

IV-194 – APLICAÇÃO DO UV/H₂O₂ COMO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS PROVENIENTES DO PROCESSO BIOLÓGICO VISANDO O REUSO**Bruno Santos Souza⁽¹⁾**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Mestre em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Pesquisador do IVIG/COPPE/UFRJ. Doutorando em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Renato Falcão Dantas⁽²⁾

Farmacêutico pela Universidade Federal da Paraíba (UFPR). Mestre em Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPR). Doutor em Engenharia Química pela Universidade de Barcelona (UB).

Carne Sans⁽³⁾

Engenheira Químico pela Universidade de Barcelona. Mestre em Engenharia-Química pela Universidade de Barcelona. Doutora em Engenharia-Química pela Universidade de Barcelona. Professora Associada na Universidade de Barcelona.

Santiago Esplugas⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Universidade de Barcelona. Mestre em Engenharia-Química pela Universidade de Barcelona. Doutor em Engenharia-Química pela Universidade de Barcelona. Professor Associado na Universidade de Barcelona.

Márcia W. de Carvalho Dezotti⁽⁵⁾

Química pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Pesquisadora do IVIG/COPPE/UFRJ. Doutora em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Servidora Público, Professora Associada na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) no Programa de Pós-Graduação em Engenharia-Química (PEQ/COPPE).

Endereço⁽¹⁾: Ilha do Fundão – Cidade Universitária, Centro Tecnológico, Bloco G – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21945-970 - Brasil - Tel: (21) 2562-8302 R03- e-mail: bruffno@yahoo.com.br

RESUMO

Neste estudo foi empregada a técnica de UV/H₂O₂ para avaliar a possibilidade de enquadramento ao reuso assim como verificar as transformações obtidas na matriz do efluente oriundo do tratamento biológico convencional por lodo ativado de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) que recebe o esgoto de municípios da província de Barcelona, Espanha. Foram examinadas as condições para a desinfecção do efluente, monitorando a inativação microbiológica. Utilizando as mesmas condições da desinfecção ([H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹ e fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹) monitorou-se a degradação de um composto alvo representativo de poluição, a atrazina, na concentração inicial de 100 µg L⁻¹ adicionado as amostras de efluentes. Um estudo da redução dos parâmetros físico-químicos associados à qualidade de água do efluente, como sólidos e turbidez associado a ponderações pertinentes a diversas qualidades de reuso de água auxiliaram para sugerir uma disposição do efluente final tratado para a reutilização. Além disso, a elevação na condição oxidativa do processo de UV/H₂O₂ (razão molar [H₂O₂]/[COD] = 1 – 4) permitiu avaliar os efeitos sobre a biodegradabilidade, a redução dos parâmetros físico-químicos e a transformação do conteúdo de carbono das amostras do efluente secundário.

PALAVRAS-CHAVE: Atrazina, UV/H₂O₂, Reuso, Efluente Secundário.

INTRODUÇÃO

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

Rachel Carson,
Primavera Silenciosa (*Silent Spring*), 1962.

Publicado nos EUA, durante a década de 60 do século passado, considerado como uma das primeiras obras a relatar as consequências adversas da utilização de pesticidas químicos, em seu livro Rachel Carson inicia um debate sobre as implicações da atividade humana sobre o meio ambiente e o passivo ambiental dessa contaminação para a sociedade humana. Recentemente reeditado com introdução do ex vice-presidente dos Estados Unidos e ganhador do prêmio Nobel da paz em 2007, Al Gore. Nesta obra a autora adverte que a utilização de produtos químicos para combater pragas e doenças que interferem com o estado natural do próprio meio ambiente. Seu pioneirismo em denunciar os prejuízos ambientais causados pelos pesticidas à natureza foi tão incisivo, que nos anos seguintes muitas das substâncias listadas, pela própria autora em sua obra, como perigosas, foram proibidas ou sofreram restrições em diversos países.

Em particular, em relação à problemática das águas, o cenário não é nada bom, atualmente este insumo sofre de um descaso no que tange ao despejo indevido de poluentes em seus corpos hídricos e para piorar, encontra-se uma demanda crescente de fontes de águas para o abastecimento público além de uma emergente preocupação de sua escassez em todas as regiões do globo. Por essa razão, têm-se estimulado pesquisas e tecnologias cada vez mais eficientes visando alternativas para a reutilização de águas residuais.

