. Inibição da atividade fotossintética das algas durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Pela análise do gráfico, foi observada um aumento da inibição da atividade fotossintética das algas após 45 minutos de tratamento, fato este que pode estar relacionado com a formação de um subproduto com maior toxicidade para as algas durante a degradação da ATZ (KLAMERTH *et al.*, 2010). Após 120 minutos de tratamento foto Fenton UV-A, é verificada uma leve diminuição na toxicidade do efluente, cerca de 8%. Entretanto, este valor não pode ser considerada uma diminuição significativa na toxicidade da amostra.

5.1.3.3. TURBIDEZ

Para as amostras estudadas, antes e após o tratamento, as medidas da turbidez foram realizadas em diferentes tempos e os resultados são apresentados na Figura 15.

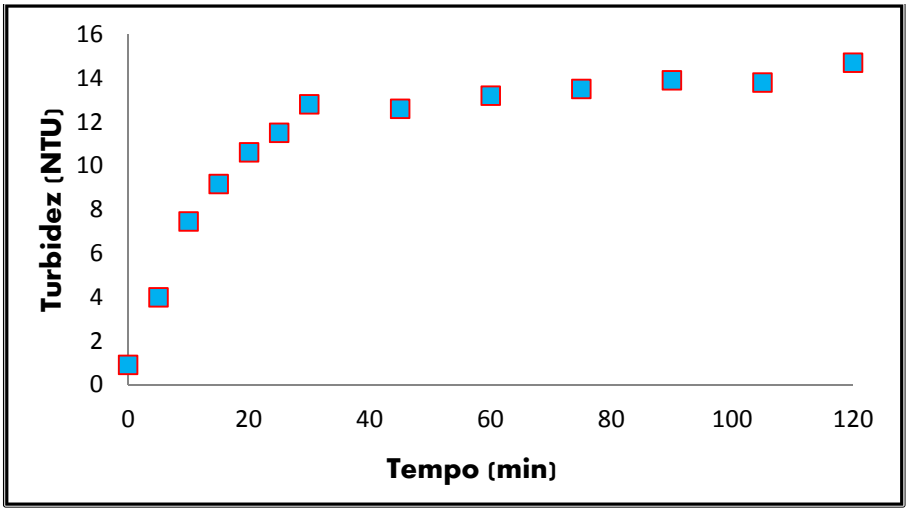

Figura 15. Evolução da turbidez durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Os dados da turbidez mostraram um aumento significativo no decorrer do tratamento, passando de um valor inicial de 0,9 NTU para um valor final de 14,7 NTU, após 120 minutos de tratamento, o que corresponde a um aumento de cerca de 150 %. Esse aumento da turbidez pode estar relacionado com a presença de um excesso de íons Fe^{2+} que tendem a causar um “efeito filtro”, dificultando a incidência de radiação UV e influenciando diretamente a eficiência das reações foto Fenton (SOUZA, D., 2011).

5.1.3.4. COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

De modo a verificar correlações entre os dados obtidos, a Figura 16 compara os resultados experimentais com referência à degradação da ATZ, a redução

aromaticidade e a % de inibição da atividade fotossintética das algas (Teste *Luminotox*®) durante o processo foto Fenton UV-A.

A análise mostra que nos primeiros 30 minutos do processo foto Fenton, existe uma concordância entre os parâmetros experimentais, com a degradação da ATZ, ocorrendo mais acentuadamente, e com uma redução do conteúdo aromático e da toxicidade da amostra.

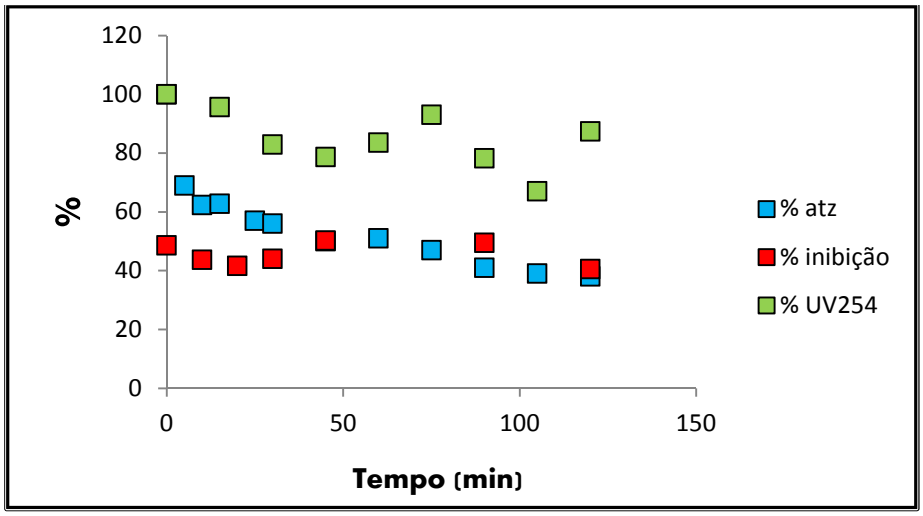

Figura 16. Comparação dos parâmetros físico-químicos durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 5,0 mg L^{-1}; λ = 365 nm).

Nos 60 minutos seguintes do processo foto Fenton UV-A, a reação de degradação do microcontaminante se tornou mais lenta, possivelmente relacionada com a baixa concentração de H_2O_2 e consequente baixa geração de radicais •OH. Após os 60 minutos de tratamento, praticamente não houve alteração dos parâmetros físico-químicos estudados, atingindo ao final dos 120 minutos, apenas uma pequena redução do conteúdo aromático e da toxicidade da amostra.

5.1.4. PROCESSO FOTO FENTON UV-C

Afim de verificar a possibilidade de degradação ATZ pelo processo foto Fenton, no efluente estudado, em outras condições experimentais, foi realizado um

estudo alternativo utilizando o processo foto Fenton UV-C e verificando a % de degradação da ATZ e a remoção de matéria orgânica, a partir da análise dos valores de COT, DQO e aromaticidade.

Após a construção do perfil da degradação da ATZ (Figura 17), para o processo foto Fenton UV-C, verificou-se uma degradação de mais de 98 % da ATZ, após 20 minutos de tratamento, e que a partir dos 30 minutos de tratamento, a ATZ sofreu degradação quase que total, apresentando uma concentração abaixo do limite de detecção do equipamento CLAE. Portanto, não se fez necessário, para este parâmetro, a continuidade do processo até 120 minutos de tratamento.

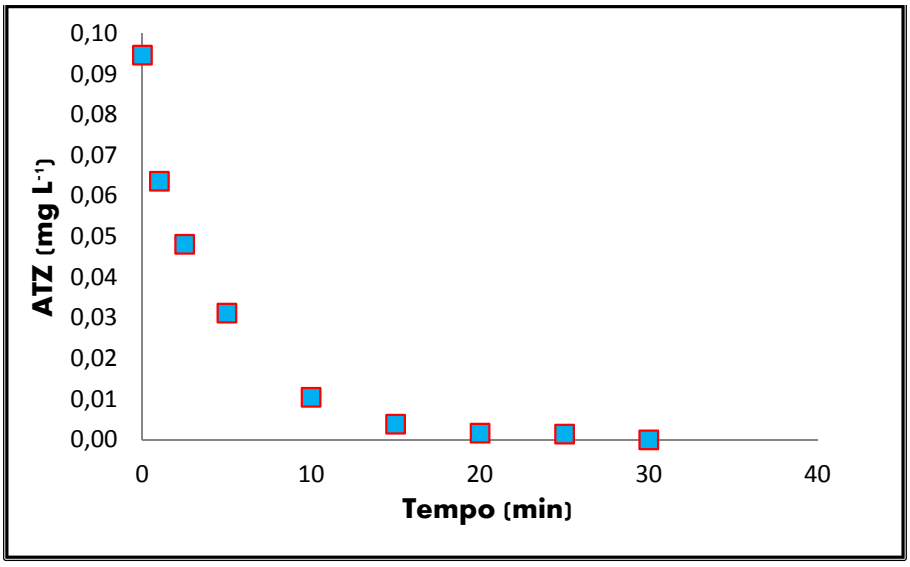

Figura 17. Perfil da degradação da ATZ durante o processo foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm).

Para um melhor entendimento da degradação da ATZ pelo processo foto Fenton UV-C, foi traçado o perfil de degradação do H_2O_2 ao longo dos 30 minutos de tratamento. A importância da determinação deste parâmetro está na comparação do efeito dos radicais •OH sobre matriz orgânica do efluente.

Através da avaliação comparativa entre a curva de degradação da ATZ e do H_2O_2, foi possível verificar a presença de uma quantidade significativa do H_2O_2 no decorrer de toda a reação de degradação do microcontaminante (Figura 18), existindo ao final dos 30 minutos uma concentração de cerca de 1,0 mg L^{-1}.

Mesmo a velocidade da degradação do H_2O_2 sendo limitada devido a baixa concentração de Fe^{2+}, na análise do processo de degradação da ATZ, é importante considerar a possibilidade de sua fotodegradação direta pela radiação UV-C, devido sua alta absortividade molar para esta faixa de radiação (CHEN *et al.*, 2009). Assim, no processo foto Fenton UV-C, a oxidação via radicais •OH e a fotólise direta podem agir simultaneamente, promovendo um efeito sinérgico para a degradação da ATZ.

