

ORGANIZADORES

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Eliezer Fares Abdala Neto

Jefferson Pereira Ribeiro

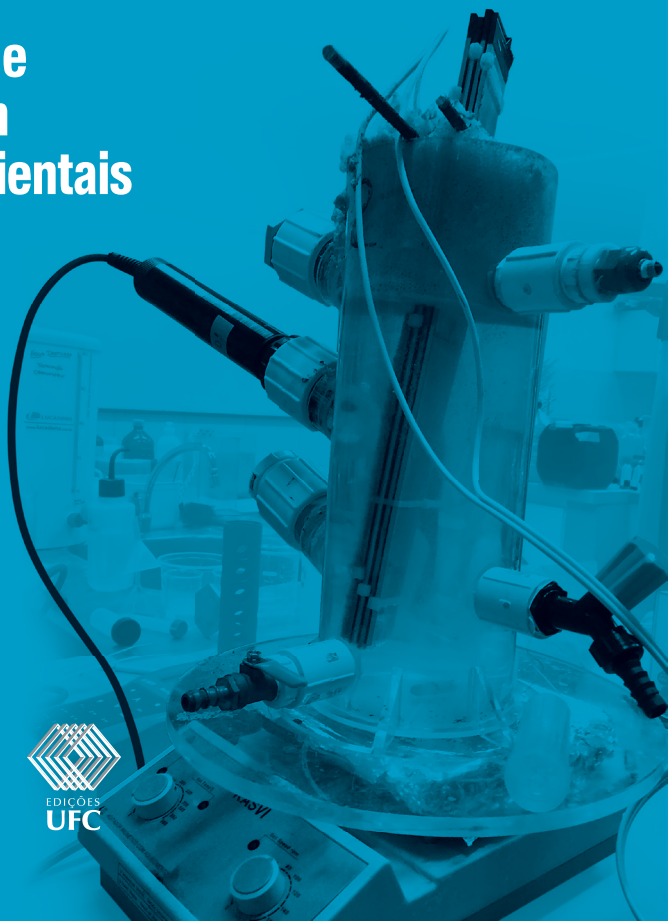
André Gadelha de Oliveira

Allen Lopes Barros

Francisco Cláudio de Freitas Barros

# Processos oxidativos avançados

## Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais



# **Processos oxidativos avançados**

---

**Fundamentos e aplicações  
em matrizes ambientais**

**Presidente da República**

Michel Miguel Elias Temer Lulia

**Ministro da Educação**

José Mendonça Bezerra Filho

**Universidade Federal do Ceará - UFC**

**Reitor**

Prof. Henry de Holanda Campos

**Vice-Reitor**

Prof. Custódio Luís Silva de Almeida

**Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação**

Prof. Antônio Gomes de Souza Filho

**Pró-Reitor de Planejamento e Administração**

Prof. Almir Bittencourt da Silva

**Imprensa Universitária**

**Diretor**

Joaquim Melo de Albuquerque

**Conselho Editorial**

**Presidente**

Prof. Antonio Cláudio Lima Guimarães

**Conselheiros**

Prof.<sup>a</sup> Angela Maria R. Mota Gutiérrez

Prof. Ítalo Gurgel

Prof. José Edmar da Silva Ribeiro

**Ronaldo Ferreira do Nascimento**  
**Eliezer Fares Abdala Neto**  
**Jefferson Pereira Ribeiro**  
**André Gadelha de Oliveira**  
**Allen Lopes Barros**  
**Francisco Cláudio de Freitas Barros**  
(Organizadores)

# **Processos oxidativos avançados**

---

**Fundamentos e aplicações  
em matrizes ambientais**



Fortaleza  
2017

**Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**  
Copyright © 2017 by Ronaldo Ferreira do Nascimento, Eliezer Fares Abdala Neto,  
Jefferson Pereira Ribeiro, André Gadelha de Oliveira, Allen Lopes Barros e Francisco  
Cláudio de Freitas Barros (Organizadores)

Todos os direitos reservados

IMPRESSO NO BRASIL / PRINTED IN BRAZIL

Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)  
Av. da Universidade, 2932, fundos – Benfica – Fortaleza – Ceará

### **Coordenação editorial**

Ivanaldo Maciel de Lima

### **Revisão de texto**

Antídio Oliveira

### **Normalização bibliográfica**

Marilzete Melo Nascimento

### **Programação visual**

Sandro Vasconcellos / Thiago Nogueira

### **Diagramação**

Victor Alencar

### **Capa**

Heron Cruz

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Bibliotecária Marilzete Melo Nascimento CRB 3/1135

---

P963

Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais /  
Ronaldo Ferreira do Nascimento... [et al.]. (Organizadores). – Fortaleza: Imprensa  
Universitária, 2017.  
280 p. ; il. ; 21 cm. (Estudos da Pós-Graduação)

ISBN: 978-85-7485-308-6

1. Meio ambiente. 2. Processos oxidativos. 3. Eletroanalítica. I. Nascimento,  
Ronaldo Ferreira do, org. II. Abdala Neto, Eliezer Fares, org. III. Ribeiro, Jefferson  
Pereira, org. IV. Oliveira, André Gadelha de, org. V. Barros, Allen Lopes, org. VI.  
Barros, Francisco Cláudio de Freiras, org. VII. Título.

---

CDD 577

## PREFÁCIO

O livro *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais* almeja apresentar de modo didático aspectos importantes no estudo dos processos oxidativos avançados em matrizes ambientais (efluentes têxteis, efluentes contendo agrotóxicos, fármacos e águas de abastecimento). Nesta obra, são abordados os fundamentos e conceitos básicos, além de estudos científicos de projetos do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LPOA) do Laboratório de Análises de Traços, vinculado ao Departamento de Química Analítica e Físico Química da Universidade Federal do Ceará. Esses projetos de pesquisas vêm sendo desenvolvidos ao longo dos últimos onze anos (2004-2015), contando com a colaboração de inúmeros colegas pesquisadores, docentes, alunos de pós-graduação e alunos de iniciação científica.

A maior parcela dos conteúdos aqui apresentados é oriunda de pesquisas científicas de mestrado e doutorado desenvolvidas no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LPOA-UFC) e Laboratório de Análises de Traços (LAT-UFC).

Inicialmente, abordamos aspectos importantes dos processos oxidativos avançados (POA), bem como os tipos de POA mais utilizados na comunidade científica acadêmica. Em seguida, fizemos um levantamento da indústria têxtil desde a problemática envolvida no descarte inadequado dos seus resíduos até o tratamento por POA. Da mesma forma, na seção seguinte, foram abordadas outras matrizes, os agrotóxicos e fármacos,

respectivamente. Na parte final, englobamos estudos com água de abastecimento, que consideramos ser uma matriz de grande relevância, pois vivemos atualmente em períodos de escassez desse recurso tão essencial para manutenção da vida.

Uma vez que investigações de fundamentos básicos de POA e aplicações em matrizes ambientais constituem área de estudos ampla e atual, consideramos que o conteúdo apresentado constitui obra de grande relevância científica para estudantes e pesquisadores, assim como para os Departamentos de Engenharia Hidráulica e Ambiental e Química Analítica e Físico-Química.

A conclusão deste livro não seria possível sem a colaboração de alguns parceiros: LANÁGUA, LABOSAN, LABPOA, REDES ISAAC LTDA assim como de alguns professores colaboradores: Danilo Caldas, André Bezerra, Ronaldo Stefanutti, Afrânio Craveiro, Adonay Loyola, Francisco Wagner e Rivelino Cavalcante. Não podemos deixar de citar os alunos pioneiros nos trabalhos envolvendo processos oxidativos avançados no nosso grupo de pesquisa: Jefferson Pereira, Nilton Filho, Leandro e Eliezer Neto.

## AGRADECIMENTOS

**E**ste projeto não seria possível sem a colaboração de vários parceiros ao longo desses onze anos de trabalho. Foram muitas parcerias e contribuições de professores, alunos e profissionais da área que agregaram conhecimento ao grupo do laboratório de Análises de traços (LAT) e Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LPOA).

Aos órgãos fomentadores das pesquisas utilizadas para a publicação desta obra: CNPq, Funcap e Capes.

Por fim, queremos agradecer aos nossos familiares pela paciência, amor, dedicação e cuidados: Técia, Maria Técia e Antônio Lucas; Manoel Ribeiro, Terezinha Pereira, Cristiane Moreira e Ana Lia Ribeiro; Regina Mendes, Danyel Abdala, Mateus Mendes e Wanessa Abdala; Najara Miola e Sávio Miola; Gyselle Barros.





# SUMÁRIO

<b>PRINCÍPIOS BÁSICOS</b> .....	11
Introdução.....	11
Processos oxidativos avançados (POA).....	11
Radiação ultravioleta.....	14
Fotocatálise heterogênea .....	19
Sistema ozônio / ultravioleta.....	26
Sistema de Fenton .....	27
Sistema Foto-Fenton .....	28
Sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV .....	29
Sistema UV / TiO <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> .....	30
Cavitação .....	31
Processos eletroquímicos.....	32

<b>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS A EFLUENTES TÊXTEIS</b> .....	41
A importância da indústria têxtil.....	41
Corantes utilizados nas indústrias têxteis .....	43
Classificação dos corantes pela estrutura química .....	45
Classificação dos corantes pelo tipo de fixação à fibra .....	48
Problemática dos efluentes têxteis .....	56
Tratamento do efluente têxtil.....	57
Aplicações de processos oxidativos avançados em efluentes têxteis.....	59
Estudos de casos sobre variáveis que influenciam no processo de tratamento de efluentes têxteis por POA.....	69

<b>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO AGROTÓXICOS</b> .....	89
Pesticidas .....	89
Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos .....	93
Processos oxidativos avançados .....	94
Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados .....	94

Processos oxidativos avançados (POA-UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	98
Processos oxidativos avançados assistidos por microondas.....	109

## **PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FÁRMACOS ... 141**

Desreguladores endócrinos como contaminantes emergentes .....	141
Processos oxidativos avançados na degradação de fármacos.....	144
Fotocatálise heterogênea de fármacos: PET como suporte não convencional para filmes de TiO <sub>2</sub> em POA.....	147

## **PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NA REDUÇÃO DOS PRECURSORES DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO HUMANO..... 177**

Precusores da formação dos subprodutos da desinfecção: fitoplâncton .....	178
Precusores da formação dos subprodutos da desinfecção: MON .....	179
Toxicidade dos subprodutos da desinfecção.....	181
Formação dos subprodutos da desinfecção.....	184
Controle da formação de subprodutos da desinfecção .....	187
POA - Aplicados na redução dos precursores dos compostos organoclorados em águas de abastecimento humano.....	189
Descrições das instalações da ETA – Piloto.....	191
O fotorreator híbrido .....	193
Montagem do fotorreator híbrido.....	197
Operação do fotorreator .....	203
O filtro descendente .....	203
Coagulantes e auxiliares de coagulação .....	204
Análises e determinações .....	204
Descrição de operação.....	206
Aplicações da tecnologia .....	207
Estudo estatístico .....	228

## **BIBLIOGRAFIA..... 237**

# PRINCÍPIOS BÁSICOS

*Jefferson Pereira Ribeiro*

*Eliezer Fares Abdala Neto*

*Taís Coutinho Parente*

*Ronaldo Ferreira do Nascimento*

*Allen Lopes Barros*

*André Gadelha de Oliveira*

*Francisco Cláudio de Freitas Barros*

## Introdução

Processos oxidativos avançados (POA)

**D**iante da ineficiência dos métodos de tratamento convencionais, os processos oxidativos avançados (POAs) apresentaram-se como alternativa viável para degradação de poluentes que apresentam elevada estabilidade química. Os POAs surgiram da demanda por tecnologias alternativas que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes a um custo operacional, relativamente, baixo. Os POAs são processos geradores de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que apresentam potencial de oxidação de 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, conferindo-lhe características de espécies altamente oxidantes em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Devido à sua elevada reatividade, os radicais hidroxilas devem ser gerados *in situ* (SOUZA, 2006).

Os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) possuem propriedades adequadas para degradar todos os compostos orgânicos e reagir de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido do que oxidantes alternativos como o  $\text{O}_3$ . Ou seja, atingem valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do  $\bullet\text{OH}$  em meio aquoso ( $K_{\text{dif}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) possuem alto poder oxidante, vida curta e respondem pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma. Na Tabela 1.1, está representado o elevado potencial do radical hidroxila em comparação com outros importantes oxidantes (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; SERPONE, 1997; LINDSEY; TARR, 2000).

A oxidação de um composto orgânico pelo radical hidroxila pode ocorrer por via de um dos três mecanismos gerais (WILL et al., 2004; POLEZI, 2003):

- 1) Remoção de hidrogênio ( $\text{HO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$ );
- 2) Transferência de elétrons ( $\text{HO}\cdot + \text{RX} \rightarrow \text{HO}^- + \text{XR}^+$ );
- 3) Adição do radical a uma ligação insaturada ( $\text{HO}\cdot + \text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\cdot\text{X}_2$ ).

Tabela 1.1 – Potencial padrão de oxidação de algumas espécies químicas

Agente oxidante	Potencial de oxidação (volts)
Flúor	3,00
Radical hidroxila $\cdot\text{OH}$	2,80
Oxigênio atômico $\text{O} (^1\text{D})$	2,42
Ozônio $\text{O}_3$	2,07
Peróxido de hidrogênio $\text{H}_2\text{O}_2$	1,78
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio molecular $\text{O}_2$	1,23

Fonte: Adaptada de Dantas (2005).

Os POAs são divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, tais como  $H_2O_2$ ,  $O_3$  e/ou ultravioleta e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais fotoativos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; DANTAS, 2005). Na Tabela 1.2, são listados alguns dos tipos de sistemas homogêneos e heterogêneos de POAs.

Tabela 1.2 – Sistemas de processos oxidativos avançados

Sistemas homogêneos	Com irradiação	$H_2O_2$ / UV Foto-Fenton $O_3$ / UV
	Sem irradiação	$H_2O_2$ / $Fe^{2+}$ $O_3$ / $H_2O_2$ Cavitação
Sistemas heterogêneos	Com irradiação	$TiO_2$ / $O_3$ / UV $TiO_2$ / $H_2O_2$ / UV $TiO_2$ / UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton Eletroquímico

Fonte: Elaborada pelos autores.

Os processos oxidativos avançados apresentam as seguintes vantagens (POLEZI, 2003):

- não trocam somente de fase o contaminante, e sim o transformam quimicamente;
- geralmente, obtém-se a mineralização completa do contaminante;
- usualmente não geram lodo, evitando processos de tratamento ou disposição posteriores;
- são muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
- tratam contaminantes em concentrações baixas (por exemplo, ppb);
- são ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção;
- geralmente, melhoram as qualidades organolépticas de água tratada;
- eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como cloro;

- os POAs podem auxiliar na degradação parcial dos contaminantes orgânicos não biodegradáveis, transformando em intermediários biodegradáveis, favorecendo a eficiência dos processos biológicos.

Entretanto, assim como acontece em outros processos de tratamento possuem algumas desvantagens, entre elas estão:

- ✓ em alguns casos, os subprodutos formados na reação são tão tóxicos quanto os seus compostos precursores;
- ✓ conforme o caso, os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos;
- ✓ é necessária mão de obra treinada de bom nível.

## Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta desempenha papel importante na produção dos radicais hidroxilas, pois, na maioria dos processos oxidativos avançados, ela funciona como componente fundamental na produção desses radicais. Dentro desse contexto, podemos citar, como exemplo, os métodos de fotocatalise que se baseiam na incidência de radiação com comprimento de onda adequado sobre um material semicondutor, promovendo o início da catálise. Entende-se por onda uma perturbação vibracional com transmissão de energia. A velocidade da onda depende do tipo da onda e da natureza do meio pelo qual se propaga (por exemplo, ar, água ou vácuo). A distância entre pontos idênticos em ondas sucessivas é denominada comprimento de onda ( $\lambda$ ). A frequência ( $\nu$ ) de uma onda é o número de ondas que passam por determinado ponto a cada segundo. A amplitude é a distância vertical entre o ponto médio e a crista ou a depressão da onda (ou seja, altura da onda). Uma propriedade importante de uma onda em propagação no espaço é a sua velocidade ( $u$ ), que pode ser expressa conforme a equação abaixo (CHANG, 2010).

$$u = \lambda \nu \quad (\text{Eq. 1.1})$$

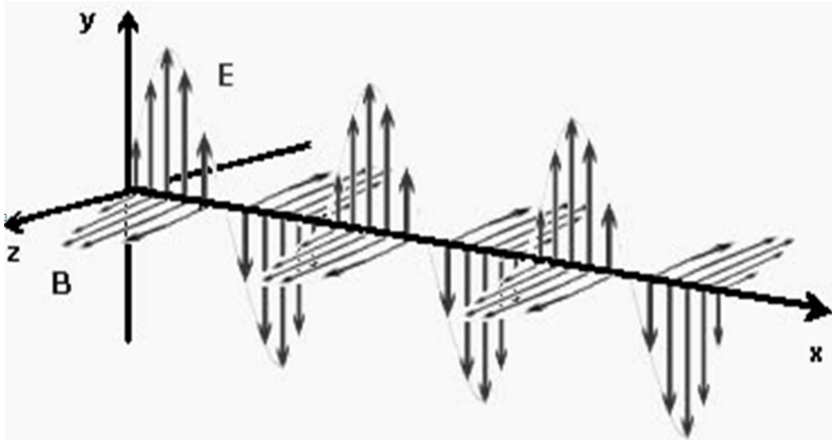
Na radiação, o número de ciclos que corresponde à mudança completa de direção e intensidade até voltar à direção e intensidade inicial por segundo é chamado de frequência ( $\nu$ ), dada em Hertz (Hz). A onda se caracteriza pela amplitude e pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ), sendo que, para diferentes regiões do espectro eletromagnético, tem-se valores de comprimento de onda distintos. Um grande número de frequências visualizadas em ordem numérica constitui um espectro, e ocorrem diferentes tipos de energia no espectro eletromagnético. Para SADIKU (2004), as frequências usadas para comunicações de rádio estão localizadas próximas à parte inferior do espectro eletromagnético. Conforme a frequência cresce, a energia eletromagnética torna-se perigosa para o homem.

A existência de ondas eletromagnéticas, previstas pelas equações de Maxwell, foi inicialmente investigada por Heinrich Hertz. Depois de vários cálculos e experimentos, Hertz teve sucesso na geração e detecção de ondas de rádio, as quais são, às vezes, chamadas de ondas hertzianas, em sua homenagem. Todas as formas de ondas eletromagnéticas compartilham três características principais: todas elas viajam em alta velocidade; ao se propagarem apresentam propriedades ondulatórias; são irradiadas a partir de uma fonte, sem a necessidade de um meio físico de propagação. Em geral, ondas são um meio de se transportar energia ou informação (SADIKU, 2004).

Para Chang (2010), há muitos tipos de ondas, tais como as ondas aquáticas, as ondas sonoras e as ondas luminosas. Em 1873, James Clerk Maxwell sugeriu que a luz visível era constituída por ondas eletromagnéticas. De acordo com a teoria de Maxwell, uma onda eletromagnética tem um componente de campo elétrico e um componente magnético. Ambos possuem o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência, e, por isso, a mesma velocidade, mas propagam-se em planos perpendiculares entre si, conforme apresenta a Figura 1.1. A importância da teoria de Maxwell reside na descrição matemática do comportamento geral da luz. Em particular, esse modelo descreve exatamente como a energia, sob a forma de radiação, pode propagar-se como campos elétricos e magnéticos oscilantes, no espaço. A radiação eletromagnética é a emissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas.



Figura 1.1 – Gráfico representando a propagação de uma onda eletromagnética, com a componente do campo magnético (B) e a componente do campo elétrico (E), ambas perpendiculares entre si na direção de propagação



Fonte: Elaborada pelos autores.

Nos anos de 1886 e 1887, Heinrich Hertz realizou as experiências que, pela primeira vez, confirmaram a existência de ondas eletromagnéticas e a teoria de Maxwell sobre a propagação da luz. É um desses fatos paradoxais e fascinantes na história da ciência que Hertz tenha notado, no decorrer de suas experiências, o efeito que Einstein mais tarde usou para contradizer outros aspectos da teoria eletromagnética clássica. Hertz descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. Lenard, seguindo alguns experimentos de Hallwachs, mostrou, logo em seguida, que a luz ultravioleta facilita a descarga ao fazer com que os elétrons sejam emitidos da superfície do cátodo. A emissão de elétrons de uma superfície, devido à incidência de luz sobre essa superfície, é chamada de efeito fotoelétrico (EISBERG; RESNICK, 1979).

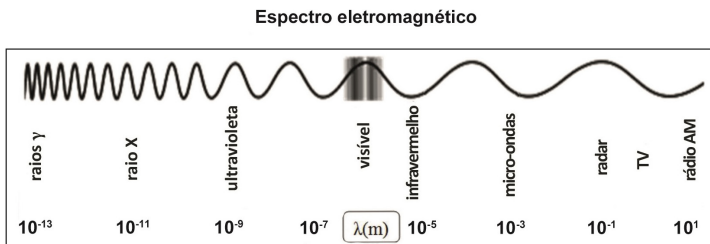
Conforme Hewitt (2002), no vácuo, as ondas eletromagnéticas se propagam com a mesma rapidez e diferem entre si nas suas frequências. A classificação das ondas eletromagnéticas, baseada na frequência, constitui o espectro eletromagnético. Não existem fronteiras bem definidas entre essas regiões, que, de fato, se superpõem. O espectro é dividido

nessas regiões arbitrárias apenas por razões de classificação. Destaca-se, porém, que, a frequência de uma onda eletromagnética no espaço é idêntica à frequência de carga elétrica oscilante que a gerou. Os elétrons livres de cada pedaço de metal sobre a superfície da terra estão continuamente vibrando no ritmo dessas ondas. Eles oscilam em uníssono com os elétrons que estão sendo forçados para cima e para baixo.

Atkins e Jones (2006) caracterizam um feixe de radiação eletromagnética como o produto de campos elétricos e magnéticos oscilantes que atravessam o vácuo a  $3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  (velocidade da luz). A luz visível é uma forma de radiação eletromagnética, como também o são as ondas de rádio, as micro-ondas e os raios X. Não existe limite superior ou inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética. A radiação ultravioleta (UV) tem frequência mais alta do que a violeta, apresentando comprimentos de onda entre 200-400 nm e dividindo-se em: UVA ( $\lambda$  variando de 320 a 400 nm), UVB ( $\lambda$  variando de 280 a 320 nm) e UVC ( $\lambda$  variando de 200 a 280 nm). A cor da luz depende da sua frequência ou comprimento de onda. A radiação de grande comprimento de onda tem frequência menor do que a radiação de pequeno comprimento de onda.

Todas as formas de radiação transferem energia de uma região do espaço para outra. O motivo pelo qual a radiação eletromagnética é usada como um veículo para o estudo dos átomos é o fato de um campo elétrico afetar partículas carregadas, como os elétrons. Quando um feixe de luz encontra um elétron, seu campo elétrico empurra o elétron primeiro em uma direção, depois na direção oposta, periodicamente, ou seja, o campo oscila em direção e intensidade (ATKINS; JONES, 2006).

Figura 1.2 – Espectro eletromagnético com valores para os diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ )



Fonte: Elaborada pelos autores.

Quando um feixe de luz atravessa um meio qualquer, uma fração constante da radiação emitida é por ele absorvida na proporção inversa da distância percorrida. Desse modo, a intensidade de energia radiante diminui à medida que aumenta a espessura da lâmina líquida.

A intensidade pode ser definida como a energia total incidente em todas as direções em um elemento infinitesimal de área transversal  $dA$ , contendo o ponto considerado. Em unidades do sistema internacional SI, a unidade de intensidade é  $W\ m^{-2}$ , entretanto, é comum o uso de  $mW.cm^{-2}$  ( $1\ mW\ cm^{-2} = 10\ W\ m^{-2}$ ) (GONÇALVES, 2003).

A natureza quântica da luz e a quantização da energia foram sugeridas em 1905, pelo físico alemão Albert Einstein (1879-1955) na sua explicação sobre o fenômeno fotoelétrico, dizendo que, quando radiações eletromagnéticas incidem sobre uma placa metálica, cargas elétricas podem absorver energia suficiente para escaparem dela. Para isso, ele estendeu a teoria de Max Planck (1858-1947) (TIPLER; MOSCA, 2009).

A quantidade de energia dos fótons é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz e diretamente proporcional à frequência. De acordo com a suposição de Einstein, a energia de um fóton pode ser expressa pela equação abaixo. No efeito fotoelétrico, parte da energia do fóton absorvido por um elétron é usada para livrá-lo dos cátions do metal na extração. A energia que resta é a energia cinética do fotoelétron. Portanto, a energia cinética máxima do fotoelétron se relaciona com a energia do fóton por meio da expressão abaixo.

$$E_{\lambda} = E_{c_{máx}} + A \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Onde:

$E_{\lambda}$  = energia de um fóton associada ao  $\lambda_w$ , eV;

$E_{c_{máx}}$  = energia cinética máxima do fotoelétron, eV;

$A$  = função trabalho (depende da característica do metal envolvido no processo), eV.

A radiação emitida na faixa do micro-ondas estimula movimentos rotacionais na molécula. Similarmente, o infravermelho e a luz

visível promovem vibração molecular, devido ao aumento da energia do orbital. Os raios-X e a radiação ultravioleta de curto comprimento de onda provocam, em geral, o rompimento de ligações químicas e a ionização da molécula. Portanto, quando uma estrutura biológica absorve fótons de luz, sua energia interna aumenta proporcionalmente à intensidade de radiação recebida. Consequentemente, dependendo do comprimento de onda emitido, a energia a ele associada pode provocar alterações bioquímicas, reversíveis ou não, nas moléculas atingidas (BRAUN; MURETTE; OLIVEROS, 1986).

A interação das radiações ionizantes com a matéria é um processo que se passa em nível atômico. Ao atravessarem um material, essas radiações transferem energia para as partículas que forem encontradas em sua trajetória. Caso a energia transferida seja superior à energia de ligação do elétron com o restante da estrutura atômica, este é ejetado de sua órbita. O átomo é momentaneamente transformado em um íon positivo. O elétron arrancado (íon negativo) desloca-se no meio, impulsionado pela energia cinética adquirida nesse processo. Essa energia é dissipada por meio da interação do elétron com elétrons e núcleos de outros átomos, eventualmente encontrados em sua trajetória. Novos íons podem, assim, ser introduzidos na matéria. O processo é interrompido quando, tendo sua energia dissipada em interações (choques), os elétrons (e suas cargas negativas) acabam capturados por moléculas do meio. A introdução de pares de íons (positivo e negativo) na matéria recebe o nome de ionização (NOUAILHETAS, 2008).

## Fotocatálise heterogênea

Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores participam de reações que envolvem a foto-excitação dessas partículas de semicondutor por radiação UV. Fazendo com que o elétron da banda de valência (BV) seja transferido para a banda de condução (BC), resultando na criação de vacâncias ( $h^+$ ) na banda de valência e elétrons na banda de condução. De acordo com Davis e Huang (1989), a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal.

A região compreendida entre a banda de valência e a banda de condução é denominada de zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia (BV) para outra de maior energia (BC). Essa energia deve ser fornecida por fótons emitidos por fontes de luz natural (solar) ou artificial (lâmpadas). Quando um fóton de energia maior ou igual à energia de “band-gap” incide sobre a partícula do semicondutor e é absorvido pela mesma, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de uma lacuna na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução.

Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores recebem a classificação de:

**Condutores** – não apresentam separação entre as bandas (BV e BC), portanto seus níveis de energia são contínuos;

**Semicondutores** – apresentam separação entre as bandas (BV e BC), entretanto, quando devidamente irradiado, pode levar esse comportamento descontínuo de energia entre as bandas para um estado contínuo, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron / lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;

**Não condutores** – apresentam elevada descontinuidade de energia entre as bandas (BV e BC), dessa vez, sem a opção da promoção eletrônica.

Um grande número de semicondutores exhibe atividade fotocatalítica, e esse atributo, quando se trata de um semicondutor comercial, pode variar de lote para lote, por causa da formatação da superfície que é influenciada pelas características físico-químicas, de acordo com a origem e o modo de preparação do fotocatalisador. Aspectos como hidroxilação, área superficial, estado de hidratação da superfície, superfície cristalina, carga da superfície causada pelo excesso de cátions e/ou ânions e a presença de dopantes ou impurezas, alteram a atividade catalítica do semicondutor. Óxidos como o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de índio), SrTiO<sub>3</sub> (titanato de estrôncio), SnO<sub>2</sub> (dióxido de estanho) e WO<sub>3</sub> (wolframita, óxido de tungstênio) tipicamente demonstram menores atividades fotocatalíticas,

e  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício) e  $\text{MgO}$  (óxido de magnésio) não têm atividade fotocatalítica (FOX; DULAY, 1993).

A atividade catalítica apresentada pelos óxidos metálicos merece destaque. Ela é determinada principalmente por suas propriedades físico-químicas como a estabilidade. Dessa forma, essa classe de composto se caracteriza como de elevada atividade fotocatalítica. Porém, existem metais que apresentam alto estado de oxidação instável, como Pt, Pd, Ru, Au, e Ag, o que leva a apresentarem-se como óxidos estáveis em temperaturas moderadas. A maioria dos catalisadores de óxidos metálicos utilizados são constituídos de óxidos com altos estados de oxidação estáveis, como os óxidos de Ti, V, Cr, Zn, e Al. Já o Fe, Co, Ni, e Pb pertencem ao grupo com altos estados de oxidação de estabilidade intermediária. A condutividade elétrica também contribui para a classificação dos óxidos. Os isolantes apresentam baixa mobilidade dos elétrons, o que torna sua atividade fotocatalítica baixa. Além disso, com algumas exceções, os óxidos metálicos do tipo n não são cataliticamente ativos. Além dos óxidos, alguns metais nobres apresentam atividade catalítica mesmo na forma de substâncias simples. Esses metais podem ser suportados sobre óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ ) ou sobre carvão ativo, para que sua atividade e estabilidade sejam melhoradas (PIRKANNIEMI; SILLANPAA, 2002).

Compostos como CdS (sulfeto de cádmio) e CdSe (seleneto de cádmio) têm reduzida band-gap, tornando-os sensíveis à luz incidente do espectro de luz visível. Com esses semicondutores, entretanto, a fotocorrosão é significativa e pode ser apenas em parte suprimida pela adição de sulfeto ou sulfato na solução. Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), por exemplo, é absorviva na região visível, mas mostra atividades fotocatalíticas menores do que o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , provavelmente por causa da corrosão ou formação de metal-ligante ou ligante-metal de curta duração nos seus estados de transferência. Os fotocatalisadores mais comumente utilizados são o  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titânio),  $\text{ZnO}$  (óxido de zinco) e CdS (sulfeto de cádmio) (FOX; DULAY, 1993).

Os semicondutores empregados na fotocatalise heterogênea são aplicados aos mais variados processos de cunho ambiental, tais como tratamento de água, efluentes e ar. Com destaque para a inativação de

micro-organismos como bactérias e vírus, bem como na degradação de células cancerígenas, controle de odores, produção de hidrogênio por meio de água, fixação de nitrogênio e para eliminação de óleos em derramamentos (HOFFMANN et al., 1995).

Na presença do oxigênio dissolvido na solução e o par elétron / vacância formado na superfície do fotocatalisador, será possível iniciar um processo de oxidação das substâncias presentes em solução (mineralização). Dessa forma, três reações possíveis são propostas:

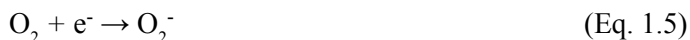
- a) A matéria orgânica é diretamente oxidada pelas vacâncias ( $h^+$ ) (BV) formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio;



- b) Água é oxidada a radical hidroxil ( $\bullet OH$ ) pela vacância ( $h^+$ );



- c) O oxigênio é reduzido pelo  $e^-$  (BC), e o ânion superóxido formado inicia o processo;



Por causa de sua grande atividade fotocatalítica, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) tem-se transformado no catalisador comercial mais utilizado, apresentando-se com elevada atividade fotocatalítica como fotogerador de vacâncias altamente oxidantes e com fotogeração de elétrons por redução suficiente para a produção de superóxido de di-oxigênio. Outros fatores também reforçam suas vantagens, tais como baixo custo de aquisição, não toxicidade, a insolubilidade em água, a foto-estabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar,

uma vez que comprimentos de onda que emitem fótons com energia suficiente para fotoativar partículas de  $\text{TiO}_2$  representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre. O  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado em três modificações cristalinas: anatase, brookite e rutilo. As três formas ocorrem naturalmente, porém o rutilo é mais comum. Todas podem ser separadas sinteticamente (ALBERICI, 1996).

As formas anatase e rutilo são ativas em reações fotocatalíticas. Embora a forma anatase necessite de irradiação de fótons emitidos a partir do comprimento de onda de 385 nm (3,2eV) para ser fotoativada e o rutilo com fótons emitidos a partir do comprimento de onda de 410 nm (3,0eV), com energias de “band-gap” bem próximas, a forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica. Pesquisadores têm sugerido que a menor atividade do rutilo seja devido à alta taxa de recombinação elétrons / lacunas, e por apresentar-se com a baixa capacidade de adsorção de oxigênio (MATTEWS, 1991; ALBERICI, 1996).

Para Pelizzetti et al. (1993), ambas as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  (anatase e rutilo) são tetragonais. Existem preparações de  $\text{TiO}_2$  que contêm ambas as fases, e muitos desses catalisadores exibem uma atividade fotocatalítica superior a qualquer uma das fases individuais. O exemplo mais conhecido é o Degussa P25<sup>R</sup>, que contém aproximadamente 70% anatase e 30% rutilo. As razões para a melhor atividade de materiais contendo ambas as fases em comparação com uma única fase não são bem estabelecidas. Uma possível explicação pode estar relacionada ao fato de que o  $\text{TiO}_2$  Degussa P25<sup>R</sup> tem uma afinidade superficial por muitos poluentes orgânicos maior do que a forma anatase pura (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

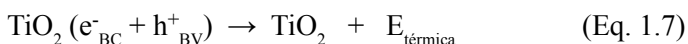
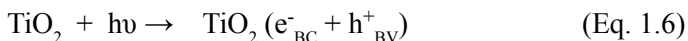
O potencial de redução para a geração de vacâncias é de 2.53 V pela medição do eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Depois da reação com água, essas vacâncias podem produzir radicais  $\text{HO}\cdot$ , com seu potencial redutor apenas levemente diminuído. O potencial de redução para a banda de condução dos elétrons é de 0.52 V, o qual é, a princípio, negativo e envolve o hidrogênio da molécula de água, mas os elétrons podem ser capturados e perder um pouco do seu poder redutor. Entretanto, depois da captura, um significativo número ainda consegue reduzir di-oxigênio a superóxido  $\text{O}_2^-$ , ou para peróxido de hidrogênio.



Dependendo das exatas condições acima, as vacâncias, radicais  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  podem todos ser importantes fatores no mecanismo de reação fotocatalítico (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Em soluções aquosas submetidas às radiações eletromagnéticas com energia de fóton adequada, na presença de partículas do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ , as moléculas orgânicas presentes na solução são degradadas levando à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Na presença do oxigênio molecular dissolvido e da água, formam-se radicais hidroxilas, superóxido e outras espécies altamente reativas, as quais participam da oxidação dos contaminantes orgânicos. Outra possibilidade em termos de mecanismos seria a oxidação ou redução direta das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o semicondutor (MILLS; LE HUNT, 1997; KAMAT; MEISEL, 2003).

A recombinação das espécies pode ocorrer, o que resulta na liberação de calor, conforme a Equação 1.6, ou reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações redox, conforme apresentado na Equação 1.7. Dessa forma, a ocorrência da recombinação influencia a eficiência do processo, em que quanto menor for sua incidência maior será a atividade fotocatalítica. O fato de se reduzir a recombinação pode ser alcançado com a utilização de doadores ou repositores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador (DONAIRE, 2001).



As lacunas ( $h^+$ ), formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido a potenciais bastante positivos (+2,0 a +3,5V), então reagem com a água ou com grupos de  $\text{OH}^-$  pré-adsorvidos na superfície do catalisador, formando os radicais hidroxilas, conforme apresentado nas equações 1.8 e 1.9.

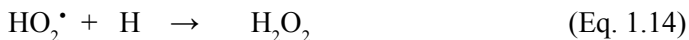
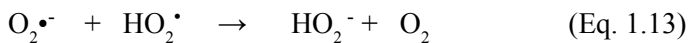




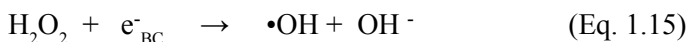
Elétrons deslocalizados, presentes na BC, são responsáveis pela distribuição das cargas negativas e podem migrar para a superfície da partícula onde apresentam potenciais entre 0 e -1,0 V, sendo então bons redutores. O oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, pois pode aprisionar esses elétrons, formando íons radicais superóxido e evitando o processo de recombinação elétron-lacuna.

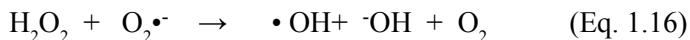


A formação do íon radical superóxido, conforme apresentado na Equação 1.10, pode então desencadear uma série de reações, vindo a formar o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na solução, conforme apresentado nas equações abaixo.



O peróxido de hidrogênio formado pode induzir a uma série de reações que levam à formação do radical hidroxila, conforme é apresentado nas equações abaixo.





## Sistema ozônio / ultravioleta

A oxidação de substâncias químicas apenas por ozônio, de uma maneira geral, não permite que compostos recalcitrantes sejam totalmente degradados a  $\text{CO}_2$  e água, podendo gerar, em alguns casos, compostos intermediários mais tóxicos do que os iniciais (KUO, 1999). Dessa maneira, a combinação entre a radiação UV e ozônio torna-se uma alternativa viável.

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV é interessante, pois coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxilas, gerando reações rápidas e não seletivas (BELTRÁN; GARCIA-ARAYA; ACEDO, 1994; BELTRÁN et al., 1995; LAI; JENSEN; WEBER, 1995).

O sistema  $\text{O}_3$  / UV baseia-se na fotólise do  $\text{O}_3$ , que se decompõe rapidamente em oxigênio e espécies radicalares (oxigênio singlete  $\text{O}(^1\text{D})$ ), por se tratarem de átomos altamente reativos, eles reagem com a água produzindo  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equações 1.18 e 1.19) (MUNTER, 2001).



Dessa maneira, a irradiação ultravioleta provoca a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando radicais hidroxilas (equações 20-22):



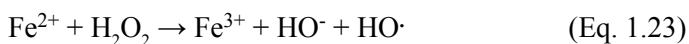


Outros condições experimentais com pH alcalino, adição de peróxido de hidrogênio e incidência de radiação UV são maneiras de aumentar a probabilidade de ocorrer a reação indireta, favorecendo uma maior formação na geração de radicais hidroxilas nos processos envolvendo o ozônio (KUNZ, 1999; WU et al., 2004).

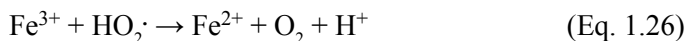
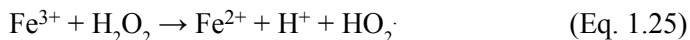
## Sistema de Fenton

O reagente *Fenton* é um dos POAs mais antigos e mais estudados. Em 1894, *H.J.H. Fenton* descobriu que a combinação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio promoveu a oxidação do ácido málico (HUANG; DONG; TANG, 1993). Desde então, o processo *Fenton* vem sendo aplicado em diversos países visando à degradação de compostos orgânicos.

O sistema de *Fenton* é constituído por íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, sendo os radicais hidroxilas ( $\text{HO} \cdot$ ) são gerados por meio da seguinte reação (Equação 1.23). O radical hidroxila gerado pode reagir com  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 1.24).



Os íons férricos formados podem reagir com o peróxido de hidrogênio formando íons ferrosos e radicais livres (peroxil), e a reação do radical  $\text{HO}_2 \cdot$  com  $\text{Fe}^{3+}$  promove a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}_2$  (Equação 1.25 e 1.26) (PÉREZ et al., 2002; SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).



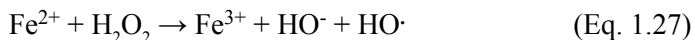
Para esse tipo de sistema, é importante otimizar a concentração do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos, pois os mesmos podem ser prejudiciais na formação dos radicais hidroxila, e assim diminuir a eficiência do processo de degradação (TANG; TASSOS, 1997; KANG; LIÃO; HUNG, 1999).

### Sistema foto-Fenton

O processo que combina a radiação UV com a reação de Fenton é chamado de foto-Fenton e pode proporcionar uma maior eficiência de degradação, pois o processo de fotólise do peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração da formação de radicais HO· (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NUÑEZ; GARCÍA-HORTAL; TORRADES, 2007).

Segundo Cunha et al. (2007), o aumento da velocidade de reação deve-se provavelmente a:

✓ Processo *Fenton*



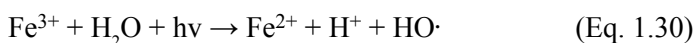
✓ Foto-redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>



✓ Fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



A equação geral do mecanismo do processo foto-Fenton é mostrada na Equação 1.30 (CHEN et al., 2001; GARCIA-MONTAÑO et al., 2008).



Para ambos os sistemas Fenton e foto-Fenton, é importante avaliar o pH, pois o mesmo afeta na velocidade de degradação das substâncias orgânicas. Segundo Pacheco (2004) e Nogueira et al. (2007), a melhor faixa de pH para esses processos é abaixo de 4,0, porque, em valores de pH mais elevados, ocorre a precipitação de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), acarretando numa alteração brusca da interação entre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), o que conseqüentemente diminuirá a formação dos radicais hidroxilas.

### Sistema $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV

A combinação entre a fotólise ultravioleta e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um dos POAs mais adequados para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas, uma vez que esse processo ocorre de forma espontânea na natureza (CATALKAYA; KARGI, 2007; TAMBOSI, 2005; ALSHAMSI et al., 2007).

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante, sendo empregado na indústria têxtil, de papel e celulose. Sua eficiência se torna mais destacada quando combinada com a radiação UV (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O peróxido de hidrogênio é um oxidante de boa solubilidade em água e termicamente estável.

O mecanismo para a fotólise do peróxido de hidrogênio é a clivagem da molécula por fótons, produzindo dois radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) (SHU; HSIEH, 2006; HERNANDES et al., 2002; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; RIBEIRO et al., 2010), como mostrado na Equação 1.31:



A fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  utiliza geralmente lâmpadas de baixa e média pressão de vapor de mercúrio (com intensidade máxima em 254nm) como fonte de radiação ultravioleta. Contudo, a absorção máxima do peróxido de hidrogênio é 220 nm, então, o uso de lâmpadas de xenônio seria mais vantajoso, já que emitem num intervalo de 210-240nm. Entretanto, essas lâmpadas têm um custo mais elevado do que as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão (POLEZI, 2003).

Assim como em outros tipos de processos oxidativos avançados, alguns fatores podem influenciar na eficiência do processo como pH, estrutura química, concentração dos contaminantes, concentração dos oxidantes, sequestradores de radicais livres, cor, turbidez, temperatura e a presença de oxidantes auxiliares.

### Sistema UV / TiO<sub>2</sub> / O<sub>3</sub>

A literatura científica não cita estudos de degradação utilizando a combinação proposta de POAs para a degradação de fármacos. A combinação proposta é apontada como vantajosa, sendo os processos de ozonização e fotocatalise heterogênea complementares. Foi verificado em estudo de degradação de ácido fórmico que o uso de ozonização e FH combinados resulta em taxa de degradação superior à soma dos dois processos individualmente (WANG; SHIRAIISHI; NAKANO, 2002). Também foi observado que, ao passo que a ozonização aplicada isoladamente tende a aumentar a toxicidade da solução, a fotocatalise isoladamente resulta em mais baixa velocidade de degradação (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005) e, dessa forma, os resultados positivos podem justificar, em diversos casos, o uso combinado.

Com relação aos custos do processo, considera-se que a utilização de lâmpada UV em POAs é mais cara do que a produção de ozônio para a mesma finalidade. No entanto, a combinação dos dois diminui o custo total do processo calculado em relação ao decréscimo de COT.

Diante das evidências da sinergia entre os processos de ozonização e fotocatalise, fazem-se necessários estudos de sua ação combinada na degradação de fármacos, pois ainda são relativamente escassas na literatura informações sobre o uso de sistema UV / TiO<sub>2</sub> / O<sub>3</sub> para a remoção de fármacos em meio aquoso. Entre os trabalhos publicados sobre o tema, são ainda mais raros os relacionados aos fármacos cuja degradação foi estudada neste trabalho, os quais foram selecionados levando-se em consideração o seu elevado consumo pela população em geral, sua incidência de detecção em corpos d'água e a falta de estudos de degradação.

## Cavitação

A tecnologia da cavitação vem atraindo a atenção dos pesquisadores e também se caracteriza como POA. Segundo Gogate et al. (2001), as transformações físicas e químicas que ocorrem na origem do fenômeno da cavitação em fluidos são de conceitos bem estabelecidos. A vantagem óbvia desse processo é baseada no fato de que ondas vibratórias são geradas e transmitidas à massa líquida; o mecanismo subjacente para esses efeitos espetaculares da cavitação está no colapso violento das minúsculas bolhas ou cavidades que se formam, tendo por resultado a geração de temperaturas e de pressões extremamente elevadas localmente, entretanto, isto ocorre em milhões de posições no ambiente interno do líquido. O colapso violento das cavidades resulta também na formação de átomos reativos de hidrogênio e os radicais de hidroxila, que se combinam para dar forma ao peróxido de hidrogênio e que são responsáveis por promover reações da oxidação (ABDALA NETO, 2006).

Durante o processo de formação das cavidades, existe a etapa de compressão, quando a pressão é positiva, e a etapa de expansão, quando se tem uma pressão negativa. Conforme mostrado na Figura 1.3, em um reator de cavitação hidrodinâmica, o movimento aplicado à parcela de água no reator origina ondas vibratórias que são transmitidas, inicialmente, às moléculas de água que se encontram adjacentes à face do rotor onde foram usinados os orifícios do rotor. A transmissão dessa energia vibratória continua para as outras moléculas que estão ao redor das moléculas adjacentes. As moléculas adjacentes, após repassarem a vibração, tendem a retornar ao estado de equilíbrio, criando, então, uma cavidade entre estas e as moléculas ao redor. Essas cavidades crescem, entram em colapsos e implodem, liberando grande quantidade de energia térmica na água.

Figura 1.3 – Representação das moléculas submetidas às ondas vibratórias



Fonte: Elaborada pelos autores.



É possível enumerar três fatores que despertam o interesse na utilização da tecnologia da cavitação hidrodinâmica elevando-a a uma posição extremamente promissora como alternativa na desinfecção de água:

- a) Desintegração celular – stress mecânico: conforme Jyoti e Pandit (2004), a ruptura das células dos micro-organismos depende do efeito da cavitação no líquido, ocorrendo devido ao stress mecânico das ondas de choque do colapso das cavidades. Esse ambiente gera a desintegração dos micro-organismos que habitam a periferia da cavidade;
- b) Temperaturas e pressões elevadas: alta temperatura na periferia das implosões provoca a morte do micro-organismo. Segundo Gogate et al., (2001), o colapso violento das cavidades resulta na geração de temperaturas e de pressões elevadas localmente, entretanto, isso ocorre em milhões de posições no ambiente interno do líquido;
- c) Formação de átomos reativos – reação de oxidação: o mesmo colapso provoca a formação de átomos reativos de hidrogênio, responsáveis por promover reações de oxidação de compostos orgânicos (GOGATE et al., 2001).

## Processos eletroquímicos

A utilização do processo eletrolítico vem emergindo como uma alternativa promissora, principalmente pela aplicação em uma ampla variedade de compostos, possibilitando oxidar ou reduzir íons metálicos, íons cianeto, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados. Nesse processo, o material tratado recebe diretamente elétrons, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes por meio da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis (BIDOIA; NOTOYA, 2004; JIA et al., 2007; TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

A passagem da corrente elétrica é responsável pelas diversas reações que ocorrem no meio: a oxidação de compostos (PULGARIN et al., 1994; TICIANELLI; GONZALEZ, 2005); a substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais orgânicos (YEH; WANG; WAN, 1995), com a consequente redução da concentração da matéria orgânica dissolvida na solução e a desestabilização das partículas coloidais por eletrocoagulação. Ocorre a geração de microbolhas e bolhas finas de hidrogênio no cátodo, além de ocorrer a eletroflotação de coágulos e flocos (GENTIL, 1996).

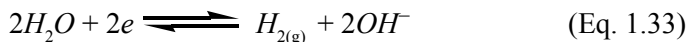
O processo eletrolítico promove a oxidação, no ânodo, ou redução no cátodo, sendo que o eletrólito participa fundamentalmente no transporte de cargas elétricas geradas, ao mesmo tempo em que é tratado. Durante a aplicação desses fenômenos na água, observa-se a geração simultânea de microbolhas de oxigênio e de hidrogênio resultantes da eletrólise da água (SILVA; MAINIER, 2005). De acordo com Jia et al. (2007), a transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as espécies em solução pode ser utilizada como alternativa para o tratamento de efluentes contendo substâncias tóxicas e/ou não biodegradáveis, promovendo sua oxidação.

Caso o efluente contenha íons cloreto, poderá formar-se  $\text{Cl}_2$  no ânodo, que, na presença de água, pode formar íons hipoclorito (CHEN; CHEN; YUE, 2000; ISRAILIDES et al., 1997; SZPYRKOWICZ et al., 2001). Esse fato pode ser considerado como uma grande vantagem do processo, uma vez que os processos de geração de cloro podem ser otimizados para participar da desinfecção da água, como também eliminar odores indesejáveis. Em contraposição, deve-se ressaltar a importância do monitoramento da formação dos organoclorados, que são compostos altamente tóxicos aos seres vivos e podem ser formados nas condições citadas (DI BERNARDO, 1993; FREIRE et al., 2000).

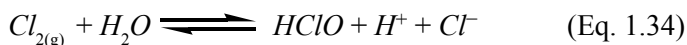
Quando a corrente elétrica é estabelecida entre os eletrodos submersos, inicia-se o processo eletrolítico. Na superfície anódica, ocorre a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso, conforme apresenta a Equação 1.32.



Na superfície catódica, a água é, inicialmente, reduzida com produção de gás hidrogênio e íons hidroxilas, conforme apresenta a Equação 1.33.



Simultaneamente, o ácido hipocloroso é gerado, no seio da solução, pela reação química do cloro com a fase aquosa, gerado no ânodo, conforme apresenta a Equação 1.34.



O ácido hipocloroso se dissocia com formação dos íons hipoclorito e hidrogênio; reação essa diretamente dependente do pH do meio, conforme apresenta a Equação 1.35.



Esses íons hidrogênio reagem com os íons hidroxilas, produto da reação catódica, para formar água, conforme apresenta a Equação 1.36.



Na remediação de efluentes aquosos, De Angelis et al. (1998) destacam, como vantagens dos processos eletrolíticos, a não formação de odores fortes, desobrigação de adição de produtos químicos durante o tratamento, tempos curtos de detenção do efluente e a fácil automatização. Outras vantagens são comentadas por Feng e Li (2003), como a simplicidade de operação e desempenho confiável para uma ampla variedade de compostos tóxicos. Por outro lado, a atividade catalítica e, conseqüentemente, a eficiência da degradação são dependentes do

tipo de material constituinte do eletrodo, da sua estrutura morfológica e da natureza de seus constituintes. Jüttner, Galla e Schmieder (2000) e De Angelis et al. (1998) descrevem os processos eletrolíticos como “processos limpos”, ou seja, sem geração de lodos, de grande compatibilidade ambiental cujo principal reagente é o elétron.

Segundo Silva e Mainier (2005), a implantação do processo eletrolítico pode ser efetivada com pequena modificação em uma estação de tratamento físico-químico tradicional, aproveitando os equipamentos existentes, podendo realizar tratamento contínuo ou em bateladas, sem a necessidade de investimentos elevados.

Os sistemas de tratamento são controlados objetivando a eficiência de remoção dos contaminantes e os custos operacionais. Os custos operacionais estão relacionados com a manutenção e o consumo energético do reator, conforme a Equação 1.37, em kWhm<sup>-3</sup> de água tratada (GIORDANO; BARBOSA FILHO, 2000).

$$W = (E \times I \times t) / 1000 \times V_t \quad (\text{Eq. 1.37})$$

Onde:

W = consumo energético (kWhm<sup>-3</sup>);

E = potencial aplicado (volts);

I = intensidade de corrente de eletrólise (ampere);

V<sub>t</sub> = volume de efluente tratado (m<sup>3</sup>);

t = tempo total de eletrólise (horas).

De acordo com Ticianelli e Gonzales (2005), é possível entender de maneira genérica o enunciado da Lei de Faraday que diz: “A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica. Quantitativamente, Faraday também propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa”. Para Ticianelli e

Gonzales (2005, p. 13), “Isto corresponde a dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é tradicionalmente conhecida pelo nome do autor da lei (Faraday) [...]”. As reações eletroquímicas de oxidação e redução podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que, por sua vez, dependem da diferença de potencial aplicada. Por meio de leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes (GIORDANO; BARBOSA FILHO, 2000). A unidade correspondente à carga elétrica ( $q$ ) é o Coulomb (C). O módulo da carga elétrica de um elétron é  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ . Sendo assim, um mol de elétrons possui uma carga  $(1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}) \times (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol})$ , ou seja,  $9,6487 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que é denominada constante de Faraday (F) (HALLIDAY; RESNICK, 2004). Para Harris (2005), uma corrente elétrica aplicada de 1A corresponde a uma corrente de  $1 \text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ . A corrente vai determinar a quantidade de espécies químicas que serão oxidadas. Uma corrente elevada pode significar perda de potência, pois parte se dissipará como energia térmica pela solução. Para Sobrinho e Zimbardi (1987), quando a densidade de corrente aplicada nos eletrodos é muito alta, ou seja, maior do que  $27 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ , ocorre a formação de bolhas de hidrogênio em excesso. Essas bolhas próximas à superfície do cátodo poderão impedir a aproximação das espécies junto à superfície do eletrodo e diminuem a velocidade da redução. Isto pode ser evitado pelo controle da corrente, pela agitação da solução ou pela inversão dos polos dos eletrodos.

O reduzido custo de implantação devido ao menor volume de obras civis, a ausência de ruídos dos equipamentos de processo, ausência de aerossóis e a concepção modular estimulam a utilização do processo (WIENDL, 1998). Nos processos eletrolíticos, os seguintes parâmetros devem ser considerados para o dimensionamento do processo: seleção dos materiais dos eletrodos; distância entre os eletrodos; diferença de potencial aplicada; corrente elétrica específica; pH do meio; condutividade específica; temperatura e tempo de residência (ALEGRE; DELGADILLO, 1993; SILVA; MAINIER, 2005).

Silva, Will e Barbosa (2000) comentam a respeito da viabilidade técnica do uso do processo eletrolítico na remoção de DQO e de cor, em efluentes da indústria de laticínios, as quais são grandes fontes de poluição devido ao seu alto teor de matéria orgânica, e efluentes da indústria têxtil, pela elevada coloração devido à presença de corantes, sendo um dos principais problemas associados aos efluentes gerados. Em ambos os casos estudados, o procedimento experimental consistiu de ensaios do processo eletrolítico, realizados em reatores de batelada, utilizando eletrodos reativos de aço carbono (Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT 1020) e de alumínio. Foram avaliados: tipo de material do eletrodo, distância entre as placas, condutividade específica da solução, pH e variação do potencial aplicado. Os resultados obtidos indicaram que o processo eletrolítico, nas condições operacionais estudadas, é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de DQO em suspensão e de cor relacionada com corantes sulfurosos. O percentual de remoção de carga orgânica do efluente da indústria de laticínios variou de 60 a 80 %, em termos de DQO. Os dois tipos de material de eletrodo (alumínio e aço carbono) foram eficientes na remoção de carga orgânica suspensa. Os resultados de remoção de cor, com um tempo de eletrólise de 20 minutos e uma diferença de potencial aplicada de 5,0V, foram de aproximadamente 97% para a solução de corante castanho e de 99% para a solução de corante azul, com eletrodos de aço, enquanto que, com eletrodos de alumínio, a remoção de cor foi menor do que 96%.

Delgadillo (1991) realizou pesquisas envolvendo reatores eletrolíticos em batelada e contínuo com objetivo de remoção de DQO, fenol, sulfetos e óleos e graxas emulsificadas de efluentes de refinaria de petróleo. O reator em batelada tinha capacidade de 1,2 litros, ânodo de alumínio e cátodo de ferro cujo espaçamento entre eles era de 1,0cm. O reator contínuo tinha eletrodos de ferro com espaçamento de 1,0cm entre eles e capacidade de 8,0 litros. Foi observado que o comportamento de remoção de sulfetos é maior a altas temperaturas e com tempo reduzido. Foi observado também que, em 10 minutos de eletrólise, utilizando a densidade de corrente de  $180\text{Am}^{-2}$ , consegue-se remover 1ppm de sulfetos. Em 15 minutos de eletrólise, ocorreu 98% de remoção de óleo emulsificado, de 98ppm a 2ppm. No estudo, foi possível

remover DQO, óleos e graxas emulsificadas e sulfetos, sem a adição de reagentes químicos e/ou ajuste de pH, mas não foi possível remover fenóis e outras substâncias solúveis. A remoção da DQO foi função da densidade de corrente, temperatura e tempo de eletrólise.

Pelegri et al. (1999) investigaram a eficiência do processo foto-eletrouquímico na degradação do corante reativo *Blue 19*, usaram o eletrodo de trabalho de Ti / Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, uma tela de titânio como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag / AgCl como referência. A solução contendo o corante foi colocada em um reator de vidro, equipado com uma lâmpada de média pressão de mercúrio de 250W, juntamente com um tubo de quartzo. Os autores observaram que o processo foi bastante eficiente, atingindo valores maiores do que 95% na remoção da cor e aproximadamente 52% na redução de carbono orgânico total, após duas horas de tratamento.

A combinação dos processos: eletroquímico e fotocatalítico possibilita a geração de mais radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo, como pode ser observado no mecanismo apresentado anteriormente. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinérgico, em que as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais (PELEGRINI et al., 2001). E, quando se combinam o processo eletroquímico e fotocatalítico, conjugado ao biológico, ocorre uma ampliação da biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes presentes nos efluentes aquosos, além da remoção da cor em efluentes provenientes da indústria têxtil.

Outros estudos foram realizados com a utilização do processo foto-eletrouquímico. Bertazzoli e Pelegri (2002) mostraram a eficiência dessa tecnologia ao tratar efluentes que apresentam colorações intensas, como a de uma indústria de papelaria e têxtil e a de chorume de lixo doméstico. Os efluentes foram tratados em um reator composto de dois compartimentos, com capacidade total para 20 litros. Em um dos compartimentos, está presente o conjunto ânodo/cátodo, e, dentro deste, foi colocado um tubo de quartzo com a lâmpada de vapor de mercúrio de 400W. O material do cátodo foi uma tela de titânio, e do ânodo foi o titânio revestido com óxidos de metais nobres, na proporção 70 TiO<sub>2</sub> / 30 RuO<sub>2</sub>, fornecido pela De Nora do Brasil. Todos os experimentos foram

realizados aplicando-se uma corrente constante de  $26,5\text{mAcm}^{-2}$ . No tratamento do efluente da indústria de papel e celulose, após quatro horas de ensaio, atingiu-se uma redução de 70% da cor inicial, além da redução de carbono orgânico total e de fenóis totais de, aproximadamente, 35% e 80%, respectivamente. Quanto ao efluente da indústria têxtil, após 50 minutos de tratamento, os pesquisadores observaram que a coloração do corante atingiu valores de absorvância abaixo dos padrões exigidos para descarte, e a redução do valor inicial do carbono orgânico total foi de 25%. Já com o chorume de lixo doméstico, foi observada uma redução de 75% da cor inicial e 20% da matéria orgânica, após cinco horas de processamento. Foi detectado também o desaparecimento do odor característico do chorume, a partir da terceira hora de tratamento.

Gomes, E. (2009) propôs o estudo do tratamento da água produzida, oriunda da indústria de petróleo, para remoção de óleo por meio de processo Fenton, eletroflotação e combinação destes. O processo de eletroflotação apresentou resultados expressivos com tempos de eletrólise de 60 minutos. Com diferença de potencial de 5,0V aplicada aos eletrodos, houve uma melhor eficiência do processo, atingindo valores de remoção de 99,1%. Embora prejudicial ao processo Fenton, a alta salinidade da água tornou mais eficiente a eletroflotação, ao aumentar a condutividade do meio.

Monego (2007) estudou a degradação eletrolítica dos corantes reativos, contendo o grupo azo, por meio da geração de cloro no meio reacional, onde foi encontrado o tempo e a corrente necessária para degradar esses compostos. A metodologia utilizada envolveu ensaios com soluções de corantes puros  $0,031\text{g.L}^{-1}$  e efluentes de uma tinturaria. Os ensaios foram realizados em escala laboratorial (100mL), tendo como ânodo uma lâmina de platina com área geométrica de  $2,4\text{cm}^2$  e o eletrodo auxiliar uma calota de aço com superfície de  $11,3\text{cm}^2$ , sendo a distância entre os eletrodos de 2,3cm. A concentração de cloreto de sódio presente no meio foi de 1,0%, e a densidade de corrente  $62,5\text{mA.cm}^{-2}$ . A caracterização e o acompanhamento da perda de cor foram feitos por meio de espectrofotometria na região do UV-Vis. Foram realizados ensaios analíticos para determinação da DBO, DQO, taxa de cloretos e cromatografia gasosa ECD para a determinação da presença de compostos organoclorados.



Houve uma remoção completa da cor para todos os corantes reativos estudados em aproximadamente 30min de eletrólise. O corante Vermelho Drimaren demonstrou uma redução da DBO superior a 58,3% em 35min de eletrólise, sendo que, para o efluente, essa redução foi de aproximadamente 92% em 60min de degradação. Foram testados alguns compostos organoclorados no efluente degradado, e o resultado mostrou que os mesmos, quando presentes, encontram-se em concentrações reduzidas.

Tratamento de água contaminada com nitrato foi objeto de estudo de Miao et al. (2010), sendo inadequado para remoção biológica. Foi estudado um método eletroquímico com Fe como um cátodo, e Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt como um ânodo em uma célula indivisível. Na ausência e presença de 0,50g.L<sup>-1</sup> NaCl, o nitrato diminuiu de 100 para 7,2 e 12,9mg.L<sup>-1</sup> em 180min, respectivamente, e não foram detectados amônia e nitrito na presença de NaCl. A taxa de redução de nitrato aumentou com o aumento da densidade de corrente, com a taxa de redução de nitrato constante  $k_1$  passando de 0,008min<sup>-1</sup> (10mAcm<sup>-2</sup>) a 0,016min<sup>-1</sup> (60mAcm<sup>-2</sup>), mas diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de NaCl.

Feng et al. (2004) estudaram a desinfecção eletroquímica de água proveniente de uma torre de resfriamento contendo bactérias Legionella. Resultados mostraram que a contagem total de micro-organismos aeróbios mesófilos, na água tratada, diminuiu significativamente, e a turbidez foi largamente melhorada a uma tensão de pulso de 1,0kV; bactérias Legionella também foram desinfectadas efetivamente. A desinfecção foi atribuída aos efeitos sinérgicos do ânodo de óxido, o campo elétrico, e os radicais formados durante o tratamento eletroquímico. Isto sugere que a aplicação do tratamento eletroquímico pode ser utilizada para desinfecção de água de outras fontes. Segundo Legrini, Oliveros e Braun (1993), a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na geração e reatividade dos radicais hidroxila é que sequestradores desses radicais, tais como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo.

# PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS A EFLUENTES TÊXTEIS

*Jefferson Pereira Ribeiro*

*Taís Coutinho Parente*

*Eliezer Fares Abdala Neto*

*Ronaldo Ferreira do Nascimento*

*André Gadelha de Oliveira*

*Juliane Tomé Oliveira*

## **A importância da indústria têxtil**

**A**s primeiras indústrias têxteis brasileiras foram implantadas em 1850. Num processo contínuo de evolução da tecnologia, completaram mais de 150 anos todos os segmentos que compõem a cadeia produtiva têxtil, evidenciando sua importância econômica e social (D'OCA; PINTO, 2007).

A indústria têxtil em sua amplitude é composta por várias etapas produtivas inter-relacionadas. O produto final de cada uma dessas fases é a matéria-prima da fase seguinte, o que confere à cadeia têxtil um caráter bastante diversificado, sendo cada setor composto por um grande número de segmentos diferenciados, com dinâmicas e estruturas físicas próprias. Desse modo, a produção e posterior confecção de artefatos têxteis tem sido o marco fundamental para essa indústria. A necessidade quase que obrigatória desse tipo de produto força o setor têxtil a se desenvolver mais rapidamente ao longo dos anos, de acordo com o aumento da população e dos padrões atuais.