A poluição hídrica é representada essencialmente da água servida à comunidade contaminada por algum tipo de utilização. Uma vez gerado este resíduo, cabe duas possibilidades, a primeira consiste do seu despejo in natura nas fontes e receptores naturais, tais como rios, mares, lagos e córregos, prática esta realizada devido a uma precária ação de saneamento básico por parte dos serviços públicos em desenvolver redes de saneamento de esgotos. No entanto, a segunda alternativa, é justamente a gestão destas águas residuais, que implica na aplicação de conhecimentos de engenharia para eliminar e controlar a contaminação que este tipo de resíduo possa ocasionar ao meio ambiente, como problemas de eutrofização de rios e lagoas, além de causar uma desarmonia à cadeia trófica aquática.

Ao longo das décadas, a segunda alternativa tem-se consolidado como critério de gestão ocasionado pelos problemas originados pelas águas residuais ao meio ambiente.

Um dos mais importantes problemas associados à contaminação de fontes de águas se refere à presença de uma ampla variedade de compostos orgânicos. Muitos destes compostos se incluem os pesticidas, como a atrazina (Figura 1) (KUSTER *et al.*, 2010).

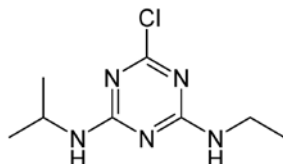


Figura 1: Estrutura molecular da atrazina.

Tendo em foco projetos de reuso de água e a sua seriedade no ciclo natural da água, pesquisas direcionadas às tecnologias de tratamento de águas residuárias, com custos competitivos, nunca foram tão importantes. Posto que, limitações associadas às tecnologias empregadas nas estações de tratamentos de esgotos não são eficientes para atingir níveis de reutilização e remoção de compostos orgânicos específicos, como os fármacos e pesticidas, a necessidade de alternativas de tratamento se tornam necessário. Dentro desta conjuntura, se destacam os processos oxidativos avançados como um dos principais recursos para alcançar níveis desejáveis ao reuso e inativação microbiológica.

Tratamentos oxidativos avançados, devido a sua capacidade de oxidar diversos tipos de compostos, como a técnica de UV/H₂O₂, tem sido preferencialmente utilizados para tratar efluentes com matrizes orgânicas diversas e complexas, obtendo resultados bem satisfatórios em relação à redução da matéria orgânica e a adequação da matriz estudada a algum tipo de reutilização. A Tabela 1 apresenta as modalidades mais comuns que empregam água de reuso segundo algumas das principais normativas de qualidade de água para reutilização no mundo.

Tabela 1: Normativas de água de reuso para diversas modalidades.

Modalidade	Normativa
Irrigação agrícola	Portugal, Espanha, Itália, USEPA, Califórnia (EUA), Flórida (EUA), Israel
Campos de golfe e espaços verdes em geral	Portugal, Espanha, Itália, USEPA, Califórnia (EUA), Flórida (EUA), Israel
Água de caldeira	Austrália, Itália, USEPA, Califórnia (EUA), Flórida (EUA), Panamá, Espanha
Torres de refrigeração	USEPA, Espanha
Produção de papel	USEPA
Recarga de aquífero	Califórnia (EUA), Washington (EUA), Fênix (EUA), Espanha (percolação e injeção direta)
Recreativos (não-restrito e restrito)	USEPA
Urbano não-potável	USEPA, Espanha
Urbano em edificações	SINDUSCON, FIESP, NBR 13.969 (contato direto), NBR 13.969 (contato não-direto)

Tendo em vista a seriedade da problemática da água o objetivo principal deste estudo visa o emprego do processo de UV/H₂O₂ aplicado à amostras de efluentes secundários provenientes de uma estação de tratamento de esgotos, que utiliza o tratamento biológico de lodos ativados, para a degradação de um micro contaminante alvo à baixas concentrações e a redução dos parâmetros físico-químicos e biológicos visando adequar-lo ao reuso.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado no estudo foi proveniente da saída do tratamento biológico convencional (antes do decantador secundário) que usa um sistema de lodos ativados de uma ETE da cidade de Barcelona, Espanha. A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) com 99% de pureza foi obtida da Sigma-Aldrich. A identificação e quantificação do pesticida foram possíveis com a utilização de uma etapa de extração em fase sólida, utilizando disco polimérico (Oasis HLB *discs*, Waters®). A técnica de cromatografia líquida permitiu monitorar a degradação da atrazina (ATZ) utilizando o equipamento CLAE com detector de fotodiodo equipado com coluna capilar C-18 operando em comprimento de onda de 221 nm e fase móvel H₂O:Acetonitrila (40:60). Os experimentos foram realizados em batelada em reator tubular com capacidade de 2 litros, encamisado e contendo 3 lâmpadas de Hg de baixa pressão (UV-C, $\lambda = 254$ nm) que emitiam um fluxo total de energia de 7,02 J s⁻¹. As condições de peroxidação estudadas foram [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹ e razões molares de H₂O₂/COD = 1; 2; 3 e 4.

RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os valores médios dos principais parâmetros de caracterização físico-química e biológico das amostras do efluente secundário (ES) utilizado neste estudo.

Tabela 2: Características físico-químicas e biológicas do efluente secundário.

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

Segundo a agência ambiental do Canadá (*Enviromental Canada*), a caracterização de amostras de efluentes provenientes de estações de tratamento de esgotos municipais apresenta uma ampla variedade de constituintes residuais que geralmente são descritos pelas seguintes categorias: sólidos, substâncias dissolvidas ou em suspensão que exerçam uma demanda de oxigênio bioquímica, nutrientes, patógenos, matéria orgânica, metais e óleos e graxas. Ainda segundo a mesma agência ambiental canadense, há parâmetros que são usualmente escolhidos para representar a qualidade do efluente doméstico tratado, como a demanda química de oxigênio ou a demanda biológica de oxigênio, sólidos suspensos totais, bactérias patogênicas e nutrientes na forma de fósforo ou nitrogênio. Segundo Monte & Albuquerque (2010) e Wu *et al.* (2009), os resultados de caracterização obtidos para as amostras do efluente trabalhado neste estudo podem ser considerados como típicos de em efluente proveniente de um tratamento biológico que utiliza lodo ativado.

DESINFECÇÃO

A evolução da desinfecção no sentido de assegurar a inativação dos microrganismos estudados pela irradiação UV e pelo processo de UV/H₂O₂ podem ser observados pela Figura 2 e 3, respectivamente.

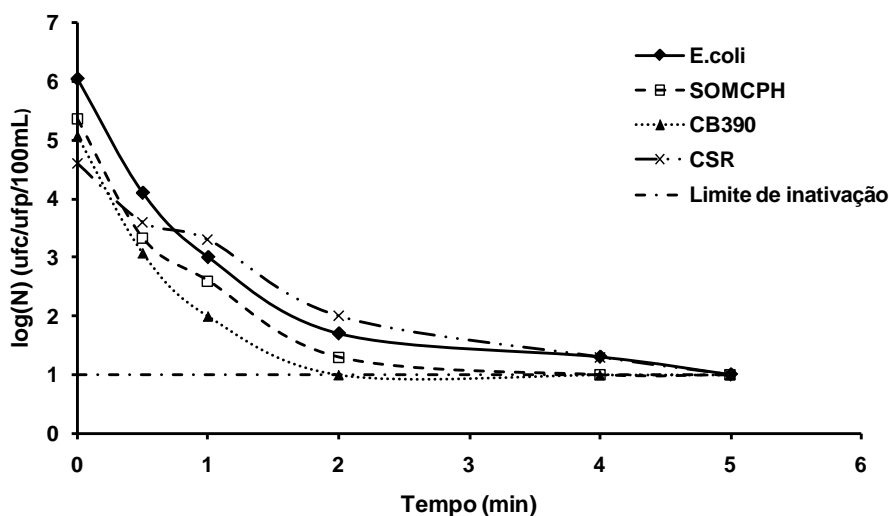


Figura 2: Evolução da inativação dos microrganismos indicadores pela irradiação UV. (fluxo de energia UV = 7,02 J s⁻¹). Legenda: ufc = unidade formadora de colônia; ufp = unidade formadora de placa, *E. coli* = *Escherichia coli*, SOMCPH = Colifagos Somáticos, CB390 = Bacteriófago utilizando a cepa CB390 de *E.coli* como hospedeiro, CSR = Clostrídios Sulfito Redutores.