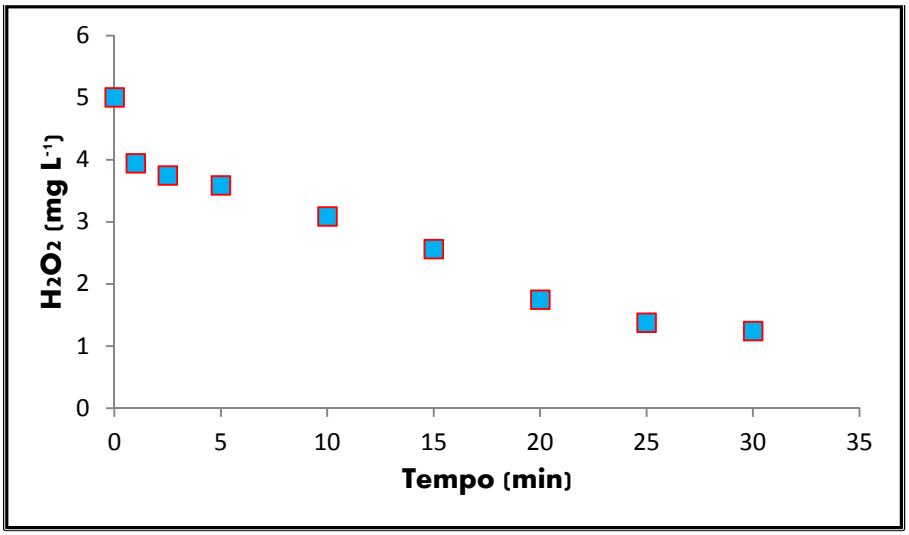

Figura 18. Perfil da concentração de H_2O_2 durante o processo foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm).

Duas outras formas de oxidação também devem ser consideradas para o processo foto Fenton UV-C. A primeira é a possibilidade de oxidação da ATZ pelos radicais •OH gerados pela fotólise direta UV-C do H_2O_2 (KOHLER et al., 2012) e a segunda é a oxidação da ATZ pelos radicais •OH produzidos pela irradiação UV-C da matéria orgânica presente no efluente estudado (KHAN *et al.*, 2013).

5.1.4.1. REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Para a avaliação da remoção da matéria orgânica e da mineralização dos subprodutos formados durante o processo foto Fenton UV-C, foi feito um

acompanhamento dos parâmetros COT, DQO e aromaticidade, no decorrer de 120 minutos de tratamento.

Com o uso da radiação UV-C, esperava-se uma significativa porcentagem de remoção no valor de COT (Figura 19), por esta radiação favorecer a formação de radicais •OH. Entretanto, a partir da análise dos resultados obtidos, observou-se que após os 30 minutos de reação não houve uma redução significativa no valor de COT para a amostra do efluente estudado.

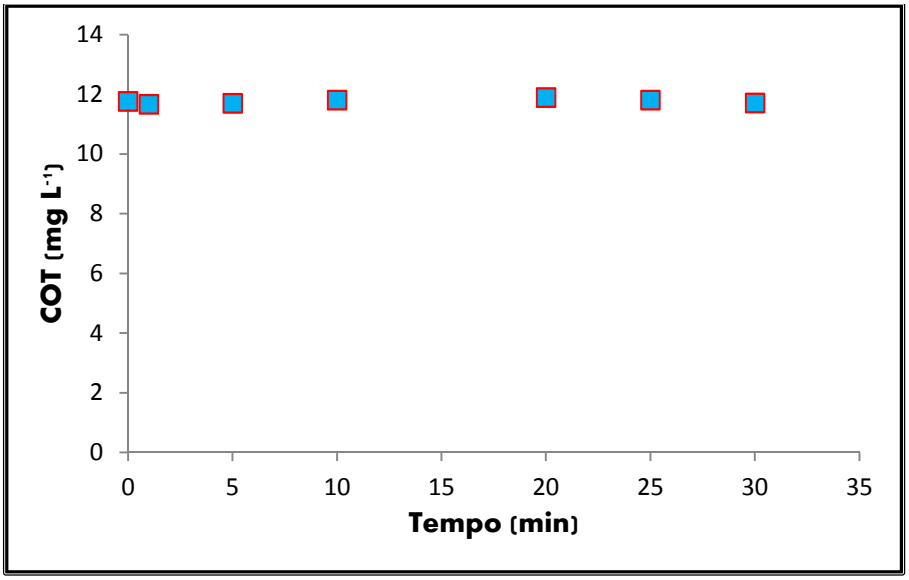

Figura 19. Perfil do COT durante o processo foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm).

De fato, a utilização de radiação UV com menor comprimento de onda pode influenciar significativamente a remoção de COT. Esta baixa redução do valor de COT, obtida no tratamento utilizando o processo foto Fenton UV-C, pode estar relacionado com o fato do efluente apresentar um baixo teor de matéria orgânica, como também, com o fato de que o efluente pode conter diversos compostos orgânicos recalcitrantes que resistiram a mineralização pelos radicais •OH.

Para uma melhor análise do potencial de remoção da matéria orgânica do processo foto Fenton UV-C, medidas da DQO foram realizadas, sendo verificado que cerca de 34% do teor orgânico do efluente foi oxidado quando o processo foi utilizado (Figura 20).

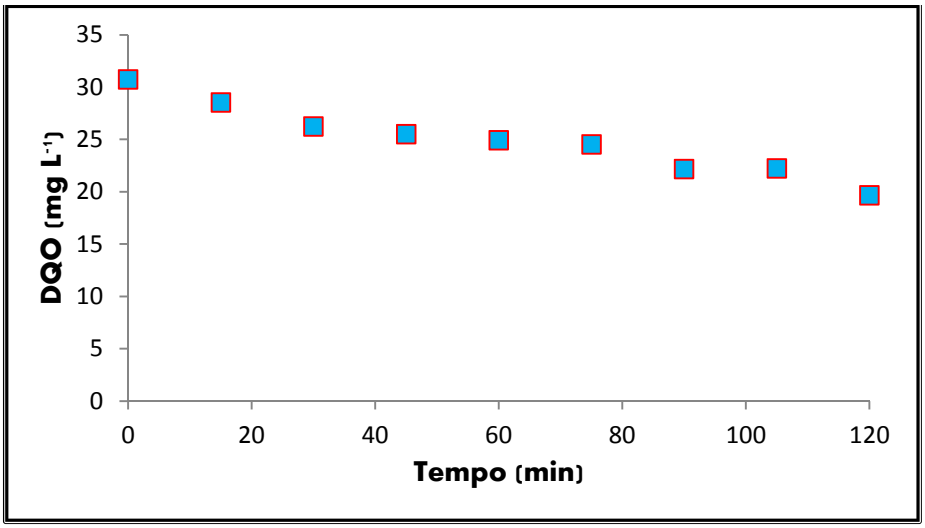

Figura 20. Perfil da DQO durante o processo Foto Fenton UV-C (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm).

Os resultados para a DQO, durante o processo foto Fenton UV-C, tendem a confirmar a característica do estudo realizado Chan *et al.* (2004), já citado anteriormente, que durante a degradação da ATZ através de POA, a sua mineralização completa não é alcançada, devido à estabilidade de seu anel triazina.

Para uma melhor observação da degradação do conteúdo aromático presente no efluente estudado, foi construído o perfil da absorbância UV-254 ao longo do tempo de tratamento foto Fenton UV-C (Figura 21).

A partir da análise do resultados obtidos foi verificado uma redução significativa de cerca de 80% da aromaticidade da amostra. Este resultado pode leva a uma falsa conclusão, de que a utilização da radiação UV-C estva promovendo a clivagem do anel triazina do microcontaminante.

Entretanto, a partir de uma análise comparativa do perfil de degradação da ATZ (Figura 17) e do perfil da aromaticidade (Figura 21), ao longo do processo foto Fenton UV-C, é possível verificar a maior redução do conteúdo aromático da amostra ocorre após os 30 minutos de tratamento, onde a degradação total da ATZ já foi alcançada, o que leva a supor que esta redução da aromaticidade é resultado da degradação de outras espécies aromáticas presentes no efluente estudado.

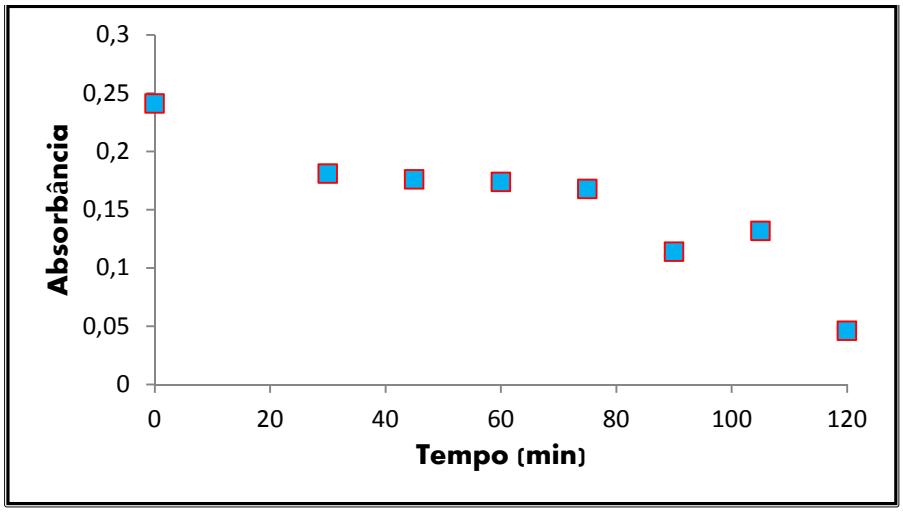

Figura 21. Perfil da aromaticidade durante o processo foto Fenton UV-A (ATZ = 0,1 mg L^{-1}; H_2O_2 = 5,0 mg L^{-1}; Fe^{2+} = 1,0 mg L^{-1}; λ = 254 nm).

Se faz importante ressaltar que, a matriz aquosa estudada, no caso o efluente, apresenta elevada complexidade, sendo coletado numa ETE que recebe esgotos industriais e domésticos, e que, apresentando diversas espécies aromáticas, possivelmente menos estáveis aos processos oxidativos, principalmente aqueles que utilizam a radição UV-C.

5.2. ETAPA 2: DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS

Antes da realização do tratamento das soluções aquosas dos fármacos, via fotólise UV, foi realizado um estudo preliminar através da análise dos espectros de absorção, na faixa de 200–400 nm, do MET e do PRO, para verificar a possibilidade de fotólise direta destes fármacos frente as lâmpadas UV. Normalmente, compostos orgânicos que apresentam picos de absorção em seus espectros UV, na mesma faixa de radiação de emissão das lâmpadas, são fotodegradados quando submetidos à fotólise direta UV (PIRAM *et al.*, 2008; ABRAMOVIC, 2010). Este procedimento tem por objetivo auxiliar a compreensão do comportamento de um composto frente à radiação emitida pela lâmpada UV (ADDAMO *et al.,* 2005).