Dessa maneira, a indústria têxtil tomou seu papel como um dos maiores mercados de exportação e importação de vários países, sendo responsável atualmente por grande parte da economia dos países desenvolvidos e principal atividade econômica de alguns países em desenvolvimento. Desde 1950, a indústria têxtil apresentou grande evolução tecnológica, devido à incorporação e inovação nos produtos químicos, emprego de novas tecnologias no processo produtivo e desenvolvimento de novos produtos (UEDA, 2006). O setor têxtil propiciou a criação de outras indústrias que compreendem máquinas têxteis, fibras artificiais e sintéticas, embalagens e corantes que favorecem a atividade agrícola, a lavoura e a pecuária ovina (FORGIARINI, 2006).

A indústria têxtil brasileira, em especial, a do Nordeste, produz predominantemente fios, tecidos e malhas de fibras naturais, particularmente o algodão. O Ceará é o estado nordestino que mais tem atraído indústrias desse tipo, evidenciando a importância do setor, pois é destacado pelo segmento de fiação (VIANA, 2005). As indústrias têxteis têm seu processo produtivo muito variado, ou seja, algumas podem ter todas as etapas do processo (fiação, tecelagem e beneficiamento), outras podem ter apenas um dos processos (somente fiação, somente tecelagem, somente beneficiamento ou somente fiação e tecelagem, etc). As etapas do processo de tingimento de fios de algodão para fabricação de redes de dormir são apresentadas a seguir:

Figura 2.1 – Etapas do processo de tingimentos de fios de algodão para fabricação de redes de dormir



Fonte: Elaborada pelos autores.

Embora a indústria têxtil se apresente como um setor que promova o crescimento de uma nação, principalmente estando ela num processo de desenvolvimento, como é o caso do Brasil, deve-se tomar cuidado com os danos que podem ser provocados pelo descarte inadequado dos seus resíduos, pois podem causar alterações irreversíveis no meio ambiente. A natureza consegue degradar algumas substâncias químicas lançadas no meio ambiente, entretanto, ela só apresenta uma boa eficiência de degradação se as mesmas forem provenientes de um processo natural, ou seja, as substâncias produzidas sinteticamente a natureza não consegue degradar. Os corantes sintéticos ganharam notoriedade devido a suas características vantajosas em relação a sua eficiência, pois apresentam propriedades como estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem. Atualmente, há mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis. No próximo tópico, vamos abordar as classes de corantes mais usadas na indústria têxtil.

## Corantes utilizados nas indústrias têxteis

O Brasil sempre teve uma posição de destaque na produção de corantes desde o seu descobrimento. A madeira pau-Brasil, muito explorada na época, foi importante fonte natural do corante avermelhado. No século XIX, o Brasil também foi um dos mais importantes produtores de índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Antes de 1850, os corantes utilizados nos processos fabris eram provenientes de fontes naturais (animal e vegetal), e as suas características não proporcionavam eficiências satisfatórias. Essas deficiências apresentadas pelos corantes naturais motivaram o desenvolvimento dos corantes sintéticos.

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos que se fixam à fibra e, devido ao seu grupo cromóforo, proporcionam coloração à fibra (UEDA, 2006). Segundo Carreira (2006), as principais características que os corantes sintéticos apresentam são estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem.

O primeiro corante sintético com significância técnica foi descoberto por William H. Perkin em 1856, ao tentar produzir a quinina. Esse corante foi denominado de malveína por causa de sua tonalidade lilás (*mauve*, em inglês). Posteriormente, Perkin fundou a primeira fábrica para a produção de corantes sintéticos (GOMES, Luciano, 2009). Atualmente, há mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis.

Os corantes são bastante empregados para diversas finalidades. Além da indústria têxtil, são também utilizados como aditivos em alimentos, na indústria farmacêutica, de cosméticos e artefatos de couro e plástico. No setor têxtil, é usado no processo de tingimento, que consiste na aplicação de corantes aos substratos têxteis, objetivando a modificação da sua cor original (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996). Os corantes caracterizam-se por dois componentes: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido (DURÁN; MORAIS; FREIRE, 2000).

Os cromóforos mais importantes são o azo ( $-N=N-$ ), a carbonila ( $-C=O$ ), o meteno ( $-CH=$ ), o nitro ( $=NO_2$ ) e os grupos quínoídeos. Os auxocromos mais importantes são os grupos amina ( $-NH_2$ ), carboxila ( $-COOH$ ), sulfonato ( $-SO_3H$ ) e hidroxila ( $-OH$ ) (SANTOS, 2005; SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Nos processos fabris, uma parcela do corante é perdida e provoca graves problemas ambientais (TANAKA et al., 2000). A presença dos corantes nos efluentes têxteis produz elevadas colorações, mesmo em baixas concentrações, onde o parâmetro cor é considerado bastante importante sob o ponto de vista estético em tratamento de efluentes.

A escolha dos corantes a serem utilizados na indústria têxtil dependerá do tipo de fibra têxtil, ou seja, para cada tipo de fibra, existe um grupo de corante específico, objetivando uma maior fixação do corante. Quanto às propriedades tintoriais, as fibras têxteis classificam-se em: naturais, que são extraídas diretamente da natureza (algodão, linho, lã, etc.); artificiais, que são fibras naturais modificadas quimicamente (viscose e acetato); e sintéticas, que são obtidas por meio de processos químicos da nafta do petróleo (poliamidas, poliéster, acrílicas e outros) (ANDRADE, 2003).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular (azoicos, antraquinônicos, indigoides etc.) ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras (SOARES, 1998). Eles se ligam às fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes (Tabela 2.1) (UEDA, 2006).

Tabela 2.1 – Classificação de corantes têxteis, suas associações com as fibras e suas respectivas estimativas de perdas em efluentes

<i>Tipo de corante</i>	<i>Tipo de fixação e fibras de aplicação</i>	<i>Estimativa de perda em efluentes (%)</i>
Ácido	Ligações iônicas, nylon e lã	5-20
Pré-metálicos	Ligações iônicas, nylon e lã	2-10
Diretos	Ligações iônicas, algodão e viscose	5-30
Básicos	Ligações iônicas, fibras acrílicas	0-5
Dispersos	Impregnação coloidal e adsorção, poliéster, nylon, fibras acrílicas, acetato de celulose	0-10
Reativos	Ligações covalentes, algodão, viscose e lã	10-50
Enxofre	Precipitação do corante na fibra, algodão e viscose	10-40
Vat ou à Cuba	Precipitação do corante na fibra, algodão e viscose	5-20
Azoico	Precipitação do corante na fibra, algodão e viscose	2-3

Fonte: Adaptada de Santana (2010).

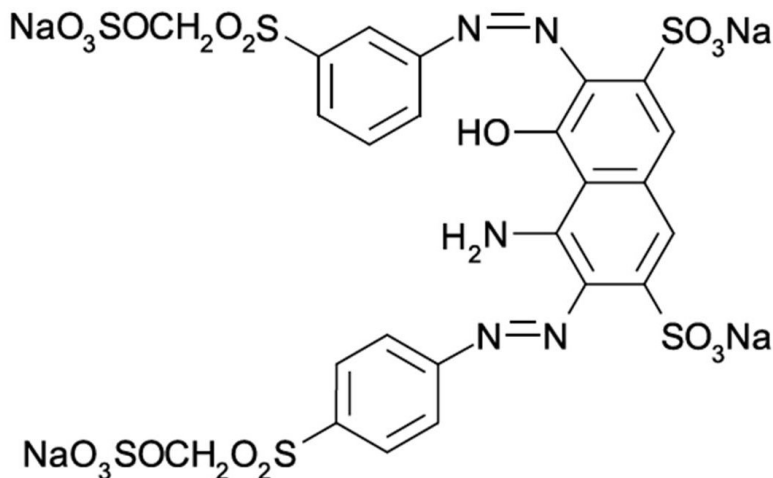
## Classificação dos corantes pela estrutura química

### Corantes azoicos (Azo)

São compostos coloridos insolúveis em água. Esses corantes apresentam tingimento com excelente padrão de fixação, elevada resistência à luz e umidade, e possuem bastante afinidade por fibras celulósicas (UEDA, 2006). Essa classe de corantes se caracteriza pela

dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos (ANDRADE, 2003). Os corantes azos são substâncias orgânicas sintéticas bastante utilizadas na indústria têxtil e em cartuchos de impressão, além de outras finalidades como a produção de medicamentos, brinquedos e alimentos (LUCAS et al., 2007). Na Figura 2.2, está representada a estrutura química de um corante azo.

Figura 2.2 – Estrutura química de um corante azo

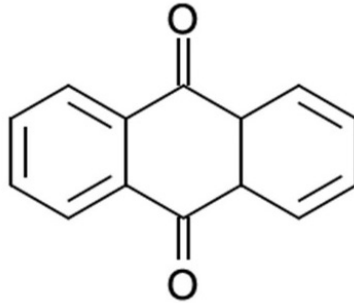


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes antraquinônicos

Essa classe de corantes é considerada a mais importante após os corantes azos. Suas cores estão associadas ao núcleo antraquinona no qual é modificado pelo tipo, número e posições dos constituintes. Uma antraquinona não substituída apresenta cor amarelo claro e uma banda fraca em 405nm (GOMES, Luciano, 2009). Na Figura 2.3, está representada a estrutura química de um corante antraquinônico.

Figura 2.3 – Estrutura química de um corante antraquinônico

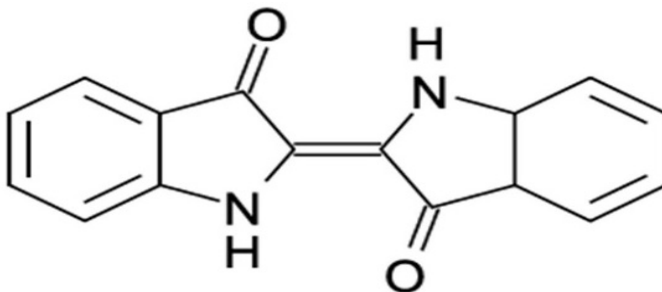


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes indigoides

São utilizados no tingimento de lã, linho e algodão há mais de cinco mil anos, sendo considerada uma das classes de corantes mais antigas (HUNGER, 2003). Esses corantes são produzidos a partir da extração do pigmento de cor azul da *Indigofera suffruticosa*, conhecida como anileira. No século XIX, criaram o corante índigo sintético, que foi produzido a partir da reação química do ácido acético com a anilina (GOMES, Luciano, 2009). Na Figura 2.4, está representada a estrutura química de um corante indigoide.

Figura 2.4 – Estrutura química de um corante indigoide



Fonte: Elaborada pelos autores.

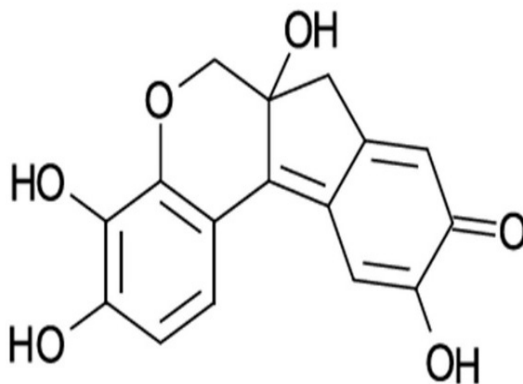


## Classificação dos corantes pelo tipo de fixação à fibra

### Corantes básicos

São conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e possuem cor brilhante. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento (ANDRADE, 2003). Na Figura 2.5, está representada a estrutura química de um corante básico.

Figura 2.5 – Estrutura química de um corante básico



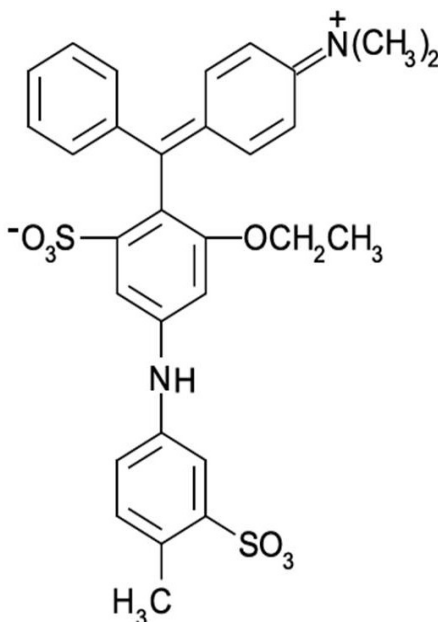
Fonte: Elaborada pelos autores.

### Corantes ácidos

São conhecidos como corantes aniônicos. A maior parte dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. São solúveis em água, o grupo cromóforo é um ânion que geralmente tem de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos têm a função de deixar o corante solúvel na água, também são responsáveis pelo método de aplicação do corante em fibras como lã, seda e poliamida sintética (HUNGER, 2003). Caracterizam-se por uma estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona,

triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, fornecendo ampla faixa de cor e de grau de fixação (UEDA, 2006). Na Figura 2.6, está representada a estrutura química de um corante ácido.

Figura 2.6 – Estrutura química de um corante ácido

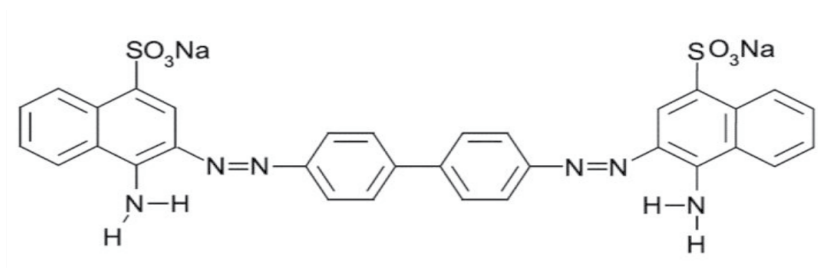


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes diretos ou substantivos

São corantes aniônicos solúveis em água apresentando alta afinidade por fibras celulósicas, sendo retidos por ligações de Van der Waals (UEDA, 2006). São constituídos de sais de ácidos, podendo tingir, em banho neutro, salino ou levemente alcalino, as mais comuns fibras têxteis, com exceção do acetato, triacetato, acrílico e do poliéster. Na Figura 2.7, está representada a estrutura química de um corante direto.

Figura 2.7 – Estrutura química de um corante direto

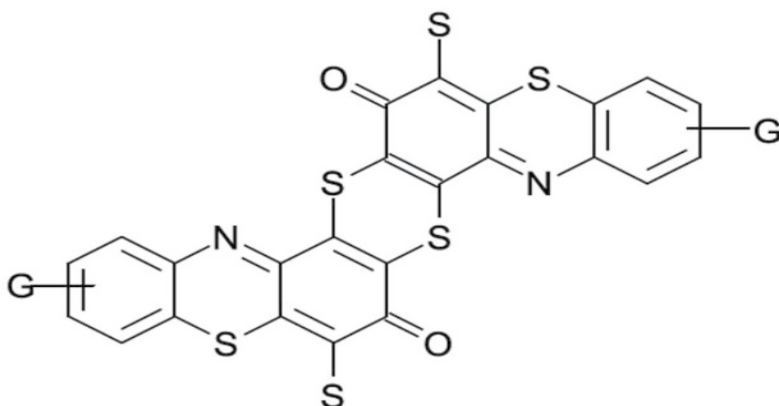


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes sulfurosos

Insolúveis em água, esses corantes possuem macromoléculas com pontes de polissulfetos, apresentando boa fixação. Tornam-se solúveis por meio de uma pré-redução de ditionito de sódio. Todavia, esses corantes originam resíduos perigosos, tornando seu uso restrito. Fibras celulósicas são bastante utilizadas no tingimento. Podem conferir diferentes cores, entre elas estão: marrom, preto, verde oliva, azul marinho (UEDA, 2006; GOMES, Luana, 2009). Na Figura 2.8, está representada a estrutura química de um corante sulfuroso.

Figura 2.8 – Estrutura química de um corante sulfuroso

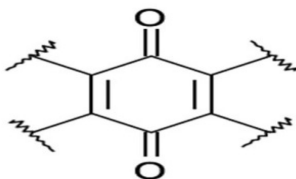


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes a cuba

São corantes insolúveis em água baseados nas classes dos índigos, tioíndigoides e antraquinoides. Possuem elevada afinidade por fibras celulósicas, podendo ser convertidos em compostos solúveis (forma leuco) por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o ditionito de sódio. Apresentam excelentes propriedades de fixação (GUARATINI; ZANONI, 2000; GOMES, Luana, 2009). Na Figura 2.9, está representada a estrutura química de um corante a cuba.

Figura 2.9 – Estrutura química de um corante a cuba

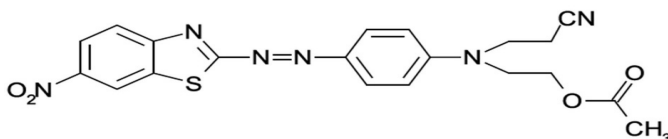


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes dispersos

São denominados de corantes não iônicos. Esses corantes são insolúveis em água, normalmente são aplicados em fibras sintéticas, como acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila. Aderem-se com facilidade ao substrato devido à presença de agentes dispersantes de cadeias longas que dão estabilidade à suspensão do corante (GOMES, Luana, 2009; GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Figura 2.10, está representada a estrutura química de um corante disperso.

Figura 2.10 – Estrutura química de um corante disperso



Fonte: Elaborada pelos autores.

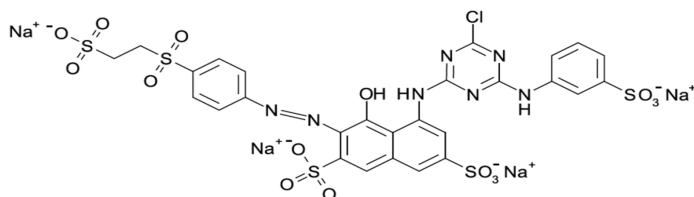
## Corantes reativos

São compostos aniônicos solúveis em água. Esses corantes possuem um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas (SOARES, 1998). Os principais corantes reativos possuem, como grupos cromóforos, as funções azo e antraquinona e, como grupos reativos, os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. Apresentam excelente estabilidade comparada aos outros tipos de corantes. São compostos que possuem um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligações covalentes com vários grupos presentes nas fibras, entre os quais podemos citar grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (UEDA, 2006).

Os corantes reativos podem ser subdivididos em subclasses nas quais se enquadram os corantes remazóis. Esses corantes apresentam em sua estrutura um grupamento sulfato-etilsulfônico como substituinte característico hidrolisado a vinil sulfônico, sendo posteriormente formada uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Atualmente os corantes reativos são os mais utilizados nos processos de tingimento. Cerca de 60% dos corantes do grupo azo são também classificados como reativos. Essa classe de corantes apresenta boas vantagens, tais como rapidez da reação de tingimento, solidez, estabilidade química, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação, contribuindo para a sua popularidade industrial. Entretanto, a taxa de fixação do corante nas fibras varia entre 60 a 90%, portanto grandes concentrações de corantes são perdidas durante o processo, sendo descartadas nos efluentes (GOMES, Luana, 2009). A outra dificuldade é que esses corantes não são removidos por processos convencionais de tratamento (ANDRADE et al., 2009; CARNEIRO et al., 2004). Na Figura 2.11, está representada a estrutura química de um corante reativo.

Figura 2.11 – Estrutura química de um corante reativo

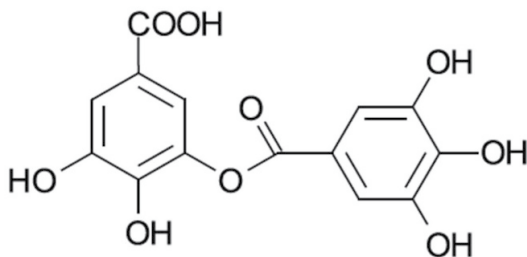


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes mordentes

Nesse grupo, incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica (ANDRADE, 2003). Na Figura 2.12, está representada a estrutura química de um corante mordente.

Figura 2.12 – Estrutura química de um corante mordente

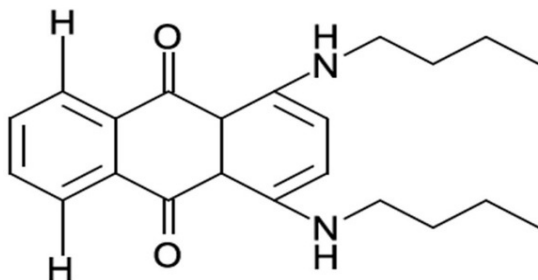


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes solventes

São insolúveis em água, apresentam baixa polaridade ou até mesmo nenhuma. Esses corantes são utilizados em tingimentos de plásticos, gasolina, lubrificantes, óleos e graxas (GOMES, Luciano, 2009). Na Figura 2.13, está representada a estrutura química de um corante solvente.

Figura 2.13 – Estrutura química de um corante solvente

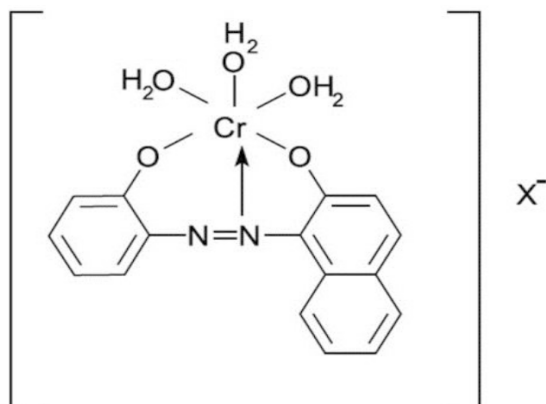


Fonte: Elaborada pelos autores.

### *Corantes pré-metalizados*

Esses corantes são bastante utilizados em fibras proteicas e poliamidas. Caracterizam-se pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Em contrapartida, a presença de altas concentrações de cromo metálico nos efluentes líquidos torna a sua utilização uma desvantagem (UEDA, 2006). Na Figura 2.14, está representada a estrutura química de um corante pré-metalizado.

Figura 2.14 – Estrutura química de um corante pré-metalizado

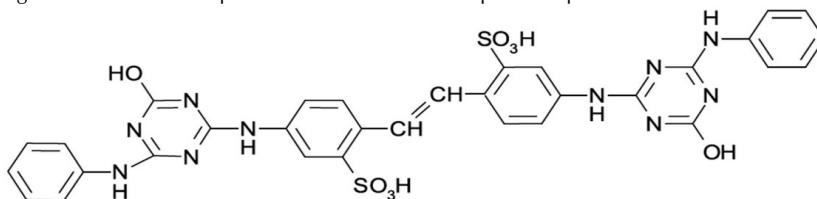


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Corantes branqueadores ópticos

São corantes que apresentam em sua estrutura grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos conjugados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos. Esses corantes são utilizados para reduzir a aparência amarelada das fibras têxteis. Apresentam a característica de emitir luz por fluorescência na região de 430 a 440nm quando excitados por luz ultravioleta (UEDA, 2006). Na Figura 2.15, está representada a estrutura química de um corante branqueador óptico.

Figura 2.15 – Estrutura química de um corante branqueador óptico



Fonte: Elaborada pelos autores.

A produção de corantes no Brasil é restrita a poucas empresas, devido a características como elevada competitividade, grande dependência de matérias-primas e tecnologias importadas (UEDA, 2006). Na Tabela 2.2, estão listadas as principais empresas produtoras de corantes no Brasil.

Tabela 2.2 - Empresas produtoras de corantes e pigmentos no Brasil

Empresas	Tipo de Produto
Bann	Corante a cuba.
Basf	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, a cuba, solventes, pré-metalizados e pigmentos orgânicos.
Bayer	Corantes ácidos, diretos e pré-metalizados.
Brancotex	Corantes ácidos.
Chemical	Corantes ácidos, básicos, diretos e pré-metalizados.
Ciba	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos e pré-metalizados.
Clariant	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, sulfurosos, a cuba e pré-metalizados.
Dystar	Corantes ácidos, azoicos, dispersos e reativos.
Enia	Corantes ácidos, azoicos, diretos, dispersos, reativos, sulfurosos, a cuba, solventes e pré-metalizados.

Fonte: Adaptada de (UEDA, 2006).



## Problemática dos efluentes têxteis

O setor têxtil é considerado a segunda maior necessidade da humanidade após a alimentação, entretanto é uma das atividades mais poluidoras de todos os setores industriais, devido ao elevado volume e variação da composição de seus efluentes (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Os processos de tingimento e acabamento, chamados processos úmidos, são, talvez, as fases mais importantes nos processos envolvidos na fabricação de produtos têxteis e têm como objetivo agregar valor ao tecido em termos de aparência, durabilidade e manutenção de acordo com as necessidades dos consumidores. Entretanto, esses processos são responsáveis por tornar a indústria têxtil um setor de intenso consumo de água e produtos químicos, gerando efluentes com ampla complexidade.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, além disso, possuem uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, Demanda Química de Oxigênio (DQO) elevada e considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni e Cu) (ARAÚJO; YOKOYAMA, 2006). Estima-se que cerca de 1 a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e lançados como efluente (GALINDO; JACQUES; KALT, 2001).

A grande dificuldade no tratamento dos efluentes têxteis deve-se, principalmente, à presença de compostos contaminantes bastante estáveis e resistentes à biodegradação, resultado das diversificações aventadas da produção. Entretanto, são, ao mesmo tempo, extremamente solúveis em água. Isto lhes permite, além da contaminação das águas da superfície, a penetração no solo, colocando em risco os lençóis freáticos. O descarte de efluentes coloridos no ambiente acarreta interferência não somente na estética, transparência e solubilidade de gases, mas também toxicidade, mutagenicidade ou carcinogenicidade de corantes e seus subprodutos nos corpos hídricos (BANAT et al., 1996; WEISBURGER, 2002). A toxicidade dos efluentes têxteis pode variar consideravelmente em função das instalações e dos processos

envolvidos. A toxicidade pode ser alta ou até mesmo nula dependendo das substâncias utilizadas nos processos de fabricação. Os insumos compreendem corantes, sais, agentes tensoativos, metais orgânicos tóxicos, biocidas e ânions tóxicos (LEÃO et al., 2002).

Os contaminantes gerados em processos industriais têm concentrado boa parte das preocupações ambientais. Estima-se que foram gerados entre 330 e 570 milhões de toneladas de resíduos perigosos nos Estados Unidos entre 1900 e 1980, e esse número vem crescendo a cada ano. A literatura mais recente chega a estimar em 280 milhões de toneladas de resíduos perigosos gerados anualmente, oriundos de mais de 200.000 processos industriais. Desse total, somente 3% são destruídos, enquanto que o restante é lançado no meio ambiente, onde se acumula, tornando-se parte integrante do mesmo (GULYAS, 1992).

A origem e a composição dos efluentes gerados nas várias etapas do processo industrial são importantes não apenas para a operação da estação de tratamento, mas também para o estudo de impacto ambiental da indústria têxtil e o enquadramento dos padrões de lançamento (FIRMINO, 2009; SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). Diante disso, a caracterização dos efluentes têxteis tem-se mostrado relevante.

Os órgãos ambientais tem-se mostrado cada vez mais atuantes e rigorosos, não só em relação à quantidade de água disponível para uso, mas também no que diz respeito à qualidade dos nossos corpos hídricos, haja vista que está havendo um consumo desordenado desse recurso natural. Diante dessa nova situação econômica e ecológica, os órgãos estão pressionando as empresas a se enquadrarem dentro dessa política de conservação, ainda que de maneira lenta.

## **Tratamento do efluente têxtil**

O principal problema das indústrias têxteis é a remoção da cor dos efluentes líquidos, devido aos corantes utilizados no processo de tingimento. Os tratamentos tornam-se, na maioria das vezes, difíceis devido às constantes trocas de corantes nos processos de tingimento, causando

uma considerável variação nas características do efluente, principalmente no pH, na cor e na Demanda Química de Oxigênio (DQO). Devido às exigências ambientais, tanto as empresas têxteis quanto os cientistas vêm investindo cada vez mais nas pesquisas de novos tratamentos e tecnologias visando à descoloração dos efluentes têxteis.

A composição dos efluentes têxteis é muito diversificada e dependente do tipo de processo e dos insumos químicos utilizados. Os processos existentes não possuem a mesma eficiência para o tratamento de todos os tipos de corantes, devido à grande diversidade molecular que estes apresentam. Para o tratamento de cada tipo de efluente, há uma sequência adequada. Dessa maneira, é necessário estudar caso a caso e nunca descartar a possibilidade de acoplamento entre as tecnologias (MACHADO, 2007).

A dificuldade no tratamento de efluentes industriais, em especial, os têxteis tem levado à busca constante de novas tecnologias para tratamento desses rejeitos. Existe uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, e a escolha do melhor método deve ser feita levando-se em conta os objetivos a serem alcançados com o tratamento (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). A sequência de processos de tratamento mais utilizada para o tratamento de efluentes têxteis compreende o tratamento preliminar, primário (mecânico), secundário (biológico) e terciário (físico-químicos) (CRAVOTTO et al., 2007). Na Tabela 2.3, estão listados o tipo e a operação unitária em cada processo.

Tabela 2.3 - Processos convencionais de tratamento de efluentes

Tratamento	Tipo de Processo	Operação Unitária
<b>Primário</b>	Físico	Equalização, Gradeamento, Clarificação, Sedimentação, Flotação.
	Químico	Neutralização, Coagulação, Precipitação.
<b>Secundário</b>	Biológico	Lodos ativados, Lagoas de esterificação, Filtros biológicos.
<b>Terciário</b>	Físico	Carvão ativado, Ultrafiltração.
	Químico	Coagulação, Precipitação, Ozonização, Oxidação Avançada.

Fonte: Adaptada de Andrade (2003).

Diante da ineficiência dos métodos de tratamento convencionais, em algumas situações, os processos oxidativos avançados (POA) surgiram como alternativa viável para degradação de poluentes que apresentem uma elevada estabilidade química, entre eles, podemos destacar os corantes sintéticos. No próximo tópico, iremos abordar o estado da arte no tratamento de efluente têxtil, usando processos oxidativos avançados.

## **Aplicações de processos oxidativos avançados em efluentes têxteis**

Os POAs são processos físico-químicos baseados na oxidação da maioria dos compostos contaminantes a  $\text{CO}_2$ , água e íons inorgânicos, por meio de reações em que estão envolvidas espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; MACHADO et al., 2003; POLEZI, 2003). Esses radicais reagem de maneira rápida e não seletiva com diferentes compostos orgânicos (NEYENS; BAEYENS, 2003). A seguir, será apresentado um resumo de alguns trabalhos da literatura sobre o tratamento de efluentes têxteis aplicando processos oxidativos avançados.

Pereira (2007) realizou ensaios investigando o comportamento da biodegradabilidade de um efluente têxtil real submetido a um processo de tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ . A primeira etapa consistiu em utilizar  $5\text{mmolL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em um reator de 0,8L, operando em batelada com lâmpada ultravioleta protegida por tubo de quartzo. A autora observou um aumento da biodegradabilidade do efluente nos 30 primeiros minutos de tratamento, fato que foi justificado pela combinação do aumento da DBO e redução da DQO no efluente têxtil. Também foi investigado o uso do  $\text{TiO}_2$  no tratamento. Concluiu-se que a eficiência de remoção de DQO cresceu, à medida que aumentava a concentração de dióxido de titânio aplicada, e os melhores resultados também foram encontrados nos primeiros 30 minutos.

Garcia et al. (2007) estudaram a eficiência dos processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em efluente têxtil real contendo Yellow Procion, Red Procion e Remazol Brilliant Blue R em termos de

remoção de DQO. O tratamento foi analisado em três reatores cônicos com 500mL de efluente e  $0,25\text{gL}^{-1}$ ,  $0,01\text{molL}^{-1}$  e  $10\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente. Os reagentes e o efluente sintético foram mantidos no reator sob agitação constante a uma temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . Os resultados mostraram que a redução de DQO foi mais efetiva no processo  $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  alcançando mais de 90% de redução, enquanto o uso dos processos  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  obtiveram remoções de 80% e 60% respectivamente.

Prieto et al. (2005) realizaram experimentos e análises estatísticas para avaliar a significância das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio, taxa de fluxo e pH no tratamento de efluente têxtil sintético contendo seis distintos corantes (Red Foron E2GL 90%, Scarlet Solofenil BN2 200%, Blue Foron E-BL Gr., Solar Blue 2GLN 370%, Disperse Yellow M-PR, Solar 2G LN 200%). Os testes foram realizados utilizando  $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ , em um fotorreator cilíndrico, volume de 40L, com lâmpada UV e cúpula refletora de alumínio (área de  $4,11\text{m}^2$ ). Os autores consideraram o tempo de descoloração como variável resposta na análise de variância e concluíram que a concentração de peróxido de hidrogênio foi a variável mais significativa com influência de 33,95%, já para a taxa de fluxo e pH apresentaram uma influência de 29,27% e 20,94%, respectivamente.

Zainal et al. (2007) analisaram a influência do processo eletroquímico no tratamento de um efluente sintético contendo os corantes Methyl Orange, Naphtol Blue Black, Reactive Blue 2, Methylene Blue, Direct Red 81 e Rhodamine 6G em termos de descoloração. O eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos foi de  $\text{TiO}_2 / \text{Ti}$ , e o contraeletrodo foi de platina com área de  $3\text{cm}^2$  e  $1\text{cm}^2$ , respectivamente. O eletrodo de referência foi de  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  conectado por ponte salina, e o potencial empregado foi 1V. Nos experimentos, foi utilizada uma lâmpada de tungstênio, e o processo foi mantido à temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . A célula do fotorreator foi preenchida com 120mL do corante Methyl Orange e um suporte eletrolítico. As amostras foram inseridas em intervalos de 30-150 minutos. Os autores concluíram pela análise espectral que o pico

em 527,5nm (oriundo das diversas estruturas de corantes) sofreu uma forte degradação nos primeiros 30 minutos seguida de depreciações mais lentas no restante do tratamento. Os pesquisadores relatam que o uso da radiação em maior intensidade provoca uma pequena possibilidade de moléculas de os corantes serem atacadas por agentes oxidantes ou adsorvidas nos sítios de baixa concentração, contribuindo para uma maior eficiência de descoloração.

Experimentos realizados por Manenti et al. (2010) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) no tratamento do efluente sintético contendo Azul FGLE, Marinho BLE, Escarlate BNLE, Preto FR, Laranja TGL e Amarelo ARLE em termos de redução de DQO, turbidez, descoloração e compostos aromáticos. Nos experimentos, foram utilizadas três lâmpadas comerciais de vapor de mercúrio como fonte de radiação UV. As paredes internas do reator foram revestidas com papel alumínio, sob temperatura constante de 40°C. As variáveis estudadas foram pH inicial, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{2+}$ . Os autores realizaram um planejamento fatorial e análise de variância para a determinação das condições ótimas de tratamento, e obtiveram um pH inicial ótimo de 2,3, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 9,3mgL<sup>-1</sup> e 65,5mgL<sup>-1</sup>, respectivamente. Em cinco minutos, os corantes foram oxidados, entretanto, os compostos aromáticos apresentaram resultados significativos de degradação apenas em 60 minutos.

Módenes et al. (2012) observaram o efeito do processo foto-Fenton sob luz solar e UV artificial. Foi utilizada uma mistura dos corantes Solophenyl Yellow, Solophenyl Orange, Solophenyl Black, Solophenyl Scarlet e Solophenyl Blue. Os testes foram realizados em um reator de 500mL sob temperatura constante de 35°C. Para isso, foram utilizados 400mL da solução sintética, e os parâmetros de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH foram avaliados durante 120 minutos. De posse dos resultados, foi realizada a análise de variância, objetivando avaliar a eficiência do sistema em termos de remoção de DQO e descoloração. Os resultados obtidos mostraram que tanto o sistema solar como o artificial necessitaram de altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6gL<sup>-1</sup>) e baixas de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,05gL<sup>-1</sup>) em um pH ótimo de 3 para obtenção de

uma boa eficiência. Para o processo de descoloração, os autores observaram que baixas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  são ideais para uma maior intensidade de luz artificial, pois tem mais radiação UV gerando mais radicais hidroxilas.

Nas experimentações realizadas por Zodi et al. (2013), observou-se a remoção de DQO e descoloração num sistema de fluxo contínuo. Para esse estudo, os autores utilizaram eletrodos de alumínio compostos de seis placas espaçadas em 10mm e com arranjo bipolar. Os parâmetros analisados foram densidade de corrente e vazão, que foram variadas em  $100\text{-}200\text{Am}^{-2}$  e  $0\text{-}35\text{Lh}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados mostraram que a concentração de alumínio aumentou com o aumento da densidade de corrente em um mesmo fluxo, por exemplo, para  $16\text{Lh}^{-1}$ , a remoção de corante foi de 68,2% em  $100\text{Am}^{-2}$  e 85,4% em  $200\text{Am}^{-2}$ . Os pesquisadores concluíram que, numa densidade de corrente alta, ocorre uma maior liberação do alumínio para o seio da solução, provocando aumento da precipitação e remoção de DQO, corante e turbidez.

Zhang, X. et al. (2009) estudaram o efeito combinado da eletrocoagulação e eletro-oxidação num sistema em batelada contendo efluente com o corante C.I. Acid Red 2. Nesses estudos, foram utilizados eletrodos de aço carbono como ânodo e o de aço inoxidável como cátodo, perfazendo uma área de  $129,2\text{cm}^2$ , espaçados em 1cm. As condições experimentais foram:  $100\text{mgL}^{-1}$  do corante Acid Red 2,  $0,005\text{molL}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3,1 e densidade de corrente de  $2,2\text{mAcm}^{-2}$ . Os cientistas observaram que, nos primeiros 20 minutos, a eficiência de descoloração atingiu 80%, aumentando para 98% em 40 minutos. Eles atribuem essa descoloração ao processo de eletrocoagulação, já que foi utilizado eletrodo de aço carbono como ânodo. Segundo os autores desse estudo, o corante Acid Red 2 provavelmente foi oxidado e não reduzido, logo a remoção desse corante também ocorreu devido ao processo de eletrooxidação, concluindo que a elevada eficiência de descoloração se deu pela combinação dos processos de eletrocoagulação e eletrooxidação.

Aouni et al. (2009) estudaram a eficiência da eletrocoagulação como pré-tratamento em efluente têxtil para remoção de DQO,

condutividade, turbidez e descoloração. Após esse tratamento, o efluente foi submetido a um processo de nanofiltração. No processo de eletrocoagulação, foram utilizados dois eletrodos de alumínio espaçados em 20mm, perfazendo área de 30cm<sup>2</sup>. O sistema foi operado em batelada com agitação magnética de 700rpm a uma temperatura de 30°C. A densidade de corrente foi variada de 3,33 a 100mAcm<sup>-2</sup>. Os pesquisadores observaram que, em valores de densidades de correntes altas (> 40 mA cm<sup>-2</sup>), foi favorecida uma eficiência de remoção de DQO de 50%. Logo, o aumento da densidade de corrente proporcionou o aumento da concentração do alumínio em solução, favorecendo o aumento da precipitação dos poluentes. Aliado a isso, os autores também relatam que a elevação da densidade de corrente proporciona o aumento da geração de pequenas bolhas, favorecendo a remoção de poluentes por flotação. Para uma densidade de corrente de 40mAcm<sup>-2</sup>, observou-se um tempo ótimo de tratamento de 60 minutos. De modo a maximizar a remoção dos parâmetros físico-químicos estudados, os autores transferiram o efluente tratado eletroliticamente para uma membrana de poliamida / polisulfona de área de 140cm<sup>2</sup>, operando a 10bar. Foi observado que, após o processo de nanofiltração, foram removidos mais de 92% de turbidez e DQO, alcançando, também, uma descoloração de 99%. Logo, a combinação dos tratamentos em condições otimizadas é considerada mais eficiente.

Merzouk et al. (2009) realizaram experimentos para estudar a eficiência do processo de eletrocoagulação – flotação, em termos de remoção de DQO e descoloração, em uma mistura dos corantes 2-naphthoic acid e 2-naphthol. O reator foi dividido em dois compartimentos. O primeiro, de 3,1 litros, continha duas placas de eletrodo de alumínio, distantes entre si 10mm, perfazendo uma área de 48cm<sup>2</sup>. O reator foi alimentado continuamente, e o tempo de residência variou pelo ajuste de vazões entre 25 e 78Lh<sup>-1</sup>. O segundo compartimento contém 5,5 litros e atuou removendo constantemente o material flotado. O experimento foi realizado em temperatura ambiente. A densidade de corrente foi variada entre 20,8 e 62,5 mAcm<sup>-2</sup>, encontrando-se o valor ótimo de 31,25mAcm<sup>-2</sup>. Nesse valor, ocorreu uma eficiência de remoção de



mais de 80%, valor mínimo aceitável para processos de eletrocoagulação. O pH foi variado entre 3,1 e 9,1, encontrando-se o valor ótimo de 6,1. A vazão foi variada em 25,2, 30,6, 37,2, 48,6 e 78Lh<sup>-1</sup>, obtendo-se valor ótimo de 37,2Lh<sup>-1</sup>. Logo, os autores encontraram um tempo de detenção hidráulica de 14 minutos, sendo 5 minutos para o primeiro compartimento e 9 minutos para o segundo compartimento. Os valores de DQO foram medidos apenas quando foi alcançado o estado estacionário, obtendo-se valores de remoção maior do que 80% para as condições encontradas anteriormente.

Garcia et al. (2009) estudaram o efeito da degradação fotocatalítica em efluente têxtil real utilizando a irradiação solar. Os experimentos foram realizados no mês de março, no sul do Brasil, mantendo a temperatura média do experimento em 30°C. A eficiência do processo foi analisada em termos de descoloração e remoção de DQO. O reator cilíndrico continha TiO<sub>2</sub> (0,25gL<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,01molL<sup>-1</sup>) e 500mL de efluente coletado em cinco dias diferentes (EF1, EF2, EF3, EF4, EF5). O pH inicial foi ajustado para 7,5, e o pH ideal foi otimizado por estudos de adsorção, resultando em um pH ácido. A eficiência de descoloração foi monitorada por meio da remoção de DQO em sete comprimentos de onda (228nm, 254nm, 284nm, 310nm, 390nm, 450nm, 530nm) referentes à degradação de compostos aromáticos, anéis conjugados e coloração do efluente. Os pesquisadores observaram que o aumento das concentrações de TiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocam o aumento da taxa de descoloração devido ao aumento do número de mecanismos de formação dos radicais hidroxilas. O efluente coletado no segundo dia (EF2) apresentou a máxima eficiência de descoloração e remoção de DQO (100%) em seis horas de tratamento. Enquanto o EF3 apresentou a menor eficiência (62,12%), deixando elevado volume de peróxido de hidrogênio residual. Logo, conclui-se que a DQO decresce mais intensamente em reações em que o peróxido de hidrogênio é totalmente consumido.

Ghanbari e Moradi (2015) compararam processos de eletrocoagulação, eletroquímica, Fenton e eletrofenton no tratamento de efluente têxtil em termos de descoloração. No processo de eletrocoagulação,

foram usados eletrodos de ferro de dimensão 30 x 1,2 x 100mm espaçados de 2cm. Para 40 minutos de tratamento, a máxima descoloração foi de 92,1% em pH 6,5 e 65,1% em pH 3. Logo, os pesquisadores concluíram que a descoloração depende significativamente do pH inicial. Ao mesmo tempo, A variação da corrente de 100 para 300mA proporcionou um aumento da eficiência de descoloração de 44,5 para 93,2%. Utilizando uma maior corrente elétrica, a quantidade de ferro oxidada se expande, produzindo mais flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_n$ , proporcionando uma maior remoção dos poluentes. No processo eletroquímico Fenton, foram usadas condições idênticas ao processo anterior, porém com adição de  $500\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A eficiência de descoloração foi, respectivamente, de 94,4% e 75,3% para pH 3 e 6,5 para 40 minutos de tratamento. Vale salientar que valores de pH baixos acarretam maior concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em solução. No estudo, variando a corrente em 100, 200 e 300mA, observou-se uma evolução acentuada da eficiência de descoloração, principalmente quando se variou a corrente de 100 para 200mA, com percentual de 56,2% e 94,4%, respectivamente. Os autores relatam que a elevação da corrente atua acelerando a liberação de íons de ferro para solução, e conseqüentemente elevando a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio para gerar mais radicais hidroxilas. No processo eletro-Fenton, uma placa de platina foi colocada no centro da célula como ânodo, e placas de grafite funcionaram como cátodo. Além disso, foram adicionadas quantidades de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. Os pesquisadores observaram que a eficiência de descoloração diminui com o aumento do pH da solução. Eles atribuem esse aumento na eficiência à presença de uma grande quantidade de prótons em pH 3, onde o oxigênio dissolvido produzido no ânodo consome íons hidrogênio para converter para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , contribuindo para um maior desempenho do processo. Como vimos em estudos citados anteriormente, o aumento da corrente favoreceu uma melhor eficiência na descoloração, apresentando valores de 51,3% para 100mA e de 71% para 400mA. A Tabela 2.4 mostra um resumo de trabalhos realizados por alguns pesquisadores utilizando processos oxidativos avançados em suas pesquisas científicas.

Tabela 2.4 - Resumo de trabalhos utilizando POA para tratamento de efluentes têxteis sintéticos e reais

Efluente	Condições experimentais	Resultados			Referência
		D (%)	K ( $\text{min}^{-1}$ )	R.M.O (%)	
Corante					
Methylene Blue	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (0,2-14mg.L <sup>-1</sup> ); volume do reator (2L); potência (10W); concentração do corante (10-40mg.L <sup>-1</sup> ); tempo de tratamento (30-150min); vazão (0,5-2L.min <sup>-1</sup> ); 25°C.	75-100	0,0251-0,0770	-	(BANAT et al., 2005)
Reactive Blue 214	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (5-30mM); volume do reator (300mL); potência (45W); concentração do corante (100mg.L <sup>-1</sup> ); tempo de tratamento (60min); 25°C.	70-98,3	0,0205-0,0676		(ARAÚJO; YOKOYAMA, 2006)
Reactive Red 243		82-99,8	0,0289-0,1036		
Basic Violet 10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (0,835-6,68mM); volume do reator (50mL); potência (6W); concentração do corante (2,5-20µM); pH (1-9); tempo de tratamento (30min); 25°C.	21-96	0,0079-0,1030		(ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009)
Mordante Red 73	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (0,025- 500mM); volume do reator (250 mL); potência (20W); concentração do corante (0,025-0,1 mM); pH (2-9); tempo de tratamento (10-60min); 25°C.	30-100	0,0810	71,0	(ELMORSI et al., 2010)

<b>Allura Red AC</b>	volume do efluente (2,5L); vazão efluente (200L/h); 35°C; 0,5mM Fe <sup>2+</sup> ; concentração corante (230mg/L); tempo de tratamento (180min); pH 3.	100	0,075-0,086	39	(THIAM et al., 2015)
<b>Procion H-exl</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50% (0,1-1,0%); volume do reator (310mL); potência (9W); concentração do corante (75-200mg.L <sup>-1</sup> ); pH (4-10); tempo de tratamento (15-360min); 20°C.	13-99	–	80,0-85,0	(RIGA et al., 2007)
<b>Cristal Violet</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (0,33-6,66mM); volume do reator (50mL); concentração do corante (5-27µM); pH (4-10); tempo de tratamento (30min); 20°C.	87	0,0260-0,1030	–	(ALSHAMSI et al., 2007)
<b>Basic Green 4</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (50-700mg.L <sup>-1</sup> ); volume do reator (500mL); potência (30W); concentração do corante (4-12mg.L <sup>-1</sup> ); tempo de tratamento (20-120min); 25°C.	98-100	0,0739-1,0060	–	(MODIRSHAHLA; BEHNAJADY, 2006)
<b>Natural Red 04</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (0,83-66,4mM); concentração do corante (20-160µM); pH (2-10); tempo de tratamento (30min); 25°C.	32-75	0,0130-0,1010	–	(ABDULLAH; RAUF; ASHRAF, 2007a)
<b>Basic Red 02</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (0,21-1,67mM); concentração do corante (5-50µM); pH (3-11); tempo de tratamento (30min); 25°C.	23-84	0,0086-0,0590	–	(ABDULLAH; RAUF; ASHRAF, 2007b)
<b>Efluente colorido provido da estação de tratamento local, Austrália</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (32mg/L); O <sub>3</sub> (5-10mg/L); tempo de tratamento (15-90 min); 20°C; pH 7,4 ; volume do reator (2L); vazão O <sub>3</sub> (30L/h).	79-82	–	73-48	(PUSPITA; RODDICK; PORTER, 2015)

<b>Reactive Yellow 145</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (5-80mM); volume do reator (1L); potência (20W); concentração do corante (20-100mg.L <sup>-1</sup> ); pH (3-11); tempo de tratamento (120min); 25°C.	62-96	0,0007-0,0371	8,0-20,0	(GUL; OZCAN-YILDIRIM, 2009)
<b>Reactive Red 194</b>		65-91	0,0021-0,0466	10,0-15,0	
<b>Vat Green 01</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3,0% (0,25-2g.L <sup>-1</sup> ); volume do reator (1,5L); potência (125W); concentração do corante (100mg.L <sup>-1</sup> ); pH (2-11); tempo de tratamento (120-180min); 28°C.	2-52	0,0030	-	(SCHRANK et al., 2007)
<b>Efluente</b>		28-74	-	13,0-69,0	
<b>Acid Black 1</b>		100	-	-	
<b>Efluente 1</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (23,27-232,70mM); volume do reator (1-2L); potência (14-72W); concentração do corante (1,000mg.L <sup>-1</sup> ); tempo de tratamento (120-180min); 25°C.	69-99,5	0,0145-0,0993	42,0-97,6	(SHU; HSIEH, 2006)
<b>Efluente 2</b>		71-87,6	-	67,0-81,4	
<b>Acid Blue 25</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (0-1928mg.L <sup>-1</sup> ); volume do reator (100mL); potência (15mW); concentração do corante (10-150mg.L <sup>-1</sup> ); pH (1,4-11,8); tempo de tratamento (20-300min); 20°C.	7-100	-	-	(GHODBANE; HAMDAOUI, 2010)
<b>Reactive Yellow 145</b>					
<b>Reactive Orange 122</b>					
<b>Reactive Red 239</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,0227mol.L <sup>-1</sup> ); diluição do efluente (1:4); tempo de tratamento (60-180min); 25°C; pH 7.	92-98	1,610-1,571	88	ROSA et al., 2015
<b>Reactive Blue 222</b>					
<b>Reactive Blue 21</b>					

Fonte: Elaborada pelos autores.

D = descoloração, K= constante de velocidade e R.M.O = redução de matéria orgânica.

## Estudos de casos sobre variáveis que influenciam no processo de tratamento de efluentes têxteis por POA

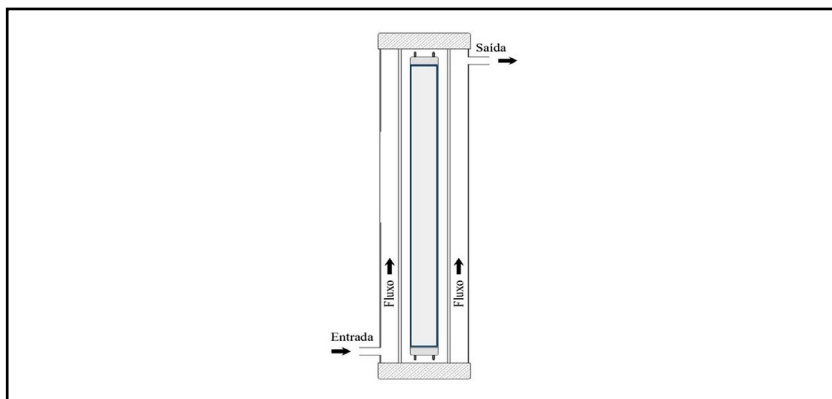
Algumas variáveis podem influenciar em relação à eficiência do tratamento, no que diz respeito à produção de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), pois essas espécies são responsáveis pela degradação dos compostos químicos presentes nos efluentes industriais. Esses parâmetros podem variar de acordo com o tipo de processo oxidativo avançado utilizado, por exemplo, o uso de catalisadores, utilizados apenas no processo de fotocatalise heterogênea. Em alguns casos, pode-se ter uma condição ótima de um parâmetro para um tipo de POA, entretanto para outro não seria essa mesma condição. Essa situação acontece quando ocorre a utilização de dois ou mais tipos de POA num mesmo sistema de tratamento. Nesse tópico, abordaremos algumas variáveis que consideramos mais importantes para alguns tipos de processos oxidativos avançados aplicados a efluentes têxteis.

### Efeito da dosagem do peróxido de hidrogênio

A concentração do oxidante no meio reacional é um parâmetro de processo bastante importante, pois o mesmo pode influenciar significativamente na degradação das substâncias em estudo.

Ribeiro et al. (2014b) realizaram um estudo de descoloração utilizando uma solução sintética do corante C.I. *Reactive Red 198*. Para isso, foi utilizado um reator de 95cm de comprimento e 2,8cm de diâmetro interno constituída por um tubo de quartzo, com fonte de irradiação ultravioleta (UV) obtida por uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 30watts (PHILIPS), com um tempo de detenção hidráulico (TDH) de 28,4 minutos (Figura 2.16). A fonte UV foi posicionada dentro do tubo de quartzo, ou seja, a solução do corante passava pela parte externa do tubo não havendo o contato direto entre a fonte de UV e o corante a ser irradiado. A proteção contra a incidência da radiação UV para o ambiente externo foi feita por uma cúpula refletora de aço inox.

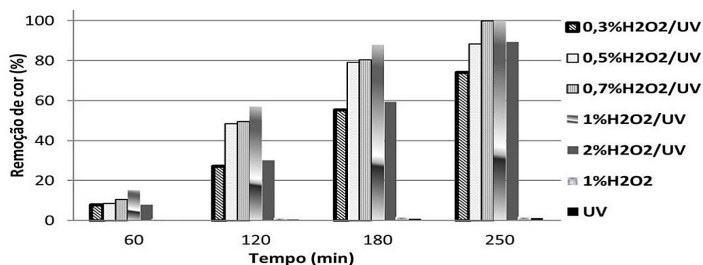
Figura 2.16 – Esquema geral do reator fotoquímico usado no tratamento do corante pelo processo de oxidação avançada  $H_2O_2/UV$



Fonte: Elaborada pelos autores.

Neste estudo, os autores utilizaram os sistemas  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $UV$ . Os resultados apresentados mostraram que o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio de 0,3% para 1% proporcionou um incremento na descoloração do corante utilizando o sistema  $H_2O_2/UV$ . Entretanto, quando se usou uma concentração de 2% de peróxido de hidrogênio, houve uma diminuição na eficiência do processo frente à concentração de 1% (Figura 2.17). Os resultados referentes às taxas de descoloração comprovaram que o tratamento 1%  $H_2O_2/UV$  proporcionou uma taxa de descoloração superior aos outros sistemas mencionados ( $k = 0,0079\text{min}^{-1}$ ).

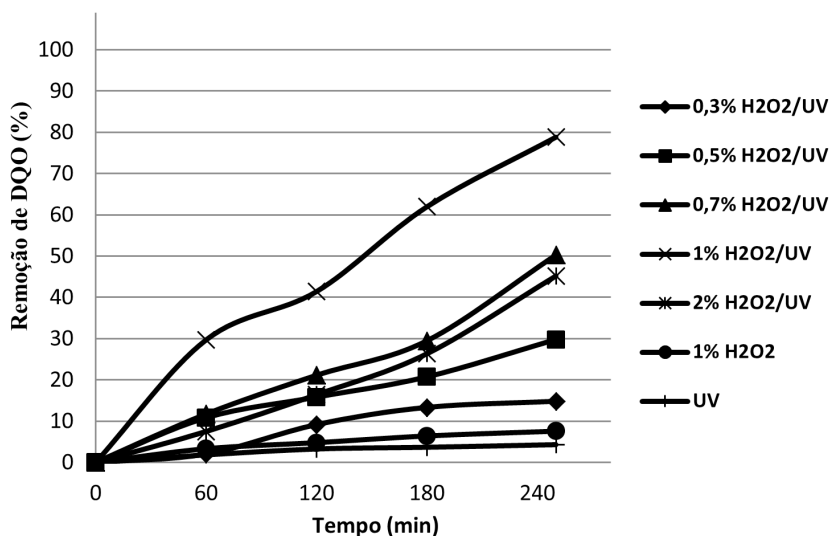
Figura 2.17 – Eficiência de remoção de cor referente ao efeito da dosagem do peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: 25°C e pH inicial 10



Fonte: Elaborada pelos autores.

Esses mesmos autores também realizaram um estudo em relação à eficiência de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) (Figura 2.18). Os autores concluíram que o tratamento 1%  $H_2O_2$ /UV foi o mais eficiente, apresentando uma redução de 78,41% de remoção de DQO, provavelmente devido a uma potencialização da formação de radicais hidroxilas no processo. Entretanto, com o acréscimo na concentração de 1%  $H_2O_2$  para 2%  $H_2O_2$  houve perda na eficiência do tratamento.

Figura 2.18 – Eficiência de remoção de DQO referente ao estudo do efeito da dosagem do peróxido de hidrogênio. Condições Experimentais: 25°C e pH inicial 10



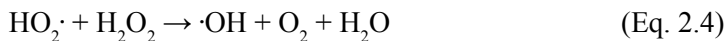
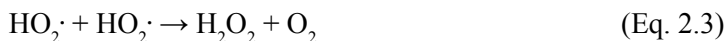
Fonte: Elaborada pelos autores.

Em relação ao uso individual do peróxido de hidrogênio e da radiação UV, podemos observar um decaimento da eficiência do processo, que pode ser atribuído pelo menor poder de oxidação do  $H_2O_2$  comparado com o radical  $\cdot OH$ . A baixa eficiência do sistema UV se deu possivelmente pela elevada concentração da solução do corante estudado, limitando o efeito da radiação no processo de quebra das ligações das moléculas (Figura 2.17-2.18). Elmorsi et al. (2010) também observaram esse mesmo efeito em seus estudos, evidenciando que a combinação  $H_2O_2$ /UV é necessária.



Resultados similares foram observados por Haji, Benstaali e Al-Bastaki (2011) num estudo sobre degradação do corante methyl Orange por  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV, constatando que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio acarretou a diminuição da razão de degradação do corante estudado. Chang et al. (2010) e Ghodbane e Hamdaoui (2010) também observaram o mesmo efeito em seus estudos.

É bem conhecido que a utilização de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio e baixas concentrações de peróxido torna a absorção de UV insignificante e a geração de radicais hidroxilas é prejudicada (KOWALSKA et al., 2004; FRANCO, 2010). A literatura reporta que o aumento da dosagem do peróxido de hidrogênio aumenta a produção de radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ), todavia, o peróxido de hidrogênio em excesso no meio reacional pode interferir negativamente no processo, pois o mesmo sequestra os radicais hidroxila (Equação 2.1), formando água e radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2\cdot$ ), desencadeando outras reações que prejudicam o processo de degradação (Equações 2.1-2.5) (ALFANO; BRANDI; CASSANO, 2001; HUANG; SHU, 1995; JU et al., 2009; ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009; CHANG et al., 2010; ARAÚJO; YOKOYAMA, 2006).



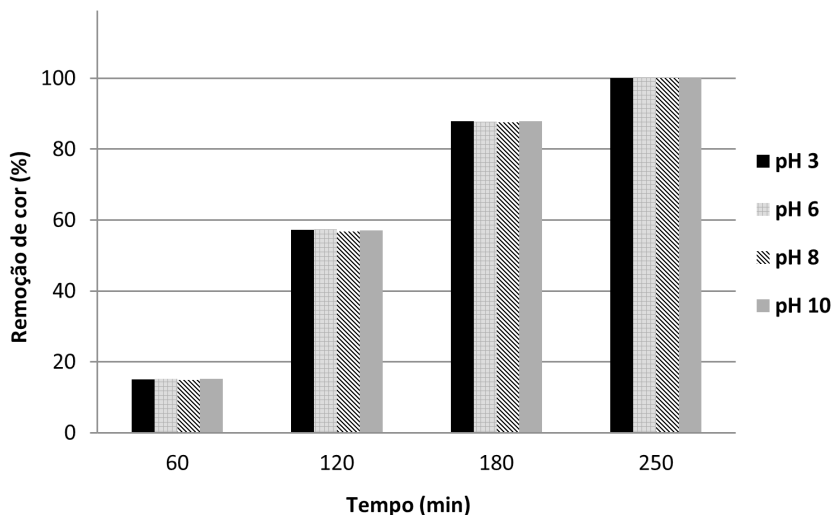
## Efeito do pH

O estudo do efeito do pH é um parâmetro fundamental para um maior entendimento do processo oxidativo avançado, haja vista que existe uma grande discussão entre os pesquisadores em relação à influência do

mesmo na degradação de um composto químico. Dessa maneira, iremos abordar alguns estudos, avaliando o efeito do pH inicial e também o seu ajuste durante os experimentos.

Ribeiro et al. (2014b) observaram em seus estudos que o pH inicial não influenciou no processo de quebra dos grupos cromóforos presente no corante Reactive Red 198 (Figura 2.19) tratado no reator citado na Figura 2.16, que foi constatado no estudo cinético sem diferença entre as taxas de descoloração, apresentando um valor de  $0,0079 \text{ min}^{-1}$  para todos os pH estudados. Elmorsi et al. (2010) também não observaram diferença na eficiência de descoloração numa faixa de pH de 2–9 para o corante azo Mordant red 73. É válido salientar que os pesquisadores citados não ajustaram o pH durante os respectivos estudos.

Figura 2.19 – Eficiência de remoção de cor referente ao estudo do efeito do pH inicial. Condições experimentais: 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV e  $25^\circ\text{C}$



Fonte: Elaborada pelos autores.

De modo a contribuir na discussão em relação à influência do pH na degradação de compostos químicos, em especial os corantes têxteis, realizou-se uma busca na literatura de forma a elucidar, de maneira mais clara, o processo de degradação envolvendo processos oxidativos

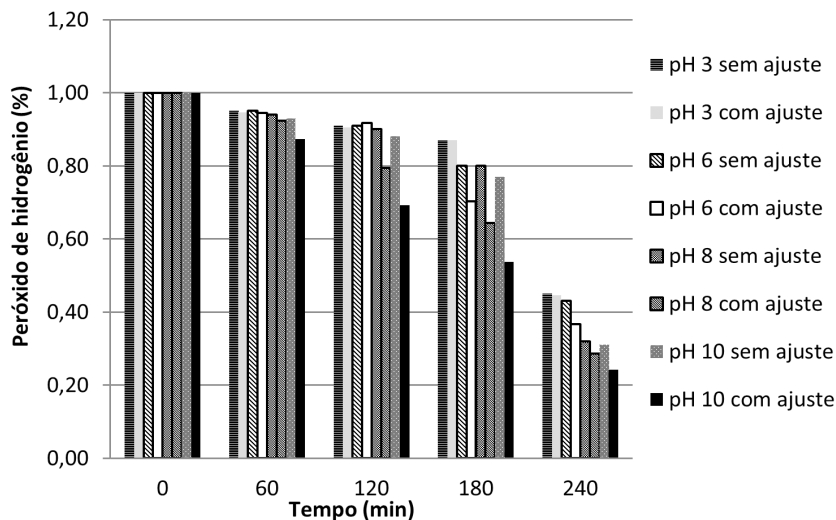
avanzados, já que os mesmos produzem substâncias ácidas durante o processo de oxidação, e conseqüentemente ocorrerá uma variação do pH inicial da solução.

Alguns pesquisadores relatam que, na forma desprotonada, os corantes exibem baixa reatividade, acarretando uma diminuição do processo de descoloração (ALEBOYEH; MOUSSA; ALEBOYEH, 2005). Ghodbane e Hamdaoui (2010) observaram esse efeito estudando a degradação do corante antraquinona Acid Blue 25 em diferentes valores de pH e constataram a diminuição da taxa de descoloração com o aumento do pH.

Outros autores atribuem outros motivos para a diminuição da eficiência de degradação com o aumento do pH:

- Taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio cresce à medida que o pH aumenta (GALINDO; KALT, 1998). Essa observação foi constatada por Ribeiro (2011) em seus experimentos envolvendo a degradação de um corante reativo com e sem ajuste de pH (Figura 2.20).