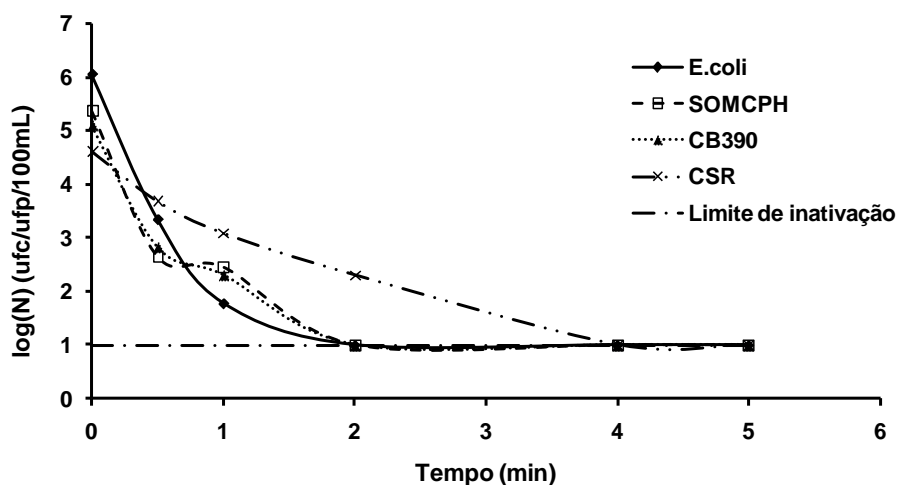


Figura 3: Evolução da inativação dos microrganismos indicadores pelo processo H₂O₂/UV. ([H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹ e fluxo de energia UV = 7,02 J s⁻¹). Legenda: ufc = unidade formadora de colônia; ufp = unidade formadora de placa, *E. coli* = *Escherichia coli*, SOMCPH = Colifagos Somáticos, CB390 = Bacteriófago utilizando a cepa CB390 de *E.coli* como hospedeiro, CSR = Clostrídios Sulfito Redutores.

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

TRATAMENTO FOTOQUÍMICO E FOTOLÍTICO

A Figura 4 apresenta o perfil de degradação da ATZ por diferentes processos e em matrizes variadas.

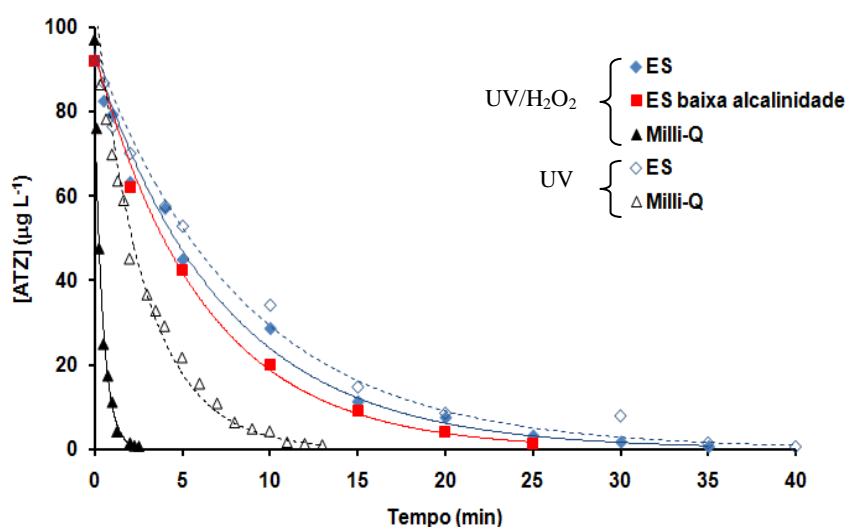


Figura 4: Degradação da ATZ em diferentes matrizes pelo processo de UV/H₂O₂ e pela irradiação UV. Condições: [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 Js⁻¹.

Observa-se que os dois sistemas de tratamento empregados foram capazes de reduzir a concentração da ATZ à níveis indetectáveis, apesar da forte influência da matriz orgânica. Como esperado, a ATZ foi removida rapidamente pelos radicais OH em água ultra pura, obtendo uma eficiência de remoção de 99,4%. Entretanto, a complexa matriz orgânica diminuiu drasticamente a taxa da degradação de ATZ, interferindo diretamente na energia utilizada pelas lâmpadas para a produção dos radicais OH, aumentando de 1.053 J, em água ultra pura, para 14.742 J, em ES, energia esta necessária para atingir uma semelhante eficiência de remoção da ATZ, 99,3%. Na tentativa de verificar a influência de agentes inorgânicos sequestradores de radicais OH presentes no ES, os íons carbonato e bicarbonato foram reduzidos significativamente da solução por meio de *stripping* de CO₂, ao borbulhar ar em solução, em pH ácido, e posterior ajuste de pH para o valor original da amostra. Como resultado, uma eficiência de 99,9% de degradação da ATZ foi atingida aos 25 minutos de tratamento, promovida pelo baixo conteúdo de CO₃²⁻ e HCO₃⁻, que como esperado funcionavam no sistema como agentes sequestradores de radicais OH. Essa alteração na matriz do ES fez com que houvesse levemente uma elevação na cinética de degradação da ATZ, como pode ser observado pelo aspecto da curva cinética de degradação do pesticida (curva em vermelho denominada na Figura 4 como ES baixa alcalinidade). A redução na concentração das espécies carbonato e bicarbonato no ES alteraram conseqüentemente a energia utilizada pela irradiação UV para atingir uma alta eficiência de remoção da ATZ, reduzindo de 14.742 J para 10.530 J.