A análise dos espectros de absorção dos fármacos (Figura 22), revelou que estes compostos poderiam ser submetidos à fotólise UV, principalmente com o utilização da lâmpada UV-C, que apresentava uma faixa de emissão de 200-280 nm, com um máximo em 254 nm. Além disso, a análise indicou que o MET deveria apresentar uma melhor absorção de UV do que o PRO, na faixa de comprimento de onda próximo 254 nm, apresentando assim uma melhor taxa de degradação quando submetido à fotólise UV-C.

A análise dos espectros ainda mostrou que, para a fotodegradação dos fármacos usando a lâmpada UV-A (faixa de emissão de 315-400 nm), que apresenta um máximo de emissão em 365 nm, apenas o espectro do MET apresentava absorção nesta região, indicando que este fármaco poderia ser submetido à fotólise UV-A, enquanto que para o PRO, por não apresentar absorção nesta região, nenhuma fotodegradação UV-A era esperada.

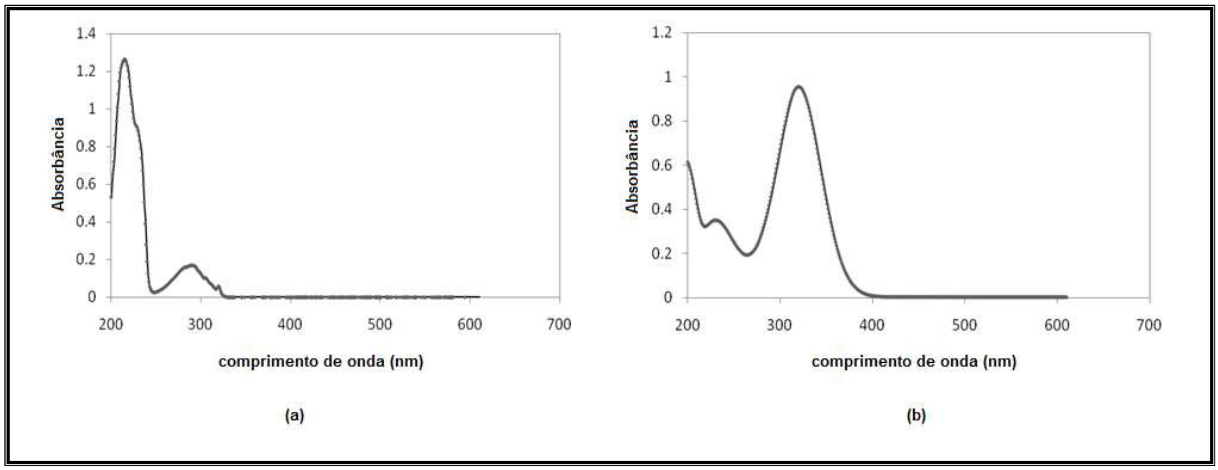

Figura 22. Espectros de Absorção UV (200-400 nm) do (a) Propranolol (100 mg L^{-1}) e (b) Metronidazol (100 mg L^{-1}).

É bem estabelecido que compostos cujas estruturas apresentem grupos cromóforos, insaturações e/ou anéis aromáticos têm a capacidade de absorver a radiação UV (PAVIA, 2010). Observando-se a estrutura do MET e do PRO (Figura 2 e Figura 3), se verifica que os anéis aromáticos e os grupos funcionais são sítios para absorção da radiação UV, na faixa de comprimento de onda utilizada no tratamento.

Quando o tratamento é realizado em amostras reais, o pH é um parâmetro que deve ser analisado e monitorado. Apesar do pH das amostras de água reais ser, na maioria das vezes, aproximadamente neutro, no preparo das amostras não houve correção do mesmo, de modo a evitar a sua interferência no mecanismo de fotólise (DOONG *et al.*, 2001). Assim, o pH das soluções não foi ajustado antes do tratamento e se encontrava em torno de 5,5 e 3,9 para a solução de MET e de PRO, respectivamente.

Com base nos valores de pH e do pKa dos fármacos, para o MET, pKa = 2,25 (SHEMER, 2006) e para o PRO, pKa = 9,14 (BALON, 1999), foi verificado que durante o tratamento por fotólise UV, o PRO sofre degradação em seu estado protonado, enquanto que o MET na sua forma dissociado, podendo assim aumentar a sua reatividade.

5.2.1. FOTÓLISE DIRETA UV

Os resultados da porcentagem de remoção, por fotólise UV, dos fármacos MET e PRO em soluções 100 mg L^{-1}, após 8 horas e 24 horas de tratamento (Figura 23), confirmam o estudo preliminar e mostram uma alta diferença entre os níveis de degradação alcançados, quando se utiliza a radiação UV-A e a radiação UV-C.

As medidas da concentração do MET, usando a radiação UV-C, atinge um nível de degradação de cerca de 50 % e 98 %, após 8 horas e 24 horas de tratamento, respectivamente, enquanto que, utilizando a radiação UV-A foram degradados aproximadamente 22% e 37% do fármaco da solução.

No que diz respeito à remoção do PRO, a radiação UV-C atingiu quase 30% (8 horas de tratamento) e 62 % (24 horas de tratamento) de degradação, enquanto que, como esperado, a radiação UV-A não promoveu qualquer fotodegradação.

Embora a diferença na taxa de degradação possa ser atribuída à melhor absorção de UV pelos fármacos estudados, no comprimento de onda próximo 254 nm (pico emitida pela lâmpada de UV-C), a diferença na potência das lâmpadas pode também contribuir com a variação no nível de degradação. Neste estudo, a lâmpada UV-C apresentava uma potência, em média, 50% maior que a UV-A.

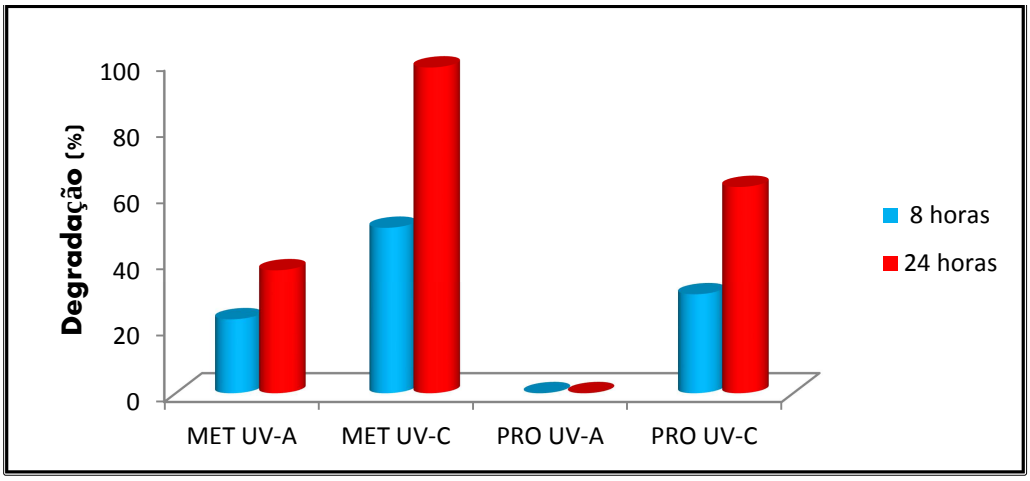

Figura 23. Porcentagem de degradação dos fármacos em solução (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após o processo de fotólise UV.

Com o objetivo de monitar qualitativamente o conteúdo aromáticos ao longo do tempo de fotólise direta UV, foram realizadas medidas de absorbância UV-254 e de nitratos (NO_3^-) durante o tratamento (Tabela 6). Como já é bem estabelecido (ABRAMOVIC, 2010), no decorrer do processo de fotodegradação de compostos orgânicos, o nitrogênio é transformado, principalmente, em NH_4^+ e/ou NO_2^-/NO_3^-, dependendo da estrutura química do substrato e das condições reacionais.

Tabela 6 . Valores médios para a remoção na DQO, na absorbância UV_{254} e no NO_3^- para a solução dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após 8 horas de fotólise UV.

Fármaco	Radiação	DQO (% removida)	UV_{254} (% removida)	NO_3^- (mg L^{-1})
MET	UV-A	13,2	3,78	5,91
	UV-C	14,3	17,6	6,19
PRO	UV-A	-	-	-
	UV-C	11,6	0	0,57

A diminuição da absorbância UV-254, após 8 horas de tratamento, indica que a fotólise direta UV-A do MET praticamente não alterou o conteúdo aromático da amostra. Entretanto, a fotólise direta UV-C reduziu a aromaticidade da amostra (RAVIKUMAR, 1994), sugerindo que a primeira etapa da fotodegradação do MET é

a clivagem do anel. Além disso, as medidas da concentração de NO_3^- revelam que, após a clivagem do anel, a fotólise UV-C continua promovendo a liberação destas espécies para o meio.

Com relação à fotólise UV do PRO, utilizando a radiação UV-C, foi verificado que após 8 horas de irradiação não ocorreu remoção do conteúdo aromático, indicando que após este período de tratamento, a radiação UV-C não foi capaz de promover a clivagem do anel de naftaleno. Além deste fato, verifica-se que o grupo amino é o sítio primário da reação de fotodegradação, sendo comprovado pela liberação de NO_3^- para a solução.

5.2.2. ANÁLISE DA BIODEGRADABILIDADE E DA TOXICIDADE

Uma avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade dos subprodutos formados durante a fotólise UV, das soluções aquosas dos fármacos MET e PRO, foi relizada de modo a verificar se os subprodutos formados eram menos biodegradáveis e/ou mais tóxicos que os fármacos originais.

De modo a se determinar o grau recalcitrância dos subprodutos formados, os valores de DQO e de DBO_5 foram determinados, antes e após a fotólise UV, e o valor da relação DQO/DBO_5 foi utilizado como indicador de biodegradabilidade.