Figura 2.20 – Taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio em diferentes valores de pH com e sem ajuste

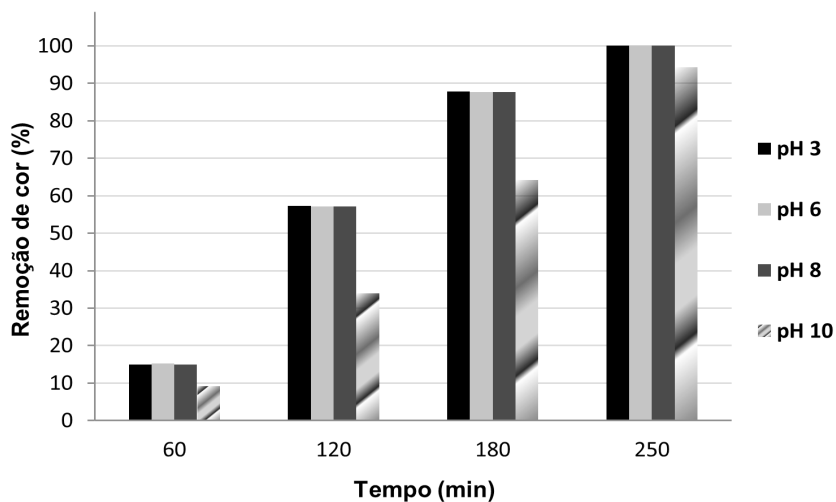


- Em pH alcalino, a taxa de fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta, podendo ser atribuída à formação do ânion  $\text{HO}_2^-$ , que apresenta maior coeficiente de absorção molar ( $240\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) do que o próprio peróxido de hidrogênio ( $18,6\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) em 254nm (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).
- Velocidade de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 2.6) aumenta à medida que o pH atinge o valor de  $\text{pK}_a$  (11,7) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; MATTOS et al., 2003).
- O radical hidroxila é desativado aproximadamente 100 vezes mais rápido na presença do ânion  $\text{HO}_2^-$  do que na presença do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equações 2.7 e 2.8) (GALINDO; KALT, 1998).



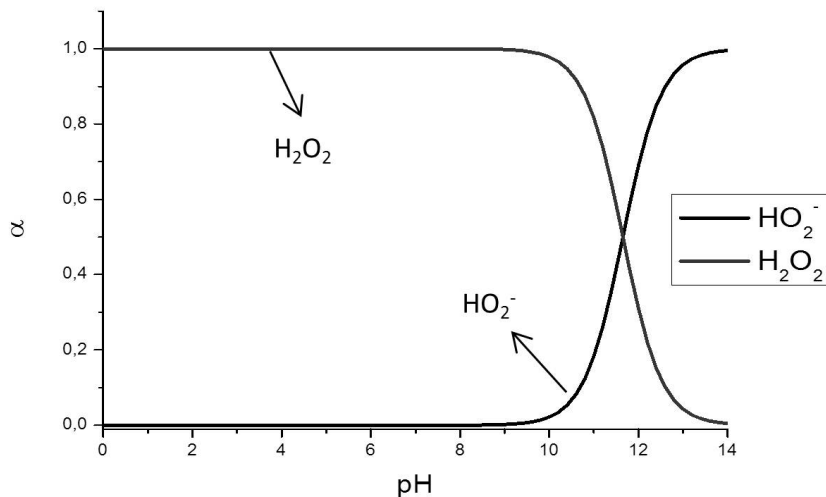
Experimentos realizados por Ribeiro et al. (2013) confirmam essas fundamentações. Os autores concluíram que não houve diferença na eficiência de descoloração para os pH 3, 6 e 8, entretanto, os resultados do processo de descoloração no pH 10 (Figura 2.21) mostraram que a espécie química  $\text{HO}_2^-$  provavelmente influenciou no processo, pois nesse pH possivelmente houve a formação desse ânion numa concentração elevada, o que contribuiu para uma redução na eficiência do processo, já que o mesmo tem um coeficiente de absorvidade molar maior do que o peróxido de hidrogênio, diminuindo a formação dos radicais  $\cdot\text{OH}$ . Essa conclusão pode ser constatada observando a curva de distribuição de espécie do peróxido de hidrogênio (Figura 2.22). Nessa podemos observar que a espécie  $\text{HO}_2^-$  começa a ser formada quando a solução atinge pH 8,5 (Equação 9), mostrando que essa pode ter possivelmente influenciado no processo de descoloração. Os resultados referentes às taxas de descoloração se correlacionaram positivamente com as eficiências de remoção de cor, pois o pH 10 apresentou um menor valor de  $K$  ( $0,0053\text{min}^{-1}$ ) comparado com os demais pHs estudados, que apresentaram um valor de  $0,0079\text{min}^{-1}$ .

Figura 2.21 – Eficiência de remoção de cor referente ao estudo com ajuste de pH. Condições experimentais: 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV e temperatura de 25°C



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 2.22 – Curva de distribuição de espécies do peróxido de hidrogênio em função do pH



Fonte: Elaborada pelos autores.

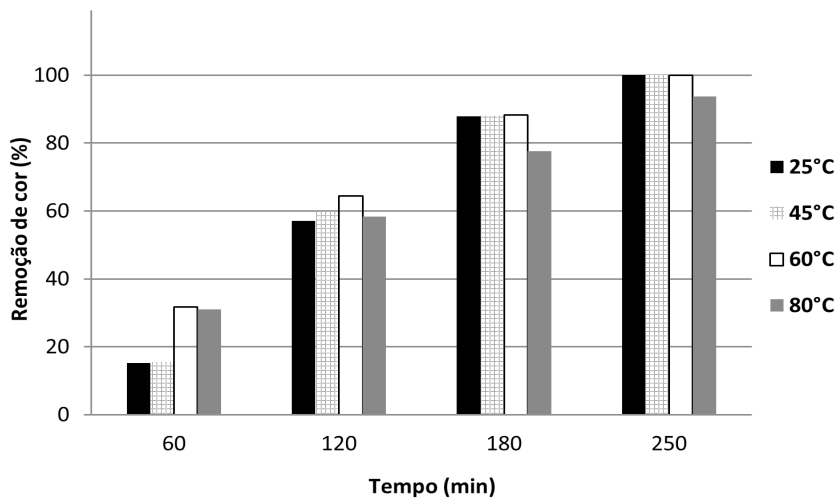
Resultados semelhantes foram observados por Chang et al. (2010) em seus estudos de degradação de um corante azo. Os autores observaram uma diminuição na taxa de degradação quando foram realizados experimentos acima do valor de pH 8.

## Efeito da temperatura

As indústrias do setor têxtil, de modo geral, produzem efluentes com elevadas temperaturas provenientes das suas linhas de produção, pois algumas reações químicas envolvidas nos processos são favorecidas em temperaturas altas. Desse modo, esse tópico abordará resultados práticos que alguns pesquisadores obtiveram estudando o efeito da temperatura no tratamento de efluentes têxteis utilizando processos oxidativos avançados.

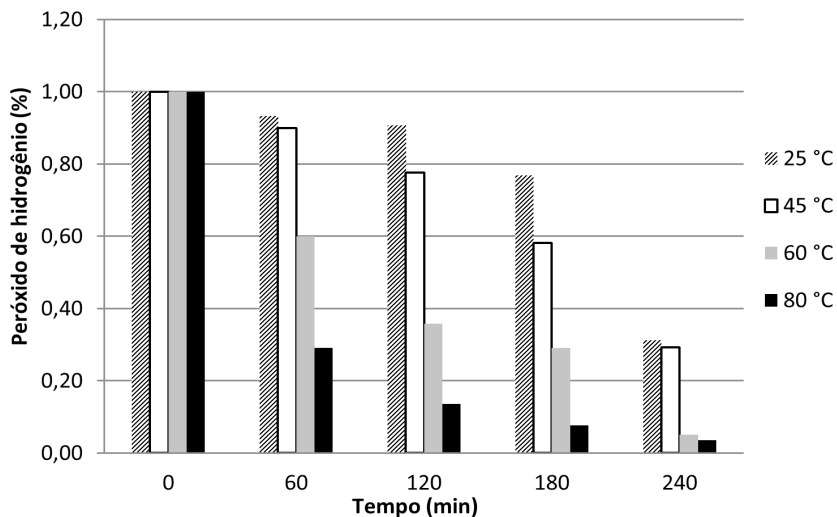
Ribeiro et al. (2014b) observaram, em seus experimentos, que, à medida que a temperatura aumentava, ocorria um pequeno aumento na eficiência de descoloração da solução sintética contendo o corante Reactive Red 198. Esses experimentos foram realizados num reator em batelada com recirculação mostrado na Figura 2.16. Entretanto, os autores também observaram que a utilização de uma temperatura de 80°C proporcionou uma diminuição da eficiência de descoloração (Figura 2.23). As taxas de descoloração referentes ao estudo cinético comprovaram que o aumento da temperatura proporcionou um aumento no valor de K de 0,0079min<sup>-1</sup> para 0,0093min<sup>-1</sup>, porém, o aumento da temperatura para 80°C provocou um decréscimo no valor da constante cinética para 0,0078min<sup>-1</sup>. A literatura relata que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio aumenta à medida que a temperatura aumenta (MACHADO, 2007), tal fato pode ser observado na Figura 2.24, em que os experimentos utilizando a temperatura de 80°C apresentaram os menores valores de peróxido residual, desfavorecendo a produção de radicais hidroxilas. Os autores associam os baixos valores de peróxido de hidrogênio à probabilidade da perda por volatilização, pois a adição de peróxido de hidrogênio acontecia no início dos experimentos, favorecendo possivelmente esse fenômeno.

Figura 2.23 – Eficiência de remoção de cor referente ao estudo do efeito da temperatura. Condições experimentais: 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV e pH inicial 10



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 2.24 – Taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio em diferentes temperaturas

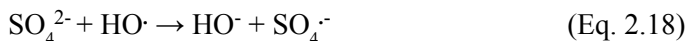
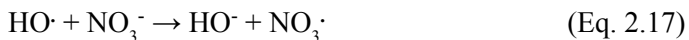
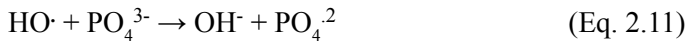
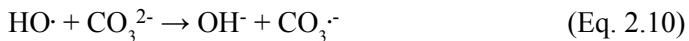
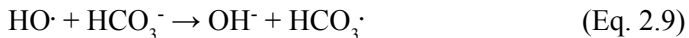


Fonte: Elaborada pelos autores.

## Efeito de ânions interferentes

A influência dos ânions interferentes na degradação de compostos orgânicos vem sendo estudada por diversos pesquisadores, haja vista que estão presentes nos efluentes produzidos nos processos industriais. Essa influência no tratamento de efluentes industriais, utilizando processos oxidativos avançados, na maioria das vezes, é negativa, pois os ânions, dependendo da sua concentração em solução, podem retardar o processo de degradação por meio do processo de captura dos radicais hidroxilas.

Vários pesquisadores relatam que os ânions sequestram os radicais livres ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  e  $\text{O}_2\cdot^-$ ), podendo modificar a eficiência do processo (GALINDO; JACQUES; KALT, 2001; GAO; DENG; ZHAO, 2009). As equações 2.9–2.18 mostram como o radical hidroxila é desativado na presença de ânions.

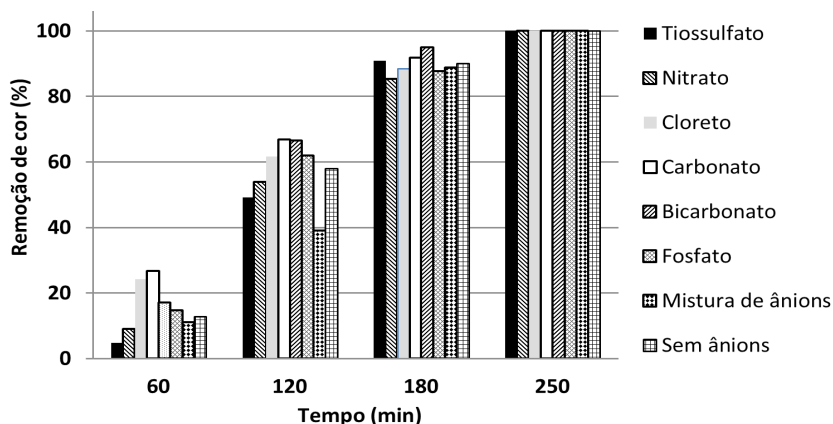


Ribeiro et al. (2014) realizaram um estudo sobre o efeito dos ânions tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) na degradação do corante Reactive Red 198 num reator em batelada com recirculação mostrado na Figura 2.16. Os pesquisadores desse estudo não observaram diferença na eficiência de



descoloração para todos os ânions estudados, tanto para os ânions individualmente quanto para a solução multi numa concentração de 10mM. Pois, ao final de todos os testes, houve uma descoloração de 100% em torno de 240 minutos de tratamento (Figura 2.25). Porém, as taxas de degradação demonstraram que os ânions  $S_2O_3^{2-}$  ( $0,0072 \text{ min}^{-1}$ ),  $NO_3^-$  ( $0,0073 \text{ min}^{-1}$ ) e mistura de ânions ( $0,0068 \text{ min}^{-1}$ ) interferiram negativamente no decorrer do processo de descoloração. Em contrapartida, os ânions  $Cl^-$  ( $0,0086 \text{ min}^{-1}$ ),  $CO_3^{2-}$  ( $0,0094 \text{ min}^{-1}$ ),  $HCO_3^-$  ( $0,0089 \text{ min}^{-1}$ ) e  $PO_4^{3-}$  ( $0,0081 \text{ min}^{-1}$ ) demonstraram melhores condições para o processo de descoloração, pois os mesmos apresentaram taxas superiores ao processo de tratamento sem a presença dos ânions ( $0,0079 \text{ min}^{-1}$ ).

Figura 2.25 – Eficiência de remoção de cor referente ao estudo do efeito dos ânions interferentes. Condições experimentais:  $H_2O_2$  na linha / UV, pH inicial 10 e temperatura de  $60^\circ C$



Fonte: Elaborada pelos autores.

Os autores também realizaram a quantificação do peróxido de hidrogênio residual ao decorrer dos experimentos. Os resultados mostraram um decréscimo mais acentuado para os ânions  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e mistura de ânions. Os pesquisadores atribuem esse fato à faixa de pH dos tratamentos que ficaram entre 7-10 com exceção do  $S_2O_3^{2-}$ , já que vimos anteriormente que o peróxido de hidrogênio se decompõe mais rapidamente em pH alcalino. Embora o pH dos experimentos envolvendo o ânion  $S_2O_3^{2-}$  tenha ficado na faixa de 2-4, o mesmo

apresentou um valor final de peróxido de hidrogênio residual próximo ao tratamento na presença de  $\text{HCO}_3^-$ . Esse baixo valor nesse tratamento pode estar relacionado provavelmente à decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença da espécie  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (Equação 46 e 47) (YANG et al., 2010; SALARI et al., 2009). Os autores também avaliaram a influência desses ânions na remoção de DQO (Figura 2.26). Os resultados mostraram que não houve influência negativa na remoção de DQO para os tratamentos na presença dos ânions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Todavia os tratamentos na presença dos ânions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e mistura de ânions apresentaram uma interferência negativa acentuada no processo de degradação do corante. Os pesquisadores afirmam que essa redução na eficiência do processo pode estar relacionada provavelmente com a faixa de pH do tratamento e com a captura dos radicais responsáveis pela oxidação das moléculas.

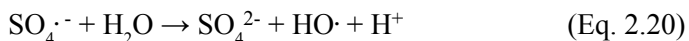
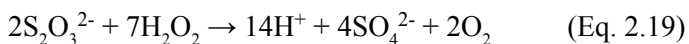
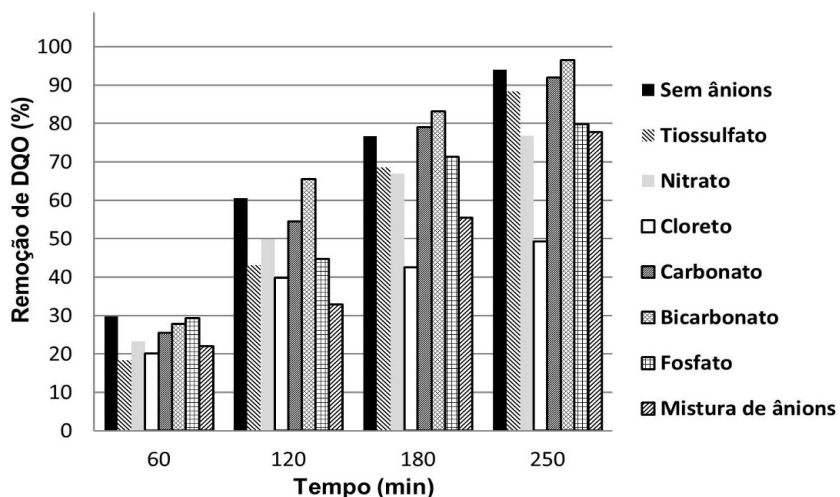


Figura 2.26 – Eficiência de remoção de DQO referente ao estudo do efeito dos ânions. Condições experimentais:  $\text{H}_2\text{O}_2$  na linha / UV, pH Inicial 10 e temperatura de 60°C

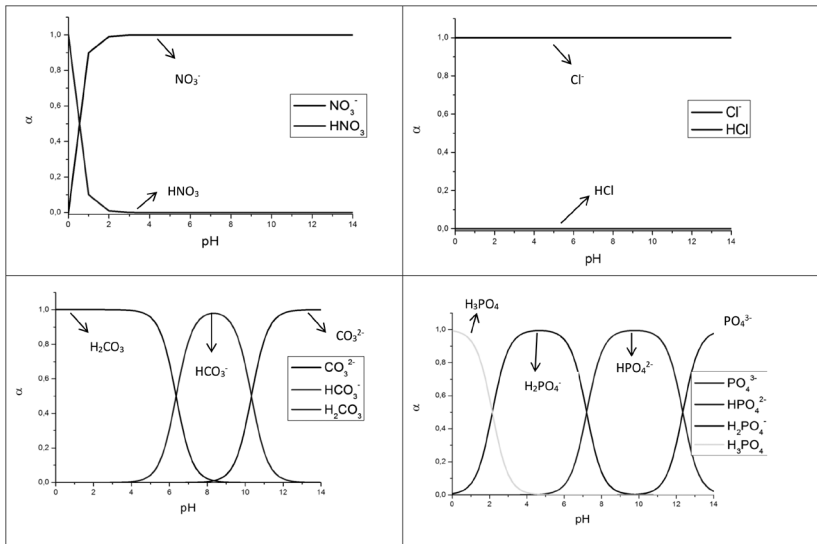


Fonte: Elaborada pelos autores.

Alguns pesquisadores, com o intuito de facilitar o entendimento do processo em relação ao comportamento dos ânions num processo de degradação via processos oxidativos avançados, buscam estudar a distribuição dessas espécies em solução em diferentes pH com auxílio de programas computacionais.

Ribeiro et al. (2014a) apresentaram curvas de distribuição de espécies dos ácidos nítrico, clorídrico, carbônico e fosfórico de acordo com o valor de pH. Nos experimentos usando o nitrato, obtiveram variação de pH inicial de 10 até 2,90. Nessa faixa de pH, o ânion  $\text{NO}_3^-$  apresentou-se disponível na solução, sendo provavelmente a espécie inibitória no tratamento do corante Reactive Red 198 (Figura 2.27). Para o ânion cloreto, em toda a faixa de pH, apresentou-se disponível na solução (Figura 2.27), demonstrando que a espécie química que reduziu a eficiência de remoção de DQO foi o cloreto. A Figura 2.27 mostra o comportamento dos ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  em função do pH. Para a degradação do corante Reactive Red 198 na presença de carbonato, o pH inicial da solução decaiu de 10 até um valor final de 7,25. Na presença de bicarbonato, apresentou uma variação de pH 10 até 7,5. Fazendo uma interpretação do gráfico de distribuição do  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , podemos observar que existiu uma variação das espécies presentes, pois, após 60 minutos de tratamento, as espécies predominantes na solução foram os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  para ambos os experimentos. Os pesquisadores também concluíram que, ao final dos tratamentos, a espécie  $\text{CO}_3^{2-}$  não existe na solução, ao passo que as espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$  predominaram na solução. Eles salientam que a melhor eficiência do processo com  $\text{HCO}_3^-$  se dá provavelmente devido ao tamponamento do sistema provocado pelas espécies presentes que deixam o pH numa faixa ótima de produção de radicais hidroxila. Nos experimentos realizados com o fosfato, houve uma variação do pH inicial de 10, sendo que a espécie predominante no meio é  $\text{HPO}_4^{2-}$ , para 7,35 no final do experimento. Portanto, neste caso, o efeito negativo na eficiência de remoção de DQO não se deu pelo ânion  $\text{PO}_4^{3-}$ , e sim, pelos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Figura 2.27).

Figura 2.27 - Curva de distribuição de espécies dos ácidos nítrico, clorídrico, carbônico e fosfórico



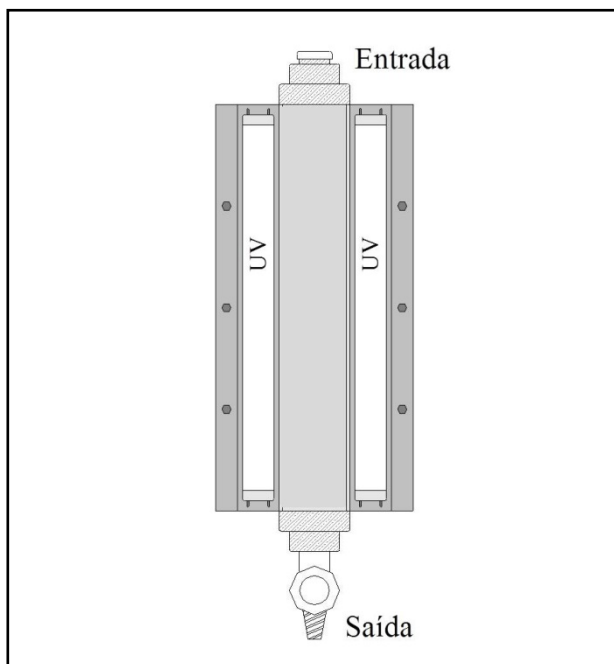
Fonte: Elaborada pelos autores.

## Efeito da vazão

Esse parâmetro apresenta grande relevância na eficiência dos processos de tratamento em geral. Nesse contexto, podemos incluir os processos oxidativos avançados que são tecnologias que visam à mineralização completa dos contaminantes e necessitam de maior tempo de tratamento, dependendo da característica físico-química do efluente.

Ribeiro et al. (2013) estudaram a influência da vazão na degradação do corante sintético Reactive Red 198 nas vazões 1, 2 e 3Lmin<sup>-1</sup>. Esse estudo foi realizado num reator fotoquímico de 1,20m de comprimento e 2,8cm de diâmetro interno constituída de um tubo de quartzo, com fonte de irradiação ultravioleta (UV) obtida por 7 lâmpadas germicidas de baixa pressão de vapor de mercúrio de 30watts (Philips) (Figura 2.28).

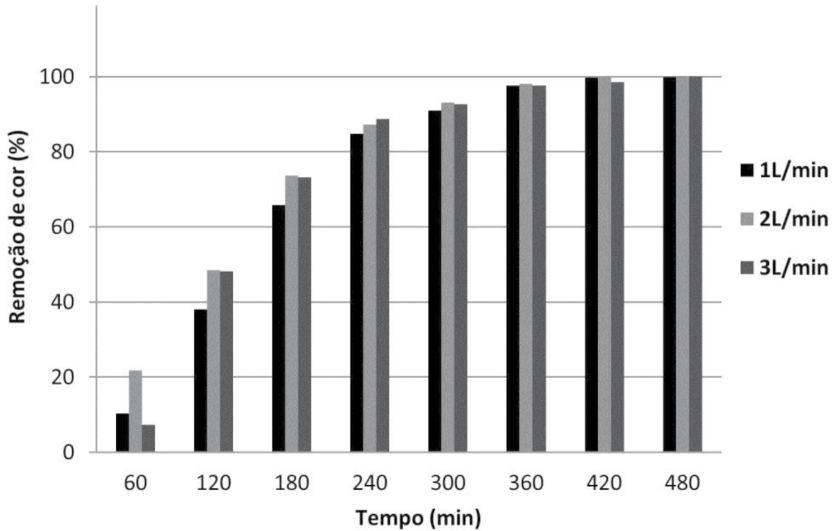
Figura 2.28 – Esquema geral do reator fotoquímico piloto usado no tratamento do corante pelo processo de oxidação avançada  $H_2O_2/UV$



Fonte: Elaborada pelos autores.

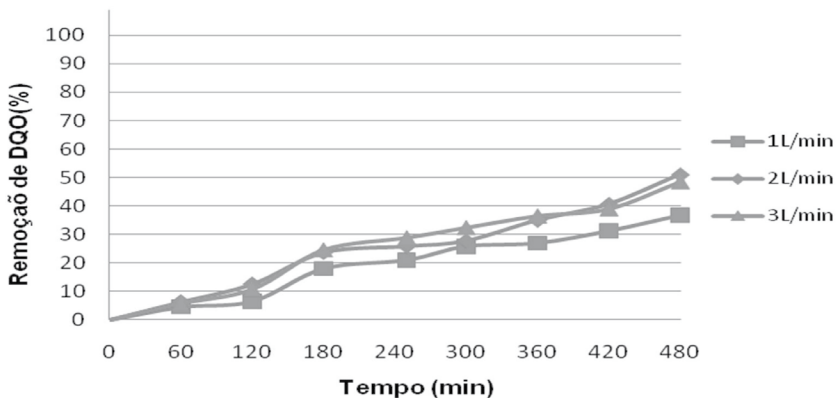
Os resultados mostrados pelos autores demonstraram uma pequena diferença na eficiência de remoção de cor e DQO entre as vazões estudadas (Figura 2.29 e 2.30). O estudo utilizando a vazão de  $2Lmin^{-1}$  apresentou uma descoloração mais eficiente frente às vazões de  $1Lmin^{-1}$  e  $3Lmin^{-1}$  em 480 minutos de tratamento. As taxas de descoloração referentes a esse estudo cinético mostraram que a vazão de  $2Lmin^{-1}$  apresentou um valor de  $K$  ( $0,0070 min^{-1}$ ) superior às vazões de  $1Lmin^{-1}$  ( $0,0060 min^{-1}$ ) e  $3Lmin^{-1}$  ( $0,0066 min^{-1}$ ). Os resultados da demanda química de oxigênio indicaram que o tratamento utilizando um fluxo de  $2Lmin^{-1}$  mostrou ser mais eficiente com uma redução de 51,08% na DQO, enquanto que os demais tratamentos obtiveram uma redução de 48,35% para  $3Lmin^{-1}$  e 36,63% para  $1Lmin^{-1}$ .

Figura 2.29 – Eficiência de remoção de cor referente ao estudo com três vazões diferentes. Condições experimentais:  $H_2O_2$  em linha / UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e potência de 210W



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 2.30 – Eficiência de remoção de DQO referente ao estudo de vazões. Condições experimentais:  $H_2O_2$  em linha / UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e 210W



Fonte: Elaborada pelos autores.

## Efeito da potência de radiação UV

Vários pesquisadores realizam estudos sobre esse tema com intuito de verificar sua influência na degradação de compostos químicos em geral. Na maioria dos estudos aplicados em efluentes têxteis, verifica-se que essa influência é positiva, pois o aumento da potência de radiação UV proporciona uma elevação no número de fótons emitidos pela fonte de radiação e, conseqüentemente, acarreta o favorecimento da produção dos radicais hidroxilas gerados no processo.

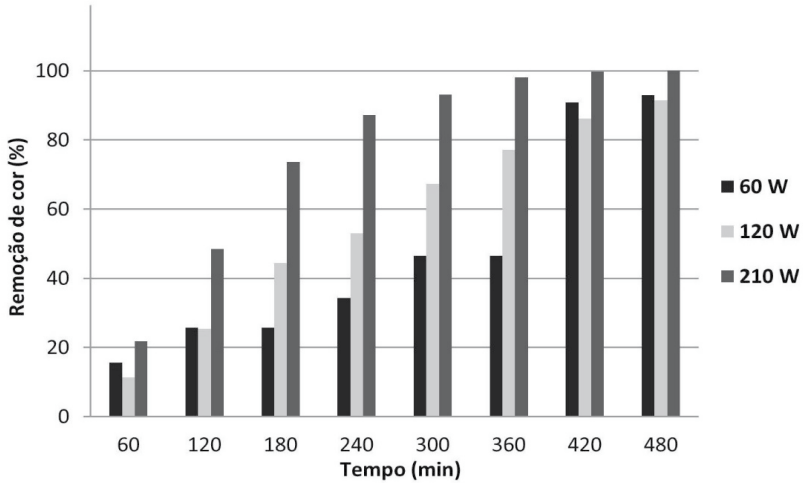
Ribeiro et al. (2013) relatam que o aumento da potência de radiação UV proporcionou o favorecimento na eficiência do processo de descoloração e redução de DQO (Figuras 2.31 e 2.32). Nesse estudo, os autores utilizaram três potências distintas: 60W, 120W e 210W. Os dados referentes às taxas de descoloração evidenciaram que a potência de 210W foi mais eficiente, pois apresentou um valor de K ( $0,0070 \text{ min}^{-1}$ ) maior do que as demais potências estudadas que obtiveram  $0,0019 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0036 \text{ min}^{-1}$  para 60W e 120W de potência, respectivamente. Os resultados apresentados para DQO revelam que o aumento na potência de radiação UV do reator proporcionou um aumento na eficiência de remoção de DQO. Para uma potência de 210W, obtiveram uma eficiência de 51,08%.

Chang et al. (2010) e Shu e Hsieh (2006) observaram em seus experimentos que o aumento na intensidade de radiação UV acarreta um aumento na eficiência do processo de remoção de DQO.

Essa elevação na eficiência se deu provavelmente a vários fatores. Dentre eles, podemos destacar:

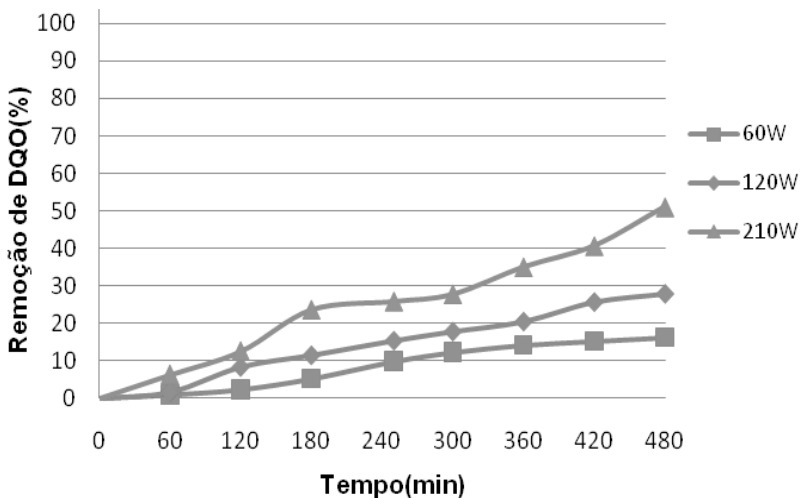
- Maior quantidade de fótons emitida pelas lâmpadas UV;
- Elevação da taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio com o aumento da potência de radiação UV (Figura 2.33), contribuindo na aceleração da taxa de fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e maior formação de radicais hidroxilas gerados durante o processo de tratamento;
- Maior formação de radicais hidroxilas que agem na quebra das ligações dos grupos cromóforos presentes nos corantes.

Figura 2.31 – Eficiência de remoção de cor referente ao estudo do efeito da potência de radiação UV. Condições experimentais:  $H_2O_2$  em linha / UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e fluxo de  $2Lmin^{-1}$



Fonte: Elaborada pelos autores.

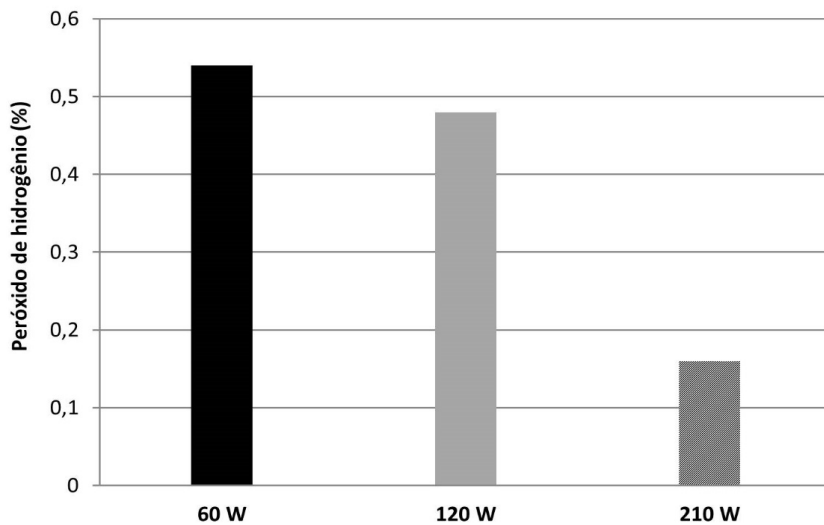
Figura 2.32 – Eficiência de remoção de DQO referente ao estudo de potência de radiação UV. Condições experimentais:  $H_2O_2$  em linha / UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e fluxo de  $2Lmin^{-1}$



Fonte: Elaborada pelos autores.



Figura 2.33 – Taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio em diferentes potências de radiação UV



Fonte: Elaborada pelos autores.

# PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO AGROTÓXICOS

*Ronaldo Ferreira do Nascimento*

*André Gadelha de Oliveira*

*Francisco Cláudio de Freitas Barros*

*Jefferson Pereira Ribeiro*

*Allen Lopes Barros*

*Eliezer Fares Abdala Neto*

## **Pesticidas**

**D**esde a segunda metade do século XX, tem havido grande aumento na produção agrícola para prover alimentos em quantidade suficiente para suprir as necessidades de nossa sempre crescente população mundial. A utilização de pesticidas na proteção de culturas, associada ao uso de fertilizantes minerais (nitrogênio, fósforo, potássio), irrigação intensiva e maquinaria mais eficiente tem promovido um aumento maciço na produção de alimentos nas áreas cultiváveis na superfície da terra. Os pesticidas ajudaram a reduzir significativamente as perdas de colheitas e melhorar o rendimento de culturas como trigo, milho, hortaliças, batata e algodão (NTOW, 2008).

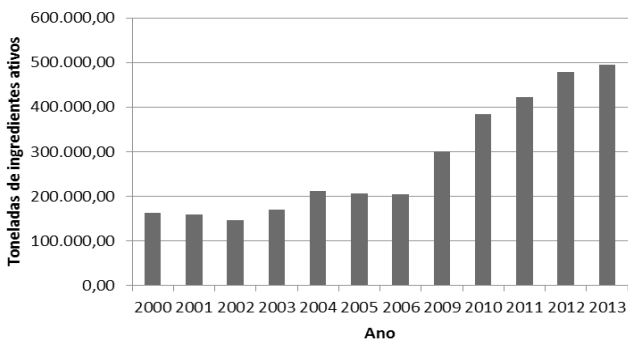
Os pesticidas, ou defensivos agrícolas, são compostos ou misturas que têm como objetivo impedir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga que esteja infestando e destruindo uma plantação. Há uma grande classe de compostos químicos que são usados como princípios ativos na formulação de pesticidas. Como exemplo, podemos citar os carbamatos, derivados do ácido fenilacético, triazinas e sulfonilureias

(herbicidas), organofosforados, organoclorados, piretrinas e piretroides (inseticidas) e ditiocarbamatos, sais de cobre e compostos de mercúrio (fungicidas) (SANTOS; OLIVEIRA, 2009).

Mas, apesar de seus efeitos benéficos, os efeitos negativos dos agrotóxicos acabam por gerar enormes riscos ao meio ambiente e aos seres vivos. Os pesticidas acabam contaminando águas subterrâneas ou de superfície em concentrações na ordem dos microgramas. Sua presença nessas fontes de água advém da intensa atividade agrícola atual. Além disso, resíduos de pesticidas contaminam o solo, acabando por persistirem nas culturas, entrando na cadeia alimentar de animais e seres humanos e contribuindo com a perda de biodiversidade e com a degradação de habitats naturais. Quando usados sem orientação adequada, pesticidas podem promover a ressurgência de pragas-alvo que acabaram por desenvolver resistência, além de contribuir com surtos de pragas secundárias imunes e causando prejuízos às espécies não-alvo suscetíveis aos seus efeitos (SATTLER; KÄCHELE; VERCH, 2007).

Neste contexto, o Brasil se tornou o principal consumidor de agrotóxico em 2010 (PELAEZ; SILVA; ARAÚJO, 2013). No ano de 2000, o Brasil apresentou um consumo de aproximadamente 162 mil toneladas de ingredientes ativos. Em 2013, esse número subiu para em torno de 495 mil, como pode ser visto na Figura 3.1 (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2015).

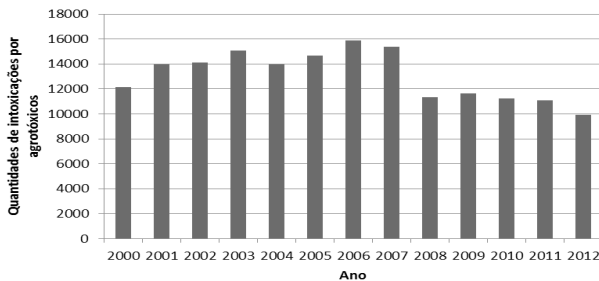
Figura 3.1 – Evolução do consumo de agrotóxico no Brasil do ano 2000 ao ano 2013



Fonte: Elaborada pelos autores.

Contudo, o aumento no consumo de agrotóxico parece não influenciar nos casos de intoxicações em humanos registrados no Brasil, pois, ao longo do mesmo período, houve uma diminuição da quantidade desses casos como pode ser observado nos números apresentados pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas (2015), Figura 3.2.

Figura 3.2 – Números das quantidades de intoxicações por agrotóxicos no Brasil entre os anos de 2000 e 2012



Fonte: Elaborada pelos autores.

A contaminação por agrotóxicos pode ocorrer por via direta, por aplicação de agrotóxicos no controle de algas e insetos, lançamentos de efluentes industriais e domésticos sem tratamento prévio; e por via indireta, por lixiviação do agrotóxico no solo, da erosão e pela precipitação. Outra forma de contaminação pode ocorrer pela disposição inadequada das embalagens vazias contendo resíduos de agrotóxicos, possibilitando a contaminação do solo e das águas.

Os efluentes de indústrias de agrotóxicos são gerados pela limpeza de equipamentos de formulação, lavagem de derramamento, lavagem de tambor, dispositivos de controle de poluição do ar, área de escoamento e esgotos de laboratório (WANG et al., 2006). Os agrotóxicos geralmente são comercializados em produtos formulados como concentrados emulsionáveis ou partículas sólidas (TADEO, 2008). Os agrotóxicos podem ser classificados quanto ao seu organismo-alvo (fungicida, herbicida, inseticida, etc.) e grupo químico (organoclorados, organofosforados, carbamatos, etc.).

Em pesquisas realizadas nas regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil, foram encontrados agrotóxicos em amostras de mananciais hídricos e chuvas. Os locais foram escolhidos por estarem próximos às

grandes áreas de cultivos de arroz, milho, soja e algodão (MOREIRA et al., 2012; SILVA et al., 2009; GRÜTZMACHER et al., 2008).

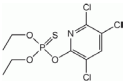
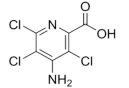
Duavía et al. (2015) encontraram níveis dos agrotóxicos cipermetrina e malationa nos rios Cocó e Ceará na cidade de Fortaleza-CE. Os autores apontam como fontes prováveis de contaminação desses dois compostos as atividades humanas, sendo as principais fontes de domissanitários em ambos os rios o controle de pragas com produtos de venda livre (uso doméstico), o uso em campanhas de saúde pública e controle de pragas urbanas por empresas especializadas.

Desde que atualmente não é possível ter uma produção de alimento em larga escala sem o uso de agrotóxicos, necessitamos criar e/ou aprimorar mecanismos que impeçam a contaminação de ambientes em torno do uso ou produção de agrotóxicos. Em um estudo passado, tem sido encontrado que menos de 0,1% da quantidade de agrotóxico aplicado alcança o organismo alvo, e os outros 99,9% movem-se para outros compartimentos ambientais como as águas superficiais e subterrâneas (RIBEIRO et al., 2007).

O Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia, por meio da Diretiva 2013/39/EU (DIRECTIVE, 2013), relataram alguns agrotóxicos como substâncias prioritárias os quais representam um alto risco para ambientes aquáticos.

Entre alguns dos pesticidas mais amplamente utilizados no planeta, temos o clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-iridinil-fosfotioato) e o picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinocarboxílico). Suas estruturas e fórmulas químicas são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Fórmulas estruturais, fórmulas moleculares e algumas propriedades dos pesticidas clorpirifós e picloram

Pesticida	Fórmula estrutural	Fórmula molecular	Tempo de meia-vida no solo	Solubilidade em água, 20° C	Ponto de degradação	DL <sub>50</sub> oral
Clorpirifós		C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	60-120 dias	1,05 mg.L <sup>-1</sup>	170° C	64 mg.Kg <sup>-1</sup>
Picloram		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20-300 dias	560 mg.L <sup>-1</sup>	179° C	4,012 mg.Kg <sup>-1</sup>

Fonte: Pesticide Properties DataBase (2015).

O clorpirifós é um inseticida organofosforado que começou a ser produzido em 1965 e é largamente utilizado para o controle de vários tipos de insetos no solo ou na folhagem de uma grande variedade de culturas e plantas ornamentais. É também utilizado para o controle de pragas domésticas, principalmente cupins. Quimicamente, é uma substância cristalina incolor, praticamente insolúvel em água, mas altamente solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Pode ser encontrado no comércio na forma de concentrados emulsionáveis, grânulos, produtos para nebulização e microcápsulas. Pode ser absorvido via contato oral ou inalação. É moderadamente tóxico para os seres humanos, mas sua exposição excessiva pode produzir sintomas típicos de intoxicação aguda por organofosforados, afetando o sistema nervoso central, sistema cardiovascular e o sistema respiratório (SINHA et al., 2006).

O picloram é um herbicida usado para controle de ervas daninhas em pastagens e culturas de trigo, cevada e aveia. Foi o primeiro herbicida ácido piridinocarboxílico sintético, desenvolvido pela Dow Química em 1960, sendo fitotóxico em doses extremamente baixas (PLIMMER, 2003). É moderadamente persistente no ambiente do solo, com vida média estimada de 90 dias. A fotodegradação é significativa apenas na superfície do solo. Quando puro, é um sólido incolor bastante solúvel em compostos polares e, por praticamente não se volatilizar, constitui um risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (ÖZCAN et al., 2008). Apresenta toxicidade moderada nos olhos e apenas leve toxicidade para a pele. A intoxicação por grandes quantidades pode provocar náuseas (PARENT, 2005).

## **Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos**

Entre os procedimentos mais usados para remover ou destruir compostos orgânicos tóxicos, estão a incineração, o tratamento biológico e a adsorção. A incineração, além de ser um procedimento de alto custo e envolver a possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta, é inviável quando se trata de um grande volume de solução, como é o caso de banhos carrapaticidas.

Tratamentos biológicos, mesmo sendo eficientes em relação a outros processos, têm a desvantagem de levar longos períodos para que o efluente atinja os níveis exigidos. Procedimentos alternativos como adsorção utilizando carvão ativado ou fibras vegetais, como a casca do coco e o bagaço de cana-de-açúcar, não promovem a destruição dos compostos (GROMBONI, 2008). A Tabela 3.2 apresenta as vantagens e desvantagens de cada um desses procedimentos.

Tabela 3.2 - Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Incineração	Promove a degradação química dos contaminantes.	Formação de compostos mais tóxicos que o contaminante original; custo elevado.
Tratamento Biológico	Tratamento de grandes volumes de efluentes com custos relativamente baixos.	Perdas de substratos tóxicos por volatilização; ineficiência na degradação de compostos de alta massa molar.
Adsorção	Transferência das substâncias contaminantes para uma nova fase com volume significativamente reduzido.	Os contaminantes não são degradados ou eliminados, apenas concentrados.

Fonte: Elaborada pelos autores.

## Processos oxidativos avançados

### Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados

Para a remoção de compostos, como os agrotóxicos, presentes em ambientes aquosos, os métodos convencionais de tratamento de água frequentemente não são efetivos (BAIRD, 2002). Em indústrias que fabricam produtos sujeitos a contaminação por agrotóxicos, têm sido usadas técnicas como *air stripping*, adsorção, hidrólise e oxidação química no tratamento de seus efluentes (WANG et al., 2006).

Considerando o caráter recalcitrante dos agrotóxicos, a remoção desses compostos usando os processos oxidativos avançados (POAs) tem sido usada nos últimos anos (BARANDA; FUNDAZURI;

MARAÑÓN, 2014; ABDESSALEM et al., 2010; RAMOS-DELGADO et al., 2013; YANG et al., 2014). Os estudos foram conduzidos de diversas maneiras, por exemplo, diferentes métodos de POAs, diferentes catalisadores, diferentes formas do reator, faixas de pH, Tabela 2.

A utilização de POAs em escala piloto apresenta algumas dificuldades a serem vencidas, por exemplo, a utilização de radiação proveniente de lâmpadas, o que poderá encarecer o tratamento. Assim, estudos em escala piloto têm escolhido utilizar a luz solar como fonte de radiação (PEREZ et al., 2006; KOSITZIA et al., 2004; AL MOMANI; SHAWAQFEH; SHAWAQFEH, 2007; NAVARRO et al., 2009). Outra dificuldade mencionada pelos pesquisadores refere-se à limitação do uso dos catalisadores pela necessidade de recuperação dos mesmos após a reação, porém, têm sido realizados estudos que verificam a eficiência de catalisadores suportados (SHARMA; KUMARI; SUBRAHMANYAM, 2008; SHARMA et al., 2009).

Neste contexto, vários trabalhos têm avaliado o potencial dos processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos no tratamento de efluentes aquosos contaminados por defensivos agrícolas.

Evgenidou et al. (2007) usaram processos de remoção fotocatalítica dos pesticidas paration metil e dimetoato com  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  sob diferentes condições de concentração de ferro, concentrações de oxidantes e temperatura. Os resultados demonstraram que apenas o sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foi capaz de mineralizar completamente ambos os pesticidas. Mijin et al. (2009) avaliaram a degradação de suspensões aquosas do herbicida metamitrona fotocatalisada por ZnO sob luz UV. A quase completa mineralização do composto foi atingida em 4h de tratamento. Martín et al. (2009) realizaram a degradação de uma mistura contendo os pesticidas dimetoato, oxidemetolmetil, carbaril e metidation ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada pesticida) combinando processo foto-Fenton homogêneo ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) sob luz solar em meio ácido com um estágio de tratamento adicional com lodo ativado em sistema descontínuo. A completa degradação dos quatro pesticidas ocorreu em, no máximo, 80 minutos. Song et al. (2009), realizaram o tratamento do biocida 4-cloro-3,5-dimetilfenol em meio aquoso e avaliando os efeitos isolados e combinados de ozônio e de radiação ultravioleta ( $365 \text{ nm}$  e  $24 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). O melhor tratamento envolveu a combinação de  $\text{O}_3$  e UV, com 99% de remoção de COT.



Soluções aquosas de 100 mL do herbicida azimsulfuron 60 mg. L<sup>-1</sup> foram tratadas empregando filmes nanocristalinos de TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador em sistema descontínuo. Os resultados mostraram que soluções desse herbicida podem ser totalmente fotodegradadas em um tempo de algumas horas, usando radiação UVA de 0,79 mW.cm<sup>-2</sup> (PELENTRIDOU et al., 2009).

Klamerth et al. (2009) estudaram a decomposição do pesticida clorfeninfos via reação foto-Fenton sob radiação solar (22 W.m<sup>-2</sup>) em sistema descontínuo e temperaturas entre 2 e 35 °C. Em todas as experiências, foi observada forte mineralização e degradação do clorfeninfos. Seus produtos de degradação, tais como 2,4-diclorofenol, ácido 2,4-diclorobenzoico e trietilfosfato foram decompostos em íons acetato, formato, maleato, cloreto e fosfato.

A degradação do alachlor por ozonização direta e processo de oxidação avançada O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi investigada por Qiang et al. (2010). Apesar de alcançar valores de degradação acima de 80%, a toxicidade das soluções de alachlor tratadas foi ligeiramente reduzida.

A degradação fotoquímica de tiaclopride com lâmpada de mercúrio de alta pressão e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada por Abramović, Banić e Šojić (2010). Com pH do meio de 2,8 e uma proporção molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/tiaclopride de 220, a quantidade de tiaclopride retirada do meio foi de 97% em cerca de 120 minutos. O tratamento isolado com radiação UV ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não resultou em degradação significativa do composto.

Madhavan, Grieser e Ashokkumar (2010) trataram amostras aquosas contendo cloridrato de formetanato por meio de sonólise, fotocatalise e sonofotocatalise em sistemas homogêneos (Fe<sup>3+</sup>) e heterogêneos (TiO<sub>2</sub>). A sonofotocatalise homogênea e heterogênea apresentaram os melhores resultados de mineralização do pesticida em 3 horas de tratamento, conforme mostraram as medidas de COT.

Oliveira, Alves e Madeira (2014) realizaram estudos de degradação do clorpirifós em sistema contínuo de POA UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formado por um reator tubular de PVC (260mm x 20mm d.i.) contendo uma lâmpada germicida UV-C (254nm). Com uma vazão de amostra de 10ml.min<sup>-1</sup>, atingiu aproximadamente 96% de remoção do composto em 8 horas de tratamento. As condições de tratamento e os resultados destes trabalhos estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Comparação de estudos de degradação de pesticidas por POA encontrados na literatura

Estudo	Sistema	Análito	Volume da Amostra, mL	Concentração Inicial, mg.L <sup>-1</sup>	Remoção do Análito, %	pH	Remoção de COD <sub>5</sub> , %	Remoção de CO <sub>2</sub> , %	Tempo de Reação, min
Evgendou et al. (2007)	UV/Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	paration metil		25,0	100c	2,9	95	-	60
Zhang et al. (2009)	MO/UV/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	Dimetato		25,0	100d	2,9	95	-	225
Mijin et al. (2009)	UV/ZnO	Metamitrona	50	9,0	~100	7,0	-	56	240
Martin et al. (2009)	UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + lodo ativado	Dimetato			100				40
		oxidemetolmetil		50,0	100	2,8			70
		Carbaryl			100				80
		Metidation			100				40
Song et al. (2009)	O <sub>3</sub> UV/O <sub>3</sub>	4-cloro-3,5-dimetilfenol		100,0	-	4,0		15	
						11,0		49	75
						4,0		99	
						11,0		59	
Pelenidou et al. (2009)	UV/TiO <sub>2</sub>	azimsulfuron	100	60,0	100	4,7	-	-	600
Klameth et al. (2009)	UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Batelada)	clorfenvinfos	250	2,0 x 10 <sup>-3</sup>	~100	2,6	60	-	-
Qiang et al. (2010)	O <sub>3</sub> UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Alachlor		5,5 x 10 <sup>-3</sup>	84	7,0	-	-	60
				10,0 x 10 <sup>-3</sup>	94				
Madhavan et al. (2010)	US/UV/TiO <sub>2</sub>	cloridrato de formetanato	250	0,07 x 10 <sup>-3</sup>	-	2,5	-	-	20,1
									74,7
									74,7
									7,2
									13,4
60,8									
Abramović et al. (2010)	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tiaclopride	-	0,32 x 10 <sup>-3</sup>	97	2,8	-	-	120
Oliveira et al. (2014)	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	clorpirifos	2000	100	~96	8,00	-	-	480

Fonte: Elaborada pelos autores.

## Processos Oxidativos Avançados (POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Vários parâmetros afetam a degradação de agrotóxicos em sistema contínuo de POA - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste tópico, são apresentados resultados obtidos na literatura.

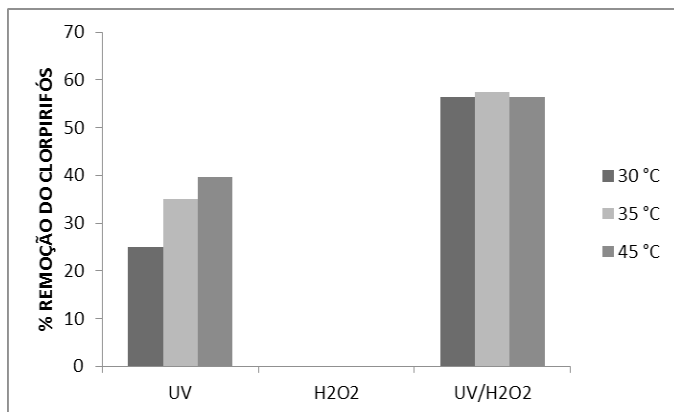
### *Efeito da temperatura*

Apesar de importante, o efeito da temperatura não é um parâmetro que tem sido muito investigado na remoção de agrotóxico por POAs UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma das justificativas para isso deve-se à decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em temperaturas elevadas, a qual ocorre com um aumento na taxa de decomposição de aproximadamente 2,5 vezes a cada 10°C de incremento na temperatura, Equação 3.1 (MATTOS et al., 2003).



Oliveira et al. (2014) estudaram o efeito da temperatura na remoção do agrotóxico clorpirifós e verificaram que não houve aumento na eficiência quando foi aplicado o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ao passo que, no uso do sistema simples UV, o efeito foi pronunciado para temperatura de 45°C como visto na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Efeito da temperatura na remoção do clorpirifós



Fonte: Elaborada pelos autores.

Li et al. (2010) observaram que a temperatura influenciou positivamente a degradação do ácido clofibrico. Os autores constataram que quanto mais elevada foi a temperatura, mais eficiente a degradação do agrotóxico. Atribuíram a esse comportamento o fato de a elevação da temperatura aumentar a frequência de colisão de moléculas em solução.

Cao et al. (2005) estudaram o efeito da temperatura na degradação do agrotóxico clorfenapir usando UV/TiO<sub>2</sub> e verificaram que a taxa de degradação aumentou com o aumento da temperatura na faixa de 25 a 55 °C. Por outro lado, Saien e Kherzrianjoo (2008) constataram que a degradação do agrotóxico carbendazim por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> não foi dependente na faixa de temperatura de 15-45°C, provavelmente devido à baixa energia de ativação da reação fotocatalítica. Usando também o método, UV/TiO<sub>2</sub>, Liu et al. (2009) observaram que aumento da temperatura melhorou a remoção do agrotóxico triclofon. A faixa de trabalho usada foi 30 a 70°C, com uma eficiência de degradação de 69,1%.

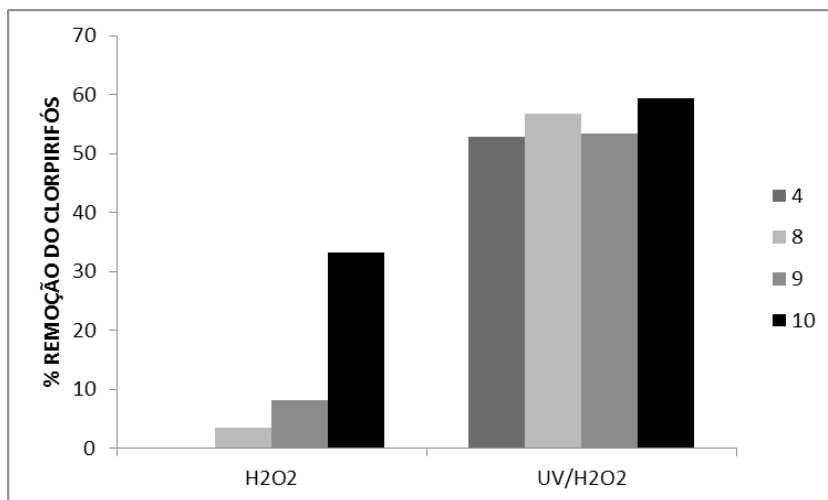
Zapata et al. (2009) estudaram quatro diferentes temperaturas (25, 35, 42 e 50°C) na remoção dos agrotóxicos dimetoato, oxamil, pirimetanil, metomil e imidaclopride. Os resultados obtidos indicaram uma melhora no processo. Segundo os autores, isso pode ser explicado pela regeneração dos íons Fe<sup>2+</sup> a partir de Fe<sup>3+</sup>. Também foi observado que, sob temperatura de 50°C, o processo perdeu eficiência, e os autores creditam à ocorrência de precipitados de ferro, a qual diminui a concentração do catalisador (ferro) na solução. Também não houve diferença no consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas temperaturas estudadas.

### *Efeito do pH*

O pH afeta majoritariamente a taxa de remoção de um agrotóxico, mas também pode afetar a taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o equilíbrio iônico e os compostos orgânicos solúveis em solução, bem como a carga líquida na superfície do catalisador (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; OLIVEIRA, 2009). De Oliveira et al. (2014) estudaram o efeito de pH, usando os sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na remoção do agrotóxico clorpirifós, Figura 3.4. Os autores verificaram que o método

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mais eficiente na remoção do clorpirifós, em pH 10 se comparado às degradações ocorridas nos outros valores de pH.

Figura 3.4 – Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós nos sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob influência do pH



Fonte: Elaborada pelos autores.

Legrini, Oliveros e Braun (1993) indicaram que, em pH alcalino, a taxa de fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta. Isto pode ser atribuído à formação do ânion HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que apresenta maior coeficiente de absorção molar (240 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> em 254nm) do que o próprio peróxido de hidrogênio (18,6 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> no mesmo comprimento de onda). No gráfico de distribuição de espécie do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mostrado na página 69, pode ser observado que a espécie HO<sub>2</sub><sup>-</sup> começa a ser formada quando em pH 8,5. Para a remoção do clorpirifós usando apenas o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a melhor eficiência foi encontrada em pH 10. Isto pode ser explicado pelo ânion perhidroxila (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) interagindo com o peróxido de hidrogênio formando ânions-radicais superóxidos. As equações são mostradas na página 67 (MACHADO; RUGGIERO; NEUMANN, 1994).

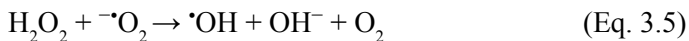
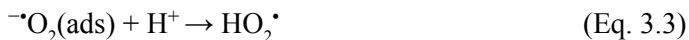
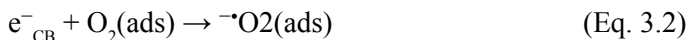
Shemer e Linden (2006) estudaram a remoção do agrotóxico diazinon em pH 4, 7 e 10 usando apenas radiação UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A remoção foi investigada apenas pela radiação UV, os autores reportam que, em pH 4, existem moléculas do diazinon na sua forma protonada, a qual tem menor reatividade sob a radiação em comparação com a forma desprotonada. No uso do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a taxa de remoção do diazinon foi reduzida em pH 10. Essa perda de eficiência pode ser justificada pela maior taxa de autodecomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em soluções alcalinas (CHU, 2001).

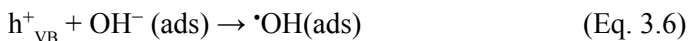
Gao, Deng e Zhao (2009), usando o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, observaram que a melhor remoção do agrotóxico ametrina foi alcançada em meio ácido (pH 5), mas a diferença na remoção não foi marcante nos demais pH estudados.

Moussavia et al. (2014) estudaram o efeito de pH (5; 7,5 e 9) para a remoção do agrotóxico diazinon usando o sistema UV-C/ZnO. Para esse estudo, os autores encontraram uma melhor remoção em pH 7,5 (93,3%). Os autores reportam que, em pH > 2,6, as moléculas do diazinon são carregadas negativamente (pKa 2,6), e, para pH < 9, a superfície do catalisador fica carregada positivamente, assim, uma maior quantidade de diazinon foi adsorvida na superfície do catalisador quando houve aumento de pH de 5 para 7. Os autores sugerem que, nesse comportamento em pH alcalino, poderá ocorrer: (1) formação de uma espécie não-reativa, Zn(OH)<sub>2</sub>, na superfície do catalisador com inibição da formação de OH e (2) dissolução do ZnO que limita a geração do radical HO·.

Saien e Kherzrianjoo (2008) verificaram que, em valores de pH entre 3 e 4, a remoção do agrotóxico carbendazim foi significativa. Os autores sugerem que, em pH 3, o carbendazim se encontra na sua forma protonada (pKa 4,5), a qual é mais estável sob radiação UV. Além disso, devido à carga positiva na superfície do catalisador (TiO<sub>2</sub>, pzc 6,25), ocorreu baixa remoção do carbendazim. Em pH 4, há mais moléculas do carbendazim na sua forma não protonada, promovendo uma maior adsorção na superfície do catalisador e promovendo uma maior degradação do carbendazim. Aliado à formação do HO·, a presença de oxigênio dissolvido em soluções ácidas ajudaram a degradar o carbendazim conforme as equações 3.2-3.5 (CHEN et al., 2001):



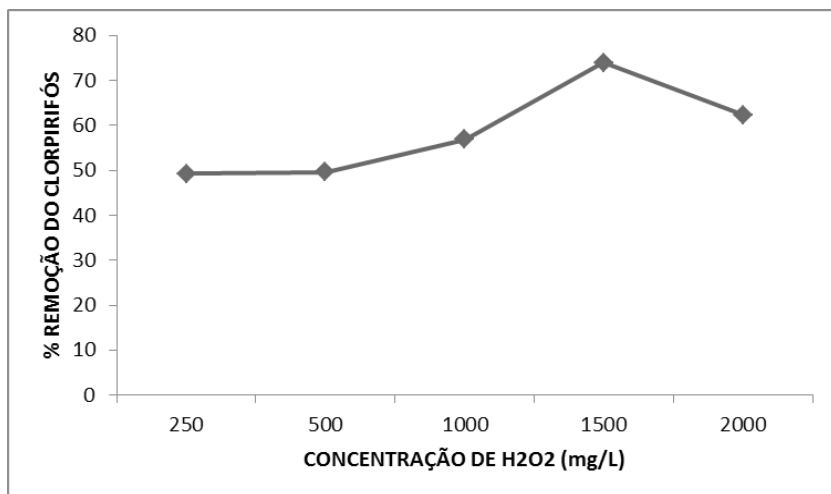
Os autores também afirmam que, em pH básico, a presença de  $OH^-$  nas proximidades da superfície do catalisador leva à geração de  $HO_2\cdot$ , Equação 3.6.



### *Efeito da concentração do oxidante e/ou catalisador*

Gao, Deng e Zhao (2009) investigaram o efeito da dosagem do  $H_2O_2$  (0 a  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ ) na remoção do agrotóxico ametrina usando UV/ $H_2O_2$ . Eles observaram que o aumento da dosagem do  $H_2O_2$  proporcionou um aumento na taxa de remoção do agrotóxico, de acordo com a determinação da constante da reação de pseudo-primeira ordem ( $k$  0,04 a  $0,15 \text{ min}^{-1}$ ). A dosagem do  $H_2O_2$  também foi um parâmetro estudado por Oliveira et al. (2014), Figura 3.5. Os resultados mostram que, com o aumento da concentração do  $H_2O_2$  de 250 a  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ , houve uma melhora na remoção do clorpirifós de 49,19 a 73,86%. Contudo, quando os autores usaram uma concentração maior do que  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , houve uma redução de eficiência do processo, a qual pode ser explicada pelo fato de o  $H_2O_2$  agir como sequestrador de radicais hidroxilas. As equações são apresentadas na página 65 (BIELSKI et al., 1985; BUXTON et al., 1988; KOPPENOL; BUTLER; VAN LEEUWEN, 1978; SEHESTED; RASMUSSEN; FRICKE, 1968).

Figura 3.5 – Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós no sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob influência da dosagem do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Elaborada pelos autores.

Liu et al. (2009) estudaram o efeito da concentração do TiO<sub>2</sub> na remoção do agrotóxico triclorfon. Eles trabalharam na faixa de 5 a 10g.L<sup>-1</sup> de catalisador e encontraram uma melhora na eficiência do tratamento quando a concentração do catalisador foi de 5 para 8g.L<sup>-1</sup>, removendo ao redor de 23,1% e 59,2% do composto alvo, respectivamente. Isso é esperado, pois, com o aumento na concentração do catalisador, aumenta o número de fótons absorvidos e consequentemente a geração de radicais hidroxilas. Entretanto, quando os autores elevaram a concentração além de 8 g.L<sup>-1</sup> de catalisador, houve uma perda de eficiência devido a efeitos de dispersão e blindagem, bem como a agregação de partículas do catalisador. Rajeswari e Kanmani (2009) também observaram um comportamento semelhante de efeito da concentração do TiO<sub>2</sub> na remoção do agrotóxico carbendazim. Os autores observaram um aumento na taxa de remoção com o aumento da concentração até 1g.L<sup>-1</sup>. Contudo, concentrações acima de 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> provocaram perdas de eficiência na remoção.



O aprimoramento na remoção do agrotóxico metaldeído com o aumento da concentração do  $H_2O_2$  e do  $TiO_2$  foi também observado por Autin et al. (2012). Os autores verificaram o uso do  $H_2O_2$  na faixa de 0,8 – 100 mM e  $TiO_2$  na faixa de 0,01 – 2 mM. A concentração de  $H_2O_2$  que apresentou uma melhor remoção foi 8 mM. Acima dessa concentração, a eficiência diminuiu devido ao excesso de  $H_2O_2$ , o qual sequestrou radicais  $HO\cdot$ .