Pela Figura 4 verificou-se que a ATZ também pôde ser degradada com o uso exclusivo da irradiação UV. Em água ultra pura foram necessários 13 minutos de reação para atingir uma eficiência de degradação da ATZ igual a 99,1%, representando um gasto de energia referente ao uso das lâmpadas de 5.476 J. Enquanto que, no ES somente com o uso da radiação UV, a degradação da ATZ estendeu a cinética de

reação para 40 minutos, com 99,5% de eficiência de eliminação, representando um gasto de energia com o uso das lâmpadas de 16.848 J.

Os dados obtidos da transformação da ATZ puderam ser ajustados segundo um modelo cinético simples de pseudo-primeira ordem (Figura 5), sem levar em consideração as diversas condições da reação. A Equação 1 descreve o modelo proposto.

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

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

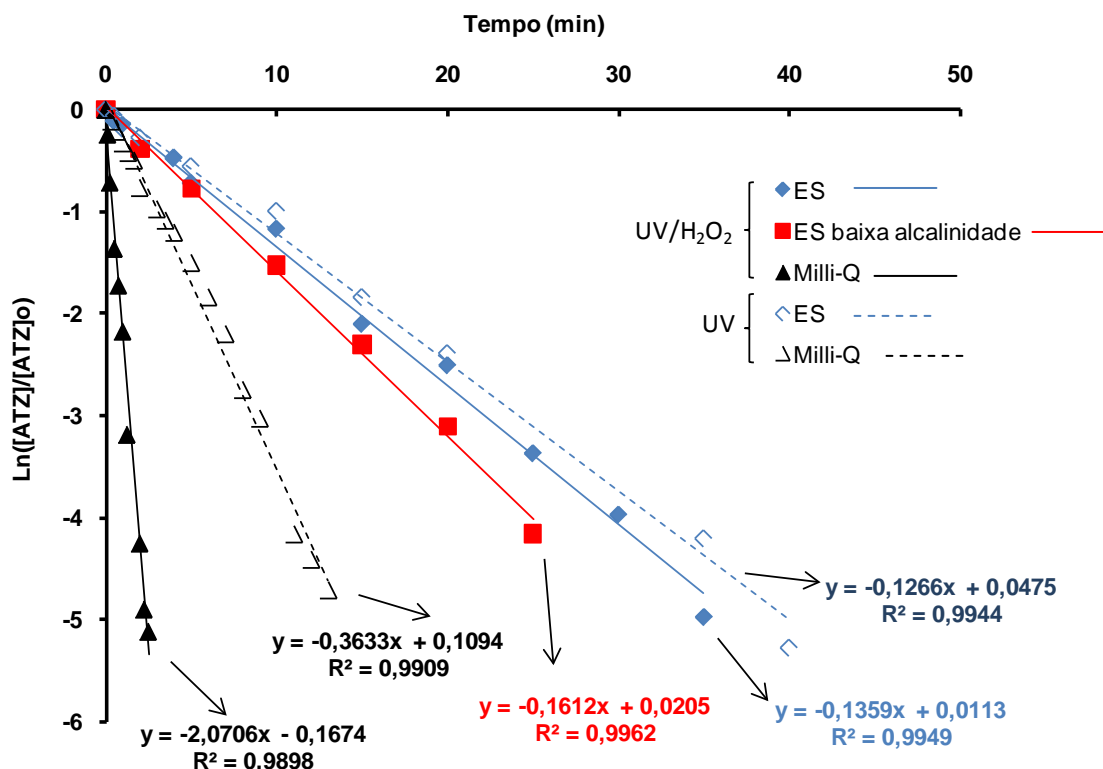


Figura 5: Ajuste cinético segundo um modelo de pseudo-primeira ordem para a degradação da ATZ em diferentes matrizes. Condições: [ATZ]₀ = 100 µg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 Js⁻¹.