A análise dos resultados, ao final do tempo de fotólise UV, mostrou que após 8 horas de tratamento, a biodegradabilidade da amostra aumentou significativamente, em alguns casos, mais de quatro vezes, indicando assim uma boa conversão dos fármacos em espécies mais biodegradáveis (Tabela 7).

Tabela 7. Valores médios para a DQO/DBO_5 para a solução dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após 8 horas de fotólise UV.

Fármaco	Radiação	DQO/DBO_5[a]	DQO/DBO_5[b]
MET	UV-A	46,5	13,5
	UV-C	46,5	13,3
PRO	UV-A	-	-
	UV-C	101	12,8

a = valores antes do tratamento b = valores após o tratamento

Para verificar a toxicidade das amostras, antes e após a fotólise direta UV (Tabela 8), através do teste de toxicidade baseado na inibição do crescimento das raízes da cebola, foram calculadas as concentrações que promovem a inibição do crescimento da raiz de 50% de cebolas (IC_{50}) - menor valor de IC_{50} para uma amostra de efluente significa uma maior toxicidade.

Tabela 8. Valores médios para IC_{50} para a solução dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) após 8 horas de fotólise UV.

Fármaco	Radiação	IC_{50}^{a} (mg L^{-1})	IC_{50}^{b} (mg L^{-1})
MET	UV-A	-	-
	UV-C	102,5	86,7
PRO	UV-A	-	-
	UV-C	39,8	83,5

a = valores antes do tratamento b = valores após o tratamento

O perfil de toxicidade mostrou que a fotólise UV-C do MET promoveu uma pequena diminuição no valor de IC_{50}, indicando um aumento de toxicidade durante o tratamento. Por outro lado, a fotólise UV-C do PRO promoveu a redução de mais de 50% de toxicidade inicial.

5.2.3. RADIAÇÃO SOLAR *versus* RADIAÇÃO UV-C

Através do perfil da fotodegradação dos fármacos PRO e MET (Figura 24) ao longo do tempo de exposição à luz solar, foi possível se fazer uma comparação entre os resultados obtidos nestes experimentos e os resultados obtidos no processo realizado utilizando a radiação UV-C.

De acordo com os resultados obtidos, foi verificado que a fotólise direta utilizando a radiação solar, é tão eficaz para promover a fotodegradação do PRO (cerca de 36%) quanto o sistema utilizando radiação UV-C, que obteve uma degradação em torno de 35%. Apesar da estrutura do PRO não absorver a radiação UV em comprimentos de onda maiores que 330 nm (Figura 22), possivelmente a

fotólise direta do PRO é promovida pela radiação UV-B e UV-C, componente da luz solar.

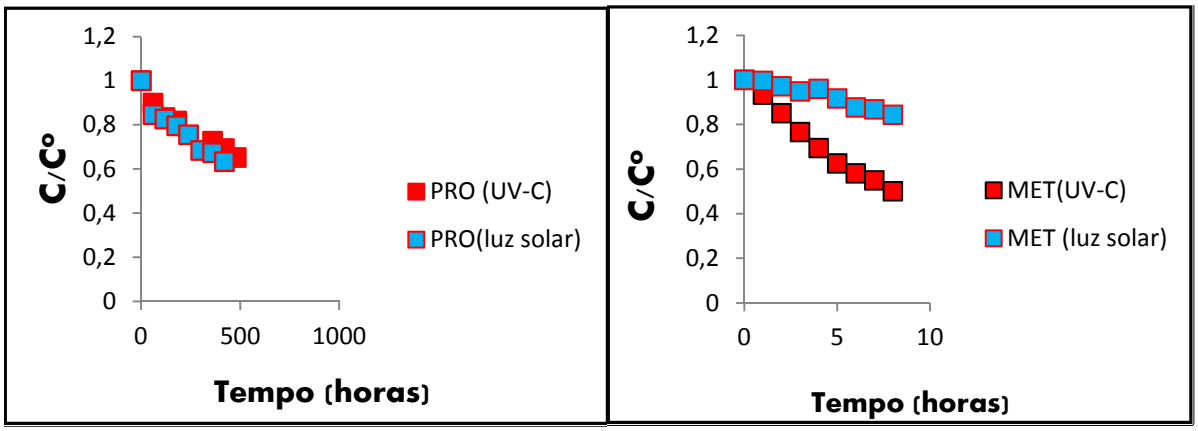

Figura 24. Perfil da degradação dos fámacos em solução (concentração inicial = 100 mg L^{-1}) durante 8 horas de fotólise utilizando radiação UV-C e luz solar.

Mesmo sendo bem mais suscetível a absorção da radiação UV que o PRO (Figura 17), o MET apresentou um taxa de fotodegradação bem menor utilizando a luz solar (em torno de 16%) do que o processo utilizando a radiação UV-C (aproximadamente 50%).

Como a variação da intensidade da radiação solar durante o dia e o ano deve ser considerada, em processos que utilizam esta fonte de energia (NOGUEIRA *et al.*, 2007), resultados diferentes podem ser obtidos quando os experimentos de fotólise com luz solar forem feitos em diferentes épocas do ano.

Mesmo apresentando resultados bastante distintos, a fotodegradação dos dois fármacos pela luz solar, deve ser considerada, devido ao fato de que, a luz solar promove a fotólise natural de compostos orgânicos fotossensíveis existentes principalmente em águas superficiais.

5.2.4. ESTUDO CINÉTICO

Para um melhor entendimento da cinética do processo de degradação dos fármacos, foram calculados os valores para a constante cinética e o tempo de meia

vida para a reação de fotodegradação do MET e do PRO, utilizando radiação UV-C (Figura 25) e luz solar (Figura 26).

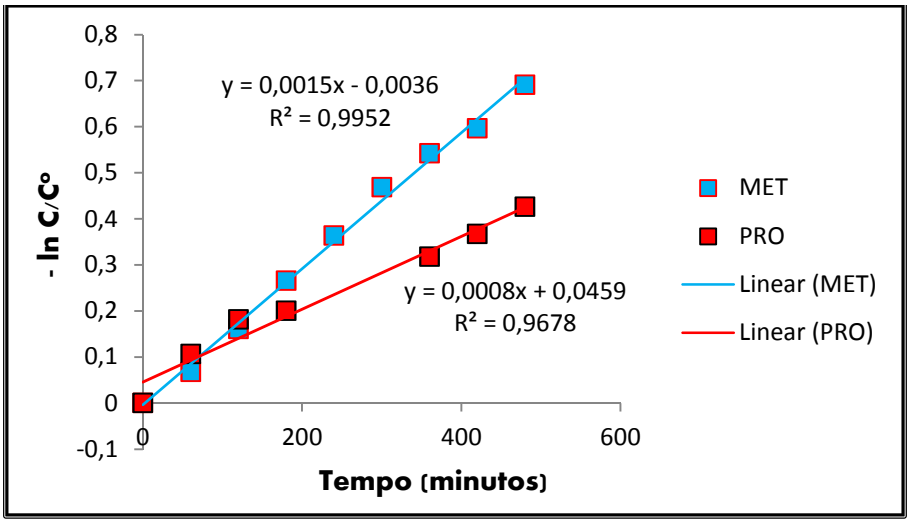

Figura 25. Perfil da degradação dos fármacos (100 mg L^{-1}) durante 8 horas de fotólise utilizando radiação UV-C.

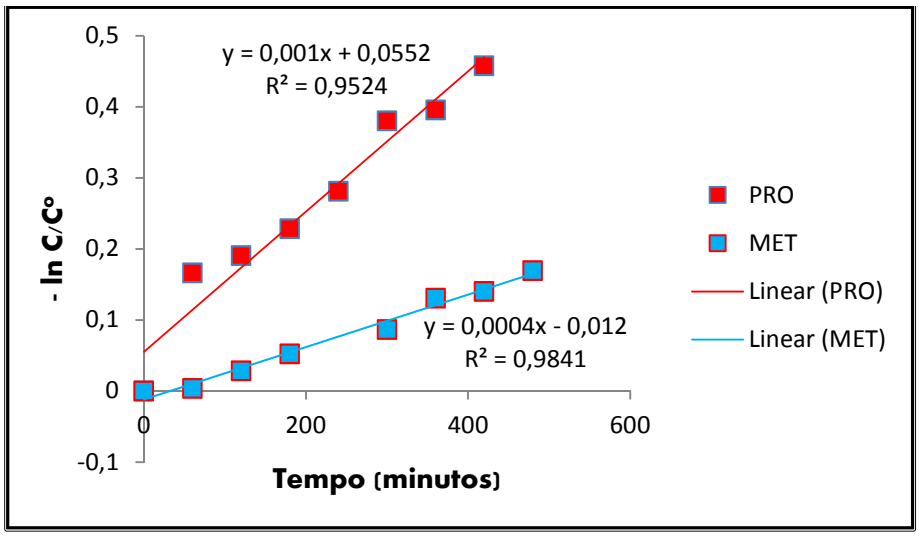

Figura 26. Perfil da degradação dos fármacos (100 mg L^{-1}) durante 8 horas de fotólise utilizando luz solar.

Após o ajuste dos resultados obtidos para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, os valores das constantes cinéticas e tempo de meia-vida foram determinados (Tabela 9).

Tabela 9. Dados cinéticos para a fotólise das soluções dos fármacos (concentração inicial = 100 mg L^{-1}).

Fármaco	Radiação	K (min^{-1})	$t_{(1/2)}$ (min)
MET	UV-C	$1,5 \times 10^{-3}$	462
MET	Luz solar	$3,7 \times 10^{-4}$	1873
PRO	UV-C	$8,0 \times 10^{-4}$	866
PRO	Luz solar	$9,9 \times 10^{-4}$	700

Embora a bibliografia não apresente valores para as constantes cinéticas e meia vida, nas mesmas condições experimentais, para a fotólise UV-C do PRO, as constantes cinéticas encontradas na fotodegradação do MET são da mesma ordem de grandeza daquelas apresentadas por Shemer *et al*. (2006). Já para a fotólise utilizando a luz solar, os valores das constante cinética e da meia vida da reação de fotodegradação dos fármacos MET e PRO não foram encontradas.