A remoção do agrotóxico trifluarino em águas naturais foi estudada com a combinação  $O_3$  e  $H_2O_2$  (CHELME-AYALA et al., 2011). Foi observado que o aumento da concentração do  $O_3$  de  $4 \times 10^{-5}$  a  $20 \times 10^{-5}$  M resultou em uma melhor remoção do trifluarino. Alguns pesquisadores reportam que a razão molar  $H_2O_2/O_3$  deve ser de 0,4 a 0,6. Contudo, razões molares menores do que 0,5 poderiam limitar a quantidade de  $HO$  gerada, e com razões molares maiores do que 0,5, o  $H_2O_2$  poderá agir sequestrando  $HO\cdot$  (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987).

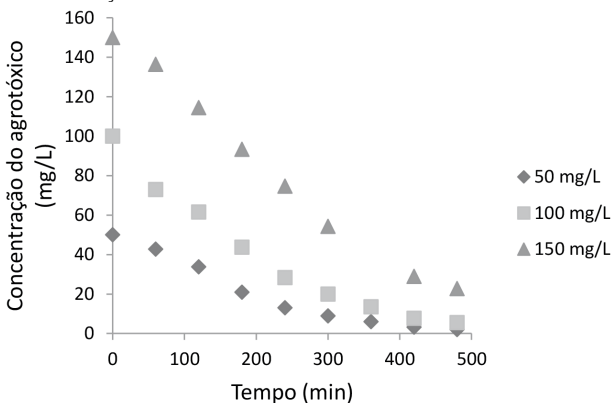
Bensalah, Khodary e Abdel-Wahab (2011) estudaram uma combinação envolvendo a concentração de 0,2 mM de mesotrina, 1mM de  $Fe^{2+}$ , em pH 3,5 para a remoção do agrotóxico mesotrine usando diferentes concentrações de  $H_2O_2$ . Os autores usaram uma concentração de  $H_2O_2$  de 2 a 20 mM. Todas as concentrações estudadas de  $H_2O_2$  obtiveram remoção total do mesotrine, contudo o tempo de remoção foi menor à medida que a concentração do  $H_2O_2$  aumentou de 2 a 16 mM, reduzindo de 40 minutos para 15 minutos. Contudo, o aumento para 20 mM de  $H_2O_2$  não afetou a eficiência do sistema.

### *Efeito da concentração do agrotóxico*

Efluentes de indústrias de agrotóxicos possivelmente apresentam concentração de agrotóxico maior do que um corpo hídrico que sofre contaminação pelo uso de agrotóxico em alguma atividade doméstica. Assim, é importante conhecer como a concentração do agrotóxico influenciará a eficiência do processo. Oliveira et al. (2014) verificaram que o aumento da concentração do clorpirifós de 50 a 150  $mg.L^{-1}$  diminuiu a eficiência de remoção do clorpirifós (de 95,92% a 84,85%) em 480 minutos, Figura 3.6. Os autores acreditam que esse comportamento

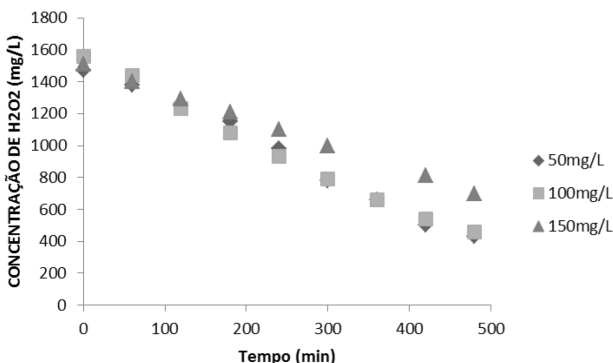
foi devido a alta concentração do clorpirifós ter impedido que as moléculas do  $H_2O_2$  absorvessem a radiação UV e assim não promovendo a formação do  $HO^\bullet$ , como pode ser visto pelo consumo do  $H_2O_2$  ser abaixo quando comparado com os outros experimentos de concentrações menores do agrotóxico apresentado na Figura 3.7.

Figura 3.6 – Curvas de remoção do agrotóxico para as três concentrações estudadas



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 3.7 – Perfil do  $H_2O_2$  obtido nos experimentos do efeito da concentração do agrotóxico para as concentrações estudadas



Fonte: Elaborada pelos autores.

A degradação do agrotóxico ametrina também foi avaliada quanto ao efeito da concentração inicial. O efeito da concentração inicial no processo de degradação dos compostos pode ser visto pela diminuição nos valores das constantes de pseudo-primeira ordem obtidas. Com o aumento da concentração de 1 a 5 mg.L<sup>-1</sup>, houve uma diminuição de k de 0,38 a 0,12 min<sup>-1</sup>. Segundo os autores, o motivo é a quantidade de HO<sup>•</sup> gerada não ser suficiente para a degradação da ametrina (GAO; DENG; ZHAO, 2009).

A remoção fotocatalítica do agrotóxico carbendazim usando TiO<sub>2</sub> como catalisador foi influenciada pela concentração inicial do carbendazim de acordo com os resultados obtidos por (RAJESWARI; KANMANI, 2009). Usando 1g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, pH 6 e variando a concentração de 20 a 100mg.L<sup>-1</sup> do carbendazim, os autores encontraram uma diminuição na porcentagem de remoção do carbendazim de 52% (20mg.L<sup>-1</sup>) para 33% (100mg.L<sup>-1</sup>). Segundo os autores, com a baixa concentração do carbendazim, a quantidade de radicais hidroxilas gerada foi suficiente para a remoção do agrotóxico. Entretanto, com o aumento da concentração do carbendazim, a quantidade de radicais hidroxilas gerada não foi o bastante. A explicação é que o aumento da concentração do carbendazim provoca a redução da quantidade de fótons que atinge a superfície do catalisador e, assim, menor será a geração de radicais hidroxilas.

### *Efeito da presença de ânions na degradação de agrotóxico*

A eficiência do processo também é influenciada pela composição química da amostra. Alguns ânions como cloreto (Cl<sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) são considerados por sequestrarem os HO<sup>•</sup>. As equações referentes ao estudo desses ânions são apresentadas na página 71 (BUXTON et al., 1988; GAO; DENG; ZHAO, 2009).

Oliveira et al. (2014) estudaram o efeito dos ânions cloreto, nitrato, fosfato e bicarbonato na remoção do clorpirifós usando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para fundamentar as discussões apresentadas nesse estudo, foram utilizados os gráficos de distribuição de espécies apresentados na página 76.

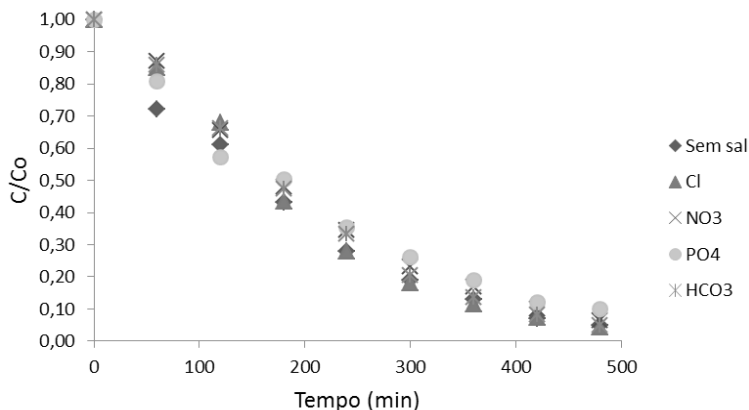
Os resultados mostrados na Figura 3.8 indicam que não houve influência significativa na remoção do agrotóxico na concentração estudada dos ânions (10mM) se comparada à remoção sem a presença desses ânions, sendo o ânion fosfato o que afetou mais a eficiência. Na Figura 3.9, é demonstrado o comportamento do pH durante os experimentos.

No experimento realizado com o fosfato, o pH decresceu de 8,61 (pH inicial) para 6,9 (pH final), sendo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  as espécies predominantes nessa faixa de pH. Ao final do experimento, o pH final (pH 6,99) é neutro. Portanto, neste caso, o pequeno efeito negativo na remoção não se dá pelo ânion  $\text{PO}_4^{3-}$ , e sim, pelos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Para os ânions cloreto e nitrato, ambos são bases fracas e estão presentes na solução dentro da faixa de pH estudada. Na faixa de pH em que ocorreu o experimento, os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  estão presentes.

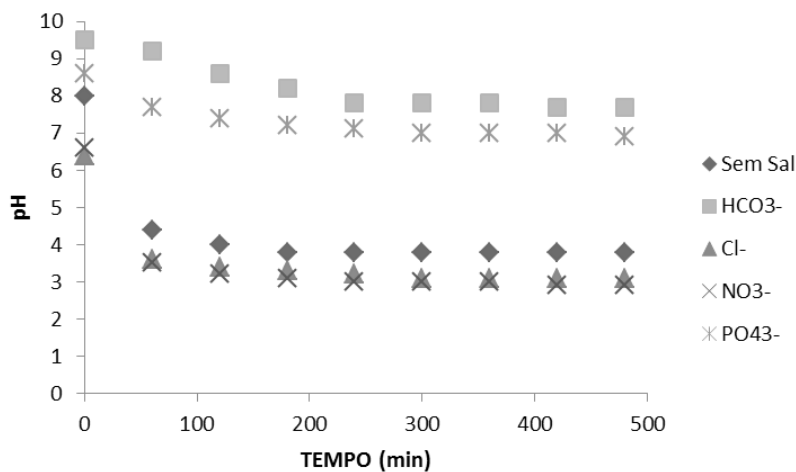
Pela Figura 3.10, podemos observar que o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante os experimentos apresentou comportamento diferente quando comparado com o experimento sem a presença dos ânions. Para cloreto, nitrato e fosfato, houve inibição no consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Contudo, para o ânion bicarbonato, houve um aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esse comportamento pode ser explicado pela reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença do íon carbonato (ZHOU et al., 2013).

Figura 3.8 – Curvas de remoção do agrotóxico com e sem adição dos ânions



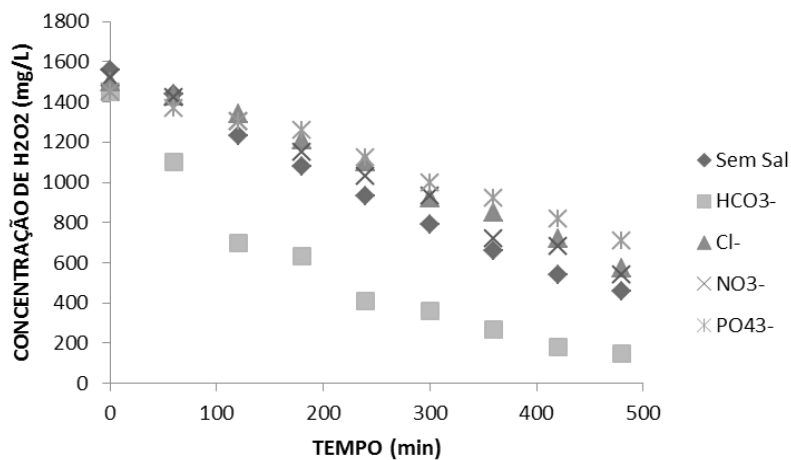
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 3.9 – Perfil do comportamento do pH para os estudos de efeitos de ânions na remoção do agrotóxico



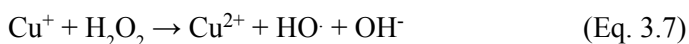
Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 3.10 – Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante os experimentos de estudo dos efeitos dos ânions na remoção do agrotóxico



Fonte: Elaborada pelos autores.

Soler et al. (2009) estudaram os efeitos dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na remoção de quatro agrotóxicos (oxidemeton metil, metidationa, carbaril e dimetoato) usando processo foto-Fenton. Os experimentos foram realizados com a concentração inicial de cada agrotóxico de  $50\text{mg.L}^{-1}$ ,  $1\text{g.L}^{-1}$  de cada íon inorgânico,  $20\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , pH 2,8 e 6,2mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em relação aos ânions estudados,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  influenciaram a eficiência de remoção dos agrotóxicos. Para  $\text{SO}_4^{2-}$ , o autor reporta a formação de composto insolúvel com o  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo a concentração do ferro abaixo da concentração inicial com 30 minutos de experimento. Desde que o ferro catalisa o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a quantidade de  $\text{HO}\cdot$  gerada foi afetada pela formação de precipitado. O  $\text{Cl}^-$  também foi acreditado por inibir a formação do  $\text{HO}\cdot$ , onde há a formação do complexo  $\text{FeCl}_2$ . Além disso, o  $\text{HO}\cdot$  pode reagir com o  $\text{Cl}^-$  para gerar o radical  $\text{Cl}_2\cdot^-$ . Outro efeito significativo foi causado pelo íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Os autores indicam que o efeito pode ser devido à existência de um processo Fenton-like, como pode ser visto pelas reações a seguir, equações 3.7 e 3.8 (CIESLA et al., 2004).



## Processos oxidativos avançados assistidos por microondas

A radiação de microondas tem encontrado espaço em diversas aplicações médicas, industriais e domésticas. Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos combinados com radiação de microondas representam uma área pouco explorada de novas possibilidades de pesquisa (SERPONE; HORIKOSHI; EMELINE, 2010).

Neste contexto, Sodré, Peralta-Zamora e Grassi (2004) avaliaram a eficiência na digestão de águas naturais não filtradas utilizando agentes oxidantes em um reator fotoquímico de UV ativado por microondas com uma solução  $40\text{mg.L}^{-1}$  de ácido húmico, houve uma redução de 99% na concentração de carbono orgânico dissolvido após 15 minutos de digestão. Na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apenas 3 minutos foram necessários para

realizar uma redução de quase 100%. Zhang, Wang e Li (2005) promoveram a decomposição fotocatalítica de corante azo reativo vermelho brilhante X-3B em fotocatalise assistida por microondas com lâmpada sem eletrodos como fonte de radiação UV e  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. A fotodegradação foi favorecida por um baixo pH inicial, temperatura elevada e alta intensidade luminosa. Zhang, L. et al. (2009) investigaram oxidação fotocatalítica do pesticida metamidofós combinando radiação de microondas, radiação UV com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puro e  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . A cinética de degradação do pesticida ocorreu de acordo com uma reação de pseudo-primeira ordem.

Em outro estudo, Zbová e Církva (2009) usaram lâmpadas de UV sem eletrodos (Hg-EDLs), revestidas por filmes de  $\text{TiO}_2$ , dopados com íons de metal de transição e ativadas por microondas na remoção fotocatalítica do ácido mono-cloroacético à HCl,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e da decomposição da rodamina B, ao passo que Yang et al. (2009) propuseram um sistema utilizando POA para degradar poluentes orgânicos em águas residuais utilizando a produção de radicais pela oxidação de íons persulfato ativada por radiação de microondas, com ou sem o tratamento combinado com carvão ativado. O corante azo laranja ácido 7 foi usado como composto-modelo, e sua degradação foi monitorada pela descoloração das amostras contendo o corante e pela remoção de DQO.

Wang, Wey e Liu (2009) realizaram o estudo de otimização da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no pré-tratamento de lodo por meio de processos oxidativos avançados assistidos por microondas em sistema de batelada, monitorando a mineralização do lodo com medidas das concentrações de carbono orgânico total solúvel e demanda química de oxigênio. Nesse contexto, Yu et al. (2010) realizaram estudos de processo oxidativo avançado assistido por microondas ( $\text{MO}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) na desintegração de sólidos e na solubilização de nutrientes em amostras de lodo de esgoto municipal, com ênfase na redução de patógenos, em termos de concentração de coliformes fecais e de seu ressurgimento. Foram obtidas concentrações de agentes patogênicos abaixo do limite de quantificação ( $1000 \text{ UCF.L}^{-1}$ ) logo após tratamentos a  $70^\circ\text{C}$  e 0,04% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (m/m).

Um interessante estudo envolvendo a degradação de propileno foi executado usando de fotocatalise assistida por micro-ondas

(MO/UV/TiO<sub>2</sub>) utilizando lâmpadas sem eletrodos de baixa pressão de Hg como fonte de radiação UV e esferas de TiO<sub>2</sub> produzidas pelo método de deposição química do vapor orgânico do metal a baixa pressão (BAE; JUNG, 2010). A dupla de pesquisadores verificou que o aumento da potência de micro-ondas aumenta a eficiência da degradação de propileno e sua mineralização em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO.

Horikoshi et al. (2011) desenvolveram um dispositivo gerador de plasma integrando um aplicador de micro-ondas e um homogeneizador ultrassônico, para ser usado em meio líquido com alto fator dielétrico. A radiação de micro-ondas (220W) e ondas ultrassônicas (90W) foram transmitidas simultaneamente a uma solução aquosa de ácido perfluorooctanoico (0,010mM), um composto altamente resistente à degradação por processos convencionais de oxidação avançada. Um percentual de degradação de 59% do composto orgânico foi atingido em 90 segundos de exposição ao plasma. Bae e Jung (2010) estudaram a degradação de propileno num sistema combinando micro-ondas/UV/TiO<sub>2</sub>. A radiação UV foi gerada usando uma lâmpada sem eletrodos. A máxima eficiência de degradação foi de 30,4%.

Bae et al. (2012) usaram um sistema combinando micro-ondas/UV/O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> também para a degradação do propileno gasoso. Com essa configuração, a eficiência de degradação foi de 86,80%. A fotodegradação do propileno foi monitorizada por espectroscopia de infravermelho. Os produtos intermediários foram identificados como sendo CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, os quais foram mineralizados em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO.

Os experimentos conduzidos por Han, Cha e Yang (2004) mostraram que a radiação de micro-ondas combinada com a radiação UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode aumentar a mineralização de fenol até 50%. Além disso, eles observaram que a radiação de micro-ondas acelerou a taxa de degradação dos intermediários hidroquinona e catecol, produzidos no decurso de decomposição oxidativa de fenol. Nessa mesma linha de pesquisa, Ju et al. (2013) investigaram a fotodegradação do corante verde malaquita usando um sistema de micro-ondas/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com duas lâmpadas UV sem eletrodos. Os resultados mostraram que foram removidos 99,70% de corante dentro de 5 minutos de tratamento. A variação do pH das soluções aquosas do corante teve pouca influência no resultado final.



A degradação fotocatalítica de três corantes orgânicos, azul de bromotimol, rodamina B e azul de metileno, tanto em solução monocomponentes quanto em misturas dessas substâncias foi investigada utilizando um sistema de microondas/UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (KIM et al., 2011). As taxas de decomposição de todos os corantes orgânicos ocorreu com uma taxa de injeção de ozônio de 1,78g.h<sup>-1</sup> e com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com concentração de 39,46mg.L<sup>-1</sup>. A decomposição de todos os corantes orgânicos foi maior nas soluções monocomponentes (de até 99,92%) do que nas soluções mistas (entre 98,18 e 99,94%).

### *Análise dos produtos de degradação*

A determinação das substâncias produzidas a partir de tratamentos de degradação de compostos orgânicos é uma importante etapa para qualificar qualquer sistema utilizando POA. A identificação e quantificação dessas substâncias podem ser realizadas usando metodologias de análise química, como a análise de carbono orgânico dissolvido, COD (MARTÍN et al., 2010) e análise de carbono orgânico total, COT (SONG et al., 2009; MADHAVAN; GRIESER; ASHOKKUMAR, 2010), HPLC (RASALINGAM et al., 2014), GC/MS, LC-MS e IC (SENA et al., 2009; HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013). Indiretamente, também é possível determinar a presença de produtos tóxicos em amostras tratadas por POA pela análise de toxicidade aguda nas amostras antes e após os tratamentos (KARCI et al., 2014).

O COD é definido como todo carbono orgânico menor do que 0,2µm, o que representa uma mistura bastante heterogênea de moléculas orgânicas, variando desde pequenas e estruturalmente mais simples como aminoácidos, açúcares e ácidos carboxílicos simples até as maiores e mais complexas, como as substâncias húmicas (THOMAS, 1997). Deve ser considerado como uma fração do COT contido em uma amostra.

O COT é uma medida direta da diversidade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação em uma amostra de água. O COT pode ser dividido nas seguintes frações (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011):

- Carbono orgânico dissolvido (COD) – fração que atravessa um filtro com diâmetro de poro de 0,45µm;
- Carbono orgânico não dissolvido (COND) – também conhecido como carbono orgânico em suspensão, refere-se à fração retida em um filtro de 0,45µm;
- Carbono orgânico volátil (COV) – a fração extraída de uma solução aquosa por eliminação de gases sob condições específicas;
- Carbono orgânico não volátil (CONV) – fração não extraída por eliminação de gases.

Os métodos de determinação do COT mais empregados são: (1) oxidação química, (2) oxidação de amostragem e análise físico-química de água com luz ultravioleta, (3) combustão de amostra seca, e (4) oxidação catalítica a alta temperatura. Todos os métodos têm em comum o fato de que o carbono é convertido a CO<sub>2</sub>, e, então, medido direta ou indiretamente por procedimentos diferentes, como a espectrofotometria do infravermelho, titulação de oxirredução, condutividade térmica e condutometria (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, em inglês) é uma das técnicas analíticas mais eficientes para a análise de compostos orgânicos. Entre os detectores mais utilizados, podemos citar os detectores de UV-Vis, fluorescência, índice de refração e de condutividade (SCOTT, 1996). A escolha do detector depende de sua sensibilidade e seletividade e da natureza do analito, uma vez que o detector mede uma propriedade física ou química da espécie de interesse. Por exemplo, detectores UV-Vis, um dos mais utilizados em HPLC são usados para identificar substâncias que possuem grupos funcionais capazes de absorver radiação na faixa do ultravioleta e do visível (cromóforos), tais como aromáticos, alcenos, C=O, C=N e C=S (SCOTT, 1996).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS, em inglês) nem sempre é a melhor escolha para ser usada em estudos de POA, porque a maioria das espécies químicas encontra-se em meio aquoso e muitas podem conter grupos polares que não respondem diretamente à análise de GC-MS, a não ser que sejam derivatizadas (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013).

Quando os produtos formados são íons orgânicos (por exemplo, íons acetato ou formiato) e íons inorgânicos (como nitrato, nitrito e amônio, entre outros), a cromatografia iônica (IC, em inglês) é a mais utilizada em sua determinação (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013).

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (do inglês LC-MS) é frequentemente usada para determinar produtos de degradação em fase aquosa. A cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de tempo de voo ou quadrupolo híbrido tem sido bastante utilizada para monitorar e identificar intermediários de reação produzidos em POA (ZHU et al., 2012; GOSETTI et al., 2013; GU; SONG; ZHU, 2011).

Neste capítulo, será dado destaque à proposta de montagem de um equipamento que utiliza um processo de POA de custo acessível na remoção de pesticidas clorpirifós e picloram em meio aquoso em sistema contínuo e em batelada. Os temas investigados envolvem:

- a) Montagem de equipamento para a realização de estudos de processos oxidativos avançados assistidos por micro-ondas em batelada ou de modo contínuo;
- b) Produção de pastilhas de  $TiO_2$  para serem usadas como fotocatalisadores em processos oxidativos avançados;
- c) Combinação e otimização de sistemas utilizando POA que envolvam pastilhas de óxido de titânio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e radiação de micro-ondas para o tratamento de amostras aquosas contendo pesticidas;
- d) Avaliação da eficiência dos sistemas de POA assistidos por micro-ondas na decomposição de pesticidas por meio de técnicas instrumentais de análise (HPLC e LC-MS).

### *Preparação e caracterização das pastilhas de $TiO_2$*

Um dos problemas de se trabalhar com dióxido de titânio em aplicações de catálise é o fato de esse material se apresentar na forma de um pó finamente dividido, o que requer que ele seja imobilizado em superfícies ou moldado em uma forma condensada. Na imobilização de

TiO<sub>2</sub>, Kluson et al. (2006) sugeriram a produção de sol-gel de TiO<sub>2</sub> puro preparado a partir da hidrólise de tetraisopropóxido de titânio aplicado em superfícies lisas como vidros ou plástico. Outra maneira é usar o TiO<sub>2</sub> na forma de esferas ou pastilhas que possam ser facilmente recuperadas e reutilizadas, de acordo com os estudos realizados por Barros, F. (2014) reportado neste capítulo.

O método envolveu amostras de TiO<sub>2</sub> em pó (com massas de aproximadamente 0,2 g) as quais foram colocadas em moldes cilíndricos de aço inox com diâmetro de 0,5 mm e prensadas em uma prensa hidráulica com uma pressão de 1,0ton.m<sup>-2</sup> durante cinco minutos. Em seguida, as pastilhas resultantes de TiO<sub>2</sub> foram separadas em 3 grupos de 6 pastilhas para a realização do processo de sinterização. Em um forno mufla, cada grupo de pastilhas foi sinterizada durante 4 horas. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 900°C para o primeiro grupo, 1.000°C para o segundo grupo e 1.100°C para o terceiro grupo.

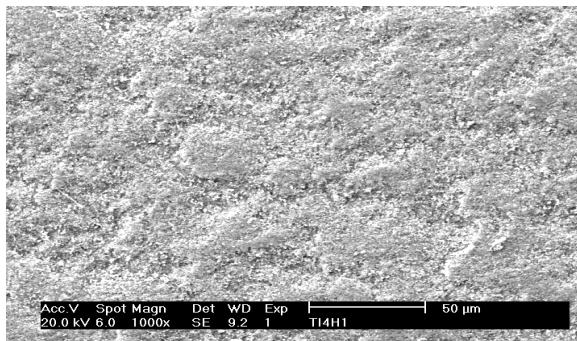
As pastilhas de TiO<sub>2</sub> foram analisadas usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas instalações do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Foi usado um microscópio Philips, modelo SEM - XL30. Durante a preparação das amostras, as pastilhas de TiO<sub>2</sub> foram metalizadas com uma camada de ouro de 15 nanômetros de espessura. A identificação de fase das pastilhas de TiO<sub>2</sub> foi realizada por meio de análise de difração de raios-X (DRX). Os autores observaram que, após a sinterização, as pastilhas de TiO<sub>2</sub> apresentaram boa resistência mecânica, podendo ser manipuladas sem haver desagregação de sua estrutura, seja por atrito ou por choque mecânico. Essa propriedade permite tanto a fácil remoção do TiO<sub>2</sub> da fase líquida das amostras quanto sua reutilização em novos experimentos.

Também foi observado, qualitativamente, que o aumento da resistência mecânica das pastilhas acompanhou o aumento do grau de sinterização das pastilhas. Por sua vez, este último ocorreu em função do aumento da temperatura de sinterização. Barros, F. (2014) obteve pastilhas com maior resistência mecânica a partir do processo realizado à temperatura de 1100°C, durante 4 horas. As imagens das pastilhas de TiO<sub>2</sub> sinterizadas, obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de

varredura, são apresentadas nas Figuras 3.11 e 3.12. A Figura 3.11 apresenta a superfície externa de uma pastilha de  $\text{TiO}_2$  ampliada em 1.000 vezes. Observa-se que a superfície sinterizada possui um aspecto rugoso, porém sem falhas estruturais aparentes.

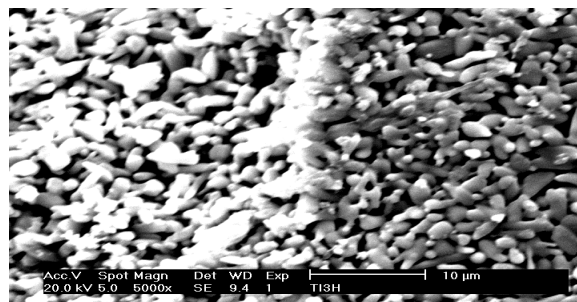
Já a Figura 3.12 apresenta uma ampliação de 5.000 vezes da superfície da pastilha, mostrando com maior resolução a morfologia das partículas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas e como o processo de sinterização lhe conferiu uma estrutura aparentemente porosa, com poros de tamanho médio de  $1,2\mu\text{m}$ .

Figura 3.11 – Ampliação de 1.000 vezes da superfície externa da pastilha sinterizada de  $\text{TiO}_2$



Fonte: Elaborada pelos autores.

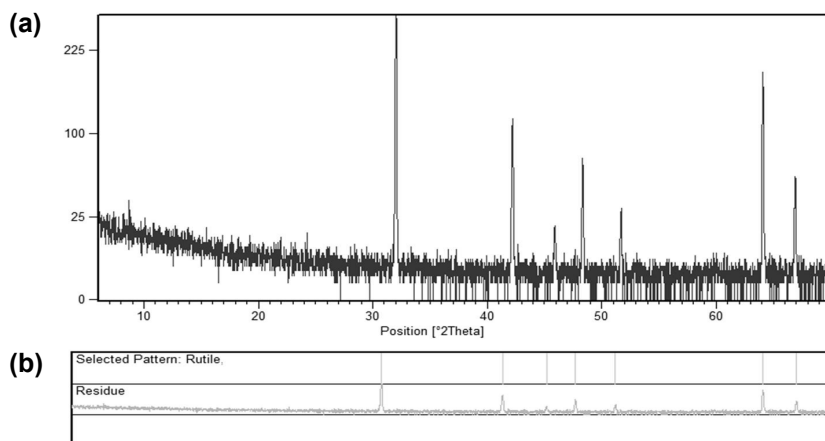
Figura 3.12 – Ampliação de 5.000 vezes da superfície externa da pastilha sinterizada de  $\text{TiO}_2$



Fonte: Elaborada pelos autores.

Em termos práticos, um material poroso adequado tende a possuir alta área superficial (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999), permitindo a livre difusão das moléculas do poluente dentro e fora de sua estrutura e aprisionando fótons da radiação UV em suas camadas internas. A Figura 3.13a mostra o padrão de DRX da pastilha sinterizada de  $\text{TiO}_2$ , obtida a  $1100^\circ\text{C}$ . Pela comparação com o banco de dados do difratômetro, foi identificada somente a fase do rutilo (Figura 3.13b).

Figura 3.13 – Padrão de DRX da pastilha sinterizada de  $\text{TiO}_2$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  (a), a partir do qual foi identificada a fase do rutilo (b)



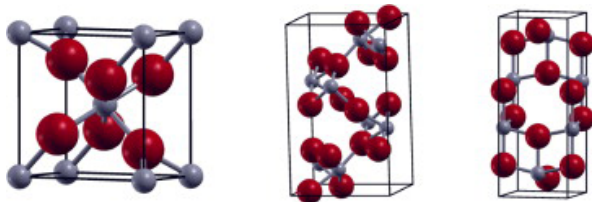
Fonte: Elaborada pelos autores.

Embora o anatásio apresente uma energia de banda de condução maior do que a do rutilo (3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente), em geral, o desempenho fotocatalítico da anatase é considerado superior (HANAOR; SORRELL, 2011). Na Figura 3.14, são apresentadas as três fases do dióxido de titânio.

Na Figura 3.14, temos: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbico). O rutilo é a única fase estável, ao passo que anatásio e brookita são metaestáveis e se transformam em rutilo quando aquecidos em elevadas temperaturas (HU et al., 2012). Essa transformação não ocorre em uma única temperatura, e os processos envolvidos,

assim como os métodos para inibir ou promover tal transformação, ainda não foram totalmente compreendidos (HANAOR; SORRELL, 2011).

Figura 3.14 – Da esquerda para a direita, as células unitárias do  $\text{TiO}_2$  nas fases rutilo, brookite e anatase (O = preto; Ti = cinza)



Fonte: Elaborada pelos autores.

Porém, em contraste com a maior atividade fotocatalítica do anatásio, estudos apontam que, em certas aplicações, é mais vantajoso o uso de rutilo dopado com ferro, rutilo contendo anatásio residual e rutilo de morfologia acicular, que apresenta elevada área superficial (HANAOR; SORRELL, 2011).

### Processo de construção das lâmpadas de radiação UV sem eletrodos

Na construção das lâmpadas, Barros, F. (2014) utilizou tubos de vidro borossilicato (Pirex, Schott) de 200mm de comprimento, 24mm de diâmetro interno e 1mm de espessura de parede. Uma das extremidades do tubo foi vedada por meio de fusão e sopro sem acréscimo de material (adição de mais vidro fundido), e uma válvula de vidro de 3 vias foi soldada na outra extremidade para a obtenção de vácuo ( $10^{-2}$  torr), adição de gás inerte (argônio) e adição de mercúrio metálico ( $10\mu\text{L}$ ). Em seguida, a válvula foi removida com a imediata vedação por fusão, sob vácuo, da extremidade do tubo de vidro.

Em relação às lâmpadas convencionais de UV, as lâmpadas sem eletrodos possuem várias vantagens:

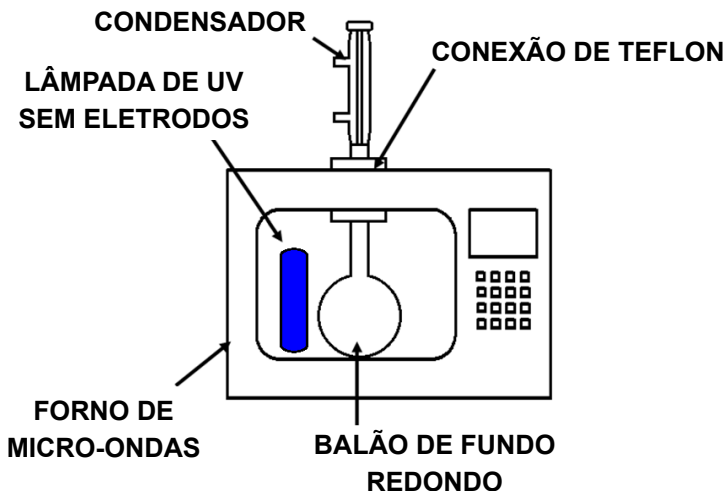
- Aquecimento mais rápido do que uma lâmpada convencional, podendo ser acionada ou extinta quase instantaneamente quando necessário;
- A ausência de eletrodos, o que elimina os processos de desgaste encontrados em lâmpada com eletrodos e lhe confere tempos de vida mais longos;

- A formação de um arco de plasma preenche todo o comprimento do tubo;
- Produz três vezes mais radiação UV do que uma lâmpada de eletrodos convencional.

### *Montagem do equipamento utilizando POA descontínuo assistido por micro-ondas*

O equipamento usado para realizar os experimentos de processos oxidativos avançados foi inicialmente montado para operar em sistema de vazão descontínuo (batelada) sem agitação, conforme o esquema apresentado na Figura 3.15. Um aparelho doméstico de microondas (Panasonic) com capacidade de 19 litros e dez níveis de potência nominal (80 a 800W). Na parte superior do aparelho, foi adaptada uma conexão de teflon de 32mm de diâmetro interno, para permitir a colocação de um condensador de vidro borossilicato. O condensador foi conectado a um balão de fundo redondo de 25ml no interior do forno de micro-ondas. Para completar a montagem do sistema, foi colocada uma lâmpada de radiação UV sem eletrodos ao lado do balão de fundo redondo.

Figura 3.15 – Esquema do sistema descontínuo (batelada) utilizando POA assistido por micro-ondas



Fonte: Elaborada pelos autores.

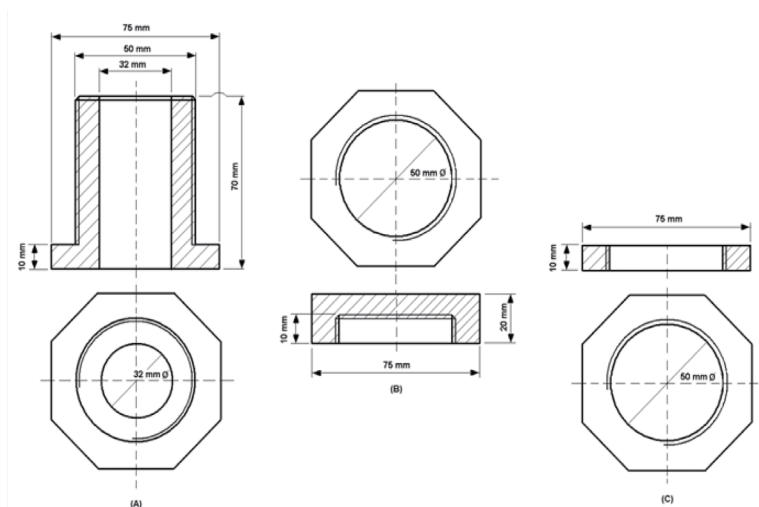


Na adaptação do forno de micro-ondas, foi feito o mínimo de modificações no equipamento. A mais importante foi a colocação de uma conexão para permitir a passagem de um condensador de vidro no topo do forno.

Estudos preliminares mostraram que, sem a utilização de um condensador, havia perdas significativas no volume das amostras, o que afetaria a reprodutibilidade dos resultados. Reatores de teflon poderiam ser utilizados, mas sem um sistema adequado para lidar com a pressão dos gases produzidos durante o processo, havia um risco real de acidentes devido a possíveis explosões.

O projeto técnico para a confecção da conexão é apresentado na Figura 3.16. Ele foi confeccionado a partir da usinagem de um tarugo de teflon de 15cm de comprimento por 7cm de diâmetro. O teflon foi escolhido por ser um material facilmente usinável, ser um bom dissipador de calor, ter custo acessível e apresentar boa margem de temperatura de trabalho, entre  $-180^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$  (sua zona de fusão, determinada por análise térmica diferencial, fica entre  $320^{\circ}\text{C}$  e  $340^{\circ}\text{C}$ ).

Figura 3.16 – Conexão de teflon para o sistema utilizando POA assistido por micro-ondas: (a) conexão com rosca externa; (b) tampa rosqueada; (c) porca de fixação



Fonte: Elaborada pelos autores.

Entretanto, mesmo com paredes espessas, a conexão de teflon pode permitir o escape de microondas. Para minimizar possíveis escapes dessa radiação, toda a superfície externa exposta da conexão de teflon, bem como da superfície externa do condensador que se projeta para fora do forno, foram revestidos com três camadas de papel alumínio.

Para controlar a emissão dos gases liberados durante os experimentos, o sistema utilizando POA foi montado no interior de uma capela de exaustão. Como medida de segurança adicional, a operação do sistema utilizando POA assistido por micro-ondas foi feita de forma automática, sem a presença de pessoas durante seu funcionamento, pelo temporizador do próprio forno de micro-ondas. Ao final do tempo programado, um aviso sonoro assinalava a interrupção do funcionamento do equipamento e a consequente emissão da radiação de micro-ondas.

Entre os parâmetros de operação que influenciam o desempenho da lâmpada sem eletrodos, temos a temperatura de trabalho, a pressão dos gases de preenchimento, a frequência e a intensidade da energia de micro-ondas e a natureza e as dimensões do material do qual é feito o bulbo da lâmpada.

A intensidade de emissão de átomos de mercúrio no estado estacionário aumenta com o aumento da temperatura, principalmente para linhas espectrais superiores (acima de 365nm). Esse aumento ocorre devido à diminuição da energia de ativação de átomos ou íons de mercúrio e pela redução do número de ligações de um átomo de mercúrio no plasma. Geralmente, os comprimentos de onda curtos (especialmente o pico de 254nm) são suprimidos com o aumento da temperatura.

A pressão dos gases de preenchimento está intimamente relacionada com a temperatura produzida pela lâmpada sem eletrodos. À temperatura de aproximadamente 27°C, a mistura de gases no interior de uma lâmpada possui uma pressão de cerca de 2,6kPa, ou 0,026atm.

Dependendo da lâmpada e do sistema utilizados, o plasma gerado em seu interior pode atingir temperaturas entre 427 e 1127°C, o que promove pressões que podem chegar a 1MPa, ou 10atm. Quanto maior a pressão parcial do elemento, menor é a quantidade de átomos emitindo fótons UV, ou seja, menor é a intensidade da radiação UV produzida pela lâmpada.

Horikoshi, Hidaka e Serpone (2002) demonstraram que a intensidade das linhas de Hg emitidas por uma lâmpada de UV sem eletrodos aumenta com o aumento da potência de micro-ondas. A eficiência de emissão da lâmpada tende a aumentar até se estabilizar em um determinado valor de potência de micro-ondas, o qual, por sua vez, depende das dimensões da lâmpada. É sabido que o quartzo não absorve radiação UV, mas o vidro de borossilicato (pirex) tende a absorver a maior parte dessa radiação abaixo de 290nm.

Embora o vidro borossilicato absorva completamente a radiação gerada pela lâmpada nos comprimentos de 254 e 297nm, as intensidades das radiações nos comprimentos de onda remanescentes (313, 365, 405, 436, 546, 577 e 579nm) permanecem praticamente as mesmas tanto para esse material quanto para o quartzo. As lâmpadas sem eletrodos fabricadas com vidro borossilicato e com paredes delgadas, além de poderem ser utilizadas em processos fotoquímicos (CÍRKVA et al., 2006), resistem bem às temperaturas elevadas que podem ser alcançadas no forno de microondas. Assim, devido aos custos e desafios técnicos envolvidos na moldagem do quartzo para produzir as lâmpadas, optamos pela utilização de tubos de vidro de borossilicato com paredes menos espessas, facilmente disponíveis comercialmente e de custo consideravelmente reduzido.

Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo

### *Remoção de clorpirifós em sistema MO*

Resultados obtidos por Barros, F. (2014) em sistema MO avaliando os efeitos da variação da potência de micro-ondas e da variação do tempo de tratamento do pesticida são mostrados na Tabela 3.4. Nesta não se observa nenhuma variação nas concentrações da amostras de 75mg.L<sup>-1</sup> de clorpirifós quando aplicada uma potência de micro-ondas de 320W. Ao se utilizar uma potência de 480W, a concentração do pesticida é reduzida a partir de 6 minutos, ao passo que, com 640W de potência, ocorre uma redução gradual do pesticida em todos os tempos

de tratamento da amostra. Para  $300\text{mg.L}^{-1}$ , a variação na concentração do pesticida só ocorre a partir de 8 minutos de tratamento, utilizando uma potência de micro-ondas de 640W.

Tabela 3.4 – Dados referentes ao tratamento de clorpirifós pelo sistema MO

$C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Potência (W)	Tempo (min.)	C ( $\text{mg.L}^{-1}$ )*
75	320	4	75,0
		6	75,0
		8	75,0
	480	4	75,0
		6	71,3
		8	74,6
	640	4	70,4
		6	66,3
		8	61,5
300	320	4	300,0
		6	300,0
		8	300,0
	480	4	300,0
		6	300,0
		8	300,0
	640	4	300,0
		6	297,2
		8	264,2

Fonte: Elaborada pelos autores.

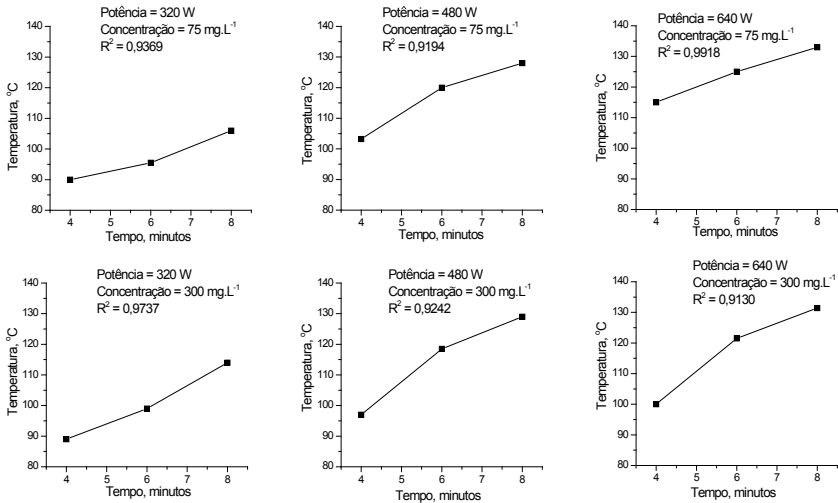
\* valor médio, C.V.  $\leq 10\%$ .

Em geral, a função da radiação de micro-ondas é atuar como fonte de calor, por meio da conversão de energia das microondas em energia térmica. A Figura 3.20 mostra os gráficos de variação de valores médios de temperatura (C.V.  $\leq 10\%$ ) em função do tempo de aquecimento para cada potência de micro-ondas aplicada em amostras de 10mL de clorpirifós com concentrações de 75 e  $300\text{mg.L}^{-1}$ .

Como esperado, o aumento da temperatura foi provocado pelo aumento do tempo de tratamento. Uma correlação entre temperatura e tempo de tratamento foi investigada, e os valores dos coeficientes de correlação das curvas apresentados na Figura 3.17 indicam que elas são lineares o

suficiente para considerarmos uma relação diretamente proporcional entre temperatura e tempo de tratamento dentro dos valores estudados.

Figura 3.17 – Relação entre temperatura e tempo de tratamento para o sistema MO com diferentes valores de concentração de pesticida e diferentes potências de microondas



Fonte: Elaborada pelos autores.

O aquecimento por micro-ondas pode ser caracterizado como sendo (a) por perda dielétrica, (b) por perda de condução ou (c) por perda magnética (HORIKOSHI; SERPONE, 2009). A energia térmica produzida por unidade de volume proveniente de radiação de micro-ondas é dada pela Equação 3.9:

$$P = \pi f \epsilon' \epsilon'' |E|^2 + \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \mu' \mu'' |H|^2 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde P representa a energia térmica produzida;  $|E|$  e  $|H|$  representam, respectivamente, a intensidade do campo elétrico e do campo magnético das micro-ondas;  $\sigma$  é a condutividade elétrica;  $f$  é a frequência das microondas;  $\epsilon'$  é a permissividade no vácuo;  $\epsilon''$  é o fator de perda dielétrica;  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo; e  $\mu_0''$  é a perda magnética. O primeiro termo na equação expressa o aquecimento por perda

dielétrica e atua no aquecimento de soluções; o segundo termo indica o aquecimento por perda de condução e envolve principalmente o aquecimento de materiais sólidos; o terceiro termo da equação está relacionado com o aquecimento por perda magnética e é observado com a presença de materiais magnéticos.

Assim, no sistema MO, os efeitos do aquecimento das amostras por micro-ondas podem ser atribuídos praticamente ao aquecimento por perda dielétrica.

A profundidade de penetração é outro fator importante no aquecimento causado por micro-ondas (HORIKOSHI; SERPONE, 2009). As micro-ondas podem penetrar profundamente nos sistemas líquidos, nos quais há aquecimento por perdas dielétricas. Por exemplo, em meios onde  $\varepsilon''/\varepsilon' \ll 1$ , a profundidade ( $D_p$ , em cm) que a radiação de micro-ondas pode penetrar pode ser estimada a partir da Equação 3.10:

$$D_p = \left( \frac{\lambda_0}{2\pi} \right) \left( \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon''} \right) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da irradiação ( $\lambda_{0(2.45 \text{ GHz})} = 122\text{mm}$ ). A profundidade de penetração é fortemente dependente da frequência da radiação de micro-ondas e da temperatura do meio: o aumento da temperatura diminui a absorção das micro-ondas no meio, o que significa dizer que meios absorventes tornam-se mais transparentes à radiação de micro-ondas em temperaturas mais elevadas (HORIKOSHI; SERPONE, 2009).

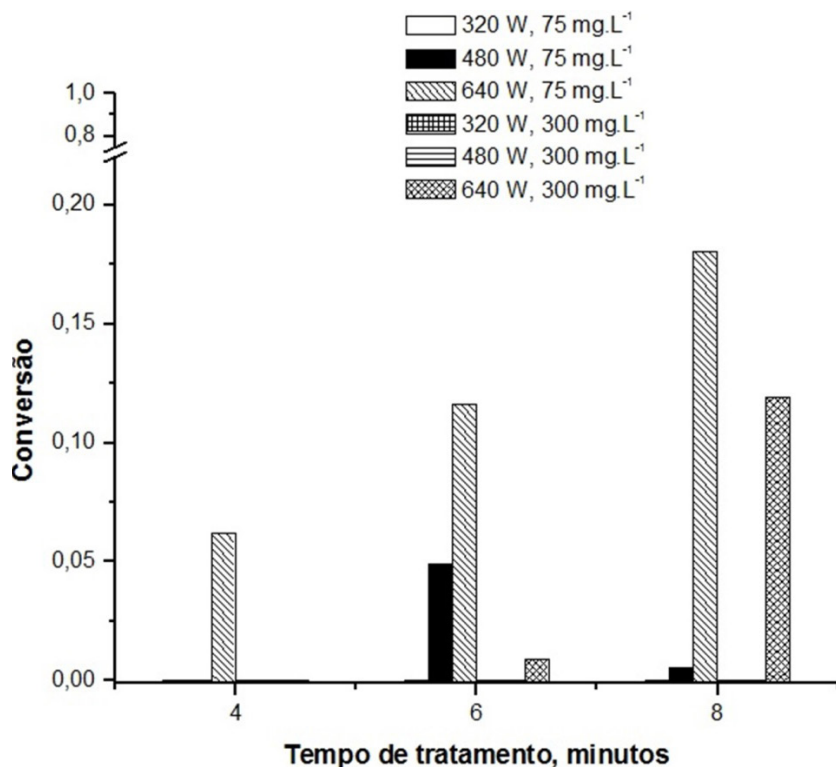
Para melhor entendimento da remoção do pesticida realizada no sistema MO, cálculos de conversão do clorpirifós foram realizados, a partir de seus valores de concentração inicial e de concentração final em cada amostra, de acordo com a Equação 3.11 (HERRMANN, 2010):

$$\tau = \frac{(C_0 - C)}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Onde  $\tau$  é a conversão do pesticida,  $C_0$  é a concentração inicial do pesticida, e  $C$  é a sua concentração final. Os valores de conversão também podem ser descritos em termos de porcentagem.

O gráfico da Figura 3.18 apresenta os valores de conversão plotados em função do tempo de tratamento das amostras.

Figura 3.18 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO)



Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Figura 3.18, é possível observar que a capacidade máxima do sistema MO em converter o clorpirifós foi de 18,1% quando investigada a menor concentração do pesticida (75mg.L<sup>-1</sup>) no maior tempo de tratamento (8 minutos) e na maior potência aplicada (640W).

A energia de radiação de micro-ondas ( $\approx 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 2,45 GHz) não é capaz de romper ligações químicas em moléculas orgânicas comuns (LITERÁK; KLÁN, 2000). Os processos químicos realizados sob a ação de micro-ondas podem ser afetados por superaquecimento,

polarização, propriedades dielétricas, formação de pontos quentes, rotação de spin e alinhamento de spin nuclear (CADDICK, 1995; ABRAMOVITCH, 1991; MINGOS; BAGHURST, 1991; GALEMA, 1997; SAKAGUCHI; ASTASHKIN; TADJIKOV, 1997; ASTASHKIN; SAKAGUCHI, 1997). No entanto, a existência de um “efeito de micro-ondas” específico ainda está sujeita à discussão.

*Remoção de clorpirifós em sistema MO/UV*

No sistema MO/UV, foi avaliada a remoção do pesticida pela ação combinada da incidência de radiação de micro-ondas e radiação UV. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Dados referentes ao tratamento de clorpirifós pelo sistema MO/UV

$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Potência (W)	Tempo (min.)	C (mg.L <sup>-1</sup> )*
75	320	4	49,4
		6	37,4
		8	52,5
	480	4	16,7
		6	26,5
		8	11,2
	640	4	12,0
		6	11,0
		8	8,4
300	320	4	224,4
		6	34,8
		8	29,1
	480	4	141,1
		6	21,0
		8	19,6
	640	4	18,5
		6	16,2
		8	15,0

Fonte: Elaborada pelos autores.

\* valor médio, C.V. ≤ 10%.

Comparando-se esses resultados com os encontrados no sistema MO, nota-se que houve aumento da eficiência em remover o pesticida

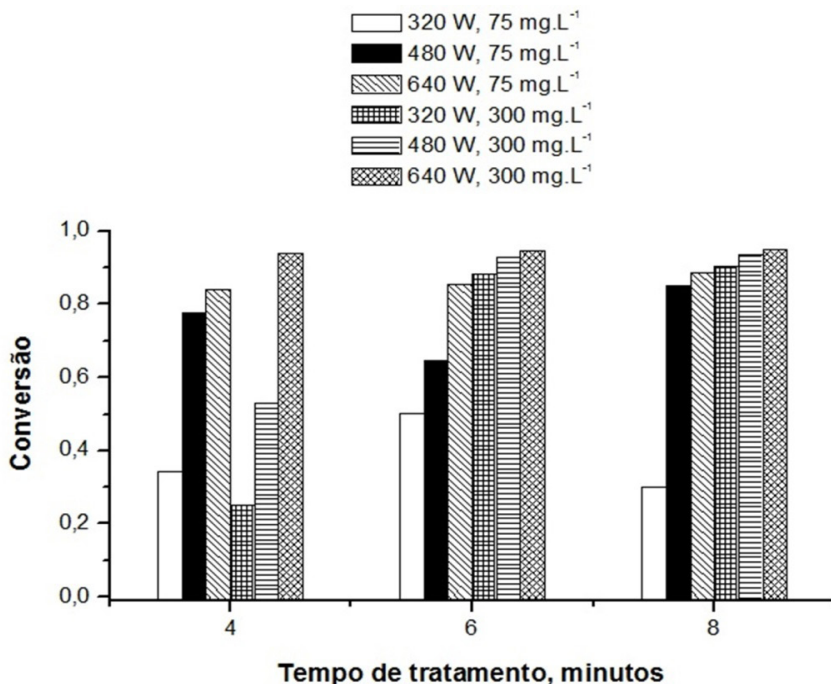


tanto nas amostras de  $75\text{mg.L}^{-1}$  quanto nas amostras de  $300\text{mg.L}^{-1}$ . Entretanto, os resultados de remoção foram mais eficientes para as amostras com  $300\text{mg.L}^{-1}$ .

Isso sugere que a concentração do pesticida, nas condições avaliadas, teve influência positiva em sua remoção, ao se utilizar a radiação ultravioleta produzida por lâmpada sem eletrodo. Entretanto, são necessários estudos adicionais para elucidar esse evento.

A conversão do pesticida em função do tempo para o sistema MO/UV (Figura 3.19) mostra que a remoção do pesticida aumentou com o aumento do tempo de tratamento e da potência de micro-ondas aplicada. No maior valor de conversão atingido nesse sistema, foram removidos 95% de uma amostra de  $300\text{mg.L}^{-1}$  em 8 minutos de tratamento com potência de 640W.

Figura 3.19 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/UV)



De acordo com Horikoshi, Hidaka e Serpone (2002), durante o funcionamento da lâmpada UV de mercúrio sem eletrodos, ocorre uma breve sequência de acontecimentos em seu interior, de acordo com as equações 3.12-3.16:



Elétrons livres no interior do bulbo, ou seja, que foram separados do meio ambiente devido à energia ambiente, aceleram (Equação 3.12) como resultado da energia do campo eletromagnético da radiação de micro-ondas (MO) e colidem com as partículas do gás inerte que então são ionizadas e liberam elétrons adicionais (Equação 3.13). A repetição desses passos faz com que o número de elétrons aumente significativamente ao longo de um curto período de tempo (efeito avalanche).

O gás inerte passa para um estado excitado (Equação 3.14), que, por sua vez, excita o átomo de Hg pela transferência de energia (Equação 3.15). A emissão de luz UV ocorre a partir do átomo excitado de Hg quando este retorna para o seu estado fundamental (Equação 3.16).

Os fótons de radiação ultravioleta gerados interagem com moléculas orgânicas, podendo promover a ruptura de suas ligações químicas (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Como as energias encontradas no espectro de radiação ultravioleta ( $300\text{-}480 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) são cerca de cinco ordens de magnitude maiores do que a energia de micro-ondas (LITERÁK; KLÁN, 2000) e, de acordo com as energias de ligação química encontradas na literatura (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993), é esperado que a radiação ultravioleta consiga romper ligações C-C ( $346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), C-H ( $411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), C-Cl ( $327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), C-O ( $358 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e P-O ( $\sim 335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), mas não ligações C=C ( $602 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ou C=N ( $615 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), por exemplo.

### Remoção do clorpirifós em sistema MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Foram avaliados os efeitos combinados da concentração do agente oxidante e da radiação de micro-ondas na remoção do pesticida. Os resultados de concentração final do clorpirifós obtidos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas concentrações 5 e 10% (Tabela 3.6) mostraram ganho considerável, em relação ao sistema MO, na redução do pesticida em amostras de 75mg.L<sup>-1</sup> e 300mg.L<sup>-1</sup>. Em relação ao sistema MO/UV, o sistema MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou leve aumento na eficiência de remoção.

Tabela 3.6 – Dados referentes ao tratamento de clórpififós pelo sistema MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	(%)	Potência (W)	Tempo (min.)	C (mg.L <sup>-1</sup> )*	
75	5	320	4	7,2	
			6	5,2	
			8	5,2	
		480	4	4,8	
			6	5,0	
			8	4,8	
	10	640	4	5,3	
			6	4,6	
			8	4,2	
		320	4	34,9	
			6	9,1	
			8	10,4	
	300	5	480	4	5,5
				6	5,0
				8	9,3
			640	4	4,7
				6	4,4
				8	3,8
10		320	4	189,1	
			6	75,3	
			8	138,9	
		480	4	103,5	
			6	18,4	
			8	44,5	
640	480	4	20,3		
		6	16,2		
		8	15,8		
	320	4	212,4		
		6	188,7		
		8	133,7		
640	480	4	109,3		
		6	48,2		
		8	102,5		
	640	4	29,5		
		6	19,8		
		8	16,9		

Fonte: Elaborada pelos autores.

\* valor médio, C.V. ≤ 10%.

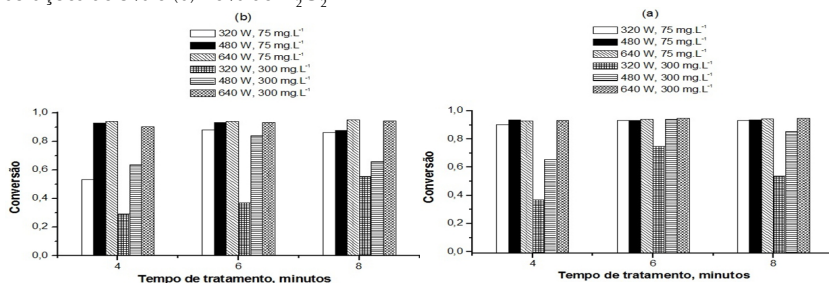
Observa-se também que a eficiência de remoção com soluções 5% de  $H_2O_2$  no sistema MO/ $H_2O_2$  foi melhor ou equivalente aos resultados com soluções 10% de  $H_2O_2$  dentro desse mesmo sistema.

A quantidade do agente oxidante pode interferir nos processos de oxidação das moléculas do pesticida. Quando em excesso, o  $H_2O_2$  passa a inibir a formação de radicais  $\bullet OH$  (REMYA; LIN, 2011). Reações referentes a esse processo são mostrados na página 65. Isso leva a uma diminuição na eficiência de remoção do pesticida. Portanto, a dosagem de  $H_2O_2$  deve ser otimizada para que a produção de radicais  $\bullet OH$  não seja afetada.

A Figura 3.20 apresenta os gráficos da conversão percentual do pesticida em função do tempo para o sistema MO/ $H_2O_2$ . Na Figura 3.20a, podemos observar que, com a solução de  $H_2O_2$  5% (v/v), a conversão do pesticida nas amostras de  $75 mg.L^{-1}$  passou de 90% em várias combinações de potência de micro-ondas e tempo de tratamento, com o máximo de 94,4% após 8 minutos de tratamento com 640W de potência. Para as amostras de  $300 mg.L^{-1}$ , valores de conversão acima de 90% foram obtidos com 480W de micro-ondas em 6 minutos e 640W em todos os tempos avaliados, com um máximo de 94,7% também em 8 minutos de tratamento e potência de 640W.

Já na Figura 3.20b, é possível observar que o tratamento para a amostra de  $75 mg.L^{-1}$  em 8 minutos com 640W de potência apresentou o valor de conversão do pesticida mais elevado entre todas as combinações avaliadas nesse sistema. Porém, nota-se que a maior concentração de agente oxidante ( $H_2O_2$  10%) teve efeito global negativo nos valores de conversão do pesticida para a maioria dos tempos e potências usados no sistema MO/ $H_2O_2$ .

Figura 3.20 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/ $H_2O_2$ ) usando (a) soluções de 5% e (b) 10% de  $H_2O_2$



Fonte: Elaborada pelos autores.

### Remoção do clorpirifós em sistema MO/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

O último sistema avaliado combinou o maior número possível de parâmetros adotados neste estudo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Dados referentes ao tratamento de clorpirifós pelo sistema MO/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	Potência (W)	Tempo (min.)	C (mg.L <sup>-1</sup> )*
75	5	320	4	21,0
			6	4,0
			8	0,0
		480	4	2,4
			6	4,8
			8	0,0
		640	4	0,0
			6	0,0
			8	0,0
	10	320	4	0,3
			6	0,0
			8	0,0
		480	4	0,0
			6	0,0
			8	0,0
		640	4	0,0
			6	0,0
			8	0,0
300	5	320	4	157,6
			6	206,6
			8	242,0
		480	4	32,0
			6	25,7
			8	57,2
		640	4	1,5
			6	3,4
			8	0,0
	10	320	4	77,3
			6	38,7
			8	35,6
		480	4	7,4
			6	2,4
			8	0,0
		640	4	0,0
			6	0,0
			8	0,0

Fonte: Elaborada pelos autores.

\* valor médio, C.V. ≤ 10%.

A remoção do clorpirifós foi de 100% em praticamente todas as amostras de  $75\text{mg.L}^{-1}$  de pesticida contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% (v/v) e em qualquer combinação de potência e tempo de tratamento. Nas amostras de  $300\text{mg.L}^{-1}$ , valores equivalentes de remoção são alcançados utilizando potências a partir de 480W e 8 minutos de tratamento.

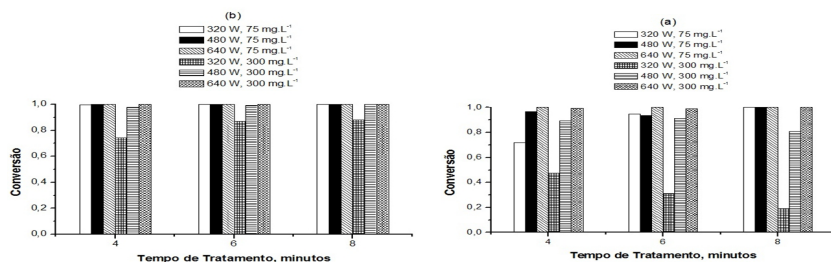
Em sistemas de POA em que a degradação de poluentes orgânicos é realizada combinando micro-ondas, radiação UV, agentes oxidantes e  $\text{TiO}_2$ , a remoção dos poluentes é alcançada devido à maior geração de  $\bullet\text{OH}$  e ao efeito de polarização do  $\text{TiO}_2$  (HONG et al., 2006; ZHIHUI; PENG; XIAOHUA, 2005).

A presença de sítios  $\text{Ti}^{4+}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  lhe confere caráter hidrofóbico. Na presença de radiação UV, ocorre a fotorredução dos sítios  $\text{Ti}^{4+}$ , que passam para o estado de oxidação  $\text{Ti}^{3+}$ , fazendo com que a superfície do fotocatalisador seja recoberta por moléculas de água e se torne hidrofílica (SAKAI et al., 1998). Isso inibe os compostos orgânicos de se ligarem aos sítios da oxidação na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Sob a ação das micro-ondas, o  $\text{TiO}_2$  recupera seu caráter hidrofóbico, o que aumenta o contato entre o poluente e a superfície do catalisador (KATAOKA et al., 2002; HORIKOSHI; HIDAKA; SERPONE, 2003).

No gráfico da Figura 3.21a, foi observado que, nas amostras contendo  $75\text{mg.L}^{-1}$  de pesticida e  $\text{H}_2\text{O}_2$  5% (v/v), a conversão do clorpirifós aumenta com o aumento da potência aplicada e com o tempo de tratamento, atingido o valor máximo de conversão já a partir de 480W e 8 minutos de tratamento.

Por sua vez, o gráfico da Figura 3.21b mostra que o mesmo sistema, com  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% (v/v), atinge valores de conversão bastante elevados, acima de 90%, exceto quando se utiliza potência de 320W em amostras de  $300\text{mg.L}^{-1}$ . Valores iguais ou próximos de 100% de conversão foram alcançados na maioria das condições de potência de micro-ondas e tempo de tratamento das amostras.