Após a análise dos valores das constantes cinéticas e da meia-vida, verificou-se que a fotólise UV-C do MET apresenta uma maior taxa de degradação, em solução aquosa, quando comparado com o tratamento realizado para o PRO. Assim, os parâmetros cinéticos obtidos estão de com a tendência anteriormente apresentada, de que o PRO, em solução aquosa, se apresenta mais estável frente à degradação via fotólise UV.

No que diz respeito a fotólise utilizando a luz solar, os resultados obtidos mostram uma tendência para o PRO em sofrer fotodegradação, principalmente em água superficiais, enquanto que para o MET, os dados cinéticos mostram uma maior resistência a fotólise pela luz solar.

5. CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos e através da análise dos resultados obtidos foi possível obter as seguintes conclusões:

- ✓ O processo foto Fenton UV-A se mostrou eficiente para degradar a ATZ no efluente estudado, obtendo valores superiores a 60% de degradação, em 120 minutos de tratamento.

- ✓ A remoção da matéria orgânica não apresentou valores pronunciados, com pouca diminuição do COT e da DQO. Entretanto, estes resultados já eram esperados por se tratar de um efluente secundário.

- ✓ Durante o tratamento dos efluentes secundários fortificados com ATZ através do processo foto Fenton UV-A foi verificado que o conteúdo aromático do contaminante praticamente não sofreu alteração.

- ✓ Através das medidas de DQO/DBO_5 para o processo foto Fenton UV-A verificou-se a possibilidade da formação de espécies mais recalcitrantes durante o tratamento.

- ✓ O estudo de toxicidade utilizando o teste tuminotox revelou uma leve diminuição da toxicidade do efluente após o tratamento utilizando o processo foto Fenton UV-A.

- ✓ O processo foto Fenton UV-C se mostrou eficiente para degradar a ATZ no efluente estudado, obtendo valores superiores a 98% de degradação, após 30 minutos de tratamento.

- ✓ Para o processo foto Fenton UV-C, praticamente não houve remoção da matéria, com pouca diminuição do COT e da DQO.

- ✓ A fotólise UV-C do MET apresentou uma taxa de remoção de 50 % e 98%, após 8h e 24 h de tratamento, respectivamente. Enquanto que, a fotólise UV-A apresentou uma taxa de remoção de 23 % e 50%, após 8h e 24 h de tratamento, respectivamente.

- ✓ A fotólise UV-C do PRO apresentou uma taxa de remoção de 30 % e 62%, após 8h e 24 h de tratamento, respectivamente. Enquanto que, a fotólise UV-A não se mostrou eficiente para a sua remoção de soluções aquosas.

- ✓ Um aumento da razão DQO/DBO_5 após irradiação por UV foi observado na fotólise do MET e PRO.

- ✓ Em relação ao perfil de toxicidade, os valores da IC_{50} mostraram que a fotólise UV-C do MET promove a formação de produtos intermediários com maior toxicidade. Por outro lado, a fotólise UV-C do PRO promoveu uma redução na toxicidade quando comparada ao valor inicial.

- ✓ A fotólise direta para soluções aquosas de PRO, usando radiação UV-C e usando radiação solar, apresentaram comportamentos similares, com 35% e 36% de degradação respectivam, demostrando que a fotodegradação deste fármaco pela luz solar é significativa, principalmente em águas superficiais. Enquanto que para a solução de MET, a fotólise UV-C é bem mais eficiente com 50%, enquanto a luz solar obteve apenas 16%.

- ✓ As constantes cinéticas temporais calculadas para a fotólise direta UV-C se apresentaram na ordem de grandeza 10^{-3} min^{-1} para o MET e 10^{-4} min^{-1} para o PRO. Este resultado mostrou que o MET é mais facilmente degradado por esta radiação, em solução aquosa, que o PRO.

- ✓ Os valores da meia-vida indicandam que o PRO apresenta-se mais estável, em solução, frente à fotólise UV-C.

- ✓ As constantes cinéticas temporais calculadas para a fotólise utilizando a luz solar apresentaram na ordem de grandeza 10^{-4} min^{-1} para o MET e 10^{-3} min^{-1} para o PRO. Este resultado mostrou que o PRO é mais facilmente degradado por esta radiação, em solução aquosa.

- ✓ Os valores da meia-vida indicandam que o MET apresenta-se mais estável, em solução, frente à fotólise utilizando a luz solar.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito sinérgico ou antagônico de microcontaminantes na toxicidade da água.

- Estudar o processo de remoção de outras classes de microcontamintes de efluentes secundários, utilizando o processo foto Fenton UV-A.

- Verficar o efeito da concentração de Fe^{+2} e H_2O_2 na remoção de microcontaminantes de efluentes secundários, utilizando o processo foto Fenton UV-A.

- Verificar a influência da temperatura, do pH e da presença de sais inorgânicos na fotólise UV-A e fotólise UV-C de fármacos em água.

7. REFERÊNCIAS

Abramovic, B. F.; Banic, N. D.; Sojic, D. V. **Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H_2O_2 treatments.** Chemosphere 81 (2010) 114–119.

Acero, J. L. et al. **Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes**. Water Research 42 (2008) 3198–3206.

Addamo, M. et al. **Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation**. Journal of Applied Electrochemistry 345 (2005) 765–774.

Alfano, O. M.; Cabrera, M. I., Cassano, A. E. **Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack: I. Reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects**. Journal of Catalysis 172 (2) (1997) 370–379.

Aljundi, I. H. - **Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study**. Desalination 277 (2011) 24–28.

Almeida, E. et al. **Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de Ozônio**. Química Nova 27 (5) (2004) 818–824.

Almeida, F. V. et al.. **Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil.** Química Nova 30 (8) (2007) 1976-1985.

Alvarez, M. C.; Fuiman, L. A. **Environmental levels of atrazine and its degradation products impair survival skills and growth of red drum larvae**. Aquatic Toxicology 74 (2005) 229–241.

Alves, J. F. **Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários.** Belo Horizonte, 2004. 180f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais.

Andreozzi, R. et al. **Ozonation and H_2O_2/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation**. Journal of Hazardous Materials 103 (3) (2003a) 233–246.

Andreozzi, R.; Raffaele, M.; Nicklas, P. **Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment**. Chemosphere 50 (2003b) 1319–1330.

Andreozzi, et al. **Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin**. Journal of Hazardous Materials 122 (2005) 243–250.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Publication Office American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, 1998.

Arántegui, J. et al. **Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 88 (1995) 65–74.

Arienzo, M.; Chiarenzelli, J.; Scrudato, R. **Remediation of metal-contaminated aqueous systems by electrochemical peroxidation: An experimental investigation**. Journal of Hazardous Materials 87 (2001) 187–198.

Arikan, O. A.; Rice, C.; Codling, E. **Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed**. Desalination 226 (2008) 121–133.

Armas, E. D. Et al. **Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes**. Química Nova 30 (5) (2007) 1119–1127.

Arslan, I.; Balcioglu, A. I. **Oxidative treatment of simulated dyehouseeffluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent**. Chemosphere 39 (15) (1999) 2767–2783.

Ávila, L. G. et al. **Formulações de atrazina em xerogéis**: **síntese e caracterização**. Química Nova 32 (7) (2009) 1727–1733.

Ay, F.; Kargi, F. **Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment**. Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 622–627.

Badawy, M. I.; Wahaab, R. A.; El-Kalliny, A. S. **Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater**. Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 567–574.

Baird, C. **Química Ambiental**. 2ªEdição. Porto Alegre: Artmed Editora, 1999.

Barbeni, M. et al. **Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent (Fe^{2+} + H_2O_2)**. Chemosphere 16 (1987) 2225–2237.

Balcyodlu, I. Y. A.; Otker, M. **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes.** Chemosphere 50 (2003) 85–95.

Balon, K.; Riebesehl, B. U.; Muller, B. W. **Determination of liposome partitioning of ionizable drugs by titration**. Journal of Pharmaceuticals Science 88 (1999) 802–806.

Barcelo, D. **Emerging pollutants in water analysis**. Special issue, Trends Analytical Chemistry 22 (10) (2003) 14–16.

Bauerlein, P. S. et al. **Removal of charged micropollutants from water by ion-exchange polymers e Effects of competing electrolytes.** Water Research 46 (2012) 5009-5018.

Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. **Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - Solar irradiation and matrix effects**. Journal of Photochemical and Photobiology A 187 (2007) 33–39.

Bautista, P. et al. **Aplication of Fenton oxidation to cosmetics wastewaters treatment**. Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 128–134.

Bayarri, B. et al. **Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis**. Catalysis Today 129 (2007) 231–239.

Beal, L. L.; Monteggia, L. O.; Giustina, S. V. D. **Otimização de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de embalagens de papel.** Engenharia Sanitária e Ambiental 11 (3) (2006) 283-289.

Beltrán, J. B.; Garcia, J. F.; Álvarez, P. M. **Estimation of Biological Kinetic Parameters form a Continuous Integrated Ozonation – Activated Sludge System Treating Domestic Wastewater**. Biotechnology Progress 16 (6) (2000) 1018–1024.

Bensalah, N.; Khodary, A.; Abdel-Wahab, A.; **Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process**. Journal of Hazardous Materials 189 (2011) 479–485

Bertanza, G.; Collivignarelli, C.; Pedrazzani, R. **The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes:** experiences of industrial wastewater treatment. Water Science Technology 44 (5) (2001) 109–116.

Bianchi, C. L. et al. **Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation process**. Applied Catalysis B: Enviromental 64 (2006) 131–138.

Bianco, B.; De Michelis, I.; Vegliò, F. **Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method**. Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 1733–1738.

Bigda, R. J. **Fenton's chemistry: an effective advanced oxidation process**. Journal of Chemical Engineering Progress 91 (12) (1995) 62–65.

Bila, D. M.; Dezotti, M. **Fármacos no meio ambiente**. Química Nova 26 (4) (2003) 523–530.