Figura 3.21 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) usando (a) soluções de 5% e (b) 10% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 3.8 – Comparação dos resultados de conversão de amostras de 75mg L<sup>-1</sup> de pesticida, tratadas nos sistemas de POAs descontínuos

Sistema	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	Potência (W)	Tempo (min.)	Conversão
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	320	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	480	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	4	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	6	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	320	6	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	320	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	480	4	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	480	6	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	480	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	640	4	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	640	6	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	640	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	320	4	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	480	4	0,97
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	640	8	0,95
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	320	6	0,95
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	640	8	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	640	6	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	640	6	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	640	4	0,94
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	480	6	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	480	4	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	480	8	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	480	6	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	480	6	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	320	6	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	320	8	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	640	4	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	480	4	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	320	4	0,90

MO/UV	0	640	8	0,89
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	320	6	0,88
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	480	8	0,88
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	320	8	0,86
MO/UV	0	640	6	0,85
MO/UV	0	480	8	0,85
MO/UV	0	640	4	0,84
MO/UV	0	480	4	0,78
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	320	4	0,72
MO/UV	0	480	6	0,65
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	320	4	0,53
MO/UV	0	320	6	0,50
MO/UV	0	320	4	0,34
MO/UV	0	320	8	0,30
MO	0	640	8	0,08
MO	0	640	6	0,12
MO	0	640	4	0,06
MO	0	480	6	0,05
MO	0	480	8	0,01
MO	0	320	4	0,00
MO	0	320	6	0,00
MO	0	320	8	0,00
MO	0	480	4	0,00

Continuação da Tabela 3.8.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 3.9 – Comparação dos resultados de conversão de amostras de 300mg.L<sup>-1</sup> de pesticidas tratadas nos sistemas de POAs descontínuos

Sistema	C <sub>H2O2</sub> (%)	Potência (W)	Tempo (min.)	Conversão
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	480	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	640	4	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	640	6	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	640	8	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	4	1,00
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	480	6	0,99
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	6	0,99
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	480	4	0,98
MO/UV	0	640	8	0,95
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	640	8	0,95
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	640	6	0,95
MO/UV	0	640	6	0,95
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	640	8	0,94
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	480	6	0,94
MO/UV	0	640	4	0,94
MO/UV	0	480	8	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	640	6	0,93
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	640	4	0,93
MO/UV	0	480	6	0,93
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	480	6	0,91
MO/UV	0	320	8	0,90



MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	640	4	0,90
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	480	4	0,89
MO/UV	0	320	6	0,88
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	320	8	0,88
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	320	6	0,87
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	480	8	0,85
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	480	6	0,84
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	480	8	0,81
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	320	6	0,75
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10	320	4	0,74
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	480	8	0,66
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	480	4	0,66
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	480	4	0,64
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	320	8	0,55
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	320	8	0,54
MO/UV	0	480	4	0,53
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	320	4	0,47
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	320	6	0,37
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	320	4	0,37
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	320	6	0,31
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	320	4	0,29
MO/UV	0	320	4	0,25
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	320	8	0,19
MO	0	640	8	0,12
MO	0	640	6	0,01
MO	0	320	4	0,00
MO	0	320	6	0,00
MO	0	320	8	0,00
MO	0	480	4	0,00
MO	0	480	6	0,00
MO	0	480	8	0,00
MO	0	640	4	0,00

Continuação da Tabela 3.9.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Tabela 3.8, são comparados os valores de conversão com amostras de 75mg.L<sup>-1</sup> de clorpirifós tratadas nos quatro sistemas de POA avaliados.

Se considerarmos o maior valor de conversão de pesticida como critério de eficiência, pelos resultados apresentados na Tabela 3.8, o sistema utilizando POA mais eficiente para tratar amostras de clorpirifós de 75mg.L<sup>-1</sup> é o MO/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, que, em vários experimentos, atingiu valores de 100% de conversão. O sistema MO foi o menos eficiente entre os sistemas avaliados.

A Tabela 3.9, por sua vez, compara os valores de conversão com amostras de 300mg.L<sup>-1</sup> de pesticida tratadas nos quatro sistemas de POA. Mais uma vez, o sistema MO/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> foi o único a atingir valores máximos de eficiência em termos de conversão do clorpirifós.

### *Determinação teórica do consumo de energia para os sistemas de POA assistidos por micro-ondas*

Nos experimentos de POA assistido por micro-ondas, a quantidade da amostra a ser tratada e as condições de funcionamento do sistema são importantes para a seleção de uma combinação com menor custo operacional (REMYA; LIN, 2011).

A energia total consumida ( $E_t$ ) em cada processo e a energia total consumida por unidade de massa ( $E_m$ ) na remoção de poluentes são determinadas pelas equações 3.17 e 3.18, respectivamente:

$$E_t = \frac{\text{potência aplicada} \times \text{tempo de reação}}{6000}, \text{ em kWh} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

$$E_m = \frac{E_T}{(C_0 - C) \times V}, \text{ em kWh.Kg}^{-1} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Em que a potência aplicada é dada em Watts, o tempo de reação é dado em minutos,  $C_0$  e  $C$  são, respectivamente, as concentrações inicial e final do poluente, e  $V$  é o volume da amostra.

O valor do consumo de energia em cada uma das combinações de POA usada na degradação do pesticida clorpirifós é mostrado na Tabela 3.10, em que são computadas as condições de consumo de energia em todos os sistemas avaliados.

Os consumos mais elevados de energia foram observados em todos os experimentos do sistema MO. Em vários deles, houve desperdício de energia, visto que não foram capazes de remover nenhuma quantidade do pesticida nas amostras.

O sistema MO/UV/ $H_2O_2$ /TiO<sub>2</sub> foi o mais eficiente energeticamente, consumindo cerca de 0,9994 kWh de energia por kg de pesticida em amostras de 300mg.L<sup>-1</sup> de clorpirifós com  $H_2O_2$  10%, potência de micro-ondas de 320W e 4 minutos de tratamento.

O tratamento mais eficiente com o sistema MO/UV obteve consumo de 0,0121kWh/Kg de poluente (300mg.L<sup>-1</sup> de pesticida, 320W e 6 minutos).

Para o sistema MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o experimento mais eficiente consumiu 0,0142kWh/Kg de poluente (300mg.L<sup>-1</sup> de pesticida, 320W e 6 minutos).

Tabela 3.10 – Consumo de energia dos métodos de POAs assistidos por micro-ondas

Sistema	C <sub>0</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)	Potência (W)	Tempo (min.)	Massa removida (mg)	E <sub>t</sub> (kWh)	E <sub>m</sub> (kWh.Kg <sup>-1</sup> )	
MO	75	-	320	4	0	0,0213	-	
		-	320	6	0	0,0320	-	
		-	320	8	0	0,0427	-	
		-	480	4	0	0,0320	-	
	300	-	320	4	0	0,0213	-	
		-	320	6	0	0,0320	-	
		-	320	8	0	0,0427	-	
		-	480	4	0	0,0320	-	
		-	480	6	0	0,0480	-	
		-	480	8	0	0,0640	-	
		-	640	4	0	0,0427	-	
		75	-	480	8	0,04	0,0640	16,0000
	300	-	640	6	0,28	0,0640	2,2857	
	75	-	480	6	0,37	0,0480	1,2973	
		-	640	4	0,46	0,0427	0,9275	
		-	640	6	0,87	0,0640	0,7356	
		-	640	8	1,35	0,0853	0,6321	
		300	-	640	8	3,58	0,0853	0,2384
		MO/UV	-	320	8	2,25	0,0427	0,1896
			-	640	8	6,66	0,0853	0,1281
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		75	5	640	8	7,08	0,0853	0,1205
	10	640	8	7,12	0,0853	0,1199		
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	640	8	7,50	0,0853	0,1138		
	10	640	8	7,50	0,0853	0,1138		
MO/UV	-	480	8	6,38	0,0640	0,1003		
MO/UV	75	-	640	6	6,40	0,0640	0,1000	
	-	480	6	4,85	0,0480	0,0990		
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	10	480	8	6,57	0,0640	0,0974	
	5	480	8	7,02	0,0640	0,0912		
	5	640	6	7,04	0,0640	0,0909		
	10	640	6	7,06	0,0640	0,0907		
	5	480	8	7,50	0,0640	0,0853		
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	75	5	640	6	7,50	0,0640	0,0853	
	10	480	8	7,50	0,0640	0,0853		
	10	640	6	7,50	0,0640	0,0853		
	-	320	6	3,76	0,0320	0,0851		
MO/UV	75	-	320	4	2,56	0,0213	0,0833	
	MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	5	320	8	5,80	0,0427	0,0736
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	5	480	6	7,00	0,048	0,0686	
	10	480	6	7,00	0,048	0,0686		
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	75	5	480	6	7,02	0,048	0,0684	
MO/UV	75	-	640	4	6,30	0,0427	0,0677	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	10	320	8	6,46	0,0427	0,0660	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	5	640	4	6,97	0,0427	0,0612	
	-	320	8	6,98	0,0427	0,0611		
	-	10	640	4	7,03	0,0427	0,0607	

MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	75	5	320	8	7,50	0,0427	0,0569	
			640	4	7,50	0,0427	0,0569	
		10	320	8	7,50	0,0427	0,0569	
			640	4	7,50	0,0427	0,0569	
MO/UV	75	-	480	4	5,83	0,0320	0,0549	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	10	320	4	4,01	0,0213	0,0532	
			320	6	6,59	0,0320	0,0486	
		10	480	4	6,95	0,0320	0,0460	
		5	320	6	6,98	0,0320	0,0458	
		5	480	4	7,02	0,0320	0,0456	
			320	6	7,10	0,0320	0,0451	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	75	5	480	4	7,26	0,0320	0,0441	
		10	320	6	7,50	0,0320	0,0427	
			480	4	7,50	0,0320	0,0427	
		10	320	4	5,40	0,0213	0,0395	
		300	5	320	6	9,34	0,0320	0,0343
		300	10	480	8	19,75	0,0640	0,0324
		75	5	320	4	6,78	0,0213	0,0315
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	10	640	8	28,31	0,0853	0,0301	
		5	640	8	28,42	0,0853	0,0300	
MO/UV	300	-	640	8	28,50	0,0853	0,0299	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	10	320	6	11,13	0,032	0,0288	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	75	10	320	4	7,47	0,0213	0,0286	
		5	640	8	30,00	0,0853	0,0284	
		10	640	8	30,00	0,0853	0,0284	
MO/UV	300	-	320	4	7,56	0,0213	0,0282	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	5	320	8	16,11	0,0427	0,0265	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	5	480	8	24,28	0,0640	0,0264	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	10	320	8	16,63	0,0427	0,0257	
		5	480	8	25,55	0,0640	0,0250	
		10	320	4	8,76	0,0213	0,0244	
MO/UV	300	-	480	8	28,04	0,0640	0,0228	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	10	640	6	28,02	0,0640	0,0228	
MO/UV	300	-	640	6	28,38	0,0640	0,0226	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	5	640	6	28,38	0,0640	0,0226	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	5	640	6	29,66	0,0640	0,0216	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	10	480	8	30,00	0,0640	0,0213	
		10	640	6	30,00	0,0640	0,0213	
MO/UV	300	-	480	4	15,89	0,0320	0,0201	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	5	320	4	11,09	0,0213	0,0192	
		10	480	6	25,18	0,0480	0,0191	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	5	480	6	27,43	0,0480	0,0175	
MO/UV	300	-	480	6	27,90	0,0480	0,0172	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	5	480	6	28,16	0,0480	0,0170	
		10	480	4	19,07	0,0320	0,0168	
		5	480	4	19,65	0,0320	0,0163	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	10	320	8	26,44	0,0427	0,0161	
		10	480	6	29,76	0,0480	0,0161	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	10	640	4	27,05	0,0427	0,0158	
MO/UV	300	-	320	8	27,09	0,0427	0,0157	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	5	640	4	27,97	0,0427	0,0153	
MO/UV	300	-	640	4	28,15	0,0427	0,0152	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	5	320	4	14,24	0,0213	0,0150	
		5	640	4	29,85	0,0427	0,0143	
MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300	5	320	6	22,47	0,0320	0,0142	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	10	640	4	30,00	0,0427	0,0142	
		10	320	6	26,13	0,0320	0,0122	
MO/UV	300	-	320	6	26,52	0,0320	0,0121	
MO/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	5	480	4	26,80	0,0320	0,0119	
		10	480	4	29,26	0,0320	0,0109	
		10	320	4	22,27	0,0213	0,0096	

Fonte: Elaborada pelos autores.

Com base nos resultados apresentados, pode ser sugerida a viabilidade do uso de materiais acessíveis e de baixo custo na fabricação de instrumentos que apresentaram eficiência em aplicações de POA. Neste caso, as lâmpadas UV sem eletrodos de vidro borossilicato e as pastilhas sinterizadas de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo. A montagem dos sistemas de POA a partir de um equipamento de micro-ondas comercial, embora exequível, apresentou inconvenientes que foram contornados, mas não totalmente eliminados, como o risco de escape de micro-ondas. Recomendamos novas pesquisas que proponham e investiguem novos experimentos para que as limitações e imperfeições do sistema utilizando POA assistido por micro-ondas sejam reduzidas ou mesmo eliminadas, promovendo assim seu aprimoramento no tratamento de efluentes.

Os experimentos nos sistemas de POA descontínuo, por sua vez, mostraram que a radiação de micro-ondas sozinha consumiu muita energia sem que houvesse um ganho de eficiência no tratamento dos pesticidas estudados. A combinação de micro-ondas com radiação UV ou com peróxido de hidrogênio apresentou elevados valores de remoção de clorpirifós, entretanto, a combinação dos três fatores com pastilhas de  $\text{TiO}_2$  permitiu alcançar, em vários casos, a completa degradação do pesticida.

# PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FÁRMACOS

*Allen Lopes Barros*  
*Jefferson Pereira Ribeiro*  
*Ronaldo Ferreira do Nascimento*  
*André Gadelha de Oliveira*  
*Eliezer Fares Abdala Neto*  
*Francisco Cláudio de Freitas Barros*

## **Desreguladores endócrinos como contaminantes emergentes**

**A**té o início da década de 1990, a maior parte dos esforços direcionados ao controle da contaminação ambiental era voltada aos metais pesados e produtos orgânicos persistentes, cuja ocorrência se tornou um tanto menos preocupante após a eliminação de importantes fontes de emissão (PETROVIC et al., 2008).

Nos anos seguintes, a atenção da comunidade científica voltou-se a outros grupos de compostos, que passaram a representar um problema ambiental por sua ocorrência verificada em grande variedade de ambientes naturais, associada à inexistência de legislação pertinente.

Devido à falta de regulamentação, tais compostos são denominados *contaminantes emergentes* (BARCELÓ, 2004). Esse termo não se refere, portanto, exclusivamente a novos compostos sintetizados ou

recentemente descobertos. Podem ser incluídos entre os contaminantes emergentes quaisquer substâncias cuja ocorrência ou ação adversa sobre os ecossistemas fosse anteriormente ignorada.

Entre os contaminantes emergentes têm destaque os chamados desreguladores endócrinos (EDCs, do Inglês “Endocrine Disruptor Compounds”), os quais podem ser definidos como compostos naturais ou sintéticos que mimetizam ou interferem na ação natural do sistema endócrino em animais ou em seres humanos, embora a definição exata do termo ainda seja tema de discussão (CHANG et al., 2009).

Entre os EDCs, um importante grupo é o dos fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCP, do inglês *pharmaceuticals and personal care products*), os quais são contaminantes detectados em inúmeros meios, e.g., águas de superfície e subterrânea, sedimentos, efluentes e água de abastecimento.

Na União Europeia, aproximadamente 3.000 compostos farmacologicamente ativos são utilizados na medicina. Desse modo, a contaminação ambiental por essas substâncias segue uma tendência que corresponde ao aumento da produção e do consumo desses produtos pela população mundial, resultante do crescimento populacional associado à gradual ampliação do acesso a produtos e serviços. O quadro revela-se ainda mais preocupante ao considerar-se o volume de fármacos consumidos indiscriminadamente pela prática ainda comum da automedicação.

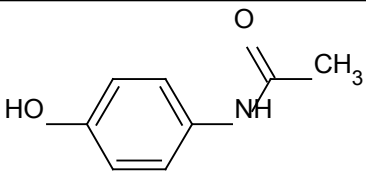
Os PPCPs podem ser inseridos no ciclo da água pela excreção em urina ou fezes, pelo descarte de efluentes industriais e hospitalares, ou ainda pelo lançamento direto na rede de esgoto doméstico ou junto aos resíduos sólidos domiciliares. PPCPs têm sido facilmente encontrados em efluentes de estações de tratamento de esgoto, em clara demonstração de que os tratamentos convencionais aplicados não são eficazes na remoção desses contaminantes. Além disso, o efluente contaminado das estações de tratamento torna-se fonte de contaminação de seus respectivos corpos receptores.

A frequência e a diversidade dos ambientes nos quais esses contaminantes têm sido detectados levam à crescente preocupação observada no meio científico quanto a seus efeitos sobre a saúde humana

e animal, motivando estudos em diversas áreas da química e da engenharia ambiental que visam ao estudo e à aplicação de abordagens alternativas para o tratamento e remediação de águas de abastecimento.

Entre os fármacos largamente utilizados na atualidade, está o paracetamol (N-(4-hydroxyphenyl)acetamide), também chamado acetaminofeno. É um fármaco antipirético e analgésico largamente utilizado em todo o mundo, sendo comumente adotado como alternativa ao uso do diclofenaco de sódio ou do ácido acetilsalicílico. No ano 2000, um total de 400 toneladas de paracetamol foram prescritas somente na Inglaterra (SEBASTINE; WAKEMAN, 2003). A Tabela 4.1 traz algumas informações sobre esse composto, cuja degradação será abordada nos estudos de caso que se seguirão.

Tabela 4.1 – Algumas propriedades físicas e químicas do paracetamol

Fórmula estrutural	Propriedades										
	<table><tr><td><b>Fórmula</b></td><td><math>C_8H_9NO_2</math></td></tr><tr><td><b>Massa molar</b></td><td><math>151,16\text{g mol}^{-1}</math></td></tr><tr><td><b>Aspecto visual</b></td><td>Pó branco cristalino</td></tr><tr><td><b>Solubilidade</b></td><td><math>12,7\text{g L}^{-1}</math> em água; solúvel em álcool etílico</td></tr><tr><td><b>pKa</b></td><td>9,38</td></tr></table>	<b>Fórmula</b>	$C_8H_9NO_2$	<b>Massa molar</b>	$151,16\text{g mol}^{-1}$	<b>Aspecto visual</b>	Pó branco cristalino	<b>Solubilidade</b>	$12,7\text{g L}^{-1}$ em água; solúvel em álcool etílico	<b>pKa</b>	9,38
<b>Fórmula</b>	$C_8H_9NO_2$										
<b>Massa molar</b>	$151,16\text{g mol}^{-1}$										
<b>Aspecto visual</b>	Pó branco cristalino										
<b>Solubilidade</b>	$12,7\text{g L}^{-1}$ em água; solúvel em álcool etílico										
<b>pKa</b>	9,38										

Fonte: Barros (2014).

Como muitos fármacos e constituintes de produtos de higiene pessoal, o acetaminofeno tem sido frequentemente encontrado em efluentes de estações de tratamento de esgoto, em concentrações na faixa de microgramas por litro de efluente. Concentrações de 0,13 a 26,09 $\mu\text{g/L}$ , com média de 10,194 $\mu\text{g/L}$  (GRO et al., 2006) e de 29 a 246 $\mu\text{g/L}$ , com média de 134 $\mu\text{g/L}$  (GÓMEZ et al., 2007) de acetaminofeno, são alguns valores encontrados nesse tipo de matriz. Concentrações de até 10 $\mu\text{g/L}$  foram observadas em águas naturais nos Estados Unidos (KOLPIN et al., 2002).

A remoção do acetaminofeno tem sido estudada com o uso de diversos processos oxidativos avançados. UV (YANG; YU; RAY, 2008); UV/TiO<sub>2</sub> (YANG; YU; RAY, 2008); O<sub>3</sub> (ANDREOZZI et al., 2003);



(GARRIDO; BRILLAS; CABOT, 2007); UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ANDREOZZI et al., 2003); UV/O<sub>3</sub> (GARRIDO; BRILLAS; CABOT, 2007); processo Fenton (GARRIDO; BRILLAS; CABOT, 2007); oxidação anódica (GARRIDO; BRILLAS; CABOT, 2007); (BRILLAS et al., 2005) e ozonização catalisada por metais (SKOUMAL et al., 2006) são alguns exemplos.

## **Processos oxidativos avançados na degradação de fármacos**

Nos estudos de novas estratégias de tratamento de água e efluentes realizados nas últimas décadas, crescente atenção tem sido direcionada aos processos oxidativos avançados (POAs) (PETROVIC et al., 2008; XIAO; XIE; CAO, 2015; DONG et al., 2015) como estratégia alternativa a tratamentos convencionais de água e esgoto, dada a constatação da ineficácia destes na remoção de uma grande variedade de compostos, dentre os quais podem ser citadas diversas classes de fármacos (KOLPIN et al., 2002).

Em POAs, a degradação de compostos tem como ponto de partida o uso de espécies químicas moleculares ou radicalares altamente reativas, como o ozônio e, especialmente, o radical hidroxil, o qual apresenta potencial de oxidação 2,80V, inferior somente ao do íon fluoreto. Os mecanismos envolvidos na oxidação das moléculas contaminantes levam à formação de muitos compostos intermediários, também moleculares ou radicalares, resultando em uma série de reações essencialmente inespecíficas que convertem os compostos originais em moléculas progressivamente mais simples, idealmente menos tóxicas. Sob condições de tratamento adequadas, é teoricamente possível converter todo o carbono orgânico presente à sua forma mais estável CO<sub>2</sub>, alcançando-se a mineralização das moléculas contaminantes (BYRNE et al., 2015; XIAO; XIE; CAO, 2015).

Características que diferenciam os POAs de outros métodos de tratamento incluem o fato de que os primeiros baseiam-se na transferência e concentração dos contaminantes de uma fase a outra, como nos processos essencialmente adsortivos. Além disso, POAs caracterizam-se pela pouca ou nenhuma geração de resíduos sólidos tóxicos, comum nos tratamentos com lodos ativados (GÜLTEKIN; INCE,

2007). Em vários casos, os produtos de degradação resultantes do uso de POAs apresentam maior biodegradabilidade e mais baixa toxicidade do que o composto original, viabilizando o emprego complementar de tratamentos biológicos.

Estudos da aplicação de POAs à remoção de fármacos em meio aquoso têm sido realizados em considerável número e envolvem o uso de diferentes processos baseados no uso da radiação UV,  $H_2O_2$ , fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$ , ozonização, entre outros, sendo a ozonização e a fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$  os processos oxidativos mais difundidos nos estudos de degradação desse tipo de contaminante em meio aquoso (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). Além da investigação dos POAs individualmente aplicados nos tratamentos, estudos de aplicação combinada de dois ou mais POAs têm sido realizados e frequentemente mostram que tais combinações são promissoras, com vantagens do ponto de vista cinético (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; GÜLTEKIN; INCE, 2007).

A ozonização, assim como os demais POAs, leva à formação de diversos intermediários (MALATO et al., 2009). Da mesma forma que os demais POAs, trata-se de processo também de considerável complexidade, pois não apenas são numerosas as reações envolvidas, como o próprio mecanismo de reação do ozônio pode variar de acordo com as condições adotadas.

Em valores mais baixos de pH, por exemplo, a reação do ozônio com as moléculas orgânicas tem característica de maior seletividade, com ataque eletrofílico do ozônio molecular sobre insaturações ou átomos com densidade de carga negativa nas moléculas dos substratos, o que explica muito da sua considerável reatividade frente a compostos que contêm anéis aromáticos em sua estrutura (SANCHEZ; PERAL; DOMENECH, 1998). Por outro lado, em condições de pH mais elevado ( $pH > 8$ ), a oxidação baseada no uso de ozônio se dá por mecanismos preferencialmente radiculares, resultando em oxidações mais inespecíficas (BELTRÁN; RIVAS; MONTERO-DE-ESPINOSA, 2002). O pH do meio pode afetar também a eficiência de degradação por fotólise direta, uma vez que as características de absorção da radiação UV pela molécula do contaminante podem assim ser afetadas (MARCÍ; GARCÍA-LÓPEZ; PALMISANO, 2008).

A ozonização tem sido aplicada à degradação de diferentes classes de compostos, seja isoladamente ou em combinação com outros POAs (BELTRÁN; RIVAS; MONTERO-DE-ESPINOSA, 2002; GARCÍA-ARAYA; BELTRÁN; AGUINACO, 2010; HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2002; VASCONCELOS et al., 2009). Tem sido amplamente observado que o emprego do ozônio em combinação com radiação UV ou fotocatalise heterogênea pode resultar em melhor degradação da matéria orgânica, devido à produção direta e indireta de radicais hidroxil resultantes da decomposição do ozônio e formação de  $H_2O_2$  (TEZCANLI-GÜYER; INCE, 2004; MEHRJOUEI et al., 2015).

Sanchez et al. (1998) verificaram que o uso simultâneo da ozonização e fotocatalise heterogênea ( $UV/TiO_2$ ) resultou em maior remoção de carbono orgânico total (COT), se comparada ao uso dos dois processos em sequência. Ainda considerando-se o uso dos dois POAs em modo sequencial, observou-se que a ordem de utilização dos processos afetava a extensão da mineralização alcançada, de modo que o pré-tratamento com ozonização, seguido de fotocatalise heterogênea, aumentou consideravelmente a extensão da mineralização em comparação com a mineralização obtida com uso desses dois processos individualmente. Por outro lado, a sequência inversa, ou seja, pré-tratamento fotocatalítico seguido de ozonização, não resultou em nenhum aumento da eficiência de degradação.

Esse efeito sinérgico no uso simultâneo de ozonização e fotocatalise heterogênea, isto é, a observação de que o resultado com o uso simultâneo dos POAs é mais favorável do que a soma dos dois processos individualmente também é válida para diversos outros trabalhos que envolvem a degradação de diferentes classes de compostos orgânicos, o que evidencia a combinação  $UV/TiO_2/O_3$  como promissora (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2002; XIAO; XIE; CAO, 2015). Nos tópicos a seguir, abordaremos a deposição de  $TiO_2$  sobre a superfície de materiais não convencionais para a obtenção de filmes com atividade fotocatalítica, em alternativa aos materiais vítreos tradicionalmente utilizados como suporte para esse fim.

## Fotocatálise heterogênea de fármacos: PET como suporte não convencional para filmes de $\text{TiO}_2$ em POA

A discussão terá como base estudos de caso de trabalhos recentes em que filmes de  $\text{TiO}_2$ , obtidos por imobilização em superfícies de politereftalato de etileno (PET), foram utilizados em sistemas POA para a degradação do fármaco paracetamol.

Serão avaliados os resultados de caracterização dos filmes obtidos, bem como o desempenho alcançado com o uso destes sob diferentes condições experimentais.

Nesse estudo, foi utilizado como suporte para a imobilização do fotocatalisador o politereftalato de etileno (PET), principal material usado nas últimas décadas na composição de embalagens descartáveis de alimentos em geral, especialmente de bebidas, sendo reconhecida um importante contaminante ambiental devido à sua lenta degradação no ambiente e ao enorme volume de resíduos gerado.

O uso do PET como suporte para a imobilização de  $\text{TiO}_2$  tem sido pouco estudado, e os casos reportados na literatura referem-se ao uso do fotocatalisador imobilizado nas paredes internas de garrafas, para processos de fotocatalise com luz solar para desinfecção de água (MEICHTRY et al., 2007) e remoção de arsênio (FOSTIER et al., 2008). No entanto, dados de caracterização dos filmes assim obtidos permanecem indisponíveis.

Neste trabalho, as superfícies de PET foram obtidas a partir de recortes de garrafas de bebidas, mas foram utilizadas na forma de superfícies planas um reator fotocatalítico, em substituição aos materiais vítreos tradicionalmente utilizados como suporte para o  $\text{TiO}_2$ , configurando-se uma aplicação original do material. As escolhas do PET como suporte e do processo de imobilização utilizado tiveram por objetivo a simplificação operacional e a redução dos custos iniciais do tratamento e do consumo energético do processo de preparo dos filmes.

Primeiramente são apresentados a construção e o estabelecimento das condições de uso de um reator para a aplicação combinada dos processos oxidativos promovidos por UV,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{O}_3$ . Nessa etapa, tem destaque a implementação de uma nova proposta de uso

do politereftalato de etileno como suporte para a imobilização do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ , em alternativa às imobilizações tradicionalmente realizadas em superfícies vítreas. Nesses procedimentos, os custos se elevam devido ao uso de suportes feitos de materiais de melhor qualidade, inércia química e resistência mecânica, além do considerável consumo energético em etapas de aquecimento a algumas centenas de graus Celsius (PIPERATA; MEICHTRY; LITTER, 2004; MIRANDA-GARCÍA et al., 2010).

Em seguida, é descrita a utilização de planejamento fatorial completo para a otimização das condições de degradação do fármaco paracetamol pela combinação de fotocatalise heterogênea ( $\text{UV/TiO}_2$ ) e ozonização ( $\text{O}_3$ ), estratégia apontada como promissora, podendo resultar em melhores taxas de mineralização se comparada à aplicação de cada processo isoladamente (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005).

Sendo notória a predominância do uso de materiais rígidos – especialmente o quartzo – como superfície para a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  em reatores de POA, pesquisadores da área são naturalmente induzidos a vislumbrarem vantagens que o uso de outros tipos de materiais, para a mesma finalidade, poderia proporcionar. Nesse contexto, há algumas características que podemos citar como potencialmente vantajosas no uso de materiais novos ou alternativos como suporte para filmes em POAs.

Como primeiro exemplo, considerando a substituição dos rígidos materiais vítreos por superfícies de materiais que apresentem flexibilidade mecânica, uma imediata vantagem esperada é a diminuição ou eliminação do risco de fissura ou quebra de tais suportes, o que, do ponto de vista prático, significa menor risco de acidentes e menor necessidade de eventuais substituições de placas danificadas durante o manuseio e operação do sistema. Isto é importante especialmente em sistemas operando em escala piloto ou maior, em que custos operacionais são naturalmente mais elevados.

Outra característica, intimamente ligada à primeira, é que o uso de filmes imobilizados sobre superfícies de materiais flexíveis permitiria, em tese, maior flexibilidade na execução de projetos de reatores POA, devido à possibilidade de ajustes de dimensões, posição e curvatura

dos filmes obtidos, podendo tais ajustes e encaixes serem feitos *in loco*, no momento da instalação dos filmes no reator, o que é uma limitação quando superfícies rígidas são usadas. Com o uso de filmes suportados sobre superfícies rígidas, o formato e o posicionamento dos filmes de catalisador são definidos previamente, com pouco ou nenhum espaço para rápidas adequações.

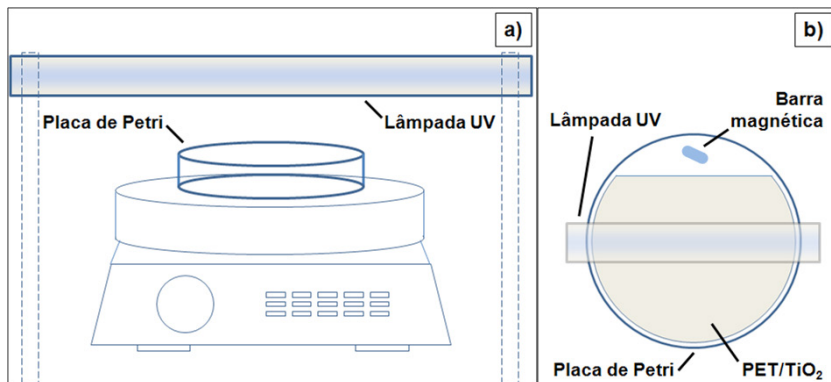
Embora somente a prática possa comprovar, a facilidade – ou dificuldade – de imobilização de fotocatalisadores sobre materiais novos ou alternativos deve ser objeto de investigação, uma vez que estudos nesse campo podem identificar diferenças favoráveis em comparação ao uso de materiais já tradicionalmente empregados, no tocante às características e desempenho dos filmes obtidos, assim como em relação à redução de custos com materiais, reagentes e energia necessários à obtenção dos filmes, o que pode variar conforme o suporte utilizado, por meio do desenvolvimento de procedimentos mais simples, robustos e eficazes de imobilização (DONG et al., 2015).

Um quarto e último aspecto, sem dúvida positivo, que pode resultar do uso de materiais alternativos como suporte para fotocatalisadores, é o potencial uso de materiais de baixo custo ou, ainda, de materiais que representem passivos ambientais importantes, segundo uma forte tendência já estabelecida nos últimos anos em campos de pesquisa de diversas áreas tecnológicas.

Um trabalho desenvolvido por Barros et al. (2014) abordou a proposta de utilização do politereftalato de etileno – o material plástico constituinte das conhecidas garrafas PET de refrigerantes – como material para suporte de filmes de  $\text{TiO}_2$ .

No trabalho em questão, a atividade fotocatalítica de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre superfícies de PET foi avaliada mediante ensaios de degradação do fármaco paracetamol em um sistema de fotocatalise heterogênea UV/ $\text{TiO}_2$ , utilizando-se um pequeno reator de bancada. O reator consistia basicamente de uma placa de Petri (para conter o filme de  $\text{TiO}_2$  submerso em 15mL da solução de fármaco), um agitador magnético para a solução e uma pequena lâmpada UV de 8W com pico de emissão em 254nm, posicionada centímetros acima da superfície da solução (ver Figura 4.1).

Figura 4.1– Representação do reator de bancada utilizado em ensaios de degradação com pequeno volume (15mL) de solução de paracetamol  $2\text{mgL}^{-1}$ : a) vista frontal do reator; b) vista superior da placa de Petri, contendo o filme e barra magnética para homogeneização da solução



Fonte: Elaborada pelos autores.

### *Imobilização do TiO<sub>2</sub> para obtenção dos filmes*

Um dos objetivos do trabalho de Barros et al. (2014) foi verificar experimentalmente a eficiência da fixação do TiO<sub>2</sub>, na forma de filme, sobre superfícies de PET. Essa fixação foi realizada por meio de um procedimento simples e inédito que envolvia basicamente a submersão do PET em uma suspensão aquosa de TiO<sub>2</sub>, seguida de intervalos para secagem. O processo foi adaptado do trabalho de Meichtry et al. (2007), em que filmes de TiO<sub>2</sub> foram obtidos no interior de garrafas PET.

Para o processo de imobilização, cada superfície de PET foi mergulhada completamente por alguns segundos em suspensão aquosa de TiO<sub>2</sub>, sendo disposta em seguida para secagem sob temperatura ambiente. Dessa forma, diversos filmes de TiO<sub>2</sub>/PET foram preparados, diferindo entre si apenas pelo número de repetições do ciclo de imobilização e secagem. É importante notar o fato de que inicialmente a superfície do suporte (PET) foi propositalmente desgastada por atrito com uma esponja abrasiva, com o objetivo de potencializar a adesão do fotocatalisador (MEICHTRY et al., 2007; SHEN et al., 2012). No entanto, essa tentativa não foi bem sucedida. Foi observado que, no momento em que as superfícies de PET eram removidas da suspensão

de  $TiO_2$ , o líquido escoava por caminhos preferenciais, não havendo a formação de filme do fotocatalisador (MEICHTRY et al., 2007).

Uma importante observação deve ser feita quanto à simplicidade do processo de imobilização proposto no referido trabalho. Diante da ineficácia do preparo do PET com material abrasivo, os filmes foram preparados sobre o PET obtido diretamente por recortes de garrafas de refrigerante, sem nenhum tratamento especial além da lavagem com água e detergente e enxágue com água destilada, chegando-se a um processo de imobilização simples, de muito baixo custo energético e que praticamente dispensa o uso de reagentes ou produzem resíduos, além de promover o aproveitamento do PET descartado em grandes quantidades.

O exemplo do uso de PET ilustra bem como a investigação do uso de materiais não convencionais para a imobilização de filmes em POAs pode, portanto, revelar diversas características que venham a justificar diferentes opções pelo uso de um ou outro tipo de suporte, abrindo novas possibilidades que melhor atendam aos objetivos pretendidos em aplicações específicas de diversos sistemas POAs em que filmes de fotocatalisador sejam utilizados. Operacionalmente, é bastante interessante o uso de suportes que demandem menos complexidade, menor custo e maior rapidez nos processos de obtenção dos filmes.

No entanto, pouca importância terão as vantagens observadas na etapa de preparação dos filmes, se estes não apresentarem características satisfatórias para as finalidades a que serão destinados. Em outras palavras, de nada adianta a preparação simples e barata de filmes que não terão utilidade. Assim, faz-se imperativa a caracterização dos filmes obtidos e a verificação de sua atividade nos sistemas em que serão usados (MEHRJOUEI et al., 2015; XIAO; XIE; CAO, 2015).

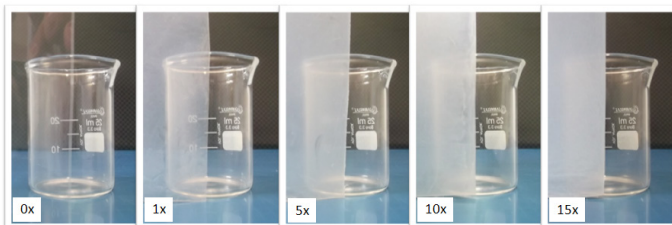
### *Massa de $TiO_2$ imobilizado*

Na sequência do trabalho de Barros et al. (2014), para avaliação dos filmes, antes e após o uso no reator, os mesmos foram caracterizados com o uso de diversas técnicas analíticas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a dispersão de energia de raios-x (EDX). As espessuras dos filmes e respectivas massas de  $TiO_2$  depositado por área também foram mensuradas.



Na Figura 4.2, é possível observar imagens de diferentes filmes de  $\text{TiO}_2$  preparados sobre as superfícies de PET.

Figura 4.2 – Imagens de diferentes filmes de  $\text{TiO}_2$  immobilizados sobre PET. Em cada imagem, é indicado o número de ciclos de immobilização/secagem realizados (“0x” indica a amostra de PET sem fotocatalisador)

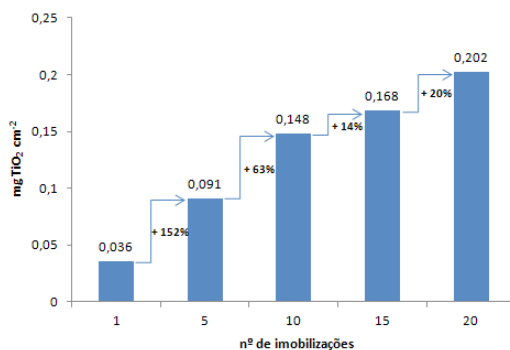


Fonte: Elaborada pelos autores.

A repetição do ciclo de immobilização e secagem resultou em aumento da quantidade de fotocatalisador aderido ao suporte, o que pode ser deduzido pela intensificação da opacidade do material.

Para avaliação da massa de fotocatalisador por área, amostras dos filmes  $\text{TiO}_2/\text{PET}$  foram pesadas, sendo feita, em seguida, nova pesagem dos respectivos suportes de PET após a remoção do  $\text{TiO}_2$ . Os valores de massa de  $\text{TiO}_2$  immobilizado por área de PET são mostrados na Figura 4.3, de acordo com o número de repetições dos ciclos de immobilização do fotocatalisador.

Figura 4.3 – Massa de  $\text{TiO}_2$  immobilizado por área de filme, em função do número de etapas de immobilização



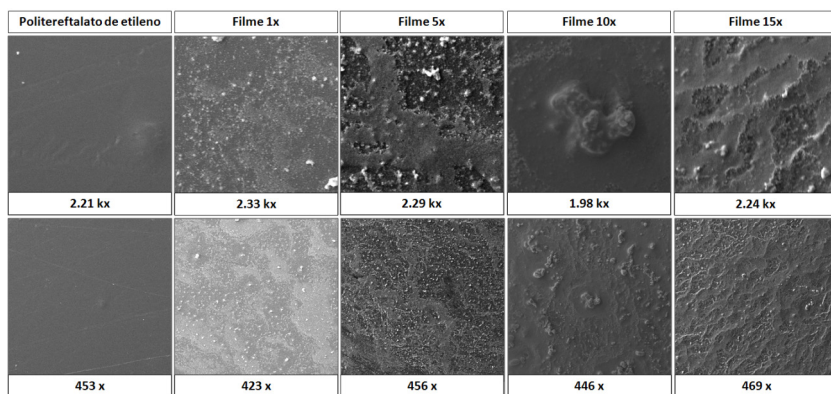
Fonte: Elaborada pelos autores.

É possível observar que a quantidade de  $TiO_2$  imobilizado por área de PET aumenta com o número de imobilizações, embora o incremento apresente a tendência de diminuir com o número de repetições.

*Caracterização dos filmes de  $TiO_2$  por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX)*

No trabalho de Barros et al. (2014), os filmes de  $TiO_2$ /PET foram caracterizados também por MEV. Imagens obtidas nas análises são apresentadas na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Imagens de MEV da superfície de PET e dos diferentes filmes PET/ $TiO_2$ . Os respectivos fatores de ampliação são indicados na linha inferior de cada imagem



Fonte: Elaborada pelos autores.

As imagens de MEV evidenciam o aumento na cobertura do suporte de PET pelas partículas de  $TiO_2$  como resultado da repetição de etapas de imobilização do fotocatalisador.

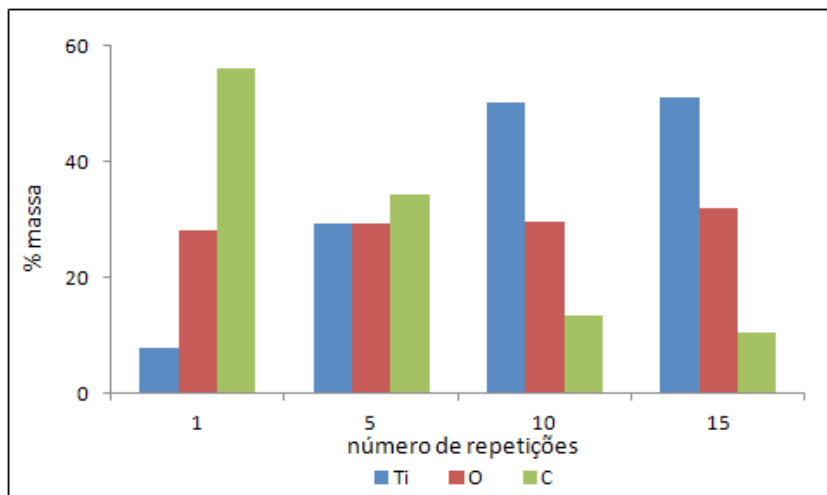
Por exemplo, enquanto no filme “1x”, obtido com apenas um ciclo de imobilização/secagem, o número de partículas de  $TiO_2$  não é suficiente para cobrir completamente a superfície do suporte, a realização de 10 etapas de imobilização mostrou-se suficiente para completo recobrimento da superfície de PET.

A verificação de que um número específico de repetições é suficiente para recobrir a superfície do suporte é de grande importância, pois, uma vez que a fotocatalise heterogênea é um processo que depende da disponibilidade de superfície do fotocatalisador, é crucial que a área do material de suporte aos filmes seja aproveitada ao máximo, sem desperdício de pontos em que mais partículas do fotocatalisador podem ser disponibilizadas. Por outro lado, com essa informação, evita-se o desperdício de tempo e de material na realização de excessivas repetições do processo de imobilização, as quais não contribuirão para incremento na área superficial de catalisador.

Nos processos de obtenção de filmes de fotocatalisador depositado a partir de suspensões do mesmo, o pH do meio também pode ter papel relevante. Considerado em conjunto com o potencial de carga zero (PCZ) do fotocatalisador, o pH pode ser ajustado de modo a favorecer a obtenção de filmes mais uniformes, ao tornar menos propícia a aglomeração de partículas em suspensão.

No referido trabalho, a suspensão de fotocatalisador foi acidificada, operando-se com pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) do  $\text{TiO}_2$ . Diversos valores de PCZ para o  $\text{TiO}_2$  são citados na literatura. Para o  $\text{TiO}_2$  P-25, utilizado nos experimentos, em média, os valores situam-se na faixa de 6 a 6,5 (KOSMULSKI, 2011). Dessa forma, a acidificação da dispersão até pH 2,5 visou à condição favorável para que as partículas do fotocatalisador se encontrassem carregadas positivamente, inibindo sua aglomeração devido à repulsão das cargas e resultando em maior estabilidade da dispersão, em comparação com a mesma em pH próximo ao PCZ (DOMINGOS; TUFENKJI; WILKINSON, 2009). O ultrassom, por sua vez, foi utilizado para promover a separação microscópica de partículas aglomeradas, complementando a dispersão iniciada por agitação mecânica da dispersão. Outra evidência de que o número de 10 repetições do processo de imobilização foi suficiente para cobrir o suporte de PET integralmente com o filme de  $\text{TiO}_2$  foi a análise por EDX. A Figura 4.5 apresenta os gráficos obtidos.

Figura 4.5 – Gráfico das análises por EDX dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , com os resultados do percentual normalizado em massa, em função do número de repetições da etapa de imobilização do fotocatalisador



Fonte: Elaborada pelos autores.

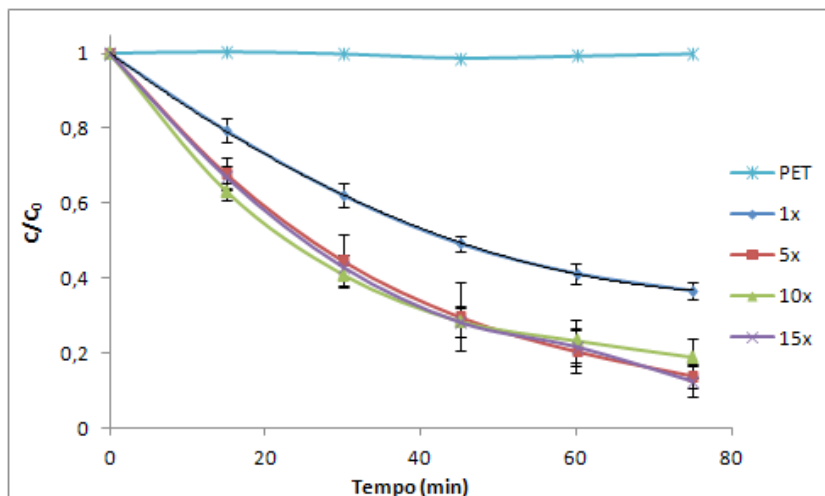
Os gráficos apresentados mostram que a quantidade *relativa* de Ti na superfície do suporte de PET aumenta com o número de etapas de imobilização de  $\text{TiO}_2$ , até o número de 10 etapas, permanecendo aproximadamente a mesma quando 10 ou 15 imobilizações são realizadas, embora a massa de  $\text{TiO}_2$  imobilizado continue a aumentar até 20 imobilizações, conforme discutido anteriormente na Figura 4.5.

### *Verificação da atividade fotocatalítica*

Não obstante a caracterização com as técnicas citadas anteriormente, a atividade de quaisquer filmes obtidos será, de fato, conhecida mediante evidências experimentais obtidas com seu uso. No trabalho de Barros et al. (2014), os filmes obtidos e anteriormente caracterizados pelas técnicas de MEV e EDX foram utilizados em ensaios de bancada para avaliação do efeito do número de imobilizações sobre a fotocatalise heterogênea do paracetamol.

A Figura 4.6 apresenta os gráficos obtidos nos ensaios de degradação de paracetamol realizados no reator de bancada, com uso de PET e de diferentes filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 4.6 – Gráficos de degradação de paracetamol  $2\text{mgL}^{-1}$  (15mL) em reator de bancada, com uso de PET com diferentes coberturas de  $\text{TiO}_2$



Fonte: Elaborada pelos autores.

Os dados obtidos ajustaram-se muito bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os valores obtidos para a constante cinética de pseudo-primeira ordem são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem observadas em degradação com diferentes coberturas de  $\text{TiO}_2$

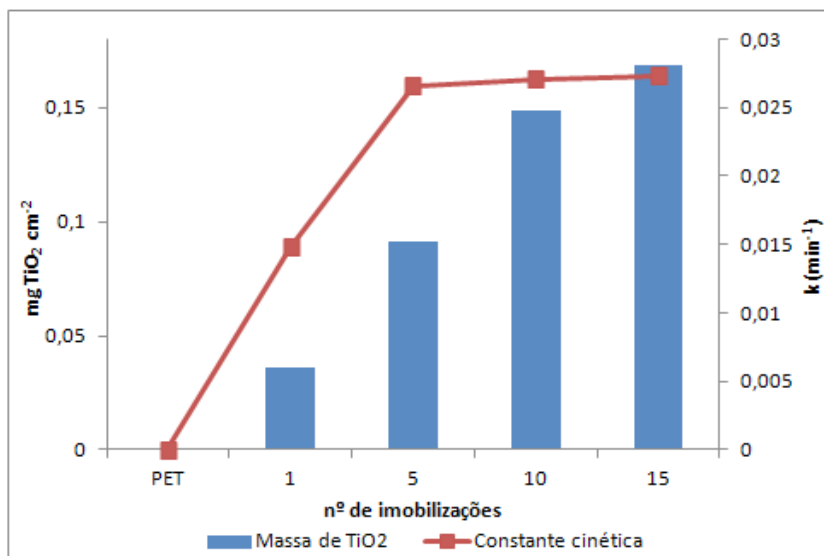
Filme	PET	1x	5x	10x	15x
$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0*	0.0148	0.0266	0.0271	0.0273
ERRSQ	-	0.0022	0.0001	0.0069	0.0001
$R^2$	-	0.9925	0.9998	0.9857	0.9986

Fonte: Adaptada de Barros et al. 2014.

\*não foi observada degradação durante o experimento.

A Figura 4.7 representa graficamente a relação entre a quantidade de  $\text{TiO}_2$  imobilizado e a constante cinética de pseudo-primeira ordem calculada nos ensaios em escala de bancada.

Figura 4.7 – Quantidades de fotocatalisador imobilizado em diferentes filmes PET/ $\text{TiO}_2$  e os respectivos valores da constante cinética de pseudo-primeira ordem observados na degradação de paracetamol  $2\text{mgL}^{-1}$  ( $15\text{mL}$ ) em reator de bancada



Fonte: Elaborada pelos autores.

Não foi observada degradação do fármaco nos ensaios realizados com o suporte de PET sem  $\text{TiO}_2$ . Isto significa que a potência da radiação UV utilizada não foi suficiente para promover a fotólise direta das moléculas, demonstrando também que a presença do fotocatalisador imobilizado foi determinante para a degradação do paracetamol nas condições adotadas.

O menor valor para a constante cinética observada nos ensaios com o filme 1x pode ser explicado pela cobertura parcial do suporte de PET pelo fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  no filme “1x”, evidenciada pelas análises de MEV, resultando em menor atividade fotocatalítica na menor área superficial de  $\text{TiO}_2$  disponível.

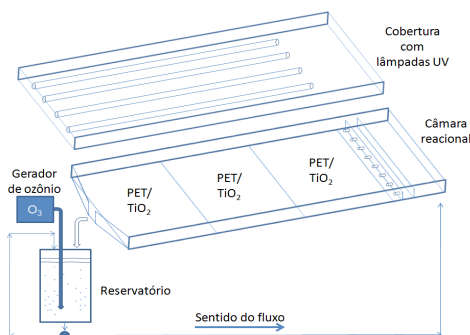
O aumento observado no valor da constante cinética de pseudo-primeira ordem acompanha o aumento na quantidade de  $\text{TiO}_2$  imobilizado até o número de aproximadamente 5 imobilizações, a partir do qual o valor calculado permanece aproximadamente constante, com variação inferior a 3,0% entre 5 e 15 imobilizações.

Portanto, a partir de aproximadamente 5 imobilizações, quantidades adicionais de  $\text{TiO}_2$  imobilizado não levaram a aumento nas taxas de degradação, resultando apenas em crescente opacidade dos filmes devido ao espessamento dos mesmos, o que reforça a ideia de que a área superficial disponível para os processos fotocatalíticos, e não a espessura do filme utilizado, é determinante para a eficiência do processo de degradação por fotocatalise heterogênea  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ , a qual envolve principalmente fenômenos de superfície, relacionados às etapas de adsorção dos reagentes, reações de oxido-redução e, finalmente, dessorção dos produtos formados (FRIEDMANN; MENDIVE; BAHNEMANN, 2010).

### *Caracterização dos filmes após o uso em sistema $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$*

Filmes  $\text{TiO}_2/\text{PET}$  obtidos com 10 repetições do processo de imobilização foram utilizados na degradação de paracetamol em um sistema  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$ , com uso de reator em escala piloto, operando com recirculação da solução sob tratamento. O reator é representado esquematicamente na Figura 4.8.

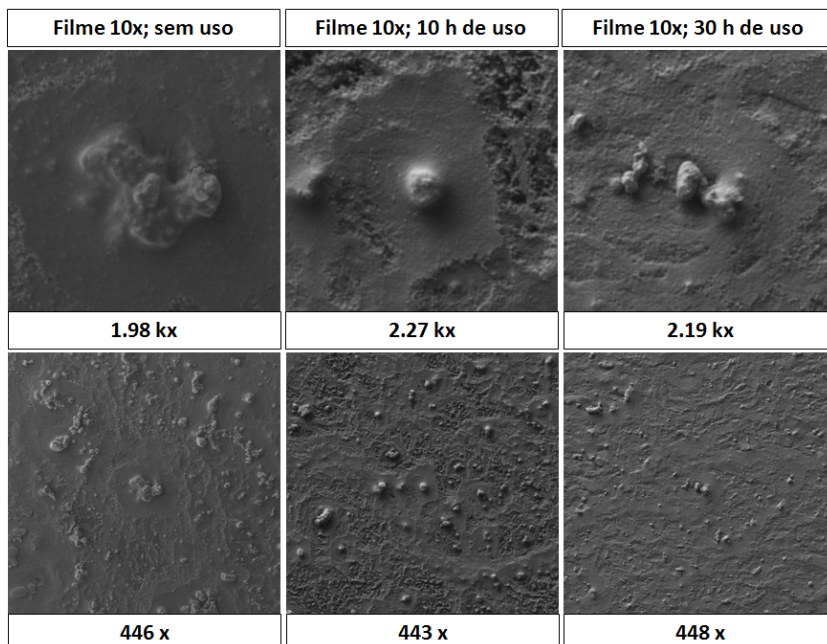
Figura 4.8 – Diagrama do reator utilizado nos ensaios de degradação com maior volume (8 L) de solução



Fonte: Elaborada pelos autores.

Análises por MEV (Figura 4.9) foram realizadas em amostras do filme “10x” após acumuladas 10 e 30 horas de sua utilização nos ensaios de degradação.

Figura 4.9 – Imagens de MEV de amostras de filmes de  $\text{TiO}_2$  preparados com 10 etapas de imobilização



Fonte: Elaborada pelos autores.

As imagens da Figura 4.9 mostram que as superfícies de PET permaneceram cobertas pelo filme de  $\text{TiO}_2$ , após 30 horas de uso com exposição ao fluxo de líquido, radiação UV e ozônio. Por outro lado, é observada diminuição em número e tamanho dos grumos de  $\text{TiO}_2$  na superfície do filme, devido ao arraste de grumos maiores de  $\text{TiO}_2$ . Os autores relatam em seu trabalho que nenhum desprendimento do fotocatalisador para a solução foi identificado visualmente ou, durante as análises de espectroscopia, UV-vis para acompanhamento da concentração residual de paracetamol, concluindo que algum desprendimento

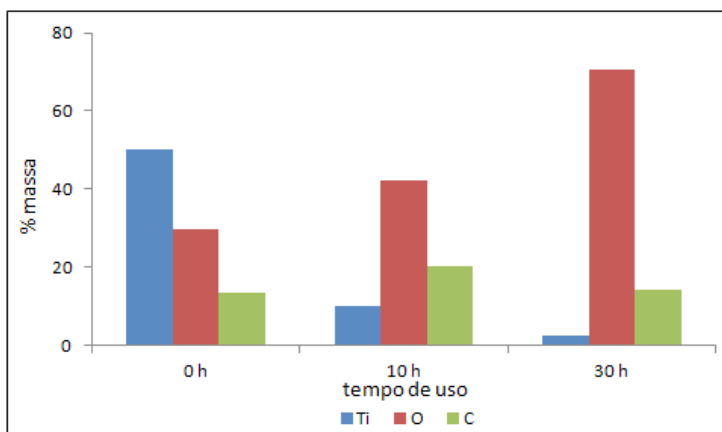


do fotocatalisador ocorre durante os tratamentos, porém de maneira tão lenta que não é detectado na análise das soluções tratadas.

Outro processo importante que pode ocorrer durante a catálise heterogênea é a indesejável deposição de produtos insolúveis de degradação sobre a superfície do fotocatalisador.

Análises de EDX também foram realizadas nas amostras de filme com diferentes tempos de uso, e os resultados são apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Gráfico das análises por EDX de filme de  $\text{TiO}_2$  preparado com 10 etapas de imobilização, com os resultados do percentual normalizado em massa. Amostras analisadas após 0, 10 e 30 horas de uso

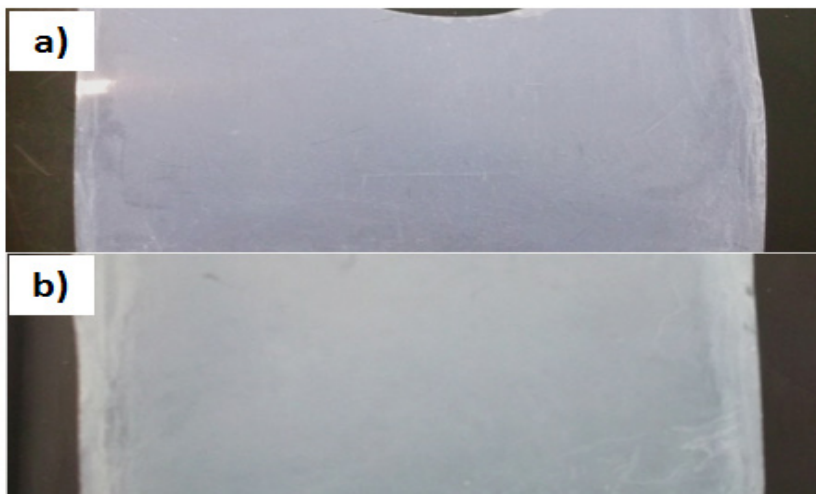


Fonte: Elaborada pelos autores.

A princípio, o decréscimo no percentual de Ti detectado na composição do filme, após sua utilização por 10 e 30 horas, parece confirmar a hipótese de arraste de pequenas quantidades do fotocatalisador pela solução indicada nas análises de MEV.

Se esses valores fossem absolutos, os resultados indicariam a remoção quase completa do filme “10x” ao longo de horas de tratamento, o que não se confirma pela observação experimental de que, com mais de 30 horas de uso, os filmes de  $\text{TiO}_2$  tiveram preservada sua aparência, muito próxima à original (Figura 4.11).

Figura 4.11 – Filmes “10x” (preparados com 10 etapas de imobilização), com 0 e 30 horas de uso



Fonte: Elaborada pelos autores.

Os autores concluem que, sendo a opacidade dos filmes, após 30 horas de uso, semelhante à do filme sem uso, o decréscimo na quantidade relativa de titânio não se deve exclusivamente ao desprendimento de  $\text{TiO}_2$  dos filmes. Na verdade, a análise gravimétrica revelou aumento da massa de material imobilizado por área de PET nos filmes usados. Esse incremento é apontado no trabalho como devido possivelmente à adsorção de compostos orgânicos presentes em solução no decorrer dos experimentos. Esse tipo de contaminação parece ser continuamente removida e adsorvida nos filmes, pois a atividade fotocatalítica é preservada após repetidos ciclos de utilização.

*Estudo de caso: uso de filmes  $\text{TiO}_2/\text{PET}$  na degradação de fármaco em sistema combinado  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$*

Barros (2014) estudou o uso de filmes de  $\text{TiO}_2/\text{PET}$  na degradação de fármacos em meio aquoso, em um sistema  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$  operando em escala piloto (ver Figura 4.8).

As principais observações relacionadas ao uso dos filmes de  $\text{TiO}_2$  são apresentadas a seguir e chamam a atenção para a importância de diversos fatores sobre o desempenho de sistemas baseados em processos oxidativos avançados.

### *Efeito da concentração inicial do fármaco*

O efeito da concentração inicial do paracetamol sobre a taxa de degradação foi avaliada no sistema  $\text{UV/TiO}_2/\text{O}_3$ . Os ensaios foram realizados com diferentes concentrações iniciais do fármaco (100, 40, 30, 7, 4 e  $2\text{mg L}^{-1}$ ), nas condições descritas na Tabela 4.3.

Em concentrações iniciais de paracetamol acima de  $7\text{mgL}^{-1}$ , foi observado o surgimento de coloração castanha na solução, associada à formação de partículas escuras em suspensão. Durante o tratamento, essa coloração foi observada nos ensaios com concentrações iniciais superiores a  $30\text{mgL}^{-1}$ . Esses fenômenos não foram observados nos tratamentos com concentração inicial inferior a  $7\text{mgL}^{-1}$ .

Tabela 4.3 – Condições experimentais e resultados observados nos testes de degradação com diferentes concentrações iniciais de paracetamol

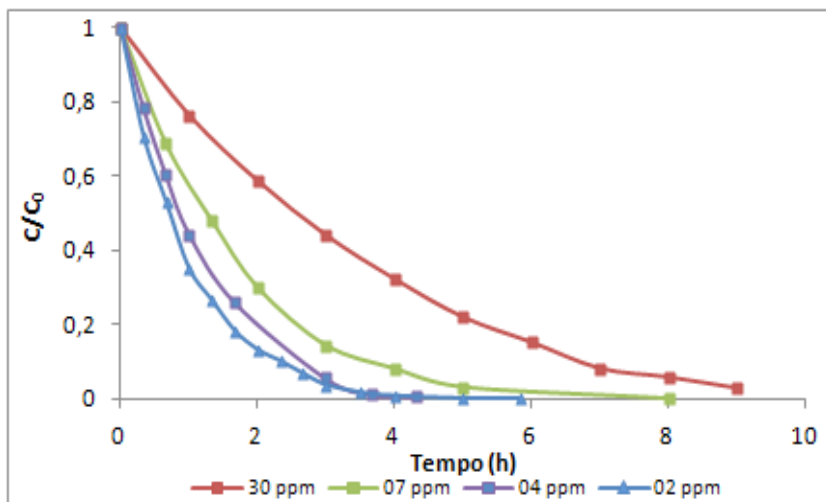
Gerador de ozônio ligado;	$100\text{mgL}^{-1}$	Solução adquiriu gradualmente intensa cor castanha; formação de material em suspensão, degradação de 18% em 5h.
Radiação UV: 3 lâmpadas (90W);	$40\text{mgL}^{-1}$	Solução adquiriu gradualmente cor castanha menos intensa do que em $100\text{mgL}^{-1}$ ; não houve formação de material suspenso; degradação de 54% em 5h.
pH inicial: 6,5 (não ajustado);	$30\text{mgL}^{-1}$	Solução adquiriu gradualmente cor castanha menos intensa do que em $40\text{mgL}^{-1}$ ; degradação de 78% em 5h.
Vazão: $6,0\text{Lmin}^{-1}$ ;	$07\text{mgL}^{-1}$	Nas primeiras 2 h, a solução adquiriu gradualmente cor castanha muito suave; degradação de 97% em 5h.
PET/ $\text{TiO}_2$ : $1760\text{cm}^2$ .	$04\text{mgL}^{-1}$ ; $02\text{mgL}^{-1}$	Solução permaneceu límpida e incolor durante todo o processo de degradação. Aproximadamente 98% de degradação em 3,5h.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Brillas et al. (2005), em estudo sobre degradação de paracetamol por oxidação anódica, reportam que as soluções de paracetamol adquiriam escurecida coloração laranja durante o tratamento com eletrodo de platina, havendo formação de precipitado escuro quando o tratamento foi realizado em soluções de concentração acima de  $315\text{mgL}^{-1}$ . Os autores atribuíram os surgimentos de cor e de precipitado à formação de compostos poliaromáticos insolúveis resultantes de reações lentas envolvendo produtos de degradação presentes em altas concentrações. Em outro trabalho (GARRIDO; BRILLAS; CABOT, 2007), os autores reportam o surgimento de coloração levemente rosa na solução inicialmente incolor de paracetamol durante a oxidação com eletrodo de platina, a qual atribuem à formação de compostos poliaromáticos solúveis, formados e então destruídos por reações radiculares durante o tratamento.

A Figura 4.12 mostra os gráficos obtidos em ensaios de degradação com diferentes concentrações iniciais de paracetamol, sob as seguintes condições: gerador de ozônio ligado; recirculação de  $6\text{Lmin}^{-1}$ ; 3 lâmpadas UV ligadas;  $1760\text{cm}^2$  de PET contendo  $\text{TiO}_2$ .

Figura 4.12 – Degradação de paracetamol pelo processo  $\text{UV/TiO}_2/\text{O}_3$  sob diferentes concentrações iniciais do fármaco



Fonte: Elaborada pelos autores.

Com a concentração inicial de paracetamol de  $2\text{mgL}^{-1}$ , em 3 horas de tratamento, foram alcançados 96,3% de degradação. Essa concentração foi escolhida pelo autor para a realização dos demais ensaios. Primeiramente, por requerer menor consumo do reagente para a realização dos ensaios, sendo gerados menos resíduos. Além disso, foi verificada a viabilidade do acompanhamento da degradação por HPLC até concentrações de paracetamol inferiores a 2% do inicial.