Bila, D. M.; Dezotti, M. **Desreguladores Endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. Quimica Nova, 30 (3) (2007) 651–666.

Biradar, D. P.; Rayburn, A. L. **Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies**. Journal of Environmental Quality 24 (1995) 1222–1225.

Bisceglia, K. J. **Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 558–564.

Bisinoti, M. C. et al. **Substâncias Tóxicas persistentes (STP) no Brasil**. Química Nova 30 (8) (2007) 1976-1985.

Bledzka, D. et al. **Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H_2O_2/UV system**. Radiation Physics and Chemistry 79 (2010) 409–416.

Borba, F. H.; Sottoriva, P. R. S.; Módenes, A. N. **Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton**. Estudos tecnológicos 4 (1) (2008) 12–20.

Boreen, A. L.; Arnold, W. A.; McNeill, K. **Photochemical fate of sulfa drugs in then aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups.** Environmental Science and Technology 38 (14) (2004) 3933–3940.

Bortoluzzi, E. C. et al. **Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental 10 (4) (2006) 881-887.

Bouasla, C.; Samar, M. E. H.; Ismail, F. **Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process**. Desalination 254 (2010) 35–41.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357 de 17 de março de 2005**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 20/07/2011.

Bravo, J. E. B. **Contaminantes emergentes en el agua**. Revista Digital Universitaria – UNAM. 10 (08) (2009) 1– 7.

Cairns, W. L. **UV technology for water supply treatment**. Water Supply 13 (1995) 211–214.

Canonica, S.; Meuniera, L.; Guntena, U. V. **Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water**. Water Research 42 (2008) 121–128.

Carballa, M. et al. **Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant**. Water Research 38 (2004) 2918–2926.

Carr, G. M.; Neary, J. P. **Water Quality for Ecosystem and Human Health**. 2nd Edition. United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System (2008).

Casado, J.; Fornaguera, J.; Galan, M. I. **Mineralization of aromatics in water by sunlight assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor**. Environmental Science Technology 39 (2005) 1843–1847.

Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S. **Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability**. Water Research 35 (4) (2001) 1047–1051.

Chang, M. W. et al. **Dye decomposition kinetics by UV/H_2O_2:** Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. Chemical Engineering Science 65 (2010) 135–140.

Chang, X. et al. **Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China.** Environmental Pollution 158 (2010) 1444–1450.

Chen, Z. et al. **Physicochemical treatment of three chemotherapy drugs: irinotecan, tamoxifen, and cyclophosphamide**. Journal of Advanced Oxidation Technology 11 (2) (2008) 254–260.

Chen, C. et al. **Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation**: Products and pathways. Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 675–684.

Choi, H. et al. **Mesoporous nitrogen-doped TiO_2 for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation**. Environmental Science and Technology 41 (2007) 7530–7535.

Choi, H. et al. **TiO_2-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse**. Sustainability Scienceand Engineering. Volume 2, Cap 8 (2010), Elsevier B. V., p 229-254.

Chu, W.; Chan, K. H. **Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system**. Journal of Hazardous Materials B1 18 (2005) 227–237.

Clara, M. et al. **Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment**. Chemosphere 87 (2012) 1265–1272.

Cokgor, E. U. et al. **Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent.** Journal of Hazardous Materials B 116 (2004) 159–166.

Comninellis, C. et al. **Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83 (2008) 769–776.

Confalonieri, U. E. C. et al. **Mudanças Globais e Desenvolvimento: Importância para a Saúde.** Informe Epidemiológico do SUS. 11 (3) (2002) 139-154.

Costa, C. R. et al. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação.** Química Nova 31 (7) (2008) 1820-1830.

Crane, M.; Watts, C.; Boucard, T. **Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals.** Science of the Total Environment 367 (2006) 23–41.

Cruz, L. H. Et al. **Degradação Fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetropina e diclofenaco em solução aquosa**. Química Nova 33 (6) (2010) 1270-1274.

Daneshvar, N. et al. **Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C. I. Acid Red 27 (AR27)**. Chemosphere 56 (2004) 895–900.

Daneshvar, N. et al. **Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products**. Journal of Hazardous Materials 118 (2005) 155–160.

Daniel, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rima Editora, São Carlos-SP, 2001, 1–139.

Dantas, R. F. **Ozonation of Emergent Contaminants**. Barcelona, 2005. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Barcelona.

Dantas, R. F. et al. **Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment**. Water Research 41 (2007) 2525–2532.

Dantas, R. F. et al. **Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation.** Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 790–794.

Dantas, R. F. et al. **Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution**. Chemical Engineering Journal 158 (2010) 143–147.

D'Archivio, A. A. et al. **Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography**. Talanta 71 (2007) 25–30.

Debenest, T. et al. **Ecotoxicity of a brominated flame retardant (tetrabromobisphenol A) and its derivatives to aquatic organisms.** Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 152 (2010) 407–412.

Dellamatrice, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**. Piracicaba, 2005. 137f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

Dellamatrice, P. M. et al. **Toxicity assessment of reference and natural freshwater sediments with the LuminoTox assay**. Environmental Toxicology 21 (4) (2006) 395-402.

Derco, J.; Mital'ová, L. **Ozonation of synthetic wastewater containing 2-mercaptobenzothiazole**. Petroleum & Coal 48 (1) (2006) 34–39.

De Witte, B. et al. **Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water.** Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 701–708.

Dias, P. S. **Poluentes Orgânicos Persistentes na biota marinha do Arquipélago de São Pedro e São Paulo**. São Paulo, 2010. 91f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) – Universidade de São Paulo.

Dick, D. P. et al. **Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros:** composição química e sorção de atrazina**.** Química Nova 33 (1) (2010) 14-19.

Doong, R. et al. **The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions**. Water Research 35 (2001) 2873–2880.

Dores, E. F. G. C. et al. **Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD**. Journal of Brazilian Chemical Society 17 (5) (2006) 866–873.

Durigan, M. A. B.; Vaz, S. R.; Peralta-Zamora, P. **Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-Fenton**. Química Nova 35 (7) (2012) 1381-1387.

Eickhoff, P.; Heineck, I.; Seixas, L. J. **Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema.** Revista Brasileira de Farmácia 90 (1) (2009) 64–68.

Elmolla, E. S.; Chaudhuri, M. **Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution**. Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 666–672.

Elmolla, E. S.; Chaudhuri, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution**. Desalination 256 (2010) 43–47.

Eriksson, E. et al. **Characteristics of Grey Water**. Elsevier Magazine. Urban Water. 4 (2002) 85-104.

Escher, B. I. et al. **Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater**. Water Research 45 (2011), 75-92.

Esplugas, S.; Ollis, D. F. **Economic aspects of integrated (chemical + biological) processes for water treatment**. Journal Advanced Oxidadation Technology 2 (1997) 197–202.

Esplugas, S.; Contreras, S.; Ollis, D. **Simple Kinetic Models for the Evolution of BOD and COD in Chemical Oxidation Treatments**. Chemie Ingenieur Technik 73 (6) (2001) 606.

Fan, C.; Tsui, L.; Liao, M. C. **Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment**. Chemosphere 82 (2011) 229–236.

Felix, F. F.; Navickiene, S.; Dórea, H. S. **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como Indicadores da Qualidade dos Solos**. Revista da Fapese 3 (2) (2007) 39–62.

Fenton, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron**. Journal of the Chemical Society (65) (1894) 899–910.

Ferreira, A.; Cunha, C. **Sustentabilidade ambiental da água consumida no Município do Rio de Janeiro, Brasil**. Revista Panamericana de Salud Publica 18 (2) (2005) 93–99.

Fiskesjo, G. **The Allium test as a standard in environmental monitoring**. Hereditas 102 (1985) 99-12.

Fiskesjo, G. **The allium test in wastewater monitoring.** Environmental Toxicology and Water Quality. 8 (1993) 291–298.

Fontenele, E. G. P. et al. **Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos.** Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia 54 (1) (2010) 6-16.

Fuentefria, D. P.; Ferreira, A. E.; Corção, G. **Antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* from hospital wastewater and superficial water**: Are they genetically related? Journal of Environmental Management 92 (2011) 250-255.

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. **TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena.** Surface Science Reports 63 (2008) 515-582,

Geremias, R. et al. **Avaliação da toxicidade de drenagem ácida de mina de carvão, utilizando parâmetros físico-químicos e bioensaios.** Revista Brasileira de Biociências 10 (3) (2012) 275-280

Ghaly, M. Y. et al. **Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H_2O_2 and photo-Fenton process**. **A comparative study**. Waste Manage 21 (2001) 41–47.

Ghiselli, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas monoclorados utilizando reagente de Fenton**. Campinas, 2002. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

Glaze, W. H.; Kang J. W.; Chapin, D. H. **The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation** Ozone Science Engineering 9 (1987) 335–352.

Glaze, W. H.; Kang J. W. **Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor.** Industrial & Engineering Chemistry Research 28 (1989) 1573–1580.

Gogate, P. R.; Mujumdar, S.; Pandit, A. B. **A sonophotochemical reactor for the removal of formic acid from wastewater**. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 (14) (2002) 3370–3378.

Gogate, P. R.; Pandit, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment. II. Hybrid methods**. Advanced Environmental Research 8 (2004) 553–597.

Gomes, M. G. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. São Carlos, 2009. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo.

Grassi, M. T. **Águas no planeta Terra**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (2001) 31–40.

Gromboni, C. F. et al. **Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida**. Química Nova 30 (2) (2007) 264–267.

Guinea, E. et al. **Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration.** Electrochimica Acta 55 (2010) 2101–2115.

Gulyas, H. **Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification process**. Workshop: “Pollution prevention technologies for developing countries”. Turquia, Maio de 1992.

Haji, S.; Benstaali, B.; Al-Bastaki, N. - **Degradation of methyl orange by UV/H_2O_2 advanced oxidation process**. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 134–139.

Handbook. **Water Treatment Handbook**. Degrémont (Ed).7th Edition, 2007, 1904p.

Hassemer, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil**: **processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. Dissertação de Mestrado. 151f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopólis, 2000.

Hayes, T. B. et al. **Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes -** Review Article. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 127 (1–2) (2011) 64-73.

Hernández-Leal, L. et al. **Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon**. Water Research 45 (2011) 2887-2896.

Herrero, O. et al. **Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the Allium cepa test**. Mutation Research 743 (2012) 20–24.

Herrmann, J. M. - **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** Topics in Catalysis 34 (2005) 49–65.

Hoffman, B. B.; Lefkowitz, R. J. **Catecholamines, Sympathomimetic Drugs, and Adrenergic Receptor Antagonists**. Goodman and Gilman's the Pharmacological Basis of Therapeutics. 9a ed. McGraw-Hill, New York, 1996.

Holdgate, M. W. **A Perspective of Environmental Pollution**. 1a Editon, Cambridge Unirvesity Press, Cambridge, 1981, 290p.

Homem, V.; Alves, A.; Santos, L. - **Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments**. Science of the Total Environment 408 (2010) 6272–6280.

Homem, V.; Santos, L. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices**: a review. Journal of Environmental Management 92 (2011) 2304-2347.

Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment**. Waste Manage 13 (1993) 361–367.

IJpelaar, G. F.; Harmsen, D. J. H.; Heringa, M. **UV disinfection and UV/H2O2 oxidation: by-product formation and control**. TECHNEAU (2007) 1–26.

Jardim, W. F.; Canela, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação do solo**. Caderno Temático – Universidade Estadual de Campinas, volume 1 (2004) 1-10.

Jianga, C. et al. **A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment**. Journal of Hazardous Materials 174 (2010) 813–817.

Jiménez, M. et al. **Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water**. Catalysis Today 161 (2011) 214–220.

Jjemba, P. K. **Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment.** Ecotoxicology and Environmental Safety 63 (2006) 113–130.

Jones, O. A. H.; Voulvoulis, N.; Lester, J. N. **Human pharmaceuticals in the aquatic environment**: a review. Environmental Technology 22 (2001) 1383–1395.

Jones, O. A.; Lester, J. N.; Voulvoulis, N. **Pharmaceuticals: a threat to drinking water?** TRENDS in Biotechnology 23 (4) (2005) 163-167.

Kasiri, M. B.; Khataee, A. R. **Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H_2O_2 process: Experimental design**. Desalination 270 (2011) 151–159.

Kassinos, D. et al. **Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions.** Chemosphere 74 (2009) 866–872.

Khan, U. et al. **UV and solar TiO_2 photocatalysis of brevetoxins (PbTxs)**. Toxicon 55 (2010) 1008–1016.

Kim, S.; Aga, D. S. **Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants**. Journal of Toxicology and Environmental Health B 10 (2007) 559–573.

Kiwia, J.; Ravina, M.; Campanella, L. **Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor.** Water Research 36 (2002) 3553–3560.

Klamerth, N. et al. **Degradation of fifteen emerging contaminants at µg.L^{-1} initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents**. Water Research 44 (2010) 545–554.

Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. **Review article - Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes**. Environment International 35 (2009) 402–417.

Kohler, C. et al. **Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment.** Journal of Hazardous Materials 239– 240 (2012) 70– 77.

Koller, L. R. **Ultraviolet radiation.** John Wiley & Sons, Londres, 1952, 220p.

Konsowa, A. H. et al. **Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon**. Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 181–185.

Kralj, M. B.; Trebse, P.; Franko, M. **Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation**. Trends in Analytical Chemistry 26 (11) (2007) 1020–1031.

Kusic, H. et al. **Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study**. Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 632–644.

Laitano, K. S. & Matias, W. G. **Testes de Toxicidade com *Daphnia magna***: uma Ferramenta para Avaliação de um Reator Experimental UASB. Journal of Brazilian Society of Ecotoxicology 1 (1) (2006) 43-47.

Lambropoulou, D. A. et al. **Photocatalytic degradation of the fungicide Fenhexamid in aqueous TiO_2 suspensions: Identification of intermediates products and reaction pathways**. Chemosphere 83 (2011) 367–378.

Lanza, M. R. V. et al. **Estudo da degradação deranitidina *via* H_2O_2 eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa**. Química Nova 32 (1) (2009) 125–130.

Lawton, L. A.; Robertson, P. K. J. **Physico-chemical treatment methods for the removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters**. Chemical Society Reviews 28 (1999) 217–224.

Leite, G. S.. **Caracterização, por Espectrometria de Massas, dos micropoluentes presentes no esgoto bruto e nos efluentes de um sistema de tratamento combinado aeróbio-anaeróbio**. Ouro Preto, 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment**. Chemical Review 1093 (1993) 671–698.

Lin, Y.; Peng, Z.; Zhang, X. **Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters.** Desalination 249 (2009) 235–240.

Liu, Z. et al. **Occurrence, fate and removal of synthetic oral contraceptives (SOCs) in the natural environment**: a review. Science of the Total Environment 409 (2011) 5149–5161

Lofrano, G. et al. **Fenton and photo-Fenton treatment of a synthetic tannin used in leather tannery: a multi approach study**. Water Science Technology 55 (2003) 53–61.

Longhin, S. R. **Estudo da degradação de fármacos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade de seus produtos**. Brasília, 2008. 176f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília.

Magalhães, D. P. & Ferrão-Filho, A. S. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos**. *Oecologia Brasiliensis* 12 (3) (2008) 355-381.

Malato, S. et al. **Review: Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview**. Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 1–15.

Mamindy-Pajany, Y. et al. **The toxicity of composted sediments from Mediterranean ports evaluated by several bioassays**. Chemosphere 82 (2011) 362–369.

Manojlovic, D. et al. **Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator**. Desalination 213 (2007) 116–122.

Martins, R. C.; Rossi, A. F.; Quinta-Ferreira, R. M. **Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement**. Journal of Hazardous Materials 180 (2010) 716–721.

Masten, S. J.; Davies, S. H. R. **The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters**. Environmental Science & Technology **28** (4) (1994) 180–185.

Mazzarino, I.; Piccinini, P. **Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst**. Chemical Engineering Science 15-16 (54) (1999) 3107–3111.

Melo, S. A. S. et al. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova 32 (1) (2009) 188–197.

Méndez-Arriaga, F.; Esplugas, S.; Giménez, J. **Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton.** Water Research 44 (2010) 589–595.

Mendoza-Marín, C.; Osorio, P.; Benítez, N. **Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments**. Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 851–855

Michael, I. et al. **Solar Fenton and solar TiO_2 catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters** Water Research 44 (2010) 5450–5462.

Mierzwa, J. C.; Aquino, F. S. **Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público**. in: Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano, PÁDUA, V. L.(coordenador), Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, ABES, 2009, 392p.

Miranda, A. L. C. **Bioacumulação de poluentes organopersistentes (POPs) em traíra (*Hoplias malabaricus*) e seus efeitos *in vitro* em células do sistema imune de carpa (*Cyprinus carpio*).** Curitiba, 2006. 57. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) - Universidade Federal do Paraná.

Mohajerani, M.; Mehrvar, M.; Ein-Mozaffari, F. **An Overview of the integration of Advanced Oxidation Technologies and other process for water and wastewater treatment**. International Journal of Engineering 3 (2) (2009) 120–146.

Mompelat, S.; Le Bot, B.; Thomas, O. **Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water**. Environment International 35 (2009) 803–814.

Morasch, B. **Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer.** Environmental Pollution 173 (2013) 133-137

Moreira, J. C. et al. **Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso**. Ciência & Saúde Coletiva, 17 (6) (2012)1557-1568.

Moura, J. F. et al*.* **A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas.** Ciência & Saúde Coletiva, 16 (8) (2011) 3469-3480.

Navarro, S. el al. **Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment**. Chemical Engineering Journal 167 (2011) 42–49.

Neale, P. A. et al. **Natural versus wastewater derived dissolved organic carbon: Implications for the environmental fate of organic micropollutants**. Water Research 45 (2011) 4227-4237.

Neyens, E.; Baeyens, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. Journal of Hazardous Materials B 98 (2003) 33–50.

Nogueira, R. F. P; Fonseca, D. **Photodegradation of phenol and chlorophenols by photofenton process mediated by ferrioxalate**. Eclética Química 27 (2002) 169–185.

Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Paterlini, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate**. Talanta 66 (2005) 86-91.

Nogueira, R. F. P. et al. **Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto- Fenton**. Química Nova 30 (2) (2007) 400–408.

Nogueira, R. F. P. et al. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova 32 (2009) 188–197.

Oguz, E.; Keskinker, B.; Çelik, Z. **Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor.** Dyes and Pigments 64 (2005) 101–108.

Olivi, P. et al. **A toxicidade em ambientes aquáticos:** discussão e métodos de avaliação**.** Química Nova 31 (7) (2008) 1820-1830.

Oturan, M. A. et al. **Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes**. Chemical Engineering Journal 171 (2011) 127–135.

Paleologou, A. et al. **Disinfection of water and wastewater by TiO_2 photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation**. Catalysis Today 129 (2007) 136–142.

Parra, S. et al. **Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2**. Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 107–116.

Paxeus, N. **Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment.** Water Science Technology 50 (2004) 253–260.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; KRIZ JR, G. S. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª Ed., New York: Saunders College Publishing, 2010.

Peñarroya, J. B. **Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters.** Barcelona, 2007. 210f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Barcelona.

Pereira, R. O. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com Processos Oxidativos Avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft**. Viçosa, 2007. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa.

Pereira, S. V. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H_2O_2 e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. Rio de Janeiro, 2011. 184f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Pérez, M. H. Et al. **Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation process**. Applied Catalysis B: Enviromental 64 (2006) 272–281.

Pessoa, G. P. et al. **Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos**. Química Nova 35 (5) (2012) 968–973 .

Petrovic, M.; Gonzales, S.; Barcelo, D. **Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water**. Trends in Analytical Chemistry 22 (10) (2003) 685–696.

Peyton, G. R. et al. **Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylen**. Environmental Science Technology 16 (8) (1982) 448–453.