### *Perda de atividade fotocatalítica por adsorção de compostos insolúveis*

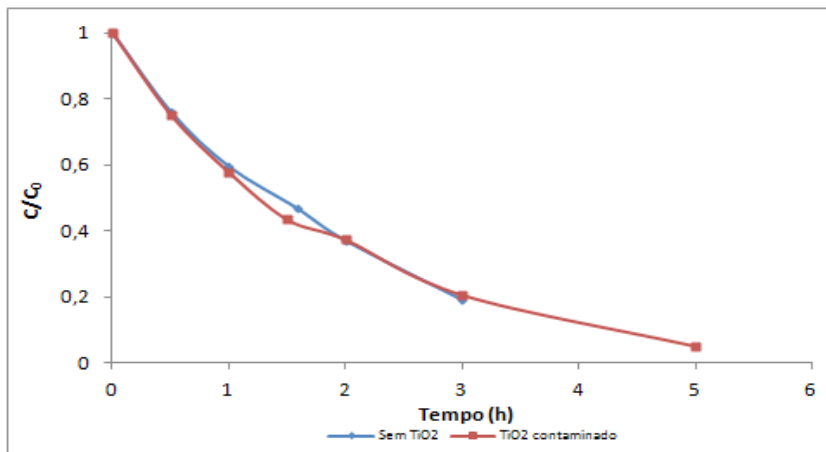
Barros (2014) relata que, durante os experimentos com concentrações iniciais de paracetamol superiores a  $30\text{mgL}^{-1}$ , foi observado o surgimento de coloração castanha na solução. A formação de cor foi associada à formação de material em suspensão no caso de concentrações superiores a  $100\text{mgL}^{-1}$ .

Após a utilização do sistema por algumas horas nessas condições, o  $\text{TiO}_2$  imobilizado, que inicialmente se apresentava em sua cor branca característica, gradativamente adquiriu um tom castanho, semelhante ao observado na solução. Essa coloração no fotocatalisador persistiu e se intensificou durante a realização de seguidos ensaios de degradação, gerando suspeita de contaminação.

Na literatura científica, há pouca referência sobre o escurecimento de soluções de paracetamol, especialmente mediante a aplicação de processos oxidativos avançados, tendo sido considerado que esse processo resulta da formação de compostos poliaromáticos solúveis (GARRIDO; BRILLAS; CABOT, 2007) ou insolúveis (BRILLAS et al., 2005).

Considerando-se a possibilidade de adesão de compostos insolúveis sobre o fotocatalisador, a eficiência deste na degradação de paracetamol foi avaliada comparando-se ao desempenho observado com o uso de filmes  $\text{PET/TiO}_2$  “contaminados” o observado sem o uso de filme algum. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Perfis de degradação do paracetamol sem uso de  $\text{TiO}_2$  e com uso do  $\text{TiO}_2$  contaminado. Condições:  $C_0 = 2,0\text{mgL}^{-1}$ ; vazão  $6\text{Lmin}^{-1}$ ; radiação UV ( $3 \times 30\text{W}$ )



Fonte: Elaborada pelos autores.

Os gráficos de degradação obtidos são quase perfeitamente sobrepostos, demonstrando que, após o  $\text{TiO}_2$  apresentar alteração em sua cor, seu uso não resultava em contribuição ao tratamento, equivalendo ao tratamento sem uso do mesmo.

Nessas circunstâncias, a fotocatalise heterogênea, se ocorreu, teve contribuição insignificante no processo, sendo a degradação devida principalmente à fotólise das moléculas do paracetamol, composto bastante susceptível à degradação direta pela radiação UV-C (YANG; YU; RAY, 2008).

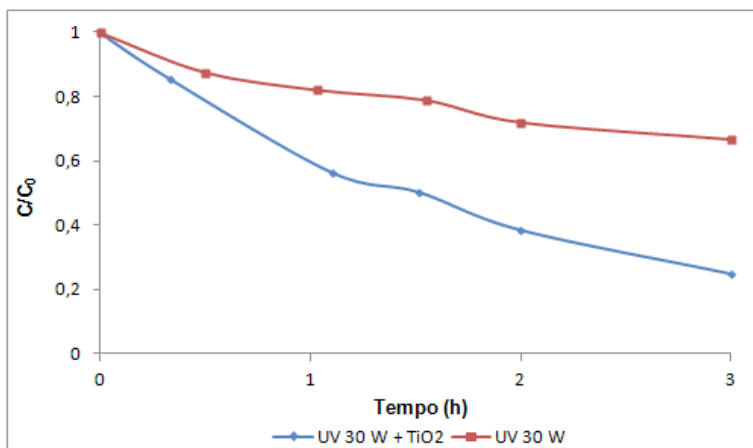
A evidente perda da propriedade fotocatalítica ocorreu possivelmente devido à adesão de compostos insolúveis à superfície do fotocatalisador imobilizado, inviabilizando os processos catalíticos.

### *Verificação da atividade fotocatalítica do filme $\text{TiO}_2/\text{PET}$*

A contribuição da presença do fotocatalisador foi avaliada por Barros (2014) pela realização de ensaios nos quais o PET foi utilizado *com* e *sem*  $\text{TiO}_2$  imobilizado, com 30 e 90W de potência na fonte de radiação

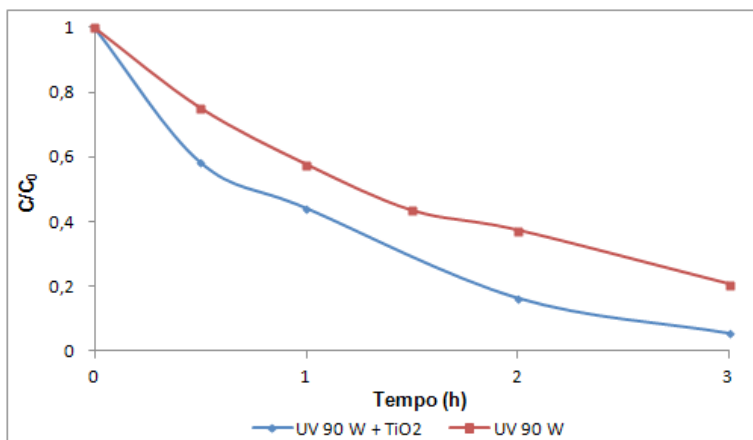
UV (pico de emissão 254nm), sendo mantidas as demais condições. Gráficos de degradação obtidos são apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15.

Figura 4.14 – Efeito do fotocatalisador sobre a degradação do paracetamol com radiação UV 30W



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 4.15 – Efeito do fotocatalisador sobre a degradação do paracetamol com radiação UV 90W



Fonte: Elaborada pelos autores.

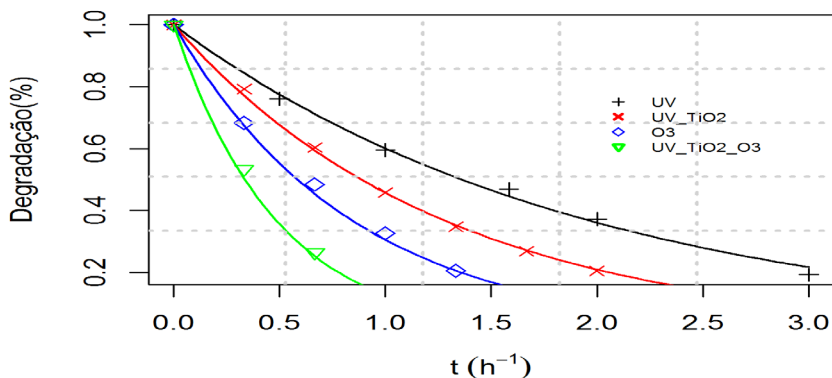
Segundo o autor, o aumento observado na taxa de degradação do fármaco quando o fotocatalisador está presente evidencia a contribuição da fotocatalise heterogênea no processo de degradação, demonstrando que o  $\text{TiO}_2$  tem sua atividade fotocatalítica preservada após o processo proposto para imobilização sobre as superfícies de PET (BARROS et al., 2014).

Os resultados mostram que, nos dois casos, as taxas de degradação observadas com a fotólise direta do fármaco correspondem a aproximadamente 50% daquelas alcançadas com o uso da fotocatalise heterogênea.

### Comparativo da degradação por diferentes POAs

A Figura 4.16 traz um conjunto de gráficos de degradação do paracetamol sob diferentes processos oxidativos, com o reator em estudo. Para cada conjunto de dados, foi aplicado o modelo de primeira ordem, resultando nos gráficos representados pelas linhas contínuas. A referência a  $\text{TiO}_2$  subentende seu uso na forma de filmes  $\text{TiO}_2/\text{PET}$ .

Figura 4.16 – Gráficos de degradação do paracetamol por diferentes processos oxidativos. (FD: fotólise direta; UV: ultravioleta;  $\text{O}_3$ : ozônio;  $\text{TiO}_2$ : dióxido de titânio)



Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Tabela 4.4, são apresentados os valores dos parâmetros do modelo de primeira ordem calculados.



Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo de primeira ordem calculados para diferentes processos oxidativos

Tratamento	$K_L$	Erro padrão estimado
Fotólise direta (UV)	0,50932	0,01222
Fotocatálise heterogênea (UV/TiO <sub>2</sub> )	0,78151	0,01034
Ozonização (O <sub>3</sub> )	1,18546	0,04548
Fotocatálise + ozonização (UV/TiO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	2,06506	0,08114

Fonte: Elaborada pelos autores.

Os valores da constante de velocidade são bem distintos entre si. Como esperado, o valor calculado para a fotólise direta é menor do que o observado para a cinética do processo UV/TiO<sub>2</sub>, que conta com a ação fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>. A constante cinética do tratamento com O<sub>3</sub> é maior do que a observada no processo UV/TiO<sub>2</sub>.

Um observação importante pode ser feita a respeito dos resultados do processo combinado UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>. Nesse caso, o valor da constante de velocidade é em muito superior às constantes individuais para os processos UV/TiO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, o que pode ser interpretado como resultado de um efeito sinérgico entre os dois processos (WANG; SHIRAISHI; NAKANO, 2002).

A Tabela 4.5 apresenta, de forma comparativa, alguns resultados obtidos em estudos de degradação do fármaco paracetamol, com uso de diferentes processos oxidativos.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos em estudos da degradação do paracetamol com o uso de diferentes processos oxidativos

Concentração inicial; volume	Processo oxidativo	Matriz	Resultado	Quantidade removida	Referência
5 x 10 <sup>-3</sup> M; 1L	O <sub>3</sub>	Água destilada	Remoção completa entre 15 e 20 min	750mg	Andreozzi et al. (2003)
157mgL <sup>-1</sup> ; 100mL	O <sub>3</sub>	Água destilada	Remoção em 6min	15,7mg	Skoumal et al. (2006)
4mM; 150mL	UV/TiO <sub>2</sub> (dispersão)	Água deionizada	Remoção em 300min	90mg	Yang, Yu e Ray (2008)
2mgL <sup>-1</sup> ; 8L	UV/TiO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	Água destilada	Remoção em 100min	16mg	Barros (2014)
	O <sub>3</sub> UV/TiO <sub>2</sub> (imobilizado)		> 95% em 180min	16mg	
			> 95% em 240min	16mg	
15mgL <sup>-1</sup> ; 0,8L	Foto-Fenton	Água destilada	Remoção em 5min	12mg	Trovó, Melo e Nogueira (2008)
78mgL <sup>-1</sup> ; 100mL	Oxidação anódica	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05M	Remoção em 120min	7,8mg	Brillas et al. (2005)

Fonte: Elaborada pelos autores.

É possível observar que condições experimentais completamente distintas são adotadas entre os estudos de processos oxidativos avançados, o que torna a comparação de resultados uma tarefa que requer especial atenção.

A começar pelos volumes de solução tratada, é esperado que ensaios realizados com volumes reduzidos levem a melhores taxas de degradação, uma vez que a proporcionalidade entre o consumo de energia e de reagentes não é semelhante ao observado em estudos com maiores volumes de fármaco. Em seu trabalho, Barros et al. (2014) realizaram a maior parte dos ensaios em reator operando em escala piloto com circulação de 8L de solução.

No trabalho, foi feito uso da radiação UV na faixa de 30 a 90W, quando o máximo disponível foi 120W, de modo que o reator não fosse utilizado em seu máximo limite operacional, deixando uma margem de eventuais ajustes das condições de degradação.

Quanto à concentração inicial utilizada, a escolha do valor de  $2\text{mgL}^{-1}$ , além de contornar problemas referentes à formação de produtos insolúveis quando os ensaios foram realizados em concentrações mais altas, foi feita considerando-se o menor consumo de reagentes e o uso de uma faixa de concentração mais próxima das baixas concentrações em que fármacos ocorrem em amostras reais.

### *Experimento fatorial de degradação em sistema UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>*

Na Tabela 4.6, é apresentada a matriz de planejamento e os resultados obtidos no experimento fatorial de degradação do paracetamol.

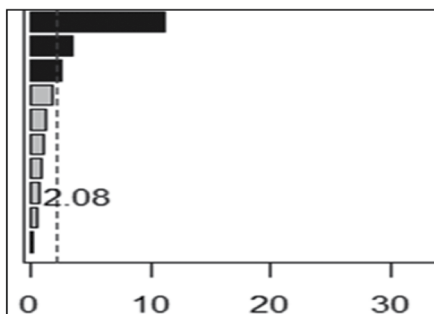
Tabela 4.6 – Matriz de planejamento fatorial de degradação do paracetamol, com as respectivas respostas obtidas nos ensaios

Fatores		(-)	0	(+)
1	Radiação	30W	60W	90W
2	pH	4	6,5	9
3	Vazão	3Lmin <sup>-1</sup>	4,5min <sup>-1</sup>	6min <sup>-1</sup>
4	Área TiO <sub>2</sub>	660cm <sup>2</sup>	1210cm <sup>2</sup>	1760cm <sup>2</sup>
Resposta:	% de paracetamol degradado em 1,0 h			

Fonte: Elaborada pelos autores.

No gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, ao nível de significância de 5% (Figura 4.17), os efeitos dos fatores *Radiação* e *Área*, além da interação entre ambos, foram mostrados como significativos no processo.

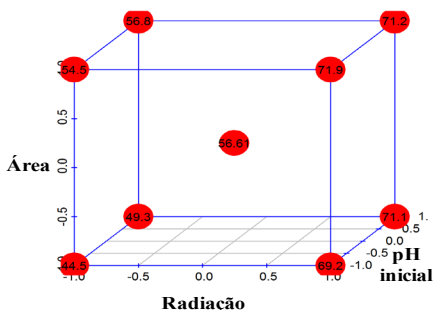
Figura 4.17 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados, obtidos no experimento fatorial de degradação do paracetamol. Fatores significativos: Radiação, área de filme PET/TiO<sub>2</sub> e a interação entre ambas



Fonte: Elaborada pelos autores.

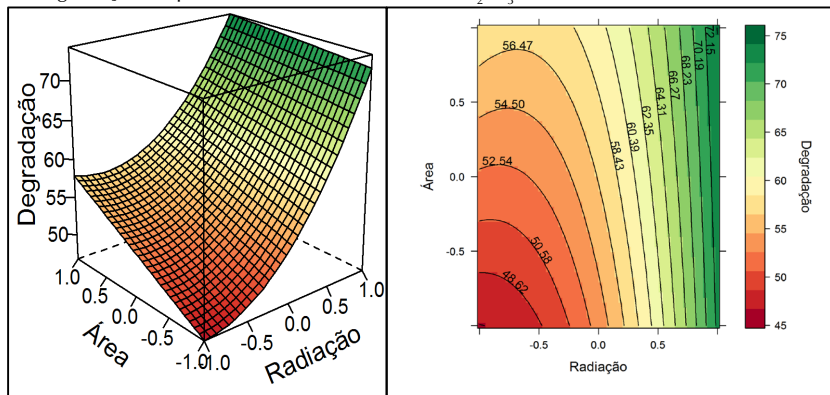
Além de recorrer ao gráfico de Pareto, que indica a significância dos fatores experimentais individualmente e de suas interações, os efeitos dos fatores sobre o resultado do tratamento podem ser apresentados de forma visual por meio de gráficos como os apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19.

Figura 4.18 – Diagrama de cubo obtido nos ensaios de degradação do paracetamol em sistema UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 4.19 – Superfície de resposta (esquerda) e gráfico de contorno, obtidos nos ensaios de degradação do paracetamol em sistema UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>



Fonte: Elaborada pelos autores.

De acordo com Barros et al. (2014), o efeito mais significativo, observado para o fator *Radiação* é coerente com a característica do paracetamol de absorver fortemente em 254nm, comprimento de onda predominante nas lâmpadas UV utilizadas, resultando em intensa fotólise direta da molécula. Além disso, a intensidade de radiação UV que chega à superfície do fotocatalisador é fundamental para o processo fotocatalítico.

O segundo fator de maior efeito na eficiência de degradação foi a *Área* do suporte de PET, contendo o fotocatalisador imobilizado. Algumas observações podem ser feitas sobre esse resultado.

Primeiramente, o aumento da eficiência de degradação foi observado em resposta ao aumento da área de fotocatalisador. Isto corresponde ao teoricamente esperado, pois, com maior área de fotocatalisador, mais intensamente contribuirão nos resultados de degradação os processos que ocorrem na superfície do TiO<sub>2</sub>, entre os quais estão a oxidação direta de moléculas e a geração de radicais OH• pela ação da radiação UV.

Além disso, esses resultados mostram que a atividade fotoca-

talítica do  $\text{TiO}_2$  foi mantida, demonstrando ter sido bem-sucedido o processo de imobilização proposto, de reduzido consumo de reagentes e energia.

O pH da solução pode afetar o desempenho do tratamento oxidativo por diversos motivos. Por exemplo, alterações nas propriedades de carga elétrica das moléculas de substrato e da superfície do fotocatalisador, as quais podem favorecer ou dificultar etapas de adsorção durante o processo fotocatalítico, ou mesmo induzir a floculação do fotocatalisador em suspensão (GÁLVEZ et al., 2001).

O potencial de carga zero do  $\text{TiO}_2$  utilizado neste trabalho (P-25: 80% anatase + 20% rutilo) é 6,5, ao passo que o pKa do paracetamol é 9,5. Esses valores indicam que, em pH superior a esse valor, as moléculas de paracetamol são convertidas em sua forma aniônica, enquanto, em pH inferior a 9,5, uma fração cada vez maior das moléculas de paracetamol é gradativamente convertida em sua forma molecular, eletricamente neutra. Abaixo de pH 6,5, cargas positivas predominam na superfície do fotocatalisador, e, acima de 6,5, a superfície deste se torna negativamente carregada. Dessa forma, uma vez que não há, na faixa de pH utilizada nos ensaios, nenhum intervalo em que o fármaco e o fotocatalisador possuam cargas elétricas líquidas opostas (pois o fármaco estará sempre predominantemente em sua forma molecular neutra), não é esperado importante efeito do pH sobre a atração ou repulsão entre os mesmos. Essas informações ajudam a explicar por que o fator pH não contribui significativamente nos resultados dos ensaios de degradação do paracetamol.

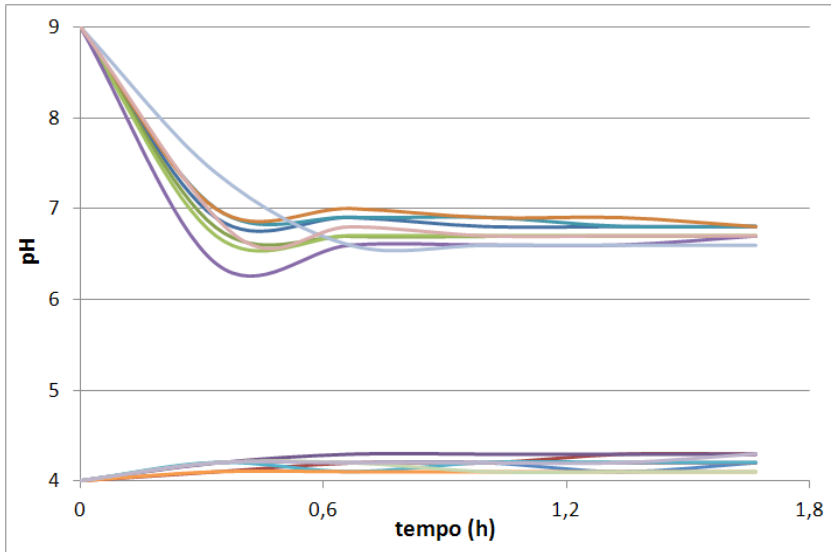
A partir da Figura 4.20, uma observação importante pode ser feita a respeito do pH das soluções durante o tratamento. Foi constatado que, após o início dos ensaios com pH inicial 9, o mesmo se estabilizava em valor próximo a 7. Por outro lado, nos ensaios iniciados em meio ácido (pH 4), o pH atingia patamar pouco superior a 4.

Em todos os ensaios de degradação do planejamento fatorial, o pH da solução no início do tratamento foi ajustado para 2,0 ou 9,0, sendo então medido em intervalos regulares.

A Figura 4.20 apresenta os gráficos de pH obtidos durante os

ensaios do experimento fatorial de degradação do paracetamol.

Figura 4.20 – Evolução pH da solução durante os ensaios do experimento fatorial de degradação do paracetamol



Fonte: Elaborada pelos autores.

Pode ser observado que, nos ensaios iniciados em meio alcalino ( $\text{pH} = 9$ ), o pH da solução decresce rapidamente nos primeiros 30min de tratamento, sendo atingido um patamar com valores de pH próximos a 6,7. No caso dos ensaios iniciados em meio ácido ( $\text{pH} = 4,0$ ), o pH sofre aumento, também nos primeiros 30min, sendo formado um patamar com valores distribuídos em torno de 4,2.

A variação de pH seguida de estabilização e resistência à alteração do mesmo é característica de processos que envolvem a formação de soluções tampão. Os resultados obtidos indicam que possivelmente há o estabelecimento de sistemas tampão quando os valores de pH aproximam-se da região 4,0-4,5 ou 6,5-7,0.

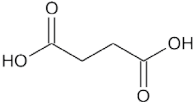
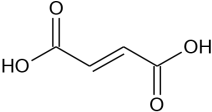
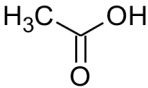
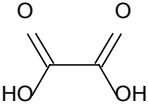
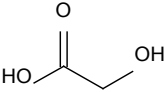
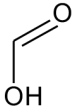
A aeração do líquido durante a recirculação pode alterar as concentrações de gases dissolvidos, afetando o pH do meio. No entanto, a formação de sistemas tampão pode estar relacionada com a química dos

produtos de degradação formados durante a oxidação do paracetamol.

Entre os produtos de degradação do paracetamol citados na literatura, estão presentes ácidos orgânicos fracos, cujos valores de pKa podem explicar os valores de pH dos patamares observados na Figura.

A Tabela 4.7 traz alguns ácidos identificados como produtos de degradação do paracetamol e seus respectivos valores de pKa.

Tabela 4.7 – Ácidos identificados como produtos de degradação do paracetamol por dife-

Ácidos	pKa	Processo oxidativo	Referências	
	Butanedioico	4,2	O <sub>3</sub> ; UV/TiO <sub>2</sub>	Andreozzi et al. (2003); Yang, Yu e Ray (2008)
	Butenedioico	3,0; 4,5	O <sub>3</sub> ; UV/TiO <sub>2</sub>	Yang, Yu e Ray. (2008); Skoumal et al. (2006)
	Etanoico	4,8	O <sub>3</sub> ; UV/TiO <sub>2</sub>	Barros (2014)
	Etanedioico	1,2; 4,2	O <sub>3</sub>	Andreozzi et al. (2003); Skoumal et al. (2006)
	Hidroxiacético	3,8	UV/TiO <sub>2</sub>	Yang, Yu, e Ray (2008)
	Metanoico	3,8	UV/TiO <sub>2</sub>	Andreozzi et al. (2003); Yang, Yu e Ray (2008)

rentes processos oxidativos e seus respectivos valores de pKa

Fonte: Elaborada pelos autores.

A formação de um sistema tampão envolve a coexistência em solução de um ácido fraco ou moderado e sua base conjugada, ambos em quantidades suficientes para reagir com pequenas quantidades de espécies ácidas ou básicas adicionadas ao meio ou nele produzidas. Como resultado, a solução resiste à mudança de pH pela adição ou formação de pequenas quantidades de ácido ou base.

A partir dos equilíbrios químicos de ácidos e bases conjugados é deduzida a Equação de Henderson-Hasselbalch, utilizada para calcular o pH de soluções tampão (Equação 4.1):

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \quad (\text{Eq. 4.1.})$$

A partir da equação acima, pode-se observar que o efeito tampão, isto é, a resistência à mudança de pH da solução, é maior quando a razão entre as concentrações de  $\text{A}^-$  e  $\text{HA}$  é próxima de 1, pois, dessa forma, pequenas variações nas concentrações resultam em alterações mínimas no valor do termo do logaritmo. Como consequência, o pH no qual a ação tamponante é máxima corresponde ao pKa do ácido do par conjugado em questão.

Com base nessas informações e nos dados da Tabela (tabela de produtos e pKa), pode-se indicar os produtos de degradação possivelmente relacionados com os sistemas tampão estabelecidos durante os ensaios.

O tampão estabelecido na faixa de pH 6,5-7,0 parece estar relacionado apenas ao equilíbrio do íon carbonato, entre as espécies listadas na Tabela.

De acordo com o pKa do íon bicarbonato – que pode ser calculado a partir do pKb de sua base, o íon carbonato –, o pH de máxima ação tamponante do par é 6,5, valor próximo à faixa de pH do patamar dos gráficos dos ensaios iniciados em meio alcalino.

Embora a extensão da mineralização alcançada no processo não tenha ainda sido medida, a formação de  $\text{CO}_2$  é esperada em processos



oxidativos avançados. O  $\text{CO}_2$  formado pode reagir com a água, produzindo íons bicarbonato, cuja fração entre as espécies do carbonato é favorecida no pH de partida. A diminuição do pH após o início do tratamento, devido à formação de produtos de degradação com caráter ácido, desloca o equilíbrio do bicarbonato no sentido da formação de ácido carbônico. Quando o pH do meio se aproxima do pKa do ácido carbônico, o efeito do tampão ácido carbônico-bicarbonato é favorecido e o pH da solução se mantém na faixa de 6,5-7,0.

Além da formação do dióxido de carbono pelas reações de oxidação, a presença do par carbonato-bicarbonato em solução pode ser favorecida pela dissolução de gás carbônico resultante da aeração do líquido durante a recirculação no reator.

Os valores de pKa da Tabela revelam algumas outras espécies que podem participar dos equilíbrios químicos envolvidos na formação do tampão ácido em pH na faixa 4,0-4,5. Em processo semelhante ao proposto para a formação do tampão de ácido carbônico, o pH inicial eleva-se desde o início do tratamento, rapidamente aproximando-se da faixa 4,0-4,5, na qual se encontram os valores de pKa dos ácidos acético (4,8), fórmico (3,8), succínico (4,2) e fumárico (4,4). Um vez que esses compostos foram identificados como produtos da degradação do paracetamol por ozonização e/ou fotocatalise heterogênea, parece razoável esperar por sua ocorrência no tratamento combinado de paracetamol por UV/ $\text{TiO}_2/\text{O}_3$ .

# PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NA REDUÇÃO DOS PRECURSORES DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO HUMANO

*Eliezer Fares Abdala Neto*  
*Marisete Dantas de Aquino*  
*Ronaldo Ferreira do Nascimento*  
*Jefferson Pereira Ribeiro*  
*Liana Geisa Conrado Maia*  
*André Gadelha de Oliveira*

A preocupação com a preservação da natureza vem tomando corpo sem muita discordância, visando fundamentalmente a proteção e melhoria da qualidade das águas de origem subterrânea e superficial. Fato demonstrado pelos esforços deliberadamente direcionados à formação de uma consciência nas populações de muitas nações, basicamente amparado pela necessidade de compatibilizar desenvolvimento econômico e preservação ambiental. Nesse sentido, o objetivo principal é minimizar os impactos negativos que os efluentes sanitários causam ao meio ambiente (CHERNICHARO, 2001).

Os sistemas de tratamento e abastecimento de água do Brasil apresentam desconformidades, principalmente, relacionadas com a adequação de sistemas produtores (46% necessitam investimentos) e

deficiência originada no manancial utilizado (9% das fontes superficial e subterrânea apresentam limitações por poluição ou sobre exploração) (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2010).

Elevada quantidade de matéria orgânica natural (MON) é encontrada na água bruta captada em mananciais superficiais. Quando nestas águas são utilizados cloro livre ou derivados clorados, na tentativa de redução da carga orgânica, esta pode reagir com o cloro livre levando à formação de diversos subprodutos, entre eles os trihalometanos (THM) e os ácidos haloacéticos (AHA). Segundo Sales (2005), em diversas estações de tratamento de águas (ETAs) no Brasil, é praticada a pré-oxidação da água bruta, mas, em muitos casos, não se faz o monitoramento adequado dos subprodutos gerados potencialmente prejudiciais à saúde. Tal fato reforça a necessidade da realização de mais pesquisas, visando ao desenvolvimento ou aperfeiçoamento de técnicas que possam eliminar ou reduzir o uso das desinfecções químicas. Necessidades também de alternativas que sejam mais acessíveis às populações carentes e que tenham reduzidos essencialmente os custos dos sistemas de desinfecção e abastecimento de água, por meio do uso de tecnologias apropriadas, cuja operação e manutenção possam ser gerenciadas e sustentadas com recursos locais.

A água é um recurso renovável limitado e crítico em várias regiões da Terra. Como resultado, ela é um dos maiores recursos discutidos no século XXI. Este capítulo apresenta o desempenho no uso de tecnologias associadas de processos oxidativos avançados: eletro-oxidação associada à fotocatalise heterogênea, compondo um fotorreator híbrido, tratando água com elevada concentração de microalgas, em uma Estação de Tratamento de Água por filtração direta descendente.

## **Precusores da formação dos subprodutos da desinfecção: fitoplâncton**

Não apenas os microrganismos patogênicos necessitam de controle em águas destinadas ao abastecimento público, muitas espécies de

microrganismos aquáticos, de vida livre, devem ser combatidas a fim de não prejudicarem as características de potabilidade. Essa interferência pode ser direta, graças às substâncias organolépticas ou tóxicas que podem ser liberadas na água ou, ainda, ao aumento de turbidez produzido por sua presença em grande número; ou indireta em razão das dificuldades que causam ao sistema de tratamento, prejudicando a filtração, a coagulação e a sedimentação de material particulado. Atualmente, verifica-se uma tendência geral à eutrofização dos lagos, causada pela crescente introdução de nutrientes minerais provenientes de esgotos das cidades, resíduos industriais ou ainda fertilizantes agrícolas. Essa eutrofização provoca o aumento do número de organismos aquáticos e, conseqüentemente, o aumento da frequência de problemas ecológicos e sanitários causados por eles (DI BERNARDO, 1995). Para Slávedecková e Zácek (1998), a elevada produção primária de um corpo hídrico provoca diminuição na diversidade das espécies e promove um crescimento exagerado de microalgas difíceis de serem removidas e podem servir de substrato para o crescimento microbiológico nas redes de distribuição. Os metabólitos e a degradação celular do fitoplâncton afetam adversamente o processo de desinfecção, além de que algumas cepas de cianobactérias produzem toxinas prejudiciais à saúde humana.

### **Precursores da formação dos subprodutos da desinfecção: MON**

A gênese das substâncias húmicas, ou humificação, é parte integrante do ciclo do carbono, na qual formas orgânicas desses elementos se acumulam e se estabilizam no solo (CARDOSO; TSAI; NEVES, 1992). O solo pode ser representado como um ciclo natural do qual participam fragmentos de rochas, minerais, água, ar, seres vivos e seus detritos em decomposição. Estes resultam de fatores climáticos no decorrer do tempo e da atividade combinada de microrganismos, decompondo restos de animais/vegetação, respectivamente. Dessa forma, o solo é considerado resultado das interações entre os compartimentos litosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera. Assim, o solo representa parte

da matéria orgânica natural que atinge os corpos hídricos superficiais, pois muitos já não apresentam mata ciliar.

Já é de amplo conhecimento a consequência provocada na água pelas substâncias húmicas aquáticas, principalmente, devido à contribuição na cor dos mananciais. Substâncias húmicas aquáticas podem ser definidas como compostos coloridos e polieletrólíticos, constituídos por ácidos orgânicos isolados da água por resinas adsorventes, resinas de troca iônica com base fraca ou por procedimentos semelhantes. A maioria dos grupos funcionais inclui os ácidos carboxílicos, hidroxílicos fenólicos e outros grupos hidroxílicos. Observaram Rosa e Rocha (2003) que, embora haja algumas similaridades entre as substâncias húmicas presentes no solo e na água, a diversidade no ambiente de formação e nos compostos de origem faz com que apresentem diferenças peculiares. As substâncias húmicas aquáticas são formadas por aproximadamente 90% de ácidos fúlvicos, e os 10% restantes correspondem aos ácidos húmicos aquáticos. O ácido húmico aquático difere do ácido fúlvico aquático em composição elementar, teor de grupos funcionais, intervalo de massa molecular e outras características. As características dos ácidos húmicos aquáticos e dos ácidos fúlvicos aquáticos também diferem dessas respectivas frações presentes no solo.

As composições elementares em percentual de substâncias húmicas extraídas de água apresentam para os ácidos fúlvicos: 55,03% de carbono; 5,24% de hidrogênio; 36,08% de oxigênio; 1,42% de nitrogênio; 2,00% de enxofre; 0,34% de fósforo. E para os ácidos húmicos: 54,99% de carbono; 4,84% de hidrogênio; 33,64% de oxigênio; 2,24% de nitrogênio; 1,51% de enxofre; 0,06% de fósforo. Os dados da composição elementar das substâncias húmicas são importantes na predição da influência destas no ambiente. Por exemplo, substâncias húmicas com maiores teores de oxigênio possuem maiores concentrações de grupos funcionais, atribuindo-lhes características mais hidrofílicas e diminuindo o acúmulo de compostos orgânicos não iônicos. Entretanto, a maior concentração de grupos oxigenados torna a substância húmica com características mais ácidas, favorecendo a complexação por espécies metálicas (AIKEN et al., 1985; STEVENSON, 1982; ROSA; ROCHA, 2003).

A maioria desses ácidos contém radicais cetona, que podem causar a formação de halofórmios após a reação com o cloro (VAN BREMEM, 1994). Estudos realizados por Rook e Evans (1974) mostram que, no sistema de tratamento de Rotterdam, ocorria a produção de quatro compostos halofórmicos a partir de substâncias húmicas, quando a cloração era feita no intervalo de “breakpoint”, quais sejam: triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ), Tribromometano ( $\text{CHBr}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ) e dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ). Segundo Macêdo (2004), a cloração ao “breakpoint” ocorre sob condições controladas, adicionando cloro até que a demanda seja satisfeita. O derivado clorado continua a ser adicionado, até que os compostos cloronitrogenados (cloraminas) também sejam oxidados. Esses compostos são os responsáveis por sabor e odor característicos dos derivados clorados. Na formação dos trihalometanos, os ácidos húmicos são mais ativos do que os ácidos fúlvicos. Babcook e Singer (1979), em estudo reagindo cloro com os ácidos húmicos, obtiveram resultados que evidenciam a maior participação destes em relação aos ácidos fúlvicos, consumindo 75% mais cloro e produzindo 117% mais clorofórmio por unidade de Carbono Orgânico Total (COT) e 23% mais clorofórmio por unidade de cloro consumido.

## Toxicidade dos subprodutos da desinfecção

Em 1974, pesquisas pioneiras realizadas por holandeses e norte-americanos constataram a presença de subprodutos halogenados em águas de abastecimento público tratadas com cloro na desinfecção final. As principais classes desses compostos são representadas pelos trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (AHA), haloacetoneitrilas (HAN), entre outros (KIM, J. et al., 2002b; SERODES et al., 2003; WHITE et al., 2003; YOON et al., 2003). Por meio de estudos epidemiológicos e/ou toxicológicos, com animais de laboratório, os efeitos dos subprodutos de desinfecção e dos residuais dos desinfetantes sobre a saúde foram avaliados. De acordo com a United States Environmental Protection Agency (1999), está apresentado no Quadro 5.1 o potencial carcinogênico.

Quadro 5.1 – Classificação das substâncias químicas segundo potencial carcinogênico

Classificação	Descrição
Grupo A: Cancerígeno aos humanos	Evidências suficientes em estudos epidemiológicos mostram associações entre exposição e o câncer.
Grupo B: Provável cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas suficientes em estudos epidemiológicos (B1) e/ou estudos em animais (B2).
Grupo C: Possível cancerígeno aos humanos	Evidências limitadas de estudos em animais e dados inadequados ou inexistentes para humanos.
Grupo D: Não classificado	Evidências inadequadas ou inexistentes em estudos com animais e humanos.
Grupo E: Sem evidências de ser cancerígeno aos humanos	Sem evidências de ser cancerígeno em pelos menos dois testes adequados em animais em diferentes espécies, ou em estudos adequados epidemiológicos e em animais.

Fonte: United States Environmental Protection Agency (1999).

O Quadro 5.2 apresenta os principais subprodutos da desinfecção, possíveis de serem produzidos com o uso do cloro livre ou por diferentes oxidantes usados no tratamento de água. Os contaminantes foram divididos em: residuais dos desinfetantes, subprodutos inorgânicos, subprodutos orgânicos da oxidação e os produtos orgânicos halogenados.

Quadro 5.2 – Principais subprodutos da desinfecção

Subprodutos da desinfecção e resíduos dos desinfetantes	
Residuais dos desinfetantes	Subprodutos orgânicos halogenados
<b>Cloro Livre</b>	<b>Trihalometanos (THM)</b>
Ácido hipocloroso	Clorofórmio
Íon hipoclorito	Diclorobromometano
<b>Cloramina</b>	Dibromoclorometano
Monocloramina	Bromofórmio
	<b>Ácidos Haloacéticos (HAA)</b>

<b>Subprodutos inorgânicos</b>	Ácido monocloroacético
Íon clorato	Ácido dicloroacético
Íon clorito	Ácido tricloroacético
Íon iodato	Ácido monobromoacético
Íon bromato	Ácido dibromoacético
Peróxido de hidrogênio	<b>Haloacetônitrilas (HAN)</b>
Amônia	Dicloroacetônitrilas
	Bromocloroacetônitrila
	Dibromoacetônitrila
<b>Subprodutos orgânicos de oxidação</b>	<b>Haloacetonas (HK)</b>
Aldeídos	1,1- dicloropropanona
Formaldeídos	1,1,1 - tricloropropanona
Acetaldeído	<b>Clorofenóis</b>
Glioxol	2 - clorofenol
Hexanol	2,4 - diclorofenol
Heptanol	2,4,6 - triclorofenol
	<b>Cloropicrinas</b>
<b>Ácidos carboxílicos</b>	<b>Cloridrato</b>
Ácido hexanoico	<b>Cloreto de cianogênio</b>
Ácido heptanoico	<b>N - organocloroaminas</b>
Ácido oxálico	<b>Carbono Orgânico assimilável 3 - cloro - 4 (diclorometil) - 5 hidroxil 2(5H)furanona</b>

Fonte: Adaptada de United States Environmental Protection Agency (1999).

No Brasil, a Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), estabelece valores máximos para dois grupos de subprodutos da desinfecção: 0,1mg.L<sup>-1</sup> para trihalometanos totais (TTHM) e 0,08mg.L<sup>-1</sup> para ácidos haloacéticos totais (AHAT). Sendo os valores de TTHM obtidos pelo somatório das concentrações individuais das espécies dos trihalometanos: Triclorometano ou Clorofórmio (TCM); Bromodiclorometano (BDCM); Dibromoclorometano (DBCM); Tribromometano ou Bromofórmio (TBM). E os valores dos ácidos haloacéticos totais (AHAT) obtidos pela soma das concentrações individuais das espécies



dos ácidos: monocloroacético (MCAA); monobromoacético (MBAA); dicloroacético (DCAA); tricloroacético (TCAA); bromocloroacético (BCAA); dibromoacético (DBAA); e bromodicloroacético (BDCAA). Os ácidos haloacéticos (AHA) representam a principal classe de subprodutos halogenados não voláteis (WANG; WONG, 2005). De acordo com pesquisas realizadas por Komulainen (2004) e Tominaga e Midio (1998), existe grande probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer de bexiga, cólon e reto na exposição a esses subprodutos da desinfecção presentes na água de consumo. O National Academy's Safe Drinking Water Commitee levantou a hipótese de que a ingestão de água contendo triclorometano (clorofórmio) na concentração de  $20,0\mu\text{g.L}^{-1}$ , durante a vida, provoca um caso a mais de câncer do que o normal em cada 33.333 habitantes, com nível de confiança de 95% (ABDEL-RAHMAN, 1982).

## Formação dos subprodutos da desinfecção

Todos os desinfetantes químicos usados no tratamento de água (cloro, monocloramina, ozônio e dióxido de cloro) formam vários tipos de subprodutos. Os precursores dessa formação incluem matéria orgânica dissolvida na água, algas e brometos, e a formação dos subprodutos é favorecida pela elevação dos valores de pH, temperatura, tempo de contato, dosagem e residual do desinfetante. O Quadro 5.3 apresenta as principais fontes de compostos orgânicos, identificadas como potenciais fontes precursoras de subprodutos da desinfecção, presentes em mananciais.

Quadro 5.3 – Principais fontes de compostos orgânicos precursores de trihalometanos

Fonte	Exemplos
Planta	Produtos de degradação de ácidos húmicos e fúlvicos (resorcinol, ácido vanílico, ácido siríngico, ácido 3.5-dihidroxibenzoico)
Algas	Biomassa de Algas
Indústria	Efluentes fenóis metil cetona, etc.

Fonte: Adaptada de Johnson e Jensen (1986).

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), o aumento da temperatura, apresentando-se como efeito sazonal em algumas áreas, tem acentuado a taxa de formação de subprodutos da desinfecção. Em razão das temperaturas maiores no verão, as velocidades das reações são maiores, e, com o aumento da demanda de cloro, há aumento da concentração de subprodutos da desinfecção, enquanto, no inverno, a concentração de subprodutos resulta menor. Há que considerar também a natureza dos precursores, cuja composição pode variar, e a concentração de brometos, que depende das condições climáticas.

Em estudo realizado por Stevens et al. (1976), em que foi avaliado o efeito da temperatura na formação de trihalometanos, com a temperatura da água variando de 2 a 28°C entre os períodos de inverno e verão, as concentrações de clorofórmio encontradas foram de 30 a 200µg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, com o aumento da temperatura e do tempo de contato entre o oxidante cloro e os precursores de trihalometanos presentes na água.

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), o aumento do pH concorre para o incremento da concentração de trihalometanos e ácidos haloacéticos; a maior parte dos demais subprodutos da desinfecção diminui com o aumento do pH. Em estudo realizado por Rook e Evans (1974), avaliando a influência do pH na formação do clorofórmio, ao colocar ácidos fúlvicos na presença de cloro, com tempo de contato de 4 horas a uma temperatura de 10°C, os autores observaram que houve aumento na formação de clorofórmio ao se passar do pH 6,0 para o pH 10,0. Observou-se ainda que o aumento na formação de clorofórmio foi mais acentuado quando se passou do pH 8,0 para o pH 10,0. Kim, B. et al. (2002) estudaram a formação de subprodutos da desinfecção presentes nas águas superficiais de rios coreanos, em que houve elevação na taxa de formação de trihalometanos conforme o valor do pH da amostra era aumentado. Os experimentos de Kim, B. et al. (2002) foram realizados com tempos de contato de 6, 24 e 48 horas e valores de pH variando na faixa de 5,5 a 7,0. O incremento encontrado nas concentrações de subprodutos da desinfecção variou de 55 a 93%, para o maior valor de pH, comparando-o com os menores. As águas utilizadas nesses estudos apresentaram valores médios de carbono orgânico dissolvido iguais a 5,45mg.L<sup>-1</sup> e pH na faixa de 7,95. Borges (2002) realizou ensaios investigando o efeito da variação do valor do pH em amostras

de soluções de ácido húmico comercial. As dosagens de cloro variaram entre 5,0 e 15,0mg.L<sup>-1</sup>, os valores de pH ficaram entre 6,0 e 9,0 e tempo de contato de 7 dias com temperaturas da água variando entre 20 e 25°C. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1 e mostraram que, quando ocorre a elevação do pH, as concentrações dos trihalometanos são maiores.

Tabela 5.1 – Estudo da variação dos valores de pH em função da dosagem de cloro e produção de trihalometanos

Dosagem de cloro (mg/L)	pH 6,0	pH 9,0	pH 6,0	pH 9,0
	THM (µg.L <sup>-1</sup> ) 20°C	THM (µg.L <sup>-1</sup> ) 20°C	THM (µg.L <sup>-1</sup> ) 20°C	THM (µg.L <sup>-1</sup> ) 20°C
5,0	26	45	72	86
10,0	46	63	117	135
15,0	50	64	90	148

Fonte: Adaptada de Borges (2002).

A concentração de ácidos húmicos também influencia na formação de trihalometanos. Stevens et al. (1976) realizaram pesquisa avaliando o efeito da concentração de ácidos húmicos na formação de trihalometanos. O estudo foi realizado sob as seguintes condições: água filtrada, pH de 6,7, temperatura mantida a 25°C e dosagem de cloro aplicada igual a 10mg.L<sup>-1</sup>. Os resultados desse estudo mostraram que, quanto maior a concentração de precursores, maior a formação de trihalometanos. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), enquanto as concentrações de trihalometanos e ácidos haloacéticos aumenta com o tempo de contato e, conseqüentemente, continuam sendo formados no sistema de distribuição com a existência de cloro residual livre, alguns subprodutos da desinfecção, como haloacetonitrilas e haloacetonas, são formados rapidamente durante a desinfecção, porém suas concentrações diminuem em decorrência da hidrólise dos compostos e da continuidade da reação com cloro residual.

Babcook e Singer (1979) avaliaram os ácidos húmicos como os mais significativos na formação dos trihalometanos do que os ácidos fúlvicos, pois eles consomem 75% mais cloro e produzem 117% mais clorofórmio por unidade de carbono orgânico total e 23% mais clorofórmio por unidade de cloro consumido.

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a matéria orgânica natural é o principal precursor de subprodutos da desinfecção, e a concentração de subprodutos da desinfecção é diretamente proporcional à

de matéria orgânica natural; a natureza do material orgânico depende da vegetação na bacia hidrográfica e das espécies de algas presentes na água; o carbono orgânico total (COT) e a absorvância em radiação ultravioleta têm sido empregados como parâmetros de medida indireta da concentração de precursores de subprodutos da desinfecção.

O clorofórmio tem sido o mais frequentemente encontrado apresentando-se com maior concentração nas águas utilizadas como fonte de abastecimento, principalmente quando a cor verdadeira está presente devido à existência de compostos orgânicos dissolvidos. Quando a concentração de brometo na água do manancial é considerável, ocorre sua oxidação pelo íon hipoclorito gerando compostos bromados (SYMONS; STEVENS; CLARK, 1981).

## **Controle da formação de subprodutos da desinfecção**

Segundo Di Bernardo e Dantas, (2005), três iniciativas são fundamentais para inibir a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em águas de abastecimento humano:

- a) Remoção dos compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção em águas de abastecimento;
- b) Alteração do ponto de aplicação do agente desinfetante, mudança do agente desinfetante ou uma combinação de ambos; e
- c) Remoção dos compostos orgânicos halogenados totais, uma vez formados durante o processo de desinfecção.

Cavalari (2008) descreveu as principais medidas que vêm sendo aplicadas e estudadas para o controle da formação de substâncias orgânicas halogenados como sendo: uso de oxidantes alternativos na pré-oxidação; uso de desinfetante alternativo final; remoção de precursores antes da aplicação de cloro e remoção de substâncias orgânicas húmicas após a sua formação. A formação dos subprodutos halogenados está intimamente ligada à natureza do conteúdo orgânico presente na água, este, por sua vez, está relacionado à procedência da água, seja de planícies, planaltos ou do solo. Esses fatores nos remetem a uma maior preocupação,

principalmente, com o entorno dos corpos d'água e as contribuições sofridas ao longo dos percursos submetidos à água, que, por si só, já confere ao corpo hídrico uma preservação dos níveis naturalmente presentes. Para Oliveira (2002), os responsáveis pelas estações de tratamento de água deveriam considerar a possibilidade de monitorar a qualidade da água dos mananciais para diminuir a concentração de precursores de subprodutos da desinfecção que chegam à estação de tratamento.

Inúmeros pesquisadores evidenciaram que o florescimento de algas contribui substancialmente para a formação de subprodutos da desinfecção. Com monitoramento de nutrientes em um lago e seu controle, é possível eliminar parcial ou totalmente o acesso às águas, pluvial superficial e subterrânea, contaminadas (recarga de aquíferos) ou lançamentos diretos de despejos líquidos domésticos ou industriais, seja aplicando sulfeto de cobre, é evitada ou atenuada a ocorrência de florescimento de algas. O monitoramento e o controle de brometos, principalmente por intermédio de águas salinas, são desejáveis tendo em vista que tal halogênio é responsável pela formação de vários subprodutos da desinfecção. O crescimento de algas é apontado como o fator preponderante na produção de precursores de subprodutos da desinfecção (HOEHN et al., 1980; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Os esforços para controlar a formação de subprodutos da desinfecção, por meio da modificação de seus tipos e de suas concentrações estão focados principalmente em: selecionar o manancial em função da qualidade da água e seu possível controle; remover os precursores de subprodutos da desinfecção; otimizar o processo de tratamento com mudança do ponto de cloração e limitação do tempo de contato; seleção de desinfetantes alternativos e remoção dos subprodutos formados (DE SALVO, 2002).

As recomendações para o controle dos trihalometanos variam de pequenas alterações nos tipos de tratamento existentes até mudanças de alto custo nos sistemas de tratamento. O importante é que qualquer mudança proposta para um sistema de tratamento não acarrete uma deterioração na qualidade da água pronta para o consumo. Os métodos para o controle da formação dos trihalometanos podem ser classificados em redução da concentração dos precursores e uso de processos alternativos para a desinfecção. Outra alternativa de controle é a retirada

dos trihalometanos já formados (BAZZOLI, 1993). No próximo tópico, iremos abordar a aplicação dos processos oxidativos avançados em águas de abastecimento humano.

## **POA - Aplicados na redução dos precursores dos compostos organoclorados em águas de abastecimento humano**

A Região Metropolitana de Fortaleza – Ceará, tem fornecimento de água garantido por um conjunto de mananciais, tendo como receptor final o açude Gavião, localizado no município de Pacatuba – CE, com as seguintes coordenadas de seus vértices: 1) 03°54'16.85''S e 038°34'53.83''W; 2) 03°54'35.94''S e 038°33'04.57''W e; 3) 03°56'57.65''S e 038°34'44.22''W.

O fotorreator híbrido, após concepção, construção e montagem realizadas pelos autores, foi instalado na estação de tratamento ETA – Gavião, localizada às margens do açude Gavião. A ETA foi projetada inicialmente para utilização de tecnologia de tratamento do tipo convencional, constituída de câmara de mistura rápida e floculadores mecanizados, decantadores de fluxo horizontal e filtros rápidos por gravidade. Com a modificação da tecnologia de tratamento de convencional para filtração direta descendente, realizada em 1995, e um aumento de 25% na área filtrante, a capacidade de tratamento foi elevada para  $6,9\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Em 2007, a capacidade de tratamento foi elevada a  $10,0\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  com a construção de seis novos filtros, atingindo a capacidade máxima do sistema. Em prédio anexo à ETA – Gavião, encontram-se as instalações da ETA – Piloto, local onde se desenvolveram todos os estudos e experimentações referentes a esta pesquisa. A água utilizada nos experimentos é a mesma fonte de suprimento para a Estação de Tratamento de Água (ETA – Gavião), a qual apresenta características decorrentes de processos de eutrofização e pode ser considerada como representativa das águas de outros açudes do Estado utilizados para o suprimento de água potável. Nas Tabelas 5.1 e 5.2, estão apresentados os valores médios de parâmetros analisados no ano de 2010 e 2011, respectivamente, na Estação de Tratamento de Água (ETA – Gavião).

Tabela 5.2 – Valores médios de parâmetros físicos e químicos da água bruta do açude Gavião em 2010

Mês	Turbidez (uT)		Cor aparente (uTf)		pH		Matéria orgânica (mg.L <sup>-1</sup> )		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )		Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )		Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )								
	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx						
Janeiro/10	9,7	10,5	11,9	50,0	54,4	60,0	7,63	7,94	8,22	7,68	56,0	58,0	60,0	74,0	76,0	80,0	62,0	63,3	64,0		
Fevereiro/10	6,4	9,40	12,3	57,5	60,1	65,8	7,48	7,91	8,53	6,4	6,9	7,9	58,0	62,0	58,0	68,0	70,0	72,0	63,1	65,3	68,9
Março/10	9,17	11,1	13,7	60,0	60,0	60,0	7,4	7,78	8,21	5,58	6,74	7,39	60,0	62,0	64,0	60,0	60,0	60,0	61,1	70,8	80,5
Abril/10	9,39	13,5	18,0	60,0	63,4	80,0	7,62	8,11	8,85	5,83	6,82	7,60	40,0	55,5	62,0	72,0	76,0	80,0	62,1	68,1	77,6
Mai/10	8,53	15,2	17,8	60,0	60,5	60,0	7,55	7,88	8,32	5,67	6,76	7,96	59,0	62,8	64,0	73,0	80,3	96,0	66,0	67,50	69,50
Junho/10	16,6	17,5	18,8	60,0	60,0	60,0	7,55	7,90	8,10	6,1	6,86	7,60	62,0	64,0	66,0	74,0	82,4	94,0	65,6	67,80	69,90
Julho/10	18,3	19,2	20,8	60,0	66,0	80,0	7,87	7,97	8,12	6,42	7,39	8,44	64,0	64,5	66,0	76,0	80,5	94,0	65,5	71,5	77,5
Agosto/10	18,9	19,9	21,0	60,0	72,9	80,0	7,90	8,04	8,12	8,1	9,0	10,1	64,0	65,5	68,0	76,0	83,0	94,0	74,5	78,1	81,9
Setembro/10	20,6	21,3	21,8	60,0	79,3	80,0	7,88	7,99	8,10	7,8	8,6	9,2	79,5	89,3	100	78,0	90,0	100	79,5	89,3	100,0
Outubro/10	21,4	24,3	27,1	60,0	79,4	80,0	7,37	7,81	8,15	7,78	8,64	9,13	69,0	69,8	70,0	98,0	102	110	103,5	106,0	111,0
Novembro/10	17,1	23,0	26,0	60,0	70,6	80,0	7,46	7,98	8,34	8,27	8,80	9,35	70,0	73,0	76,0	108	116	128	1114,0	122,0	132,0
Dezembro/10	22,5	26,2	28,7	60,0	78,3	80,0	7,50	7,94	8,33	6,80	7,69	9,05	75,0	76,5	77,0	124	127	134	130,5	140,3	151,0

Fonte: Companhia de Água e Esgoto do Ceará (2015). Dados do Controle Operacional da ETA - Gavião.

Tabela 5.3 – Valores médios de parâmetros físicos e químicos da água bruta do açude Gavião em 2011

Mês	Turbidez (uT)		Cor aparente (uTf)		pH		Matéria orgânica (mg.L <sup>-1</sup> )		Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )		Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )		Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )								
	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx	Min	Méd	Máx						
Janeiro/11	20,3	26,3	30,0	70,0	77,5	80,0	7,32	8,04	8,57	6,57	7,77	9,02	75,0	75,3	76,0	138	138	150	152	152	154
Fevereiro/11	15,6	20,8	24,7	62,5	73,5	80,0	7,51	7,92	8,49	7,12	8,07	8,83	74,0	75,5	77,0	124	128	136	151	153	155
Março/11	10,4	12,1	14,9	56,7	64,3	75,0	7,31	7,60	8,10	6,91	7,97	8,58	48,0	58,8	73,0	130	131	132	148,5	153,1	158,6
Abril/11	8,57	11,4	14,0	53,3	61,3	70,0	7,18	7,59	8,19	6,81	7,40	8,11	50,0	51,5	54,0	122	125	130	144,7	155,9	179,7
Mai/11	6,10	8,0	10,6	50,0	58,7	63,3	6,74	7,36	6,99	7,15	7,51	8,20	40,0	42,7	45,0	100	104	110	115,8	122,3	128,7
Junho/11	8,45	10,0	11,0	56,7	60,3	67,5	7,15	7,62	7,90	7,53	7,83	8,07	45,0	46,5	48,0	106	106	116	116,9	122,2	129,7
Julho/11	10,1	10,5	11,1	60,0	65,8	70,0	7,46	7,82	8,15	7,37	7,91	8,36	46,0	48,3	50,0	114	116	118	115,6	118,1	121,0
Agosto/11	9,42	10,3	10,7	70,0	70,0	70,0	7,67	7,79	7,90	7,37	7,91	8,36	46,0	48,3	50,0	114	116	118	115,6	118,1	121,0
Setembro/11	9,30	10,0	10,9	60,0	62,8	70,0	7,75	7,85	7,97	-	-	64,6	64,6	64,6	103	103	103	111,0	111,0	112,0	
Outubro/11	7,02	8,54	10,5	50,0	55,6	60,8	7,43	7,77	8,07	-	-	62,9	62,9	62,9	105	105	105	112,2	112,2	112,2	
Novembro/11	7,21	7,77	8,55	50,0	50,0	50,0	7,75	7,94	8,08	-	-	65,1	65,1	65,1	105	105	105	112,8	112,8	112,8	
Dezembro/11	6,83	7,35	8,29	50,0	50,0	50,0	7,65	7,80	7,93	-	-	62,9	64,3	65,7	102	102	102	113,8	113,8	113,8	

Fonte: Companhia de Água e Esgoto do Ceará (2015). Dados do Controle Operacional da ETA - Gavião.

## Descrições das instalações da ETA – Piloto

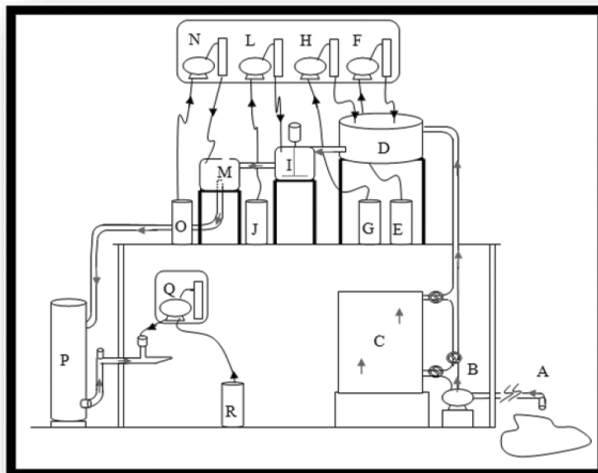
A Figura 5.1 apresenta um esboço das instalações presentes na ETA – Piloto, inclusive com o fotorreator instalado nas duas condições em que foi operado, sendo: a) fotorreator híbrido operando como opção de pré-oxidação; e b) fotorreator híbrido operando a jusante da coluna de filtração (pós-filtração).

A captação da água do açude Gavião foi realizada por meio de uma tubulação de PVC com diâmetro externo de 60mm e extensão aproximada de 100 metros. Essa tubulação foi conectada a uma bomba centrífuga, instalada em área coberta em que estão localizados todos os equipamentos da instalação. O recalque dessa bomba centrífuga pode ser dirigido, por meio de registros hidráulicos, para diferentes condições de experimentações, tanto para uso do fotorreator híbrido como opção de pré-oxidação (no andar térreo da instalação piloto) como para o uso de pré-oxidantes químicos (no 1º andar da estação piloto), dosados diretamente dos seus respectivos reservatórios.

Os ajustes e dosagens dos oxidantes químicos (cloro e dióxido de cloro) foram realizados por um conjunto de bomba dosadora e bureta instaladas próximas ao tanque de aplicação. O ajuste e a dosagem do coagulante foram feitos a jusante do ponto de aplicação do pré-oxidante por um conjunto de bomba dosadora e bureta para ajuste de dosagens, seguido da dosagem do polímero também realizada por uma bomba dosadora e bureta para ajuste de dosagens. O fluxo dirigido entre os reservatórios de aplicação de pré-oxidantes químicos, o tanque de mistura rápida e aplicação de coagulante foi dirigido por tubulações de PVC de 1 polegada de diâmetro externo. O fluxo então era dirigido por meio de tubulação de PVC de ½'' (polegada) de diâmetro externo por gravidade ao térreo da estação piloto onde estava instalada a coluna de filtração. O efluente do filtro recebia então a desinfecção final com dosagem de cloro (pós-cloração), ajustada e controlada por um conjunto de bomba dosadora e bureta.



Figura 5.1 – Esboços da instalação da ETA – Piloto do Gavião, operada com o fotorreator híbrido instalado na pré-oxidação



Fonte: Elaborada pelos autores.

- A – Captação no açude Gavião;
- B – Bomba centrífuga e registros para seleção de uso do fotorreator;
- C – Fotorreator como alternativa de pré-oxidação;
- D – Reservatório de 250L, servindo nas oxidações químicas como ponto de aplicação;
- E – Reservatório de 40L, para solução de cloro quando utilizado como pré-oxidante;
- F – Bomba pulsante para aplicação de dosagem de cloro e bureta para controle de dosagem;
- G – Reservatório para solução de dióxido de cloro quando utilizado como pré-oxidante;
- H – Bomba dosadora para dióxido de cloro e bureta para controle de dosagem;
- I – Câmara de mistura rápida/coagulação, de seção retangular com motor, eixo e pás;

- J – Reservatório para solução de coagulante;
- L – Bomba dosadora para dosagem de coagulante e bureta p/controle de dosagem;
- M – Reservatório plástico de 40L para aplicação de polímero (auxiliar de coagulação);
- N – Bomba dosadora para solução de polímero e bureta para controle de dosagem;
- O – Reservatório para solução de polímero;
- P – Coluna filtrante do tipo descendente;
- Q – Bomba dosadora para cloro e bureta para controle de dosagem (Pós-cloração);
- R – Reservatório plástico de 40L para aplicação cloro (Pós-cloração).

## **O fotorreator híbrido**

O estudo apresenta uma nova concepção tecnológica aplicada a um processo eletrolítico, baseado na geração de campo elétrico uniformemente variado, promovendo a ruptura da ligação covalente da água. Tal intento é associado à fotocatalise heterogênea irradiada com fontes ultravioleta de elevada energia de fótons, utilizando irradiação na faixa da UV –Vácuo.

Em um processo eletrolítico que envolva o uso de eletrodos, estes são conectados geralmente a uma fonte externa de corrente contínua. E, no caso de eletrocoagulação, a quantidade de metal dissolvido ou depositado é dependente do fluxo de elétrons que passa pela solução eletrolítica (MOLLAH et al., 2004). O processo eletrolítico aqui empregado foi baseado na geração de campo elétrico, uniformemente variado, proveniente de uma fonte de tensão elétrica externa. Essa corrente elétrica emite elétrons, alternadamente, em uma faixa de frequência de 0 a 200 Hz, aos eletrodos submersos na água. Por outro lado, as moléculas de água presentes possuem também sua faixa de frequência natural, pois qualquer objeto formado por um material elástico, quando perturbado, vibrará com seu próprio conjunto de frequências particulares, que juntas formam seu padrão de emissão. A isto se denomina frequência

natural da matéria, portanto desde planetas a átomos possuem elasticidade própria e vibram em uma ou mais frequência natural.

Dessa forma, buscou-se alcançar o princípio da superposição, quando duas ou mais ondas ocupam determinado espaço ao mesmo tempo, os deslocamentos causados por cada uma delas se adicionam em cada ponto. Assim, quando a crista de uma onda se superpõe à crista de outra, seus efeitos individuais se somam e produzem uma onda resultante com amplitude maior (HEWITT, 2002; SERWAY; JEWETT, 2011; TIPLER; MOSCA, 2009).

Tal intento se caracteriza como um fenômeno de ressonância e ocorre quando a frequência de vibração forçada, de uma determinada matéria, iguala-se à frequência natural desta. Esse efeito só é alcançado quando é empregada uma força capaz de trazer a matéria a sua posição original e energia suficiente para mantê-lo vibrando. Segundo Feynman, Leighton e Sands (2008), quando duas placas metálicas paralelas são submetidas a uma corrente alternada de baixa frequência, à medida que a tensão se alterna, a carga positiva atribuída a uma das placas é levada a zero, e a carga negativa surge. Enquanto isso ocorre, o campo elétrico desaparece e depois reaparece na direção oposta. À medida que a carga escorre lentamente de um lado para o outro, o campo elétrico segue o mesmo movimento. Em cada instante, o campo elétrico é uniforme.

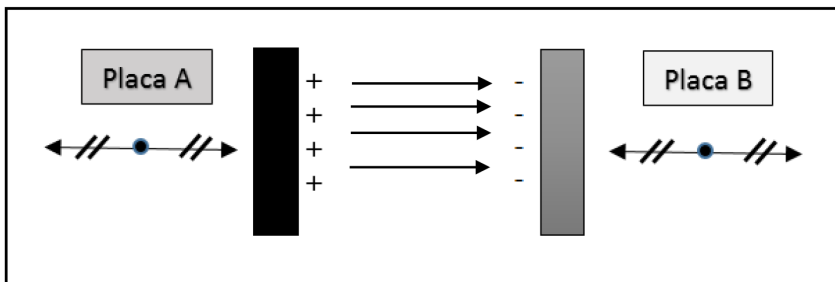
O processo eletrolítico baseado nesses princípios físicos apresenta uma série de vantagens em comparação com a eletrólise normalmente utilizada com corrente contínua. Dentre outras vantagens, destaca-se o baixo consumo de energia elétrica, pois é promovida seguindo os aspectos inerentes ao campo elétrico uniforme, interferência construtiva e ressonância, proporcionando o rompimento de ligações químicas e, com os fragmentos resultantes, não mais manter a neutralidade elétrica do meio. Portanto, as moléculas polares de água submetidas ao campo elétrico atrativo entre as placas polarizadas, interagindo construtivamente com padrão de onda natural da molécula, são os grandes responsáveis pela formação de íons moleculares, denominados radicais.

Nesse processo, elétrons e fótons são providos diretamente ao material tratado, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem

larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes por meio da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis. Okuno e Yoshimura (2010) afirmam que tanto íons atômicos como os moleculares são entidades muito mais reativas do que átomos ou moléculas neutras.

O campo elétrico é uma propriedade física estabelecida em todos os pontos do espaço que estão sob a influência de uma carga elétrica (TIPLER; MOSCA, 2009; BISCUOLA; BÔAS; D'OCA, 2007). No fotorreator, o campo elétrico foi provocado entre placas metálicas submersas em água, de modo a exercer um torque nas moléculas polares, especificamente as da água, que tendem a girar o dipolo para alinhá-lo com a direção do campo externo. Por meio da aproximação dos eletrodos planos e paralelos, eletricamente eletrizados, obtém-se, em todos os pontos de cada semi-espaço, um campo elétrico, tendo, em todos os pontos, a mesma intensidade, direção e o mesmo sentido. Na Figura 5.2, vemos a representação gráfica do campo elétrico uniforme contendo linhas de força retas e paralelas, igualmente espaçadas. Três regiões são determinadas: uma entre placas, onde o campo elétrico é praticamente uniforme, e duas externas a elas, onde o campo elétrico é praticamente nulo.

Figura 5.2 – Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas



Fonte: Elaborada pelos autores.

O fotorreator foi equipado por cinco conjuntos de eletrodos, cada um deles montado com 10 placas de aço inoxidável, medindo: 150 x

50 x 2mm. Na Figura 5.3, estão representadas as placas metálicas antes de serem justapostas em grupo de 10, a uma distância de 5mm entre si, formando um conjunto de eletrodos.

Figura 5.3 – Placas de aço inox, utilizadas como eletrodos



Fonte: Elaborada pelos autores.

Cada conjunto de eletrodo foi alimentado por uma fonte de tensão elétrica, estabilizada, de 220-12V (Volts) para corrente elétrica de até 6A (Ampères), fabricadas pela empresa Hayama. As conexões da fonte aos eletrodos foram realizadas por cabos elétrico do tipo PP 2 x 1,5 mm e bocais elétricos.

Na concepção do fotorreator híbrido, também foram importantes os aspectos construtivos, com destaque para o efeito da forma geométrica do tipo chicana e o material escolhido para a construção do fotorreator. A câmara de reação (fotorreator) foi concebida nas dimensões: 113,200 x 0,339 x 0,076m, em alumínio formando chicanas. São poucos os materiais que apresentam grande refletividade para radiações eletromagnéticas na faixa da ultravioleta e nem todos que são

bons refletores de radiações visíveis são bons refletores de radiação ultravioleta. De acordo com Daniel (1989), os metais, de forma geral, são bons refletores de radiação eletromagnética na faixa ultravioleta com alta absorção ou alta refletividade associadas à condutividade elétrica que está relacionada aos elétrons livres disponíveis. O alumínio possui uma série de características de material mais apropriado para construção de refletores. Entre elas, destacam-se: a fácil usinabilidade e um maior poder de reflexão para o comprimento de onda de 253,7nm, refletindo de 60 a 90% da radiação incidente em superfícies polidas e de 48 a 66% em superfícies a base de alumínio, além de resistentes à corrosão (DANIEL, 1989).

### Montagem do fotorreator híbrido

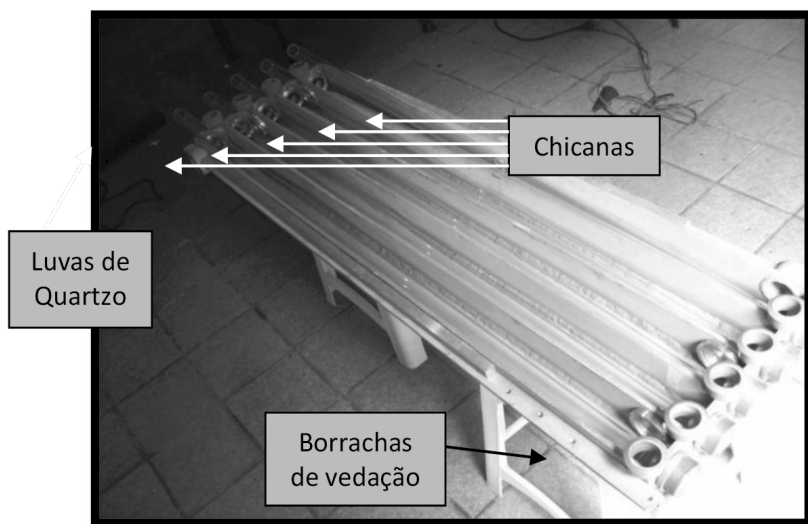
Em cada uma das chicanas contidas no ambiente interno do fotorreator, uma luva de cristal de quartzo foi montada para servir de abrigo para a fonte ultravioleta, conforme apresentado na Figura 5.4 e 5.5.

Figura 5.4 – Construção do Fotorreator híbrido concluída



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 5.5 – Fotorreator híbrido, detalhe do ambiente interno com as chicanas



Fonte: Elaborada pelo autores.

Foram utilizados dois tipos de fontes ultravioleta, os modelos: TUV TL-D 75W – HO emitindo pico máximo em 253,7nm e o modelo UV-V OZONE 40W, emitindo pico máximo em 180nm, ambas de baixa pressão de vapor de mercúrio e longa duração, fabricadas pela empresa Philips (PHILIPS, 2011). O fotocatalisador utilizado nos estudos foi o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) adquirido da empresa Degussa.

Esse material é comercialmente conhecido como  $\text{TiO}_2$  P25 e possui as seguintes características declaradas pelo fabricante: área superficial de  $50\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ; composição cristalina de 80% anatase e 20% rutilo; e tamanho médio de partícula de 30nm. Entre os diferentes fabricantes, o  $\text{TiO}_2$  é o mais comumente utilizado devido a sua alta fotoatividade quando comparada à de outras fontes. O dióxido de titânio foi utilizado na forma imobilizada, aplicada em lâminas de vidro fixadas nas paredes internas do fotorreator.

Para a imobilização, foi utilizada a metodologia proposta por Nogueira e Jardim (1996). A primeira etapa do processo foi a lavagem

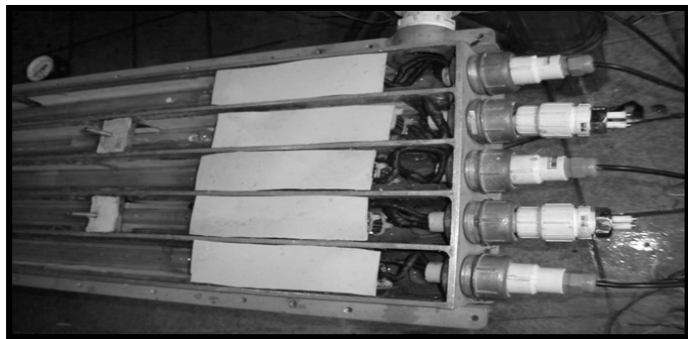
das placas de vidro com detergente e depois com ácido nítrico a 10%. Em seguida, aplicou-se suspensão de  $\text{TiO}_2$  a 10% (pH 3,68), deixando o excesso escoar por gravidade. Usando um soprador térmico com potência na faixa de 1.400W, vazão de ar de 240 a 400L.min<sup>-1</sup> e temperatura entre 300 e 500°C, foi realizada a secagem do catalisador aplicado. Esse procedimento foi repetido quatro vezes, de modo a obter-se concentração em torno de 10g  $\text{TiO}_2$ .m<sup>-2</sup>. O fotocatalisador foi aplicado em lâminas de vidro jateadas, medindo 10 x 40 x 8mm, e, ao final da imobilização, as lâminas foram devidamente posicionadas e fixadas nas laterais internas do fotorreator, conforme apresentado na Figura 5.6. Na Figura 5.7, está representado o isolamento de borracha atóxica sobre o conjunto de eletrodos e suas respectivas conexões elétricas realizadas por bocais elétricos. O sistema de irradiação associado ao de eletrólise foi concebido de forma extremamente simples, demandando apenas o acionamento do conjunto de lâmpadas e eletrodos por meio de interruptores individuais com as opções ligar ou desligar.

Figura 5.6 – Ambiente interno do fotorreator: lâminas de vidro com  $\text{TiO}_2$  imobilizado e luvas de quartzo





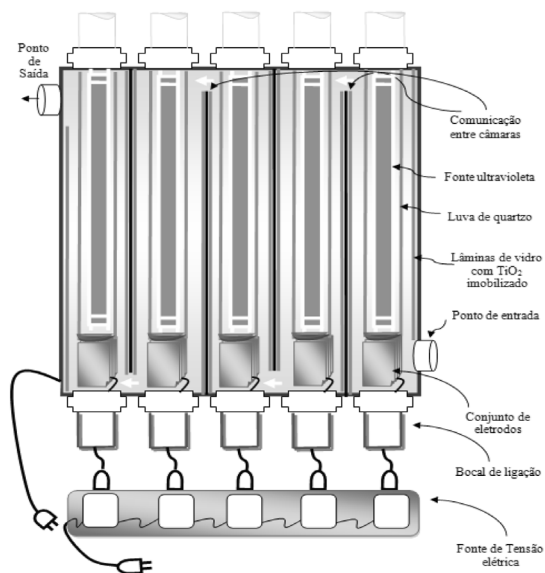
Figura 5.7 – Ambiente interno do fotoreator: isolamento de borracha atóxica sobre o conjunto de eletrodos e conexões elétricas



Fonte: Elaborada pelos autores.

A Figura 5.8 apresenta um esboço de todos os componentes internos do fotoreator.

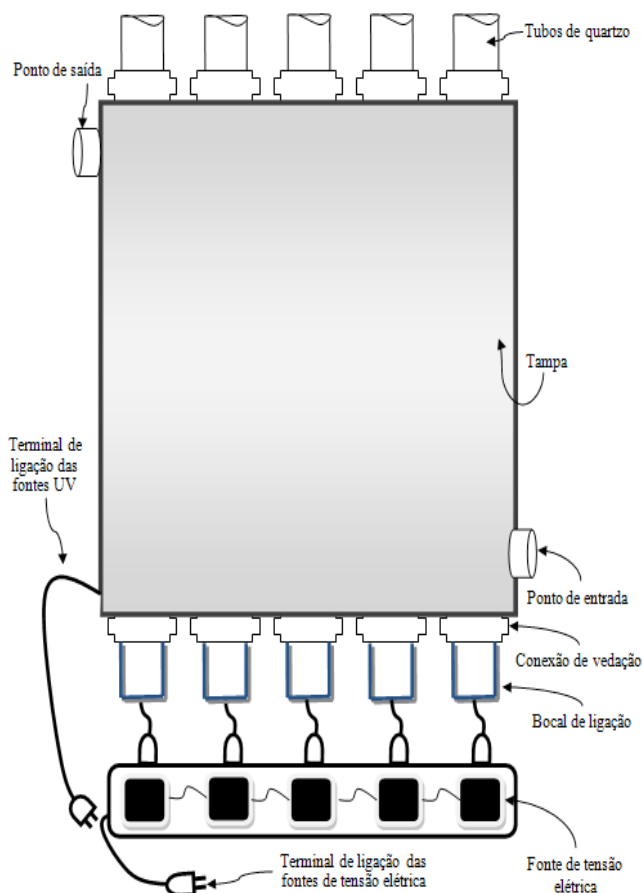
Figura 5.8 – Esboço dos componentes internos do fotoreator híbrido, utilizado nos experimentos



Fonte: Elaborada pelos autores.

A Figura 5.9 mostra um esboço do fotorreator com tampa, mostrando detalhes dos componentes externos.

Figura 5.9 – Esboço dos componentes externos do fotorreator híbrido, utilizado nos experimentos



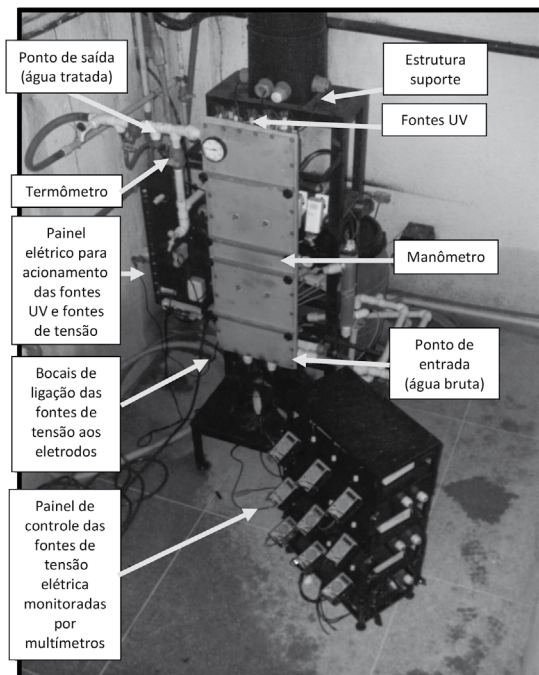
Fonte: Elaborada pelos autores.

O fotorreator foi fixado com orientação na vertical proporcionando alimentação de água no sentido ascendente. O ponto de entrada de água bruta foi projetado como sendo ascensional para que houvesse

maior turbilhonamento da massa líquida. Os instrumentos de controle (manômetro e termômetro) ficaram bem visíveis e de fácil leitura instalados no próprio corpo de alumínio do fotorreator.

O fotorreator híbrido projetado para a pesquisa atendeu simultaneamente aos ensaios com radiação ultravioleta – vácuo, bem como à associação com o sistema eletrolítico, permitindo, com simples ajuste, o emprego isolado ou associado desses agentes na mesma unidade experimental. As fontes UV podiam ser retiradas pela parte superior sem que houvesse a necessidade de desmontagem da câmara, o grupo de fontes elétricas e os multímetros (amperímetro e voltímetro) foram montados em outra estrutura para dar mobilidade ao conjunto. A Figura 5.10 apresenta as instalações do fotorreator híbrido na ETA – Piloto.

Figura 5.10 – Sistema completo instalado na ETA – Piloto, com detalhes para os principais componentes agregados ao fotorreator híbrido, utilizado nos experimentos



Fonte: Elaborada pelos autores.

## Operação do fotorreator

Após o acionamento da entrada de água bruta no fotorreator, por meio de registros hidráulicos e da bomba centrífuga que promovia a sucção da água do açude Gavião, os agentes oxidantes presentes no fotorreator (fontes UV e o sistema eletrolítico), dependendo da experimentação, eram acionados e permaneciam funcionando durante os primeiros 10 minutos, desse modo, buscava-se maior estabilidade da vazão e da temperatura das fontes UV. Em seguida, iniciava-se a carreira de filtração.

A pressão e a temperatura interna no fotorreator híbrido foram monitoradas por meio de manômetro e termômetro instalados no corpo do fotorreator, com as leituras sendo realizadas a cada momento de coleta de amostras. Desse modo, foi possível garantir a segurança na operação do sistema. O estabelecimento da pressão de trabalho foi realizado após a instalação do fotorreator à ETA – Piloto, onde testes de estanqueidade foram feitos para aferir a vedação do fotorreator híbrido e obter o valor da pressão máxima suportada, que foi de 1Bar. Em funcionamento, o fotorreator sempre apresentou pressão máxima de operação em torno de 0,49Bar, valor que assegurava perfeito funcionamento do conjunto.

As vazões foram aferidas sempre antecedendo as coletas de amostras, tanto a montante quanto a jusante do fotorreator, objetivando maior controle nas experimentações. Variações menores ou iguais a 10% em relação à vazão pré-determinada foram toleradas.

## O filtro descendente

Em todos os experimentos, a coluna filtrante foi operada com taxas de filtração constantes, proporcional à mesma taxa média de filtração aplicada na ETA – Gavião, com valor de  $326\text{m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$ , o que corresponde a uma vazão de  $4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nas experimentações feitas até a perda de carga máxima, o valor observado no medidor de perda de carga variava entre 1,39 e 1,49 mca (metro de coluna d'água).

As lavagens ascensionais foram realizadas sempre no início e término de cada carreira de filtração, com velocidade ascensionais de

0,60m.min<sup>-1</sup>, capaz de provocar uma expansão em torno de 25% da altura da camada, com duração média de 10 minutos, tempo suficiente para que a água de lavagem apresentasse turbidez inferior a 5uT.

## Coagulantes e auxiliares de coagulação

Os experimentos foram realizados com PAC 23, nome popular do Hidroxicloreto de Alumínio (HCA) com 23% de alumina. Polímero mineral de peso molecular elevado com as seguintes características: líquido límpido e levemente opalescente, sem odor, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 28%; OH = 8,0% ferro < 0,05%; cobre < 25ppb; Cd < 0,02ppm; Cr < 20ppm; Hg = < 25ppb; isento de Pb; pH da solução a 50% entre 3,0 e 4,0; peso específico a 25°C até 1,35g/cm<sup>3</sup>. Sua fórmula é geralmente apresentada como Al<sub>n</sub>(OH)<sub>m</sub>Cl<sub>3n-m</sub>. A produção é realizada por meio da neutralização com uma base dos íons de hidrogênio que resultam das reações de hidrólise de sais de alumínio. O grau da neutralização dos íons H<sup>+</sup> é chamado de basicidade (SALES, 2005).

## Análises e determinações

Foram monitorados parâmetros diretamente nos instrumentos de medida, conforme listados abaixo, e os descritos no Quadro 5.4 seguiram seus respectivos métodos analíticos e referências.

- Turbidez – valores medidos com turbidímetro de bancada, fabricado pela Hach Company, modelo 2100P;
- pH – valores medidos por meio de potenciômetro fabricado pela Analion, modelo PM 608 e eletrodo combinado fabricado pela Analyser, modelo 2A13-FL;
- Matéria orgânica – determinado pelo método perganométrico de Rodier (1990), também chamado de oxigênio consumido;
- Temperatura – valores medidos por um termômetro bimetálico de haste rígida fabricado pela Record, com haste de latão, sensor bimetálico helicoidal e mostrador em alumínio com fundo branco. Escala de leitura de 0° a 150°C, conexão: 1/2”BSP;

- Pressão – valores medidos por meio de um manômetro do tipo industrial (Famabras – Série SG com enchimento de líquido antivibração), para pressões de 0,6 a 70 bar instalado na parede lateral do corpo do fotorreator;
- Corrente elétrica – valores medidos por instrumento digital portátil, fabricado por Minipa modelo ET-1100 com a categoria II 600 V de segurança. Realizaram-se medidas de tensão DC e AC e corrente DC.

Quadro 5.4 – Parâmetros monitorados, métodos e referências específicas utilizadas

PARÂMETROS	MÉTODOS ANALÍTICOS	REFERÊNCIA
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	2320 B Titration Method	Eaton et al. (2005)
Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	2340 C EDTA Titrimetric Method	Eaton et al. (2005)
Nitritos (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	4500 B Colorimetric Method	Eaton et al. (2005)
Nitratos (mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	Método do Silicato de Sódio	Rodier (1990)
Cálcio (mg Ca <sup>2+</sup> /L)	3500 Ca EDTA Titrimetric Method	Eaton et al. (2005)
Magnésio (mg Mg <sup>2+</sup> /L)	3500 Mg B Calculation Method	Eaton et al. (2005)
Sódio (mg Na <sup>+</sup> /L)	3500 Na B Flame emission photometric	Eaton et al. (2005)
Potássio (mg K <sup>+</sup> /L)	3500 K B Flame photometric Method	Eaton et al. (2005)
Ferro total (mg Fe/L)	3500 B Phenanthroline Method	Eaton et al. (2005)
Cloretos (mg Cl <sup>-</sup> /L)	4500 Cl <sup>-</sup> B Argentometric Method	Eaton et al. (2005)
Bicarbonatos (mg HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	2320 B Titration Method	Eaton et al. (2005)
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	4500 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E Turbidimetric Method	Eaton et al. (2005)
Sólidos Totais (mg/L)	2540 Solids B Total solids dried at 103-105°C	Eaton et al. (2005)
Condutividade (µS/cm)	2510 B Laboratory Method	Eaton et al. (2005)
DQO (mg/L)	5220 C Closed reflux, titrimetric Method	Eaton et al. (2005)
Clorofila “a” (µg/L)	10200 H Chlorophyll	Eaton et al. (2005)
Cor aparente (uH)	2120 B Visual Comparison Method	Eaton et al. (2005)
Trihalometanos (mg/L)	POP PA 075 / SW 846 8260C, 5021 A	United States Environmental Protection Agency (1999)
Ácidos haloacéticos (mg/L)	POP PA 086 / USEPA 552.3	United States Environmental Protection Agency (1999)
Coliformes totais (NMP/100mL)	9221 D Presence-Absence (P-A) Coliform test	Eaton et al. (2005)
Escherichia coli (NMP/100mL)	9221 F <i>Escherichia coli</i> Procedure (proposed)	Eaton et al. (2005)

Fonte: Adaptada de Eaton et al. (2005); Rodier (1990) e United States Environmental Protection Agency (1999).

## Descrição de operação

As carreiras de filtração foram realizadas com a ETA – Piloto operando em regime contínuo, tratando água pré-oxidada com o fotorreator em diferentes tempo de contato: 2,75; 5,50 e 11,0 minutos. Os experimentos contemplaram também o uso dos pré-oxidantes químicos: cloro na concentração de  $5,0\text{mg.L}^{-1}$  e dióxido de cloro na concentração de  $1,2\text{mg.L}^{-1}$ . Todos os experimentos foram seguidos de coagulação com hidroxiclreto de alumínio ( $5,4\text{mg.L}^{-1}$ ) adição de polímero ( $2,0\text{mg.L}^{-1}$ ) e submetida a filtração direta descendente, com amostras coletadas com e sem desinfecção final.

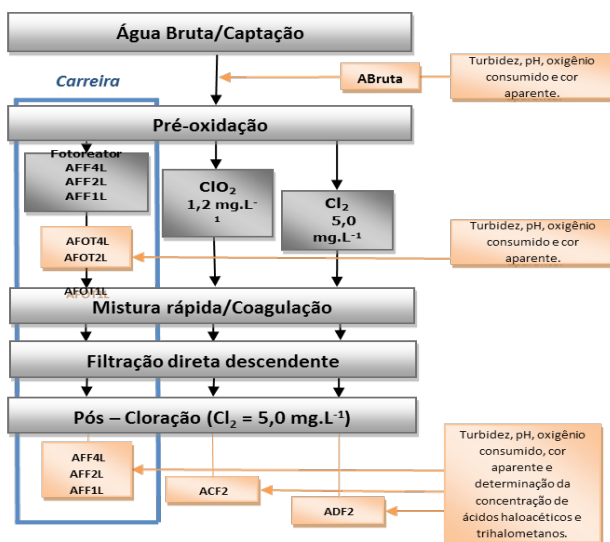
As amostras coletadas e analisadas foram denominadas como sendo: **ABruta** – Água sem tratamento, coletada direto do açude Gavião. Para amostras de água submetidas à pré-oxidação pelo fotorreator, denominou-se: **AFOT** – Água bruta somente pré-oxidada pelo fotorreator; **AFF4L** – Água pré-oxidada pelo fotorreator operando com tempo de contato de 2,75 minutos, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **AFF2L** – Água pré-oxidada pelo fotorreator operando com tempo de contato de 5,5 minutos, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **AFF1L** – Água pré-oxidada pelo fotorreator operando com tempo de contato de 11,0 minutos, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Para amostras de água submetidas à pré-oxidação química sem pós-cloração, denominou-se: **ACF** – Água tratada com cloro na pré-oxidação ( $5,0\text{mg.L}^{-1}$ ), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração; **ADF** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação ( $1,2\text{mg.L}^{-1}$ ), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração.

Para amostras de água submetidas à pré-oxidação química com pós-cloração, denominou-se: **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação ( $5,0\text{mg.L}^{-1}$ ), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração ( $5,0\text{mg.L}^{-1}$ ); **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação ( $1,2\text{mg.L}^{-1}$ ), adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração ( $5,0\text{mg.L}^{-1}$ ).

A Figura 5.11 apresenta, em diagramas de blocos, o organograma experimental executado, especificando pontos de amostragem e as análises realizadas.

Figura 5.11 – Organograma experimental referente aos experimentos



Fonte: Elaborada pelos autores.

## Aplicações da tecnologia

As discussões a seguir são baseadas na avaliação dos resultados considerados adequados, obtidos no decorrer das experimentações. Ressalta-se, porém, que a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011) apresenta limites para dois grupos de espécies organocloradas. Dessa forma, espera-se que as tecnologias de tratamento de água, além de atender os tradicionais parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, sejam capazes de produzir água de acordo com as novas restrições impostas pelos padrões de potabilidade, particularmente, substâncias organocloradas oriundas da utilização de pesticidas nos cultivos agrícolas ou formadas pela oxidação de substâncias orgânicas presentes na água bruta.

Pela forma de preservação das amostras para as análises de subprodutos, os resultados representaram o potencial de formação de trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA) em 24 horas, ava-



liados sob o que preconiza a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011). A citada Portaria estabeleceu os limites para concentração total das espécies de trihalometanos (TTHM) em 0,1mg/L e, para as espécies do grupo dos ácidos haloacéticos totais (AHAT), 0,08mg/L. As carreiras de filtração tiveram duração 1,5 horas, em que se buscou retirar as amostras após a estabilização do processo, e antes da ocorrência da saturação do filtro descendente. Na Tabela 5.4, estão apresentados os principais atributos operacionais aplicados aos componentes da ETA – Piloto. Alguns variaram conforme o objetivo pretendido e, consequentemente, a configuração da ETA – Piloto adotada.

Tabela 5.4 – Parâmetros atribuídos aos componentes da ETA Piloto na 3ª etapa

<u>Coagulação:</u>	HCA – Concentração estudada: 5,4mg.L <sup>-1</sup> ; Polímero – Concentração estudada: 2,0mg.L <sup>-1</sup> ;
<u>Pré-oxidantes químicos:</u> (quando aplicados)	Dióxido de cloro: 1,2mg.L <sup>-1</sup> (em todos os experimentos) Cloro: 5,0mg.L <sup>-1</sup> ou 10mg.L <sup>-1</sup> (conforme o experimento)
<u>Fotorreator utilizado na pré-oxidação e pós-filtração:</u>	Tempo de contato: 2,75min.; Volume útil do fotorreator: 11,04L
<u>Fotocatálise</u>	Modelo de fonte UV-V/Potência: PHILIPS® Ozone™ 40W Quantidade de fontes UV: 05 (baixa pressão de vapor de mercúrio) Potência instalada para o total de fontes: 200W UV-V em Watts por fonte: 12W Comprimento de onda no pico de emissão: 180nm Frequência: 1,67 x 10 <sup>15</sup> Hz Energia de cada fóton emitido: 6,89eV Número de fótons emitidos por segundo: 8,70 x 10 <sup>18</sup> fótons Fotocatalisador aplicado: TiO <sub>2</sub> – P 25™ DEGUSSA® (10g TiO <sub>2</sub> .m <sup>-2</sup> )
<u>Eletro-oxidação</u>	Fonte de tensão: Hayama® 220-12V; 6 A Quantidade de fontes de tensão: 05 Intensidade média de corrente aplicada: 5,5A Potência média total: 330W Material do eletrodo: aço inox (não consumível) Medidas de cada eletrodo: 15x5cm (área de 75cm <sup>2</sup> ) Quantidade de eletrodo por chicana: 10 unidades Quantidade total de eletrodos: 50 unidades Conjunto de eletrodos: 10 eletrodos justapostos Espaçamento entre os eletrodos: 5mm Área total para um conjunto de eletrodos: 750cm <sup>2</sup> Corrente média aplicada por conjunto de eletrodo: 5,5A Densidade de corrente: 7,33mA/cm <sup>2</sup> Consumo <sup>3</sup> (vazão de 0,24 m <sup>3</sup> /dia; tempo de contato = 2,75 min): 1,37KWh/m <sup>3</sup>
<u>Filtração:</u>	Vazão de filtração: 4L.min <sup>-1</sup> . Taxa de filtração: 326 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /dia
<u>Desinfecção final:</u> (quando aplicada)	Cloro: 5mg.L <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborada pelos autores.

A configuração da ETA – Piloto, apresentada na Tabela 5.5, teve como objetivo estudar o desempenho do fotorreator comparando com o uso do cloro e dióxido de cloro, na pré-oxidação de água, avaliando a formação de compostos halogenados do grupo dos trihalometanos e ácidos haloacéticos. As Figuras 5.12; 5.13; 5.14; 5.15; 5.16; 5.17; 5.18 e 5.19 mostram os resultados para experimentos na configuração da ETA – Piloto nº 1, que compreende resultados das carreiras de filtração de nº 1 a 23.

Tabela 5.5 – Formatação dos experimentos realizados

Configuração nº	Condições de pré-oxidação experimentadas	Fotorreator Pós-filtração	Pós-cloração (Concentração)	Carreiras de filtração nº
<i>Sem pré-oxidante</i>				
1	Fotorreator operando c/ tempo de contato de 2,75 min.	Não houve	5,0 mg.L <sup>-1</sup>	40 a 63
	Cloro a 5,0 mg.L <sup>-1</sup>			
	Dióxido de cloro a 1,2 mg.L <sup>-1</sup>			

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para a configuração 1, as amostras coletadas foram identificadas de acordo com o Quadro 5.5.

Quadro 5.5 – Identificação das amostras de águas coletadas

Identificação da carreira	Descrição da condição do experimento
ABruta	Água captada do açude sem tratamento
ABF	Água tratada sem pré-oxidante, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
ACF	Água tratada com cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
ADF	Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração
AFETA	Água tratada pela ETA – Gavião, com pré-oxidação por dióxido de cloro, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, com pós-cloração
AFF	Água tratada com fotorreator na pré-oxidação, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta, sem pós-cloração

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Figura 5.12, estão apresentados os resultados de perda de carga, cor aparente e turbidez, sendo assim distribuídos: a Figura 5.12(a) refere-se aos valores obtidos para perda de carga; a Figura 5.12(b) refere-se à cor aparente remanescente; e a Figura 5.12(c) apresenta os valores para turbidez remanescente.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.12(a), em termos de perda de carga, observou-se que:

- a) O crescimento da perda de carga no filtro mostrou-se mais lenta para águas pré-oxidadas com o fotorreator em comparação com as pré-oxidadas quimicamente e sem o uso de pré-oxidantes;
- b) Dentre os pré-oxidantes químicos, o crescimento da perda de carga obtido com o uso do dióxido de cloro mostrou-se menos acentuado do que com o uso do cloro, e este último menos acentuado do que sem o uso de pré-oxidantes;
- c) Este crescimento menos acentuado indica menor retenção de impurezas, mostrando que a coagulação não apresentou a mesma eficiência entre as diferentes condições de pré-oxidação.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.12(b), em termos de cor aparente remanescente, observou-se que:

- a) Para todas as carreiras de filtração com água pré-oxidada com o fotorreator, os valores obtidos foram todos de 2,0uH, o menor valor entre as condições experimentadas. Em seguida, obtiveram-se os valores para águas pré-oxidadas com o dióxido de cloro apresentando 5,0uH e, com o cloro apresentando 10uH;
- b) Água pré-oxidada com o fotorreator apresentou os menores valores de cor aparente quando comparada com o uso dos pré-oxidantes químicos, possivelmente devido ao fato de que as substâncias húmicas são mais eficientemente oxidadas pelos agentes presentes no fotorreator utilizados como pré-oxidantes (radiação ultravioleta associada com a eletro-oxidação).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.12(c), observou-se que a turbidez da água bruta, durante as experimentações realizadas, alcançou em média 19,63uT, enquanto que as médias obtidas na 2ª etapa de experimentos foi de 16uT e na 1ª etapa de 9uT. Para os valores de turbidez remanescente obtidos, os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) Para amostras de águas tratadas pela ETA – Gavião, a turbidez remanescente variou de 0,70 a 0,79uT, portanto não obteve produção de água com turbidez inferior ao máximo recomendado (0,50uT) pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), embora o limite máximo de 1,0uT não tenha sido ultrapassado;
- b) Para amostras de águas tratadas sem o uso de pré-oxidantes (ABF) adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração, os valores obtidos variaram entre 1,89uT a 2,67, apresentando-se como uma condição incapaz de produzir águas dentro dos valores preconizados pela legislação;
- c) Para amostras de águas pré-oxidadas com cloro e dióxido de cloro (adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração), os valores obtidos em todas as amostras analisadas apresentam turbidez acima de 1,0uT. Portanto, não obtiveram produção de água com turbidez inferior ao limite máximo recomendado (0,50uT) e o máximo de 1,0uT, de acordo com a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011);
- d) Para amostras de águas pré-oxidadas pelo fotorreator, adicionada de coagulante, polímero e submetida a filtração direta sem pós-cloração, os resultados para os 30 minutos iniciais apresentam valores entre 0,56uT e 0,49uT, e, após 1h de início de operação, os valores se mantiveram abaixo de 0,20uT.

A Figura 5.13 refere-se aos valores obtidos para análises físico-químicas, sendo a Figura 5.13(a) para potássio, cálcio, sulfatos, magnésio, sódio e cloretos; a Figura 5.13(b) apresenta resultados de alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, sólidos totais e condutividade; e a Figura 5.13(c) os resultados para pH.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.13(a), observou-se que:

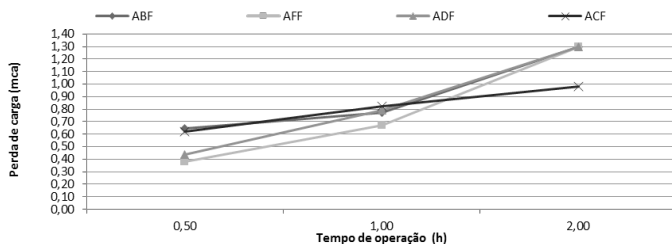
a) Entre as diferentes condições de pré-oxidações experimentadas e a água bruta, os resultados para potássio, cálcio, sulfatos, magnésio, sódio e cloretos se apresentaram em uma estreita faixa de valores, mantendo-se muito próximos nas diferentes condições de pré-oxidação estudadas, porém ressalta-se que os valores obtidos se apresentaram menores do que os encontrados para a água bruta.

Quanto aos resultados para alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, sólidos totais e condutividade, apresentados na Figura 5.13(b), observou-se que, entre os diferentes pré-oxidantes utilizados nos experimentos, os resultados permaneceram praticamente nos mesmos patamares, com ligeira diferença nos resultados obtidos com o uso do dióxido de cloro em termos de dureza total.

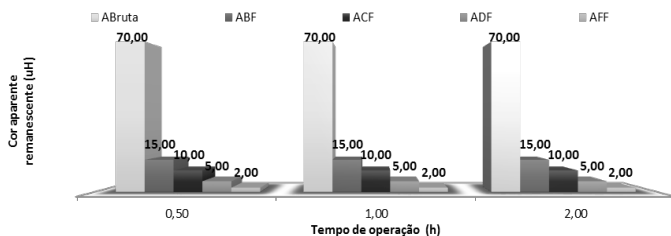
Quanto aos valores obtidos para o pH, apresentados na Figura 5.13(c), observou-se que o valor do pH para água bruta foi de 7,65. Para águas pré-oxidadas com o fotorreator, o valor médio foi de 7,57; para águas pré-oxidadas com cloro, foi de 7,66, e, com o dióxido de cloro, foi de 7,64. E, para águas sem o uso de pré-oxidantes, obteve-se 7,72. A Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), recomenda que, no sistema de distribuição, o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5, portanto, todos os valores obtidos se encontram dentro dessa faixa, não importando a condição de pré-tratamento empregada.

A Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011), estabelece máximos valores para a grande parte dos parâmetros estudados, tais como pH (6,0 a 9,5), nitrito ( $10\text{mg.L}^{-1}$ ), nitrato ( $1,0\text{mg.L}^{-1}$ ), cloretos ( $250\text{mg.L}^{-1}$ ), cor aparente (15uH), dureza total ( $500\text{mg.L}^{-1}$ ), ferro ( $0,3\text{mg.L}^{-1}$ ), sódio ( $200\text{mg.L}^{-1}$ ), sólidos totais dissolvidos ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) e sulfato ( $250\text{mg.L}^{-1}$ ). Observou-se que todos os valores obtidos para esses parâmetros se encontram dentro das suas faixas específicas, não importando a condição de pré-tratamento empregada. Contudo é importante enfatizar que a água pré-oxidada pelo fotorreator sempre se apresentou dentro desses padrões de potabilidade avaliados.

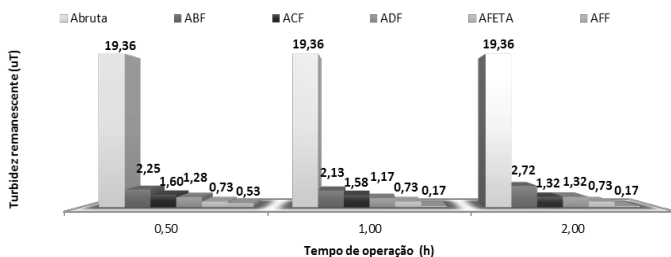
Figura 5.12 – Resultados médios dos experimentos referentes às carreiras de filtração de nº 1 a 07. Coagulação com dosagens: HCA (5,4mg.L<sup>-1</sup>) e polímero (2,0mg.L<sup>-1</sup>); pré-oxidação: cloro (5,0mg.L<sup>-1</sup>), dióxido de cloro (1,2mg.L<sup>-1</sup>) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)



a) Perda de carga (mca)



b) Cor aparente remanescente (uH)

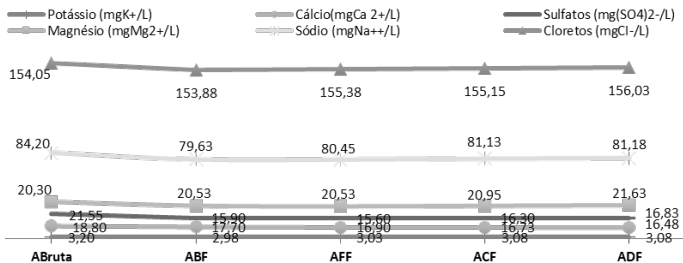


c) Turbidez remanescente (uT)

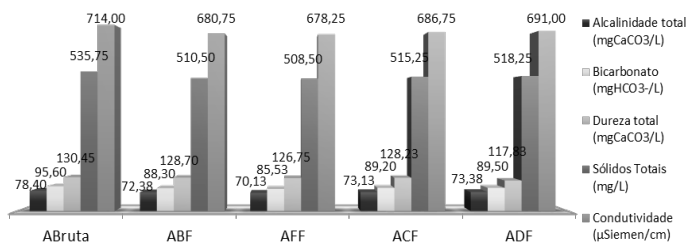
Fonte: Elaborada pelos autores.

Sendo: (a) Perda de carga (mca); (b) Cor aparente remanescente (uH); e (c) Turbidez remanescente (uT). **ABruta** – Água sem tratamento; **ABF** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **AFETA** – Água tratada pela ETA – Gavião (apenas nos resultados de turbidez); e **AFF** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação.

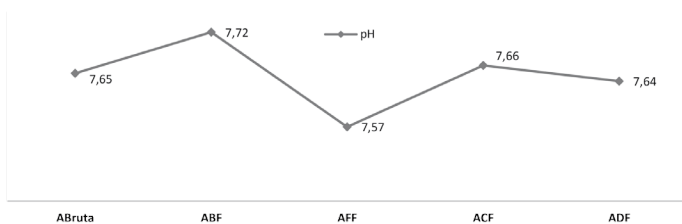
Figura 5.13 – Resultados médios dos experimentos na configuração 3.1, referentes às carreiras de filtração de nº 1 a 8. Coagulação com dosagens: HCA (5,4mg.L<sup>-1</sup>) e polímero (2,0mg.L<sup>-1</sup>); pré-oxidação: cloro (5,0mg.L<sup>-1</sup>), dióxido de cloro (1,2mg.L<sup>-1</sup>) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)



a) Resultados para potássio, cálcio, sulfatos, magnésio, sódio e cloretos



b) Resultados para alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, sólidos totais e condutividade



c) Resultados para pH

Fonte: Elaborada pelos autores.

Sendo: (a) Perda de carga (mca); (b) Cor aparente remanescente (uH); e (c) Turbidez remanescente (uT). **ABruta** – Água sem tratamento; **ABF** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação.

A formação dos subprodutos da desinfecção pode ocorrer quando o cloro ou derivados clorados são utilizados como oxidantes e estes reagem com a matéria orgânica natural e/ou na presença de brometo e/ou iodeto, em água (BICHSEL et al., 2000). De todas as classes de subprodutos da desinfecção, os trihalometanos e ácidos haloacéticos são as de maior prevalência na água potável que recebeu cloro (KRASNER et al., 2006).

As Figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20 mostram os resultados para a concentração dos trihalometanos e ácidos haloacéticos obtidos para as carreiras de filtração de nº 9 a 24. Essas determinações estão dispostas graficamente de forma a promover simples comparação dos efeitos produzidos na água com diferentes situações de pré-oxidação estudadas. É o que se pode ver nas figuras onde são apresentadas as concentrações dos subprodutos formados, por espécie, e a concentração total. Em algumas espécies analisadas, foram consideradas a concentração no mínimo igual ao limite de quantificação dos métodos utilizados.

As amostras foram preparadas para as análises de AHA e THM, de acordo com o procedimento já descrito no capítulo sobre material e métodos. Pela forma de preservação das amostras para as análises de subprodutos, os resultados representam o potencial de formação de THM e AHA em 24 horas. As espécies estudadas do grupo dos trihalometanos foram clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ); bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ); dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ); e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ). Os ensaios tiveram duração de 90 minutos, em que se buscou retirar as amostras após a estabilização do processo e antes da ocorrência da saturação do filtro descendente. Em todas as carreiras, referentes a essa configuração 3.1, foram aplicadas dosagens de  $5,0\text{mg.L}^{-1}$  de cloro livre, coagulação com  $5,4\text{mg.L}^{-1}$  de HCA e  $2,0\text{mg.L}^{-1}$  de polímero e pré-oxidadas em diferentes condições, sendo: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação.

Os resultados apresentados para os trihalometanos estão assim distribuídos: Figura 5.14(a) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 9 a 12; Figura 5.14(b) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 13 a 16; Figura 5.15(a) concentração de



trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 17 a 20; Figura 5.16(b) concentração de trihalometanos para as carreiras de filtração de nº 21 a 24.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.14(a), observou-se que amostras de água pré-oxidadas pelo fotorreator alcançaram para trihalometanos totais,  $0,124\text{mg.L}^{-1}$ , com pré-oxidação realizada com cloro obteve-se  $0,131\text{mg.L}^{-1}$ , com dióxido de cloro foi de  $0,149\text{mg.L}^{-1}$  e, para amostras de água tratadas sem pré-oxidante, obteve-se  $0,113\text{mg.L}^{-1}$ . Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 13 a 16, apresentados na Figura 5.14(b), observou-se formação de trihalometanos totais para amostras de água pré-oxidadas com o fotorreator alcançando  $0,161\text{mg.L}^{-1}$ , amostras pré-oxidadas por cloro de  $0,131\text{mg.L}^{-1}$  e, para as amostras tratadas sem o uso de pré-oxidante, a formação de trihalometanos totais alcançou  $0,147\text{mg.L}^{-1}$ .

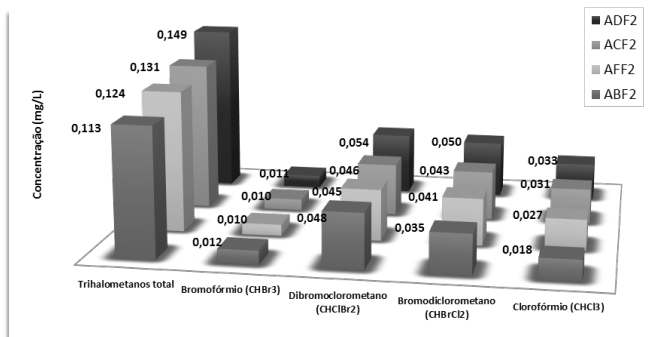
De acordo com os resultados das carreiras de filtração nº 17 a 20, apresentados na Figura 5.15(a), observou-se formação de trihalometanos totais para amostras pré-oxidadas pelo fotorreator de  $0,153\text{mg.L}^{-1}$ , em amostras pré-oxidadas com dióxido de cloro e cloro, observaram-se menores formações de trihalometanos total,  $0,136$  e  $0,147\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 21 a 24, apresentados na Figura 5.15(b), observou-se formação de trihalometanos totais para amostras de água pré-oxidadas com o fotorreator alcançando  $0,147\text{mg.L}^{-1}$ , em amostras pré-oxidadas por cloro e dióxido de cloro, obteve-se  $0,144$  e  $0,130\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

Na Figura 5.16, estão apresentados os resultados médios para todas as carreiras de filtração do nº 9 a 24, sendo assim distribuídas: Figura 5.16(a), resultados médios para concentração das espécies de trihalometanos; e a Figura 5.16(b) percentual médio de concentração para os compostos do grupo dos trihalometanos. Observou-se, na Figura 5.16(a), que os resultados médios para concentração de trihalometanos totais, em amostras de água pré-tratada com fotorreator, alcançaram  $0,146\text{mg.L}^{-1}$ . Para as demais condições de pré-oxidação estudadas, observa-se, com cloro: concentração média de trihalometanos totais de  $0,138\text{mg.L}^{-1}$ , e para amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro  $0,138\text{mg.L}^{-1}$ . Para as amostras de água que não foram submetidas à pré-oxidação, o valor médio para trihalometanos totais formados foi de  $0,142\text{mg.L}^{-1}$ .

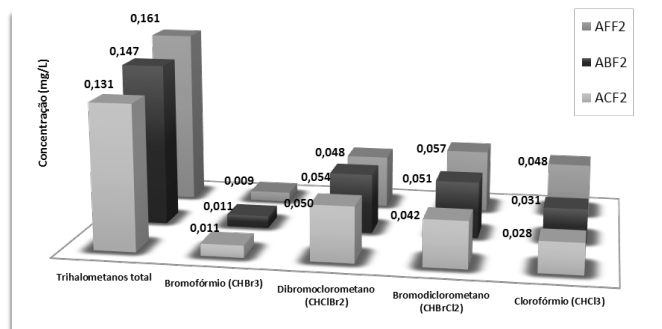
Na Figura 5.16(b), estão apresentados os percentuais de predominância das espécies de trihalometanos estudados. Observou-se que o dibromoclorometano liderou com 37% de participação nas amostras analisadas, seguido pelo bromodiclorometano com 34%. Esse fato, possivelmente, pode ser atribuído à presença de bromo nas águas estudadas (provavelmente de origem litorânea), indicando comportamento semelhante observado nas pesquisas de Sales (2005). Comportamento também semelhante foi observado nos ensaios realizados por Marmo (2005), oxidando substâncias húmicas com o cloro livre, sem a presença de brometos, a espécie predominante foi o clorofórmio. Com o aumento das dosagens do íon brometo, as espécies cloradas, clorofórmio e bromodiclorometano têm diminuídas suas proporções, e, assim como sob o efeito inverso, as espécies com bromo, clorodibromometano e bromofórmio configuraram como os maiores representantes dos halogênios formados. Para Yano (2007), o bromo tem maior facilidade de se combinar com compostos de carbono e hidrogênio dos ácidos húmicos, conseqüentemente, favorecendo a formação de halogênios bromados. Os brometos e iodetos, na presença de cloro aquoso, são oxidados a espécies capazes de participar da reação de substituição orgânica, resultando na formação de trihalometanos puro ou misturado (um ou mais de um dos compostos). A presença de íons brometo na água pode influenciar no tipo de trihalometano formado. O cloro adicionado à água oxida rapidamente essas espécies e os torna capazes de participar da reação de substituição halofórmica para formar os trihalometanos mistos (TOMINAGA; MIDIO, 1998). Minear e Bird (1980) estudaram a influência da concentração de brometos presente na água na formação dos principais trihalometanos. Os resultados desse estudo mostraram que, quanto maior a concentração de íons brometo, maior é a formação do bromofórmio.

O bromo tem vantagens sobre o cloro nas reações de substituição com os compostos orgânicos, mesmo que o cloro esteja presente em excesso quando comparado com o bromo inicial. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a incorporação de bromo em subprodutos da desinfecção halogenados cresce com o aumento da concentração de brometos.

Figura 5.14 – Formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com  $5,0\text{mg.L}^{-1}$  de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação com dosagens: HCA ( $5,4\text{mg.L}^{-1}$ ) e polímero ( $2,0\text{mg.L}^{-1}$ ); pré-oxidação: cloro ( $5,0\text{mg.L}^{-1}$ ), dióxido de cloro ( $1,2\text{mg.L}^{-1}$ ) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)



a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 48 a 51

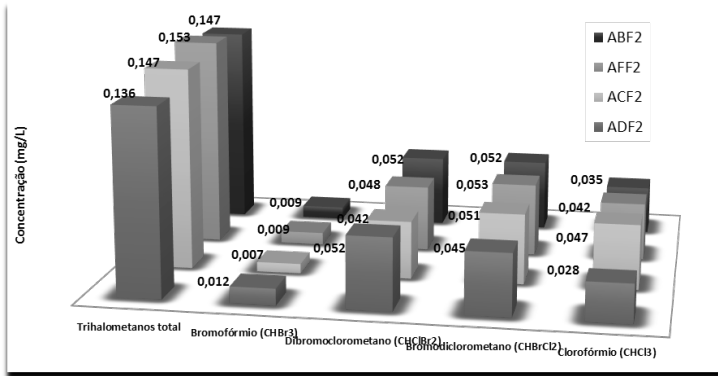


b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 52 a 55

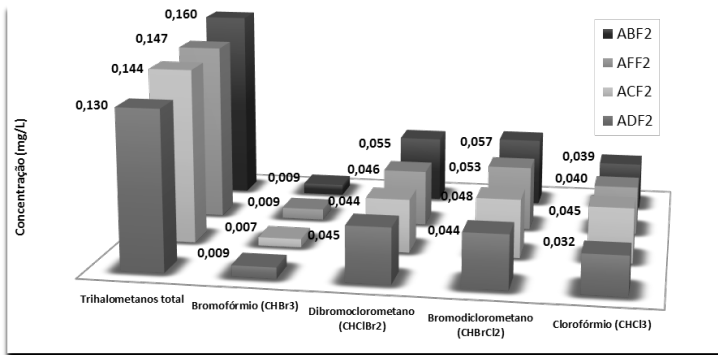
Fonte: Elaborada pelos autores.

Sendo: (a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 9 a 20; (b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 52 a 55. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos.

Figura 5.15 – Formação de trihalometanos após desinfecção das amostras com 5,0mg.L<sup>-1</sup> de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação com dosagens: HCA (5,4mg.L<sup>-1</sup>) e polímero (2,0mg.L<sup>-1</sup>); pré-oxidação: cloro (5,0mg.L<sup>-1</sup>), dióxido de cloro (1,2mg.L<sup>-1</sup>) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)



a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 56 a 59

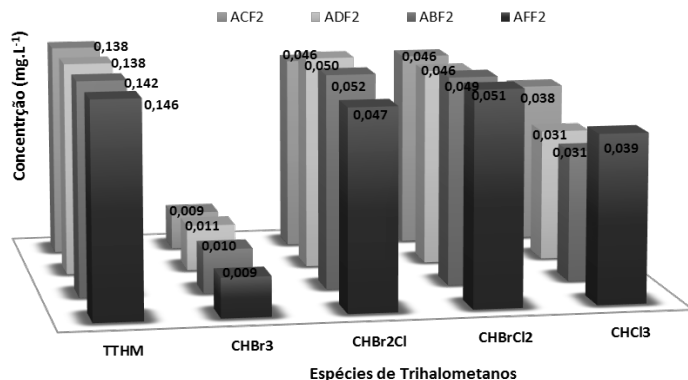


b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 60 a 63

Fonte: Elaborada pelos autores.

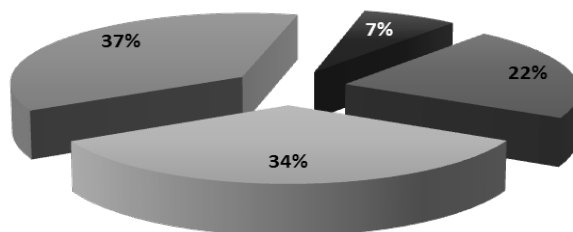
Sendo: (a) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 17 a 20; (b) Concentração das espécies de trihalometanos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 60 a 63. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos.

Figura 5.16 – Formação média para as espécies dos trihalometanos de amostras coletadas nas carreiras de filtração de nº 9 a 24, configuração 3.1, após desinfecção das amostras com 5,0mg.L<sup>-1</sup> de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação com dosagens: HCA (5,4mg.L<sup>-1</sup>) e polímero (2,0mg.L<sup>-1</sup>); pré-oxidação: cloro (5,0mg.L<sup>-1</sup>), dióxido de cloro (1,2mg.L<sup>-1</sup>) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)



a) Concentração média das espécies de trihalometanos e TTHM analisados em amostras de águas referentes às carreiras de filtração nº 48 a 63

■ Clorofórmio (CHCl3)                      ■ Bromodiclorometano (CHBrCl2)  
 ■ Dibromoclorometano (CHClBr2)      ■ Bromofórmio (CHBr3)



b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos analisados em amostras de águas referentes às carreiras de filtração nº 9 a 24

(a) Concentração média das espécies de trihalometanos e TTHM analisados; e (b) Percentuais médios de predominância para as espécies de trihalometanos analisados. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos. Fonte: Elaborada pelos autores.

As espécies estudadas do grupo dos trihalometanos foram: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ); bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ); dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ); e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ). Os resultados referentes à concentração dos AHA se referem aos ácidos monocloroacético (MCAA); monobromoacético (MBAA); dicloroacético (DCAA); tricloroacético (TCAA); bromocloroacético (BCAA); bromodicloroacético (BDCAA); e dibromoacético (DBAA).

Os resultados apresentados estão assim distribuídos: Figura 5.17(a) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 9 a 12; Figura 5.17(b) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 13 a 16; Figura 5.18(a) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 17 a 20; Figura 5.18(b) concentração de ácidos haloacéticos para as carreiras de filtração de nº 21 a 24. Na Figura 5.19, estão apresentados os resultados médios para todas as carreiras de filtração do nº 9 a 24, sendo assim distribuídas: Figura 5.19(a) resultados médios para concentração das espécies de ácidos haloacéticos; e a Figura 5.19(b) percentual médio de participação para as espécies de ácidos haloacéticos.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.17(a), observou-se, para amostras pré-oxidadas pelo fotorreator AHAT de  $0,164\text{mg.L}^{-1}$ , que as amostras pré-tratadas com cloro alcançaram  $0,120\text{mg.L}^{-1}$  e, para amostras pré-oxidadas pelo dióxido de cloro, observam-se ácidos haloacéticos totais de  $0,109\text{mg.L}^{-1}$  e, para amostras tratadas sem pré-oxidação, de  $0,079$ . Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 13 a 16, apresentados na Figura 5.17(b), observou-se que a concentração de ácidos haloacéticos totais para amostras de água pré-oxidadas com o fotorreator alcançou  $0,150\text{mg.L}^{-1}$ , as amostras pré-oxidadas por cloro e dióxido de cloro alcançaram  $0,115\text{mg.L}^{-1}$  e  $0,120\text{mg.L}^{-1}$ . Amostras tratadas sem pré-oxidação alcançaram  $0,127\text{mg.L}^{-1}$ .

De acordo com os resultados das carreiras de filtração nº 56 a 59, apresentados na Figura 5.18(a), observa-se a formação de ácidos haloacéticos totais para amostras pré-oxidadas pelo fotorreator alcançando  $0,148\text{mg.L}^{-1}$ . Para amostras pré-oxidadas com cloro dióxido de cloro, observa-se concentração para ácidos haloacéticos

totais de 0,180 e 0,128mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para amostras tratadas sem pré-oxidação, o resultado médio para ácidos haloacéticos totais foi de 0,154mg.L<sup>-1</sup>. Para os resultados obtidos nas carreiras de filtração de nº 21 a 24, apresentados na Figura 5.18(b), observa-se concentração de ácidos haloacéticos totais de 0,188mg.L<sup>-1</sup> em amostras de água pré-oxidadas com o cloro. Em amostras pré-oxidadas pelo fotorreator e o dióxido de cloro, obteve-se 0,181 e 0,200mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para amostras tratadas sem pré-oxidação, obteve-se 0,155mg.L<sup>-1</sup>.

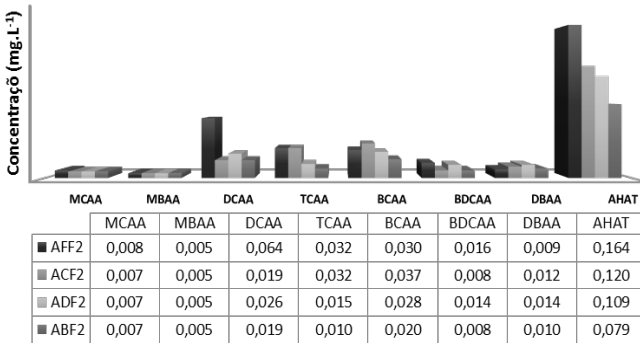
Os resultados médios para as carreiras de filtração de nº 9 a 24, estão apresentados na Figura 5.20.

Na Figura 5.19(a), observou-se que os resultados médios para concentração de ácidos haloacéticos foi de 0,164mg.L<sup>-1</sup>, alcançados para as amostras de água tratada com fotorreator na pré-oxidação. Para as demais condições de pré-oxidação estudadas observou-se para amostras de águas pré-oxidadas com cloro concentração média de 0,151mg.L<sup>-1</sup> e para amostras de águas pré-oxidadas com dióxido de cloro 0,139mg.L<sup>-1</sup>. Para as amostras de água que não foram submetidas à pré-oxidação, o valor médio para ácidos haloacéticos totais foi de 0,129mg.L<sup>-1</sup>. A concentração total das espécies dos ácidos haloacéticos (AHAT) é limitada em 0,08mg.L<sup>-1</sup> pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011). Portanto, observou-se que, para todas as médias de ácidos haloacéticos totais obtidos, os valores apresentam-se acima do limite máximo estabelecido.

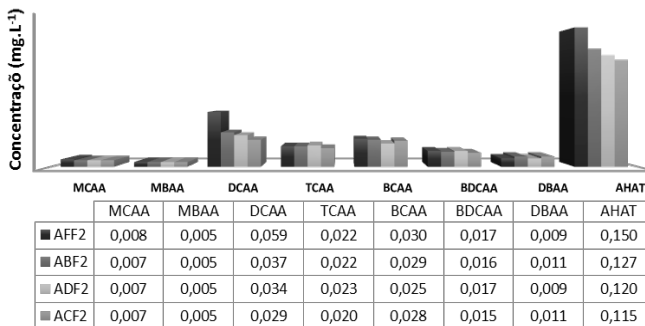
A Figura 5.19(b) apresenta os percentuais das espécies dos ácidos haloacéticos estudados. Observou-se que os ácidos bromocloroacético (BCAA) e o dicloroacético (DCAA) prevaleceram, atingindo cada um 24% de participação nas amostras analisadas, seguido pelo tricloroacético (TCAA) com 20%. A predominância do BCAA, provavelmente, tem relação com a presença de bromo nas águas estudadas (possivelmente de origem litorânea), fato que se repetiu nas espécies de trihalometanos que predominaram, também contendo bromo.

Figura 5.17 – Formação de ácidos haloacéticos após desinfecção das amostras com 5,0mg.L<sup>-1</sup> de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, após desinfecção das amostras com 5,0mg.L<sup>-1</sup> de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA (5,4mg.L<sup>-1</sup>) e polímero (2,0mg.L<sup>-1</sup>). Pré-oxidação: Cloro (5,0mg.L<sup>-1</sup>), Dióxido de cloro (1,2mg.L<sup>-1</sup>) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)

Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 09 a 12



Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 13 a 16



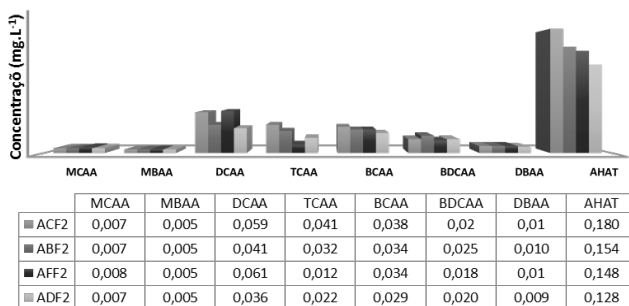
Fonte: Elaborada pelos autores.

Sendo: (a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 09 a 12; (b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 13 a 16. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação.

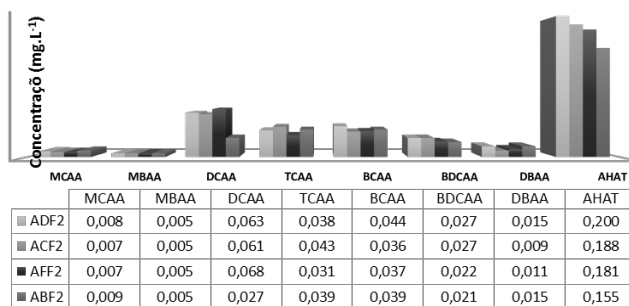


Resultados de concentração de ácidos haloacéticos. Espécies de ácidos haloacéticos: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA – Dibromoacético; e AHAT – Ácidos haloacéticos totais.

Figura 5.18 – Formação de ácidos haloacéticos após desinfecção das amostras com  $5,0\text{mg.L}^{-1}$  de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA ( $5,4\text{mg.L}^{-1}$ ) e polímero ( $2,0\text{mg.L}^{-1}$ ). Pré-oxidação: cloro ( $5,0\text{mg.L}^{-1}$ ), dióxido de cloro ( $1,2\text{mg.L}^{-1}$ ) e fotoreator (tempo de contato 2,75min)



a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 17 a 20



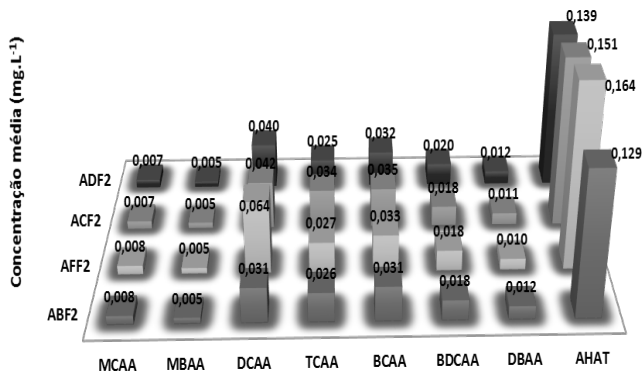
b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 21 a 24

Fonte: Elaborada pelos autores.

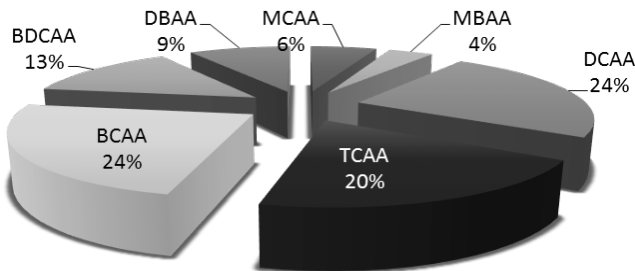
Sendo: (a) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº

17 a 20; (b) Concentração das espécies de ácidos haloacéticos em amostras de águas coletadas durante as carreiras de filtração de nº 21 a 24. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotoreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos. Espécies de ácidos haloacéticos: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA – Dibromoacético; e AHAT – Ácidos haloacéticos totais.

Figura 5.19 – Resultados médios para formação de ácidos haloacéticos nas carreiras de filtração de nº 9 a 24, após desinfecção das amostras com 5,0mg.L-1 de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA (5,4mg.L-1) e polímero (2,0mg.L-1). Pré-oxidação: cloro (5,0mg.L-1), dióxido de cloro (1,2mg.L-1) e fotoreator (tempo de contato 2,75min)



Concentração média das espécies de ácidos haloacéticos e AHAT analisados em amostras de águas referentes às carreiras de filtração nº 9 a 24



Percentuais médios de predominância para as espécies de ácidos haloacéticos analisados em amostras de águas referentes às carreiras de filtração nº 9 a 24

Fonte: Elaborada pelos autores.