Pham, T. T. H. et al. **Optimization of Fenton oxidation pre-treatment for *B. thuringiensis* - Based production of value added products from wastewater sludge**. Journal ofEnvironmentalManagement 91(2010)1657-1664.

Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; Mackay, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry**. Critical Reviews Environmental Science Technology 36 (2006) 1–84.

Pinto, G. M. F.; Pinto, J. F.; Maciel Filho, R. **Avaliação de contaminação ambiental causada por poluentes orgânicos persistentes utilizando simulação computacional**. Química Nova 30 (3) (2007) 565-568.

Piram, A. et al. **Photolysis of β-blockers in environmental waters**. Chemosphere 73 (2008) 1265–1271.

Prados-Joya, G. et al. **Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation**. Water Research 45 (2011) 393–403.

Rahhal, R.; Richter, H. W. **Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N,N9,N0,N9-pentaacetate**. Journal of American Chemical Society 110 (10) (1988) 3127–3133.

Ravichandran, L.; Selvam, K.; Swaminathan, M. **Mineralization of pentafluorophenol using photo-Fenton processes.** Desalination 260 (2010) 18–22.

Ravikumar, J. X.; Gurol, M. D. **Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand**. Environmental Science Technology 28 (1994) 394-400.

Reis Filho, R. W.; Araújo, J. C.; Vieira, E. M. **Hormônios Sexuais estrógenos:** contaminantes bioativos. Química Nova 29 (4) (2006) 817–822.

Restani, G. C. **Efeitos de cepas tóxicas e não tóxicas de *Cylindrospermopsis raciborskii* sobre aspectos do ciclo de vida de *Daphnia laevis* (*Cladocera*, *Daphnidae*).** Itajubá, 2011. 183f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Itajubá.

Reyes, C. et al. **Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 184 (2006) 141–146.

Rivera-Utrilla, J. et al. **Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O_3 and O_3/H_2O_2.** Water Research 40 (2006) 1717–1725.

Rodil, R.; Quintana, J. B.; Cela, R. **Transformation of phenazone-type drugs during chlorination**. Water Research 46 (2012) 2457- 2468.

Rodrigues, C. S. D. **Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation**. Journal of Hazardous Materials 172 (2-3) (2009) 1551-1559.

Rook, J. J. **Formation of haloforms during chlorination of natural water**. Water Treatment and Examination 23 (2) (1974) 234–243.

Roque, A. L. R. R. **Remoção de Compostos Farmacêuticos Persistentes da Águas: Efeitos no Ambiente e na Saúde Humana**. Lisboa, 2009. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Rosario-Ortiz, F. L.; Wert, E. C.; Snyder, S. A. **Evaluation of UV/H_2O_2 treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater**. Water Research 44 (2010) 1440–1448.

Rousanville, J.; Rice, R. G. **Evolution of Ozone for the bleaching of paper pulps**. Ozone Science & Engineering 18 (6) (1997) 549–566.

Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. **Ferrioxalate-mediated photodegradation of pollutants in contaminated water**. Water Research **31** (4) (1997) 787–798.

Sanches, S. M.; Silva, C. H. T. P.; Vieira, E. M. **Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água**. Química Nova na Escola 17 (2003) 8–12.

Sanches, S.; Crespo, M. T. B.; Pereira, V. J. **Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV phoolysis and advanced oxidation process**. Water Research 44 (2010) 1809–1818.

Santos-Juanes, L. et al. **Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process**. Applied Catalysis B: Environmental 104 (2011) 316–323.

Sanz, J. et al. **Microwave and Fenton`s reagent oxidation of wastewater**. Journal of Environmental Chemistry 1 (1) (2003) 45–50.

Saroj, D. P. et al. **Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation**. Water Research 39 (2005) 1921–1933.

Scott, J. P.; Ollis, D. F. **Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment II: recent illustrations and experiences**. Journal of Advanced Oxidation Technology 2 (1997) 374–381.

Shemer, H.; Kunukcu,Y. K.; Linden, K. L. **Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes**. Chemosphere 63 (2006) 269–276.

Shourong, Z. et al. **A study one dye photoremoval in TiO_2 suspension solution**. Journal of Photochemistry and Photobioly A: Chemistry 108 (1997) 235–238.

Siedlecka, E. M.; Wieckowska, A.; Stepnowski, P. **Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent**. Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 497–502.

Silva, A. C. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização.** Tese de Doutorado. 181 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2006.

Silva, C. G. A.; Collines, C. H. **Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Química Nova 34 (4) (2011) 665-676.

Son, H. S.; Ko, G.; Zoh, K. D. **Kinetics and mechanism of photolysis and TiO_2 photocatalysis of triclosan**. Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 954–960.

Song, R. et al. **Bromate Minimization during ozonation.** Journal of American Water Works Association, 89 (6) (1997) 69–78.

Souza, J. B. **Desinfecção de águas com cor e turbidez elevadas: comparação técnica de processos alternativos ao cloro empregando radiação ultravioleta e ácido paracético**. São Carlos, 2000. 147f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo.

Souza, K. V.; Peralta-Zamora, P.; Zawadzki, S. F. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton**. Química Nova 31 (5) (2008) 1145–1149.

Souza, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. Fortaleza, 2011. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará.

Souza, B. S. **Avaliação do processo UV/H_2O_2 como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso.** Rio de Janeiro, 2011. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Souza, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial.** Uberlândia, 2011. 125f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia.

Souza, P. M. S. et al. **Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-ε-caprolactona contendo o herbicida atrazina**. Quimica Nova 35 (1) (2012) 132-137.

Staehelin, J.; Hoigné, J. **Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide**. Journal Environmental Science Technology 16 (1982) 676–681.

Stockholm International Water Institute (SIWI). **Making water a part of economic development**: The Economic Benefits of Improved Water Management and Services (2005).

Sudhakaran, S.; Lattemann, S.; Amy, G. L. **Appropriate drinking water treatment processes for organic micropollutants removal based on experimental and model studies** — A multi-criteria analysis study Science of the Total Environment 442 (2013) 478–488.

Sugawara, T.; Kawashima, N.; Murakami, T. N. **Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction**. Journal of Power Sources 196 (2011) 2615–2620.

Tawabini, B.; Zubair, A. **Bromate control in phenol contamited water by UV and ozone process**. Desalination 267 (2011) 16–19.

Tehrani-Bagha, A. R.; Mahmoodi, N. M.; Menger, F. M. **Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation**. Desalination 260 (2010) 34–38.

Tekin, H. et al. **Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater**. Journal of Hazardous Materials B 136 (2006) 258–265.

Telêmaco, E. P. et al. **Fotodegradação através do processo oxidativo avançado de uma efluente industrial contendo polímeros**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil, 2005.

Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Caderno Temático Volume 3, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.

Ternes, T. A. et al. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** The Science of the Total Environment 225 (1999) 81–90.

Ternes, T. A.; Joss, A.; Siegrist, H. **Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment.** Environmental Science Technology 38 (2004) 392–399.

Tiba, C. et al. **Brazilian solar resource atlas**. CD-ROM, Renew. Energy 29 (2004) 991–1001.

Trapido, M. et al. **Ozonation, Ozone/UV and UV/H_2O_2 degradation of chlorophenols**. Ozone Science Engineering 19 (1997) 1211–1220.

Trovó, A. G.; Melo, S. A. S.; Nogueira, R. F. P. **Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent**. Journal of Photochemical and Photobiology A 198 (2008) 215–220.

Turkoglu, S. **Determination of genotoxic effects of chlorfenvinphos and fenbuconazole in Allium cepa root cells by mitotic activity, chromosome aberration, DNA content, and comet assay**. Pesticide Biochemistry and Physiology 103 (3) (2012) 224–230.

Ustun, G. E. et al. **Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes**. Journal of Hazardous Materials 180 (2010) 508–513.

Uwai, K. et al. **Photodegradation products of propranolol: the structures and pharmacological studies**. Life Science 78 (2005) 357–365.

Vieira, S. P. et al. **Influence of EfOM on the Oxidation of Micropollutants by Ozone and UV/H_2O_2 in Secondary Effluents**. Journal of Environmental Science and Engineering 5 (2011) 789-798.

Vilhunen, S. et al. **Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H_2O_2 method**. Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 776–782.

Vogna, D. et al. **Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H_2O_2 and ozone.** Water Research 38 (2004) 414–422.

Xekoukoulotakis, N. P. et al. **Kinetics of UV-A/TiO_2 photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices**. Catalysis Today 161 (2011) 163–168.

Zanta, C. L. P. S. et al. **Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction**. Journal of Hazardous Materials 178 (2010) 258–263.

Yawalkar, A. A. et al. **Solar assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology (76) (2001) 363–370.

YOUNG, B. J. et al. **Toxicity of the effluent from ananaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa***. Ecotoxicology and Environmental Safety 76 (2012) 182–186.

WHO, 2006. **Water Sanitation and Health**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/en/> Acessado em: 28 de Julho de 2011.

Weber, C. C.; Cybis, L. F.; Beal, L. L. **Reuso da água como ferramenta de revitalização de uma estação de tratamento de efluentes**. Engenharia Sanitária e Ambiental 15 (02) (2010) 119–128.

Wert, E. C. et al. **Formation of Oxidation by Products From Ozonation of Wastewater**. Water Research 41 (2007) 1481–1490 .

Wilde, M. L.; Kummerer, K.; Martins, A. F. **Multivariate optimization of analytical methodology and a first attempt to an environmental risk assessment of β-blockers in hospital wastewater.** Journal of Brazilian Chemical Society 23 (9) (2012) 1732-1740.

Wols, B. A.; Hofman-Caris, C. H. M. **Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water**. Water Rsearch 46 (2012) 2815-2827.

Wright, H. B.; CAIRNS, W. L. **Desinfección de agua por medio de luz ultravioleta**. In: Simposio Regional Sobre Calidad del Agua: Desinfectión Efectiva, Lima, Peru (1998) 1– 28.

Wulfeck-Kleir et al. **Factors affecting atrazine concentration and quantitative determination in chlorinated water**. Journal of Chromatography A 1217 (2010) 676–682.