Sendo: (a) Concentração média das espécies de ácidos haloacéticos e AHAT; e (b) Percentual médio de participação para concentração de ácidos haloacéticos. Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação. Resultados de concentração de trihalometanos. Espécies de ácidos haloacéticos estudados: MCAA – Monocloroacético; MBAA – Monobromoacético; DCAA – Dicloroacético; TCAA – Tricloroacético; BCAA – Bromocloroacético; BDCAA – Bromodicloroacético; DBAA – Dibromoacético; e AHAT – Ácidos haloacéticos totais.

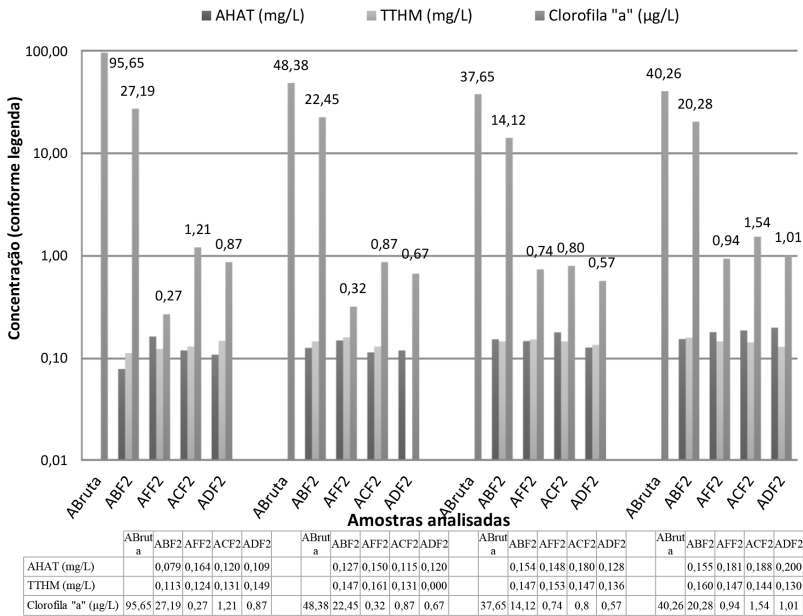
A Figura 5.20 mostra todos os resultados para formação de ácidos haloacéticos totais (AHAT), trihalometanos totais (TTHM) e clorofila “a” obtidos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 9 a 24. A remoção de algas é um fator fundamental para minimizar a formação de AHA e THM, porém os seguintes aspectos são enfatizados:

- a) Nas diversas condições de experimentos realizados, a elevada concentração de algas presente na água bruta não necessariamente se configurou em uma maior formação de compostos halogenados. O que se observou foi a manutenção dos valores obtidos para THM e AHA, praticamente numa mesma faixa de concentração, independente da concentração inicial e final da biomassa. É importante destacar os resultados obtidos na 2ª etapa desta pesquisa, onde amostras de águas sem pré-oxidação e submetidas a filtração direta apresentaram remoção de biomassa algal em média de 88%, ou seja, o leito filtrante retém boa parte da biomassa;
- b) As concentrações obtidas para compostos halogenados em amostras que não foram submetidas à pré-oxidação (ABF2) apresentaram, na maioria dos casos, resultados muito próximos das amostras que foram pré-oxidadas (ACF2, ADF2 e AFF2). Até mesmo para as amostras AFF2, que apresentaram elevada remoção de biomassa fitoplanctônica, frente aos outros pré-tratamentos. Provavelmente são outros os fatores que prevalecem na formação dos compostos halogenados estudados, nas condições em que foram adotadas para esta pesquisa.

Para Di Bernardo e Dantas (2005), os principais fatores que condicionam a formação de subprodutos da desinfecção são pH, tempo de contato, temperatura, natureza e concentração de matéria orgânica

natural, dosagem de cloro aplicado, residual de cloro livre e concentrações de brometos. Para Daniel (2001), a geração de subprodutos da desinfecção, em diferentes concentrações, depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, do tempo de contato e de fatores ambientais, tais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais. Ivance-Tumbas et al. (1999) citaram como fatores da formação o carbono orgânico total (COT), a estrutura da matéria orgânica, a concentração do oxidante, o tempo de contato com o oxidante, o pH, a temperatura e a concentração de brometos.

Figura 5.20 – Resultados médios para formação de ácidos haloacéticos total (AHAT), trihalometanos total (TTHM) e clorofila “a” (µg/L), obtidos em amostras coletadas durante as carreiras de filtração de nº 9 a 24, após desinfecção das amostras com 5,0mg.L<sup>-1</sup> de cloro livre e tempo de contato de 24 horas. Coagulação: HCA (5,4mg.L<sup>-1</sup>) e polímero (2,0mg.L<sup>-1</sup>). Pré-oxidação: cloro (5,0mg.L<sup>-1</sup>), dióxido de cloro (1,2mg.L<sup>-1</sup>) e fotorreator (tempo de contato 2,75min)



Fonte: Elaborada pelos autores.

Identificação das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação e; **ABruta** – Água sem tratamento.

## Estudo estatístico

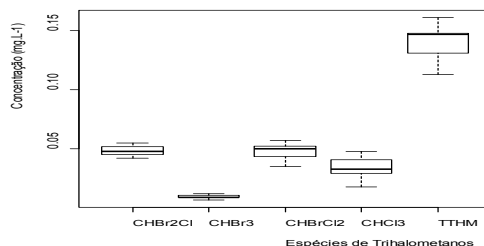
Os resultados para as concentrações dos trihalometanos e ácidos haloacéticos, obtidos para as carreiras de filtração nº 9 a 24, foram obtidas das análises das amostras: **ABF2** – Água tratada sem pré-oxidante; **ACF2** – Água tratada com cloro na pré-oxidação; **ADF2** – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação; e **AFF2** – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação.

Utilizou-se uma análise de variância por meio do programa “*The R Project for Statistical Computing*”, em que as médias das espécies dos trihalometanos e dos ácidos haloacéticos foram comparadas pelo teste Tukey. Dessa forma, foi possível identificar as diferenças entre as condições de pré-tratamentos adotadas.

### *Estudo estatístico para concentração remanescente dos THM*

A Figura 5.21 apresenta os resultados médios obtidos nas diferentes condições estudadas para concentração das espécies dos trihalometanos, sendo: **CHBr<sub>2</sub>Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr<sub>3</sub>** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl<sub>2</sub>** (Bromodichlorometano), **CHCl<sub>3</sub>** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais). Observa-se que os compostos a base de bromo: **CHBr<sub>2</sub>Cl** (Dibromoclorometano) e **CHBrCl<sub>2</sub>** (Bromodichlorometano), prevaleceram com as maiores concentrações obtidas e o **CHBr<sub>3</sub>** (Tribromometano ou Bromofórmio) com os menores valores. Observou-se também baixa variabilidade dos dados obtidos.

Figura 5.21 – Gráfico tipo boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos Trihalometanos estudados. Sendo: **CHBr<sub>2</sub>Cl** (Dibromoclorometano), **CHBr<sub>3</sub>** (Tribromometano ou Bromofórmio), **CHBrCl<sub>2</sub>** (Bromodichlorometano), **CHCl<sub>3</sub>** (Clorofórmio) e **TTHM** (Trihalometanos totais)



Fonte: Elaborada pelos autores.

A partir do cálculo das médias de todas as espécies de trihalometanos, para cada condição experimentada (AFF2, ACF2, ADF2 e ABF2), utilizada no teste Tukey, pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações finais e se há alguma diferença significativa entre esses resultados. Na Tabela 5.6, estão apresentados, em ordem decrescente, as médias obtidas e sua classificação em grupo designado por letras. Observa-se que as letras dos grupos são iguais, logo não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas com pré-oxidação por dióxido de cloro (ADF2) alcançaram as menores concentrações das espécies de trihalometanos, porém as médias de todos os tratamentos estudados (AFF2, ABF2, ACF2 e ADF2) não diferem significativamente.

Tabela 5.6 – Comparação de médias pelo teste Tukey referentes às médias dos valores obtidos para concentração das espécies de trihalometanos estudados. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.1

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 - Água tratada com fotorreator na pré-oxidação	0.0585
a	ABF2 - Água tratada sem pré-oxidante	0.0567
a	ACF2 - Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.0553
a	ADF2 - Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.0552

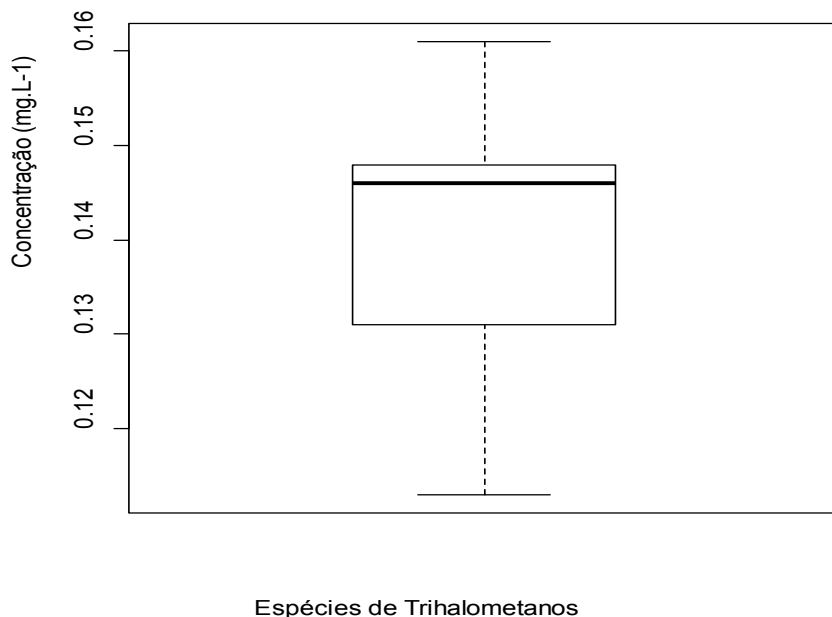
Fonte: Elaborada pelos autores.

### *Estudo estatístico da média para os trihalometanos totais*

Na Figura 5.22, está apresentada a média de todos os valores de trihalometanos totais (TTHM) referente às condições estudadas (AFF2, ACF2, ADF2 e ABF2). Observa-se uma distribuição dos

resultados assimétrica à direita, indicando que os valores apresentaram-se tendendo ao limite superior do boxplot (maiores valores).

Figura 5.22 – Gráfico tipo boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração de TTHM, referentes aos experimentos realizados na ETA – Piloto



Fonte: Elaborada pelos autores.

A partir do cálculo das médias dos TTHM para cada condição experimentada (AFF2, ACF2, ADF2 e ABF2), utilizada no teste Tukey, pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações finais e se há alguma diferença significativa entre os resultados.

Na Tabela 5.7, estão apresentados em ordem decrescente as médias obtidas e sua classificação em grupo designado por letras. Observou-se que as letras dos grupos são iguais, logo não diferem

significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas com pré-oxidação pelo fotorreator (AFF2). Alcançaram as menores concentrações os trihalometanos totais, porém as médias de todos os tratamentos estudados (AFF2, ABF2, ACF2 e ADF2) não diferem significativamente. É importante destacar que, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), em que o valor máximo permitido de TTHM é fixado em  $0,1 \text{mg.L}^{-1}$ , conclui-se que as médias obtidas não extrapolaram esse limite, para todas as condições estudadas.

Tabela 5.7 – Comparação de médias pelo teste Tukey referente às médias dos valores obtidos para trihalometanos totais. Para diferentes condições experimentadas de pré-tratamento, na configuração da ETA – Piloto 3.1

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 – Água tratada com fotorreator na pré-oxidação	0.1462
a	ABF2 – Água tratada sem pré-oxidante	0.1417
a	ADF2 – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.1400
a	ACF2 – Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.1382

Fonte: Elaborada pelos autores.

### *Estudo estatístico para concentração remanescente dos AHA*

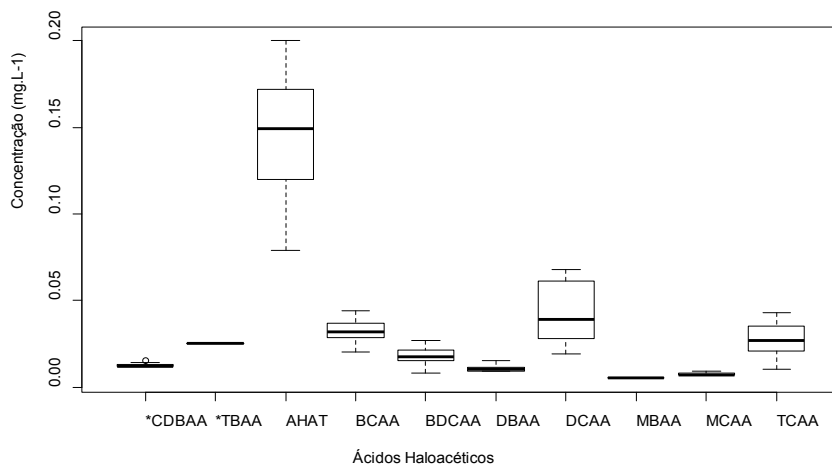
Na Figura 5.23, estão apresentados os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto. Os ácidos: \***TBAA** – Ácido Tribromoacético; e \***CDBAA** – Ácido Clorodibromoacético, não foram contemplados para o cálculo do AHAT e das médias no teste



Tukey, pois não são considerados pela Portaria nº 2914, do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

Observou-se que o ácido DCAA (dicloroacético) apresentou maior variabilidade de dados e com a maior concentração obtida, seguido pelo ácido BCAA (bromocloroacético) e o TCAA (tricloroacético). Os valores dos ácidos haloacéticos MBAA (monobromoacético) e TBAA (Tribromoacético) não apresentaram variação. As outras espécies pouco variaram e apresentaram baixa concentração.

Figura 5.23 – Gráfico tipo boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração das espécies dos ácidos haloacéticos estudados, referentes aos experimentos realizados na ETA – Piloto



Fonte: Elaborada pelos autores.

Sendo: **MCAA** – ácidos monocloraacético; **MBAA** – monobromoacético; **DCAA** – dicloroacético; **TCAA** – tricloroacético; **BCAA** – bromocloroacético; **BDCAA** – bromodichloroacético; **DBAA** – dibromoacético e **AHAT** – Ácidos haloacéticos totais. Os ácidos: **\*TBAA** – Ácido Tribromoacético e **\*CDBAA** – Ácido Clorodibromoacético não foram incluídos nos cálculos.

Pelo teste Tukey, pode-se aferir qual tratamento proporcionou as menores concentrações, e se há alguma diferença significativa entre eles. Na Tabela 5.8, estão apresentadas, em ordem decrescente,

as médias dos valores obtidos para as espécies de ácidos haloacéticos totais estudados. As médias estão referenciadas no grupo com letras iguais, portanto, não diferem significativamente ao nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas sem pré-oxidação (ABF2); apresentaram as menores concentrações, porém as médias de todos os tratamentos estudados (ABF2, AFF2, ACF2 e ADF2) não diferem significativamente.

Tabela 5.8 – Comparação de médias, pelo teste Tukey, das concentrações das espécies dos ácidos haloacéticos nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento

Grupo	Tratamento	Médias
a	AFF2 – Água tratada com fotoreator na pré-oxidação	0.0359
a	ACF2 – Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.0339
a	ADF2 – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.0316
a	ABF2 – Água tratada sem pré-oxidante	0.0295

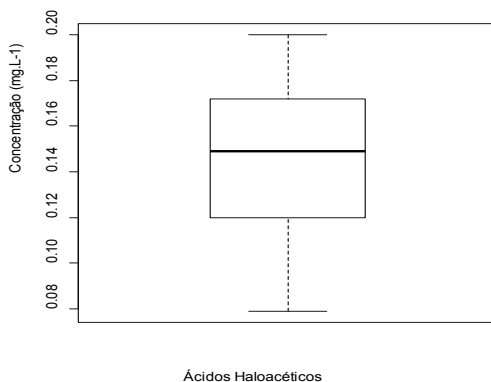
Fonte: Elaborada pelos autores.

### *Estudo estatístico da média para os ácidos haloacéticos totais*

Observou-se, para a concentração dos ácidos haloacéticos totais (AHAT), que todos os resultados obtidos se apresentam acima do limite da Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada em 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), que estabelece valor máximo de AHAT de  $0,08\text{mg.L}^{-1}$ .

Na Figura 5.24, estão apresentados os valores dos AHAT para todas as condições estudadas. Observou-se que, embora exista uma simetria dos resultados, indicando boa variabilidade dos dados obtidos com valores bem distribuídos em torno da mediana, em todas as condições estudadas, houve elevado distanciamento do limite de  $0.08\text{mg.L}^{-1}$ , tendo os valores das amostras ABF2 se aproximado mais deste valor.

Figura 5.24 – Gráfico tipo boxplot apresentando os resultados médios obtidos para concentração de AHAT, referentes à 3ª etapa de experimentos realizados na ETA – Piloto na configuração 3.1



Fonte: Elaborada pelos autores.

A Tabela 5.9 apresenta o estudo das médias pelo teste de Tukey. Em ordem decrescente, as médias dos valores obtidos para concentração das espécies de ácidos haloacéticos totais, representadas no grupo com letras iguais, não diferem significativamente no nível de significância de 5%, ou seja, os valores obtidos em amostras tratadas sem pré-oxidação (ABF2) possuem os menores resultados de concentração, porém as médias de todos os tratamentos estudados (ABF2, AFF2, ACF2 e ADF2) não diferem significativamente.

Tabela 5.9 – Comparação de médias pelo teste Tukey, para resultados obtidos de TTHM nas diferentes condições experimentadas de pré-tratamento

Grupo	Tratamento	Médias
A	AFF2 – Água tratada com fotoreator na pré-oxidação	0.1607
A	ACF2 – Água tratada com cloro na pré-oxidação	0.1507
A	ADF2 – Água tratada com dióxido de cloro na pré-oxidação	0.1392
A	ABF2 – Água tratada sem pré-oxidante	0.1287

Fonte: Elaborada pelos autores.

Os resultados obtidos nos experimentos realizados suportam as conclusões sobre o desempenho no uso de tecnologias associadas que se utilizam da geração de radicais hidroxilas.

Pode-se concluir que a tecnologia apresentada pelo fotorreator (fotocatálise heterogênea associada à eletro-oxidação, com tempo de detenção de 2,75 min.), empregada como alternativa de pré-oxidação antecedendo à filtração direta descendente, quando comparada ao uso dos pré-oxidantes químicos (cloro a 5mg.L-1 e dióxido de cloro a 1,2mg.L-1), proporcionou melhores médias de remoção. Águas pré-oxidadas com o fotorreator alcançaram remoção média para turbidez de 99,31% com 30 minutos de tratamento e 99,50% após 90 minutos; para cor aparente, alcançou remoção de 96,88% em 30 minutos e 97,5% com 90 minutos; para clorofila “a”, nos primeiros 30 minutos, atingiu remoção de 99,5% e 98,89% após 90 minutos de carreira de filtração; para DQO, alcançou remoção de 65,47% em 30 minutos e 58,01 com 90 minutos. Com o emprego da pré-oxidação química, a média de remoção de cor aparente foi de 85,94% e 92,19%, com cloro e dióxido de cloro, respectivamente. Para turbidez, a remoção média com o emprego do cloro foi de 95,57% e 96,23% com dióxido de cloro. Em termos de DQO, a remoção foi de 37,45% com o emprego do cloro e 49,45% com dióxido de cloro. Para clorofila “a”, a remoção foi de 91,94% e 94,04%, com o emprego do cloro e dióxido de cloro, respectivamente.

A eficiência da coagulação é aumentada nas águas pré-oxidadas com o fotorreator híbrido, pois as tecnologias associadas (eletro-oxidação e fotocatalise heterogênea) potencializam ações de coagulação, elevando a capacidade de precipitação de compostos dissolvidos e, por conseguinte, aumentam a eficiência de filtração, em comparação com os agentes químicos utilizados no pré-tratamento: cloro e dióxido de cloro, para as dosagens aplicadas. Dessa forma, as dosagens de coagulante (HCA) e polímero (polyDADMAC), aplicadas em águas pré-oxidadas pelo fotorreator, permitem reduções sem que haja comprometimento dos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).



## BIBLIOGRAFIA

ABDALA NETO, E. F. *O uso da cavitação hidrodinâmica como alternativa para a desinfecção de águas para o abastecimento humano*. 2006. 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. *Journal of Applied Toxicology*, Malden, v. 2, n. 3, p. 165-166, 1982.

ABDESSALEM, A. K. et al. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, Amsterdam, v. 250, n. 1, p. 450-455, 2010.

ABDULLAH, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Photolytic oxidation of safranin-O with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 349-352, 2007a.

ABDULLAH, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Kinetics and optimization of photolytic decoloration of carmine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 194-198, 2007b.

ABRAMOVIĆ, B. F.; BANIC, N. D.; ŠOJIC, D. V. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere*, v. 81, n. 1, p. 114-119, 2010.

ABRAMOVITCH, R. A. Applications of microwave energy in organic chemistry: a review. *Organic Preparations and Procedures International*, v. 23, n. 6, p. 683-711, 1991.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2010*. Brasília, 2010.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n. 4, p. 264-273, 2005.

AIKEN, G. R. Introductory remarks. In: AIKEN, G. R. et al. (Ed.). *Humic substances in soil, sediment and waters*. New York: John Wiley, 1985. p. 1-12.

AL MOMANI, F. A.; SHAWAQFEH, A. T.; SHAWAQFEH, M. S. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. *Solar Energy*, v. 81, p. 1.213-1.218, 2007.

ALBERICI, R. M. *Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea*. 1996. 132 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. *Química Nova*, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

ALEBOYEH, A.; MOUSSA, Y.; ALEBOYEH, H. The effect of operational parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolourisation of acid blue 74. *Dyes and Pigments*, v. 66, p. 129-134, 2005.

ALEGRE, R. N.; DELGADILLO, S. A. M. Uso da eletrólise na depuração de correntes líquidas contendo óleos e graxas emulsificados (Parte II). *Revista DAE*, São Paulo, v. 173, p. 9-15, 1993.

ALFANO, O.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 82, p. 209-218, 2001.

ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Degradation studies of rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Desalination*, Amsterdam, v. 239, p. 159-166, 2009.

ALSHAMSI, F. A. et al. Comparative efficiencies of the degradation of crystal violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 283-287, 2007.

ANDRADE, F. *Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ANDRADE, L. S. et al. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the reactive orange 16 dye. *Electrochimica Acta*, Amsterdam, v. 54, n. 7, p. 2.024-2.030, 2009.

ANDREOZZI, R. et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Research*, Amsterdam, v. 37, n. 5, p. 993-1.004, 2003.

AOUNI, A. et al. Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 868-874, 2009.

EATON, A. D. et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th edition. Washington, 2005.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ASTASHKIN, A. V.; SAKAGUCHI, Y. Electron spin echo detection of the microwave-induced recombination of transient radical pairs produced in photochemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 106, n. 22, p. 9.190-9.200, 1997.



- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. p. 968.
- AUTIN, O. et al. Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> for the degradation of metaldehyde: kinetics and the impact of background organics. *Water Research*, Amsterdam, v. 46, n. 17, p. 5.655-5.662, 2012.
- BABCOOK, D. B.; SINGER, P. C. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. *Journal AWWA*, v. 71, n. 3, p. 149-152, 1979.
- BAE, Y. S.; JUNG, S. C. A Study of the photocatalytic destruction of propylene using microwave discharge electrodeless lamp. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, New York, v. 16, n. 6, p. 947-951, 2010.
- BAE, Y. S. et al. Effects of microwave, UV, and O<sub>3</sub> on propylene gas degradation via photocatalytic reaction with CVD TiO<sub>2</sub> films. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, n. 4, p. 739-744, 2012.
- BAIRD, C. *Química ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BANAT, F. et al. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/acetone oxidation processes. *Desalination*, Amsterdam, v. 181, p. 225-232, 2005.
- BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217-227, 1996.
- BARANDA, A. B.; FUNDAZURI, O.; MARAÑÓN, I. M. Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water by pulsed light technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 286, p. 29-39, 2014.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, From Duplicate 2, v. 22, n. 10, p. 14-16, 2004.
- BARROS, A. L. de et al. PET as a support material for TiO<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 9, 2014.
- BARROS, A. L. de. *Estudos de degradação de fármacos em meio aquoso por processos oxidativos avançados*. 2014. 100 f. Tese (Doutorado em

Química) – Pós-Graduação em Química, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

BARROS, F. C. F. *Processos oxidativos avançados assistidos por microondas aplicados na remoção de pesticidas em meio aquoso*. 2014. 92 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

BAZZOLI, N. *O uso da desinfecção no combate à cólera*. Recife: FNS, 1993. Mimeografado.

BELTRÁN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water-II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water Research*, Amsterdam, v. 28, p. 2.165-2.174, 1994.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Applied Catalysis B Environmental*, v. 39, p. 221-231, 2002.

BELTRÁN, F. J. et al. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p.1.607-1.615, 1995.

BENSALAH, N.; KHODARY, A.; ABDEL-WAHAB, A. Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, p. 479-485, 2011.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BIDOIA, E. D.; NOTOYA, E. Y. Tratamento eletrolítico de efluente contendo fenol com eletrodos DSA. *Arq. Inst. Biol.*, v. 71, p. 1-749, 2004.

BIELSKI, H. J. et al. Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 14, p. 1.041-1.099, 1985.

BICHSEL, Y.; VON GUNTEN, U. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 13, p. 2.784-2.791, 2000.

BISCUOLA, J. G.; BÔAS, N. V.; DOCA, R. H. *Tópicos de física 3: eletricidade, física moderna e análise dimensional*. 17. ed. São Paulo: Saraiva, 2007.

BORGES, T. J. *A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos*. 2002. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. *Portaria MS nº 2914/2011*. Brasília, 2011.

BRAUN, A. M.; MURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. *Radiometrie et actinometrie*. Presses Polytechniques Romandes, 1986. p. 542.

BRILLAS, E. et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, v. 58, n. 4, p. 399-406, 2005.

BUXTON, G. V. et al. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ ) in aqueous-solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, p. 513-886, 1988.

BYRNE, J. A. et al. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, v. 20, p. 5.574-5.615, 2015.

CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron*, v. 51, n. 38, p. 10.403-10.432, 1995.

CAO, Y. et al. photocatalytic degradation of chlorfenapyr in aqueous suspension of  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 233, p. 61-66, 2005.

- CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (Coord.). Microbiologia do solo. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, p. 360, 1992.
- CARNEIRO, P. A. et al. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. *Eletrochimica Acta*, v. 49, n. 22-23, p. 3807-3820, 2004.
- CARREIRA, M. F. *Sistemas de tratamento de efluentes têxteis: análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal Hazardous Materials*, v. 39, n. 2, p. 244-253, 2007.
- CAVALARI, L. G. P. *Verificação da formação de trihalometanos decorrentes da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro em ensaios de ciclo completo com água contendo substâncias húmicas aquáticas*. 2008. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- CHANG, M-W. et al. Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 135-140, 2010.
- CHANG, R. *Química geral: conceitos essenciais*. 4. ed. Porto Alegre: AMGH, 2010.
- CHANG, H.-S. et al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n. 1, p. 1-12, 2009.
- CHELME-AYALA, P. et al. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. *Water Research*, Amsterdam, v. 45, p. 2.517-2.526, 2011.
- CHEN, Y. et al. Q. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 142, p. 85-91, 2001.

CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, v. 19, p. 65-76, 2000.

CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). *Pós-tratamento de efluentes anaeróbios*. Belo Horizonte: Segrac, 2001.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: state of art. *Water Research*, Amsterdam, v. 34, p. 366-377, 2000.

CHU, W. Modeling the quantum yields of herbicide 2, 4-d decay in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Chemosphere*, v. 44, p. 935-941, 2001.

CIESLA, P. et al. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 224, p. 17-33, 2004.

CÍRKVA, V. et al. Microwave photochemistry IV: preparation of the electrodeless discharge lamps for photochemical applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 179, n. 1-2, p. 229-233, 2006.

COMPANHIA DE ÁGUA E ESGOTO DO CEARÁ. Disponível em <<http://www.cagece.com.br>>. Acesso em: 23 abr. 2015.

CRAVOTTO, G. et al. Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid Fenton-like reagents and microwaves. *Chemosphere*, v. 69, n. 8, p. 1.326-1.329, 2007.

CUNHA, G. M. A. et al. Uso do processo foto-Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. *4<sup>o</sup> PEDPETRO*, Campinas, v. 6, n. 2, p. 1-10, 2007.

D'OCA, S. I. P. M.; PINTO, F. S. T. *Testes de qualidade têxtil*. Rio Grande do Sul: Senai de Moda e Design, 2007. Disponível em: <<http://www.cdt.unb.br/telecentros/files/qualidade.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2014.

DANIEL, L. A. (Coord.). *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rio de Janeiro: ABES, p. 155, 2001.

DANIEL, L. A. *Desinfecção de efluentes de esgoto sanitário pré-decantado empregando radiação ultravioleta*. 1989. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

DANTAS, T. L. P. *Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Science Technology*, v. 21, p. 455-464, 1989.

DE ANGELIS, D. F. et al. Eletrólise de resíduos poluidores. I – efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.

DE SALVO, M. T. *Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada*. 2002. 276 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DELGADILLO, S. A. M. *Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo*. 1991. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

DI BERNARDO, L. *Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento*. Rio de Janeiro: ABES, 1995. p. 140.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.

DIRECTIVE 2013/39/EU of the european parliament and of the council of 12 august 2013 amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, L226, p. 1-17, 2013.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

DOMINGOS, R. F.; TUFENKJI, N.; WILKINSON, K. I. Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environmental Science & technology*, v. 43, n. 5, p. 1.282-1.286, 2009.

DONAIRE, P. P. R. *Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocátalise heterogénea*. 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado. Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DONG, S. et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *RSC Advances*, v. 5, p. 14.610-14.630, 2015.

DUAVÍA, W. C. et al. Contaminação de ambientes aquáticos por agrotóxicos urbanos: o caso dos rios Cocó e Ceará, Fortaleza – Ceará, Brasil. *Química Nova*, São Paulo, v. 38, n. 5, p. 622-630, 2015. Artigo no prelo.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2000.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica: átomo, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. p. 928.

ELMORSI, T. M. et al. Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 352-358, 2010.

EVGENIDOU, E. et al. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*, Amsterdam, v. 41, n. 9, p. 2.015-2.027, 2007.

FENG, Y. J.; LI, X. Y.; Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Research*, Amsterdam, v. 37, p. 2.399-2.407, 2003.

FENG, C. et al. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology*, v. 94, p. 21-25, 2004.

FERNÁNDEZ, P. et al. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, v. 101, n. 3-4, p. 345-352, abr. 2005.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. L. *Lições de física de Feynman: mecânica quântica*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

FIRMINO, P. I. M. *Remoção de cor de corantes de efluentes sintético e real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

FORGIARINI, E. *Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradish peroxidase*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

FOSTIER, A. H. et al. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> immobilized in PET bottles. *Chemosphere*, From Duplicate 1, v. 72, n. 2, p. 319-324, 2008.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Review*, v. 93, p. 341-357, 1993.

FRANCO, M. S. *Estudo da otimização do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para o descolorimento de um efluente de indústria têxtil*. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade de São Carlos, São Paulo, 2010.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, p. 504, 2000.



FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO<sub>2</sub> for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 3-4, p. 398-406, 2010.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, v. 1, p. 1-21, 2000.

GALEMA, S. A. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 26, p. 233-238, 1997.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidação of the phenylazonaphthol A020 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, v. 45, p. 997-1.005, 2001.

GALINDO, C.; KALT, A. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. *Dyes and Pigments*, v. 40, p. 27-35, 1998.

GÁLVEZ, J. B. et al. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. [S.l: s.n.], p. 51-76, 2001.

GAO, N.; DENG, Y.; ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 640-645, 2009.

GARCIA-MONTAÑO, J. et al. Degradation pathways of the commercial reactive azo dye procion red H- E7B under solar-assisted photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 17, p. 6.663-6.670, 2008.

GARCIA, J. C. et al. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 105-110, 2007.

GARCIA, J. C. et al. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*, v. 83, p. 316-322, 2009.

GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; AGUINACO, A. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalysed processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 85, n. 6, p. 798-804, 2010.

GARRIDO, J.; BRILLAS, E.; CABOT, P. Mineralization of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes. *Port. Electrochim. Acta*, Portugal, v. 25, p. 19-41, 2007.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GHANBARI, F.; MORADI, M.; A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 499-506, 2015.

GHODBANE, H.; HAMDAROU, O. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. acid blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe (II) processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 226-231, 2010.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O. *Anais do congresso interamericano de engenharia sanitária e ambiental*, 27. Porto Alegre, 2000.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering Journal*, v. 9, n. 4, p. 335-352, 1987.

GOGATE, P. R. et al. Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction. *AIChE Journal*, Mumbai, v. 47, n. 11, p. 2.526-2.538, 2001.

GOMES, L. *Degradação eletroquímica do corante têxtil alaranjado remazol 3R utilizando diferentes eletrodos*. 2009. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GOMES, L. M. *Estudo da otimização do processo Fenton para o decoloramento de corante azo*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências)

– Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GOMES, E. A. *Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton*. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

GÓMEZ, M. J. et al. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, From Duplicate 1, v. 66, n. 6, p. 993-1.002, 2007.

GONÇALVES, R. F. *Desinfecção de efluentes sanitários*. Rio de Janeiro: ABES/RiMa, 2003. p. 438. Projeto PROSAB.

GOSETTI, F. et al. Non-target screening of allura red ac photodegradation products in a beverage through ultra high performance liquid chromatography coupled with hybrid triple quadrupole/linear ion trap mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 136, n. 2, p. 617-623, 2013.

GROMBONI, C. F. *Estudo comparativo da eficiência de diferentes processos oxidativos para o tratamento de águas residuais contendo pesticidas*. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography – tandem mass spectrometry (LC – MS / MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, v. 70, n. 4, p. 678-690, 2006.

GRÜTZMACHER, D. D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 6, p. 632-637, 2008.

GU, L.; SONG, F. Y.; ZHU, N. W. An innovative electrochemical degradation of 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid in the presence of Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 110, n. 2, p. 186-194, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 320-330, 2000.

GUL, S.; OZCAN-YILDIRIM, O. Degradation of reactive red 194 and reactive yellow 145 azo dyes by  $O_3$  and  $H_2O_2$ /UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 684-690, 2009.

GÜLTEKIN, I.; INCE, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of environmental management*, v. 85, n. 4, p. 816-32, 2007.

GULYAS, H. *Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes*. Whorkshop Pollution prevention technologies for developing countries, 1992.

HAJI, S.; BENSTAALI, B.; AL-BASTAKI, N. Degradation of methyl orange by UV/ $H_2O_2$  advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 134-139, 2011.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. *Fundamentos da física*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

HAN, D. H.; CHA, S. Y.; YANG, H. Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/ $H_2O_2$  process and kinetic study. *Water Research*, Amsterdam, v. 38, n. 11, p. 2.782-2.790, 2004.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HERNANDES, R. et al. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 92, p. 33-50, 2002.

HERNÁNDEZ-ALONSO, D. et al. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, p. 257-267, 2002.

HERRMANN, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, n. 2-3, p. 85-93, 2010.

HEWITT, P. G. *Física conceitual*. 9. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2002.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process AOP. Degradation of Dye Products and Reaction Mechanisms. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 49, p. 31-44, 2013.

HOEHN, R. C. et al. Agae as source of trihalomethane precursors. *Journal AWWA*, v. 76, n. 6, p. 344-350, 1980.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Review*, v. 95, p. 69-96, 1995.

HONG, J. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in tio2 aqueous suspensions using microwave powered electrodeless discharge lamps. *Journal of Hazardous Materials*. v. 133, n. 1-3, p. 162-166a, 2006.

HORIKOSHI, S. et al. A novel liquid plasma AOP device integrating microwaves and ultrasounds and its evaluation in defluorinating perfluorooctanoic acid in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, n. 5, p. 938-942, 2011.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method. II: characteristics of a Novel UV-VIS-microwave integrated irradiation device in photodegradation processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 153, p. 185-189, 2002.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. V: thermal and nonthermal effects of microwave radiation on the photocatalyst and on the photodegradation of rhodamine-B under UV/Vis radiation. *Environmental Science e Technology*, v. 37, 2003.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Environmental remediation by an integrated microwave/uv illumination technique. III: a microwave-powered

plasma light source and photoreactor to degrade pollutants in aqueous dispersions of  $\text{TiO}_2$  illuminated by the emitted UV/visible radiation. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 23, p. 5.229-5.237, 2002.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Photochemistry with microwaves catalysts and environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 10, 2009.

HU, X.-Y. et al. Photocatalytic removal of organic pollutants in aqueous solution by  $\text{Bi}_4\text{NbxTa}(1-x)\text{O}_8$ . *Chemosphere*, v. 87, n. 10, p. 1.155-1.160, 2012.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 31, p. 361-377, 1993.

HUANG, C. R.; SHU, H. Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/ $\text{O}_3$  and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, p. 47-64, 1995.

HUHEEY, J.; KEITER, E.; KEITER, R. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. 4. ed. Nova York: HarperCollins College Publishers, 1993. 964 p.

HUNGER, K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p. 685.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. 2015. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 27 mar. 2015.

ISRILIDES, C. J. et al. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, v. 61, p. 163-170, 1997.

IVANCE-TUMBAS, I. et al. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Water Research*, Amsterdam, v. 33, n. 18, p. 3.715-3.722, 1999.

JIA, J. B. et al. Novel electrochemical heterogeneous catalytic reactor for organic pollutant abatement. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 43, p. 296-300, 2007.

JOHNSON, J. D.; JENSEN, J. N. THM and TOX formation: routes, rates and precursors. *Journal of the American Water Works Association*, Denver, v. 78, n. 4, p. 156, 1986.

JU, Y. et al. Microwave-enhanced  $H_2O_2$ -based process for treating aqueous malachite green solutions: intermediates and degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 123-132, 2009.

JU, Y. et al. Photodegradation of malachite green using UV-Vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps MPEDL-2: further investigation on products, dominant routes and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 221, 2013.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, Amsterdam, v. 45, p. 2.575-2.594, 2000.

JYOTI, K. K.; PANDIT, A. B. Ozone and cavitation for water disinfection. *Biochemical Engineering Journal*, Mumbai, v. 18, p. 9-19, 2004.

KAMAT, P. V.; MEISEL, D. C. R. Catalysis with  $TiO_2$ /gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, v. 6, p. 999, 2003.

KANG, S. F.; LIAO, C.H.; HUNG, H. P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 65, p. 317-333, 1999.

KARCI, A. et al.  $H_2O_2$ /UV-C and photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, v. 241, p. 43-51, 2014.

KATAOKA, S. et al. Photocatalytic oxidation in the presence of microwave irradiation: observations with ethylene and water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, 2002.

- KIM, J. et al. Chlorination by products in surface water treatment process. *Desalination*, Amsterdam, v. 15, p. 1-9, 2002.
- KIM, B. R. et al. Literature review-efficacy of various disinfectants against legionella in water systems. *Water Research*, Amsterdam, v. 36, p. 4.433-4.444, 2002.
- KIM, S. J. et al. Photocatalyzed destruction of organic dyes using microwave/UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oxidation system. *Catalysis Today*, v. 164, 2011.
- KLAMERTH, N. et al. Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: determination of reaction pathway. *Water Research*, Amsterdam, v. 43, n. 2, p. 441-449, 2009.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, v. 35, n. 2, p. 402-17, fev. 2009.
- KLUSON, P. et al. Non thermal preparation of photoactive titanium IV. Oxide thin layers. *Thin Solid Films*, v. 495, 2006.
- KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 6, p. 1.202-1.211, 2002.
- KOMULAINEN, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. *Toxicology*, v. 198, n. 1-3, p. 239-248, 2004.
- KOPPENOL, W. H.; BUTLER, J.; VAN LEEUWEN, J. W. L. The haber-weiss cycle. *Photochemistry and Photobiology*, v. 28, p. 655-660, 1978.
- KOSITZIA, M. et al. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research*, Amsterdam, v. 38, p. 1.147-1.154, 2004.
- KOSMULSKI, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: v. update. *Journal of colloid and interface science*, v. 353, n. 1, p. 1-15, 2011.
- KOWALSKA, E. et al. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater. *Water Science Technology*, v. 49, p. 261-266, 2004.



KRASNER, S. W. et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 23, p. 7.175-7.185, 2006.

KUNZ, A. *Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (P. chrysosporium)*. 1999. 130 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUO, W. S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. *Chemosphere*, v. 39, p. 1853-1860, 1999.

LAI, M. S.; JENSEN, J. N.; WEBER, A. S. Oxidation. *Water Environmental Research*, v. 76, p. 340-346, 1995.

LEÃO, M. M. D. et al. *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas*. Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica Limitada, 2002.

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

LI, W. et al. Clofibric acid degradation in UV254/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 1.051-1.057, 2010.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere*, v. 41, p. 409, 2000.

LITERÁK, J.; KLÁN, P. The Electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry: part 2. Scope and limitation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 137, n. 1, p. 29-35, 2000.

LIU, W. et al. Study on the photocatalytic degradation of trichlorfon in suspension of titanium dioxide. *Desalination*, Amsterdam, v. 249, p. 1.288-1.293, 2009.

LUCAS, M. S. et al. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent yeast. *Water Research*, Amsterdam, v. 41, n. 5, p. 1.103-1.109, 2007.

MACÊDO, J. A. B. *Águas & águas*. 2. ed. rev. e atual. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004.

MACHADO, A. E. H. et al. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, v. 155, p. 231-241, 2003.

MACHADO, A. E. H.; RUGGIERO, R.; NEUMANN, M. G. Fotodegradação de ligninas acelerada por peróxido de hidrogênio: evidências de participação do  $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$  nas reações em meio alcalino. *Química Nova*, São Paulo, v. 17, p. 111-118, 1994.

MACHADO, L. L. *Utilização de composto de carvão/  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis*. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of formetanate hydrochloride by combined advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, v. 73, n. 3, p. 409-414, 2010.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, set. 2009.

MANENTI, D. R. et al. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. *Engvista*, v. 12, n. 1, p. 22-32, 2010.

MARCI, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; PALMISANO, L. Mechanistic aspects of oxalic acid oxidation by photocatalysis and ozonation. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, n. 7, p. 1.029-1.033, 2008.

MARMO, C. R. *Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas na pré-oxidação com cloro Livre*. 2005. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MARTÍN, M. M. B. et al. A Comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 73, n. 6, p. 1189-1195, 2010.

MARTÍN, M. M. B. et al. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, Amsterdam, v. 43, n. 3, p. 653-660, 2009.

MATTHEWS, R. W. Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds. In: PELIZZETTI, E.; SCHIAVELLO, M. (Ed.). *Photochemical conversion and storage of solar energy*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 427-449.

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MEICHTRY, J. M. et al. Low-cost TiO<sub>2</sub> photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. *Photocatalyst fixation*, v. 129, p. 119-126, 2007.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 263, p. 209-219, 2015.

MERZOUK, B. et al. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 207-214, 2009.

MIAO, L. et al. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6.553-6.557, 2010.

- MIJIN, D. et al. A study of the photocatalytic degradation of metami-tron in ZnO water suspensions. *Desalination*, Amsterdam, v. 249, n. 1, p. 286-292, 2009.
- MILLS, A.; LE HUNT, S. An overview of semiconductor photoca-talysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, p. 1-35, 1997.
- MINEAR, R. A.; BIRD, J. C. Trihalomethanes: impact of bromide ion concentration on yield, species distribution, rate of formation, and influence of other variables. In: WATER CHLORINATION: ENVIRONMENTAL IMPACT AND HEALTH EFFECTS. Mich: Ann Arbor: Science Publications, 1980. v. 3, p. 151-160.
- MINGOS, M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave die-lectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.
- MIRANDA-GARCÍA, N. et al. Degradation study of 15 emerging con-taminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1-2, p. 107-113, 2010.
- MÓDENES, A. N. et al. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 1-8, 2012.
- MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degrada-tion of malachite green (MG) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational pa-rameters and kinetic modeling. *Dyes and Pigments*, v. 70, p. 54-59, 2006.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspec-tives of electrocoagulation. *Journal Hazardous Materials*, v. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.
- MONEGO, M. L. C. D. *Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- 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*, v. 17, n. 6, p. 1.557-1.568, 2012.

MOUSSAVIA, G. et al. M. Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 290, p. 86-93, 2014.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. *Chemistry*, v. 50, p. 59-80, 2001.

NAVARRO, S. et al. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p.1.303-1.310, 2009.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO<sub>2</sub>-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 471-77, 1996.

NOUAILHETAS, Y. *Radiações ionizantes e a vida*. 2008. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/component/content/article?id=151>>. Acesso em: 26 abr. 2011.

NTOW, W. J. *The use and fate of pesticides in vegetable-based agroecosystems in Ghana*. Netherlands: Taylor e Francis Group, 2008.

NUÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetics related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using, Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 647-652, 2007.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. *Física das radiações*. São Paulo. Oficina de Textos, 2010. p. 296.

OLIVEIRA, A. C. *Minimização da formação de trihalometanos no tratamento de água de abastecimento*. 2002. 120 f. Dissertação (Mestrado)

– Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambientas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

OLIVEIRA, A. F. *Equilíbrios ácido-base em solução aquosa: orientados à aplicação*. Campinas: Átomo, 2009.

OLIVEIRA, A. G. et al. Degradation of the pesticide chlorpyrifos in aqueous solutions with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: optimization and effect of interfering anions. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 17, n. 1, 133-138, 2014.

OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 241, p. 190-199, 2014.

ÖZCAN, A. et al. A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, 2008.

PACHECO, J. R. *Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário*. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PARENT, R. A. *Encyclopedia of toxicology*. Second edition. New York: Academic Press, 2005.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*. Colombo: Empraba Florestas, 2011. p 18-19. (Documentos 232).

PELAEZ, V.; SILVA, L. R.; ARAÚJO, E. B. Regulation of pesticides: a comparative analysis. *Science and Public Policy*, v. 4, p. 1-13, 2013.

PELEGRINI, R. T. et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, p. 83-90, 1999.

PELEGRINI, R. T. et al. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a

phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft Mill effluent. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 13, p. 2.849-2.853, 2001.

PELENTRIDOU, K. et al. Photodegradation of the herbicide azimsulfuron using nanocrystalline titania films as photocatalyst and low intensity black light radiation or simulated solar radiation as excitation source. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 756-760, 2009.

PELIZZETTI, E. et al. Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: nitrobenzene and atrazine over TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Coordination Chemical Review*, v. 125, n. 1-2, p. 183-193, 1993.

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*. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

PÉREZ, M. et al. J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63-74, 2002.

PÉREZ, M. H. et al. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 272-281, 2006.

PETROVIC, M. et al. Emerging contaminants in waste waters: sources and occurrence. In: BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. (Org.). *Emerging contaminants from industrial and municipal waste: occurrence, analysis and effects*. [S.l.]: Springer, 2008. v. 5, p. 1-35.

PHILIPS. *Philips UV purification lamp systems offer highest reliability, enabling maximum protection of water and air quality*. 2011. Disponível em: <[http://www.lighting.philips.com/pwc\\_li/main/application\\_areas/assets/purification/Final\\_catalogue\\_Philips\\_UV\\_Purification\\_April%202011.pdf](http://www.lighting.philips.com/pwc_li/main/application_areas/assets/purification/Final_catalogue_Philips_UV_Purification_April%202011.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2011.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PIPERATA, G.; MEICHTRY, J. M.; LITTER, M. I. Photocatalytic reactions over TiO<sub>2</sub> supported on porcelain spheres. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, v. 128, p. 303-308, 2004.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPAA, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, p. 1.047-1.060, 2002.

PLIMMER, J. R. *Encyclopedia of agrochemicals*. New York: John Wiley e Sons, 2003. v. 2-3.

POLEZI, M. *Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE. 2015. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

PRIETO, O. et al. Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy*, v. 79, p. 376-383, 2005.

PULGARIN, C. et al. Electrochemical detoxification of a 1,4 -benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research*, Amsterdam, v. 28, n. 4, p. 887-893, 1994.

PUSPITA, P.; RODDICK, F.; PORTER, N. Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent. *Chemical Engineering Journal*, v. 268, p. 337-347, 2015.

QIANG, Z. et al. Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Chemosphere*, v. 78, p. 517-526, 2010.



RAJESWARI, R.; KANMANI, S. A study on degradation of pesticide wastewater  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 68, p. 1.063-1.067, 2009.

RAMOS-DELGADO, N. A. et al. Solar photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  modified with  $\text{WO}_3$  on the degradation of an organophosphorus pesticide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, Part 1, p. 36-44, 2013.

RASALINGAM, S. et al. Competitive role of structural properties of titania-silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148-149, n. 27, p. 394-405, 2014.

REMYA, N.; LIN, J. G. Current status of microwave application in wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 3, p. 797-813, 2011.

RIBEIRO, J. P. et al. Uso do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ - adsorção no tratamento de efluente têxtil. *Revista DAE*, v. 183, p. 4-8, 2010.

RIBEIRO, J. P. *Estudo da otimização do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  para degradação do corante remazol vermelho RB 133%*. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

RIBEIRO, J. P. et al. Estudo do efeito dos ânions na degradação do corante remazol vermelho RB 133% por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . *Holos Environment*, v. 14, n. 1, p. 62-72, 2014a.

RIBEIRO, J. P. et al. Treatment of sulfonated azo dye reactive red 198 by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Journal of Chemistry*, v. 14, p. 1-11, 2014b.

RIBEIRO, J. P. et al. Degradação do corante remazol vermelho RB por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica*, v. 6, n. 3, p. 76-86, 2013.

RIBEIRO, M. L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, p. 688-694, 2007.

RIGA, A. et al. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of procion H- ex1 dyes. Comparison of  $H_2O_2/UV$ , Fenton,  $UV/Fenton$ ,  $TiO_2/UV$  and  $TiO_2/UV/H_2O_2$  processes. *Desalination*, Amsterdam, v. 211, p. 72-86, 2007.

RODIER, J. *Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar*. Barcelona: Omega, 1990.

ROOK, J. J.; EVANS, S. Removal of trihalomethanes precursors from surface waters using weak resins. *Journal of American Water Works Association*, v. 9, n. 71, p. 520-524, 1974.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Fluxos de matéria e energia no reservatório solo. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, São Paulo, n. 5, p. 65, 2003.

ROSA, J. M. et al. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by ultraviolet / hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 90, p. 60-65, 2015.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Waltham: Academic Press, 1999. p. 467.

SADIKU, M. O. *Elementos de eletromagnetismo*. Tradução de Liane Ludwig Loder e Jorge Amoretti Lisboa. 3. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2004. p. 683.

SAIEN, J.; KHERZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with  $UV/TiO_2$  process: optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 269-276, 2008.

SAKAGUCHI, Y.; ASTASHKIN, A. V.; TADJIKOV, B. M. Pulsed microwave irradiation effects on the dynamic behavior of a photochemically generated radical pair in a micellar solution. *Chemical Physics Letters*, v. 280, n. 5-6, p. 481-488, 1997.

SAKAI, N. et al. Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic  $\text{TiO}_2$  surfaces. *Langmuir*, v. 14, 1998.

SALARI, D. et al. The photooxidative destruction of C.I. basic yellow 2 using  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  process in a rectangular continuous photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 61-66, 2009.

SALES, M. V. *Tratamento de água eutrofizada através de dupla filtração e oxidação*. 2005. 261 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

SANCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 19, p. 59-65, 1998.

SANTANA, M. S. *Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto-Fenton*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SANTOS, A. B. Reductive descolourisation of dyes thermophilic anaerobic granular sludge. 2005. 176 f. (PhD Thesis) – Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, Netherlands, 2005.

SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment. In: CERVANTES, F. J.; VAN HANDEL, A. C.; PAVLOSTATHIS, S. G. (Org.). *Advanced biological treatment process for industrial wastewaters*. London: International Water Association, 2006. p. 298-320.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textiles wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2.369-2.385, 2007.

SANTOS, A. P. F.; OLIVEIRA, S. C. Estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurom etílico a partir de processos Fenton, foto-Fenton e  $\text{TiO}_2$ . RS. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 10, 2009. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2009.

SATTLER, C.; KÄCHELE, H.; VERCH, G. Assessing the Intensity of pesticide use in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 119, n. 3-4, p. 299-304, 2007.

SCHRANK, S. G. et al. Decolourisation effects of vat green 01 textile dye and textile wastewater using  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 186, p. 125-129, 2007.

SCOTT, R. Chromatographic detectors: design, function, and operation. *Chromatographic Science Series*, v. 73, p. 536, 1996.

SEBASTINE, I.; WAKEMAN, R. Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 81, part. B, p. 229-235, 2003.

SEHESTED, K.; RASMUSSEN, O. L.; FRICKE, H. Rate constants of OH with  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2^+$  from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 72, p. 626-631, 1968.

SENA, R. F. de. et al. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n. 1, p. 151-157, 2009.

SERODES, J. et al. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada). *Chemosphere*, v. 51, n. 4, p. 253-263, 2003.

SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Photochemical Photobiology A*, v. 104, p. 1, 1997.

SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. V. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications: a brief review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, n. 2-3, p. 114-131, 2010.

SERWAY, R. A.; JEWETT, J. R. *Princípios de física: eletromagnetismo* 3. ed. São Paulo: Thomson, 2011. v. 3.

SHARMA, M. V. P.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M. TiO<sub>2</sub> supported over SBA-15: an efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light. *Chemosphere*, v. 73, p. 1.562-1.569, 2008.

SHARMA, M. V. P. et al. An efficient and novel porous nanosilica supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst for pesticide degradation using solar light. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 626-633, 2009.

SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 553-559, 2006.

SHEN, C. et al. Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on porous glass beads. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 478-485, 2012.

SHU, H-Y.; HSIEH, W-P. Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactor with multi-UV lamp. *Separation and Purification Technology*, v. 51, n. 3, p. 379-386, 2006.

SILVA, A. C. L.; WILL, I. B. S.; BARBOSA, O. Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Fortaleza. *Anais...* Fortaleza, 2000.

SILVA, D. R. O. et al. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 39, n. 9, p. 2.383-2.389, 2009.

SILVA, P. C. F.; MAINIER, F. B. Tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes industriais. In: SEMANA DE ENGENHARIA

DA UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, 7.; SEMINÁRIO FLUMINENSE DE ENGENHARIA, 4., 2005. *Trabalhos técnico-científicos*. Niterói, RJ: UFF, 2005.

SINHA, S. N. et al. Effect of dissociation energy on ion formation and sensitivity of an analytical method for determination of chlorpyrifos in human blood, using gas chromatography-mass spectrometer GC-MS in MS/MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 253, 2006.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TÓXICO – FARMACOLÓGICAS. 2015. Disponível em: <<http://www.fiocruz.br/sinitox/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=8>>. Acesso em: 27 mar. 2015.

SKOUMAL, M. et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, From Duplicate 2, v. 66, n. 3-4, p. 228-240, 2006.

SLÁVEDECKOVÁ, A.; ZÁČEK, L. Technological and hygienic consequences of reservoirs eutrophication in the Czech Republic. *Water Science Technology*, v. 37, n. 2, p. 195-202, 1998.

SOARES, J. L. *Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOBRINHO, P. A.; ZIMBARDI, W. Tratamento de esgotos de áreas litorâneas por processo eletrolítico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., 1987, São Paulo. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 1987.

SODRÉ, F. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, 2004.

SOLER, J. et al. Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides. *Water Research*, Amsterdam, v. 43, p. 4.441-4.450, 2009.

SONG, S. et al. Degradation of the biocide 4-chloro-3,5-dimethylphenol in aqueous medium with ozone in combination with ultraviolet irradiation: operating conditions influence and mechanism. *Chemosphere*, v. 77, n. 8, p. 1.043-1.051, 2009.

SOUZA, C. R. L. de. *Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico*. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

STEVENS, A. A. et al. Chlorination of organic in drinking water. *Journal American Water Works Association*, v. 68, p. 615-620, 1976.

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 1982.

SYMONS, J. M.; STEVENS, A. A.; CLARK, R. M. *Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water*. Ohio: EPA, 1981.

SZPYRKOWICZ, L. et al. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1.579-1.586, 2001.

TADEO, J. L. *Analysis of pesticides in food and environmental samples*. Boca Raton: CRC PRESS, 2008.

TAMBOSI, J. L. *Remediação de efluentes da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação fêrrica*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, Amsterdam, v. 34, p. 237-333, 2000.

TANG, W.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, Amsterdam, v. 31, p. 1.117-1.125, 1997.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos*. Campinas, SP: Unicamp, 2004. (Caderno Temático, v. 3).

TEZCANLI-GÜYER, G.; INCE, N. H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrasonics*, v. 42, n. 1-9, p. 603-609, 2004.

THIAM, A. et al. Decolorization and mineralization of allura red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: identification of intermediates. *Chemosphere*, v. 136, p. 1-8, 2015.

THOMAS, J. D. the role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. *Freshwater Biology*, v. 38, p. 1-36, 1997.

TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. *Física para engenheiros e cientistas*. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 3.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista Saúde Pública*, v. 33, p. 413-421, 1998.

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 Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, From Duplicate 1*, v. 198, n. 2-3, p. 215-220, ago. 2008.

UEDA, A. C. *Aplicação de micelas reversas na remoção de corante têxteis catiônicos*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. 1999. Disponível em: < <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=2000229L.txt>>. Acesso em: 8 fev. 2011.



- VAN BREMEM, J. *Water Quality*. [S. l.]: IHE, 1994. Mimeografado.
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: review of emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, p. 289-302, 1998.
- VASCONCELOS, T. G. et al. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. *Journal of hazardous materials*, From Duplicate 2, v. 169, n. 1-3, p. 1.154-1.158, 2009.
- VIANA, F. L. E. *A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades*. Fortaleza: BNB, 2005. p. 66.
- WANG, L. K. et al. *Waste treatment in the process industries*. Boca Raton: CRC RESS, 2006.
- WANG, S.; SHIRAIISHI, F.; NAKANO, K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 87, p. 261-271, 2002.
- WANG, Y. H.; WONG, P. K. Determination of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in drinking water by acidic methanol esterification and headspace gas chromatography. *Water Research*, Amsterdam, v. 39, p. 1844-1845, 2005.
- WANG, Y.; WEY, Y.; LIU, J. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosing strategy on sludge pretreatment by microwave-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 30, p. 680-684, 2009.
- WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, v. 506-507, p. 9-20, 2002.
- WILL, I. B. S. et al. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, v. 34, p. 51-57, 2004
- WHITE, D. M. et al. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies. *Water Research*, Amsterdam, v. 37, n. 4, p. 939-947, 2003.

WIENDL, W. G. *Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 1998. p. 368.

WU, J. J. et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. *Chemosphere*, v. 54, p. 997-1003, 2004.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, v. 121, p. 1-17, 2015.

YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, Amsterdam, v. 42, n. 13, p. 3.480-3.488, jul. 2008.

YANG, S. et al. Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by interaction of heat, UV and anions with commons oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 552-558, 2010.

YANG, S. et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: microwave-activated persulfate oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 9, p. 1.175-1.180, 2009.

YANG, Y. et al. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO<sub>2</sub> as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 279, p. 444-451, 2014.

YANO, D. M. E. *Estudos de formação e remoção de subprodutos de desinfecção (SPDF) em águas contendo ácidos húmicos quando submetidas a dióxido de cloro*. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

YEH, R. S.; WANG, Y. Y.; WAN, C. Removal of Cu-EDTA compounds via electrochemical process with coagulation. *Water Research*, Amsterdam, v. 29, n. 2, p. 597-599, 1995.

YOON, J. et al. Low trihalomethane formation in Korean drinking water. *Science of Total Environmental*, n. 302, p. 157-166, 2003.

YU, Y. et al. Disinfection and solubilization of sewage sludge using the microwave enhanced advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, n. 1-3, p. 1.143-1.147, 2010.

ZABOVÁ, H.; CÍRKVA, V. Microwave photocatalysis III. Transition metal ion-doped TiO<sub>2</sub> thin films on mercury electrodeless discharge lamps: preparation, characterization and their effect on the photocatalytic degradation of mono-chloroacetic acid and rhodamine B. *Journal of Chemical Technology e Biotechnology*, v. 84, 2009.

ZAINAL, Z. et al. Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 73-80, 2007.

ZAPATA, A. et al. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, v. 144, p. 94-99, 2009.

ZHANG, L. et al. Investigation of the degradation behaviour of methamidophos under microwave irradiation. *Desalination*, Amsterdam, v. 247, 2009.

ZHANG, X. D. et al. Synergistic effect in treatment of C.I. acid red 2 by electrocoagulation and electrooxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 883-887, 2009.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G. Effect of operating parameters on microwave assisted photocatalytic degradation of azo dye X-3B with grain TiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 237, 2005.

ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v. 60, 2005.

ZHOU, L. et al. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 8, p. 3.833-3.839, 2013.

ZHU, N. et al. Degradation pathway of the naphthalene azo dye intermediate 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid using Fenton's reagent. *Water Research*, Amsterdam, v. 46, n. 12, p. 3.859-3.867, 2012.

ZODI, S. et al. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 215-222, 2013.



## OS ORGANIZADORES

### **Ronaldo Ferreira do Nascimento**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (1991) e doutorado em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos – USP (1997). Atualmente é professor Titular do Departamento de Química Analítica e Físico Química da Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Separação (Métodos cromatográficos), Química ambiental (análise de traços), Adsorção (tratamento de efluente usando biopolímeros de baixo custo) e Processos Oxidativos Avançados.

### **Jefferson Pereira Ribeiro**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2008). Mestre em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (2011), e Doutorado em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Tem experiência na área de Química, com ênfase em Análise de Traços e Química Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: corante, processos oxidativos avançados, efluente industrial, adsorventes naturais e metais pesados.

### **Eliezer Fares Abdala Neto**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade de Fortaleza (1992). Especialização em Administração, pela Universidade Federal do Ceará (2002). Mestrado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2006) e Doutorado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2012), Pós-doc em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2016). Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Técnicas Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes, desenvolvendo tecnologias híbridas, com aplicação de Eletro-oxidação, Eletroflotação, Eletrocoagulação por corrente direta pulsada, Fotocatálise heterogênea, Fotólise e Cavitação Hidrodinâmica.

### **André Gadelha de Oliveira**

Possui graduação em Química pela Universidade Federal do Ceará (2007) e mestrado em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2011), atualmente é aluno de doutorado do programa de pós-graduação em Química pela Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica, atuando principalmente nos seguintes temas: adsorção, remoção de metais pesados, processos oxidativos avançados.

### **Allen Barros Lopes**

Doutor em Química (Química Analítica), pela Universidade Federal do Ceará, com ênfase nas áreas de Adsorção, Processos Oxidativos Avançados e Cromatografia. Mestre em Ciências (Química Analítica) pelo Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, com ênfase nas áreas de Preparo de Amostras e Espectroscopia de Absorção e Emissão Atômica. Graduado em Química pela Universidade Federal do Ceará, Técnico em Química Industrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Tem atuado nas áreas de Análise de Traços e Química Analítica Ambiental.

### **Francisco Cláudio Freitas Barros**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2002), mestrado em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará (2005) e doutorado em Química pela Universidade Federal do Ceará (2014). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica, atuando principalmente nos seguintes temas: Técnicas de Análise Cromatográficas (CLAE e CG-ES), Técnicas de Análise Espectrométricas (absorção e emissão atômica, Ultravioleta e Infravermelho), Processos Oxidativos Avançados, Tratamento de Águas e Efluentes Industriais, Desenvolvimento e Aplicação de Biopolímeros





Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará – UFC  
Av. da Universidade, 2932 – fundos – Benfica  
Fone: (85) 3366.7485 / 7486  
CEP: 60020-181 – Fortaleza – Ceará  
[imprensa.ufc@pradm.ufc.br](mailto:imprensa.ufc@pradm.ufc.br)

**A** Universidade Federal do Ceará contribui por excelência para a educação e para a ciência em nosso país. Como um dos seus avanços acadêmicos, merece destaque o desenvolvimento da pós-graduação, que fortalece o pilar da formação de recursos humanos por meio da pesquisa.

A pós-graduação brasileira, sistematicamente avaliada nas últimas décadas, ganha credibilidade, e seus pesquisadores gozam de reconhecimento internacional. Nesse processo, o livro integra a produção intelectual acadêmica das múltiplas áreas que compõem o quadro científico da Universidade e apura os esforços dos pesquisadores que veiculam parte de sua produção nesse formato.

A Coleção de Estudos da Pós-Graduação foi criada, portanto, para apoiar os programas de pós-graduação *stricto sensu* da UFC e consolidar uma política acadêmica, científica e institucional de valorização da pesquisa, ao franquear o curso da produção intelectual em forma de livro.