As equações geradas por esse ajuste forneceram os valores das constantes cinéticas aparente de pseudo-primeira ordem para cada reação de degradação da ATZ apresentadas pela Tabela 3.

Tabela 3: Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da ATZ em diferentes processos e matrizes.

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

Levando-se em consideração os valores dos k cinéticos da Tabela 2 foi possível ter uma idéia numérica: da influência da matéria orgânica que age sobre os radicais OH durante a degradação da ATZ, da influência dos agentes inorgânicos sequestradores de radical OH e da contribuição da irradiação UV no sistema, calculados

pelas Equações 2; 3 e 4, respectivamente. Assim, foi calculada uma contribuição de 93% proveniente do efeito seqüestrador da matriz orgânica sobre o radical OH. Verificando que a competição do oxidante entre o micropoluentes alvo e a matéria orgânica é um fator que controla a cinética da transformação da ATZ. O uso dos k cinéticos para calcular a contribuição dos seqüestradores de $\bullet\text{OH}$ causado pela alcalinidade no ES, determinou uma contribuição de 18,5% do total de agentes seqüestradores atribuído à presença de HCO_3^- e de CO_3^{2-} . Por fim, utilizando a Equação 4 para avaliar a contribuição da radiação UV-C (254 nm) sobre o sistema, foi possível determinar um valor de 17%.

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

$$Alk_{\text{efeito}} = \frac{(k_{UV/H_2O_2-ES-b_alk})}{k_{UV/H_2O_2-ES}} \quad (3)$$

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

No que tange ao tratamento fotoquímico, que se supõe ser eficiente à redução dos parâmetros físico-químicos, o seu emprego às amostras de efluentes secundários não produziram resultados inteiramente satisfatórios. Como pode ser observado pela Figura 6, não houve uma redução expressiva do parâmetro carbono orgânico dissolvido (COD), nas condições oxidativas utilizadas. No entanto, observa-se uma redução significativa sobre o parâmetro que utiliza a leitura da absorbância em 254 nm, um indicativo do grau de aromaticidade da amostra. Os valores obtidos por estes parâmetros sugerem que há uma transformação da matéria orgânica promovido pelos radicais OH gerados no processo foto-químico afetando mais facilmente a aromaticidade que a mineralização dos compostos. Ou seja, nas condições estudadas, ocorre majoritariamente uma transformação à nível de reestruturação molecular e não de decomposição que leve à mineralização das substâncias. Esta tendência foi observada tanto em amostras de ES com elevado, quanto em amostras de ES com baixo conteúdo dos íons carbonato e bicarbonato.

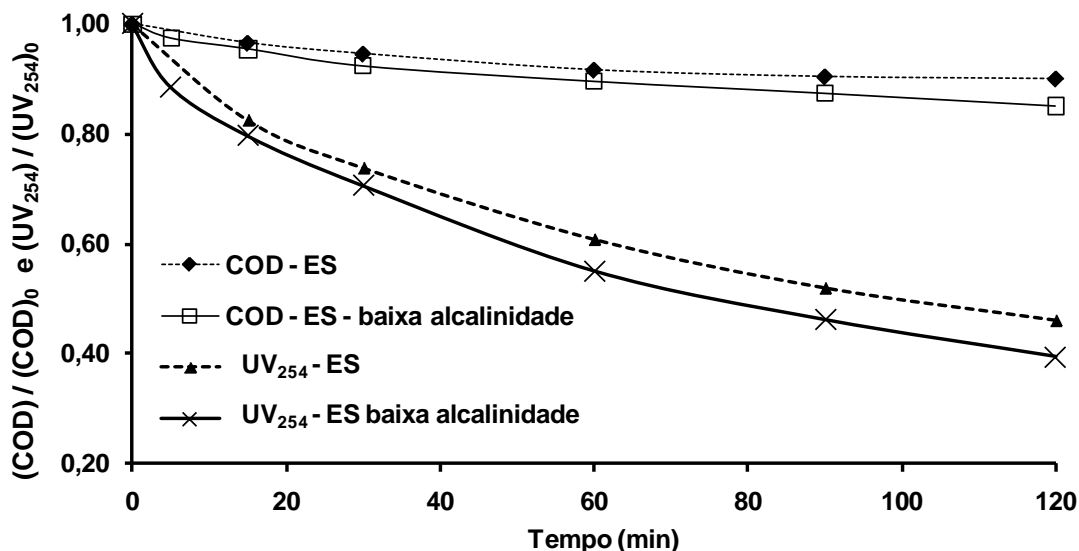


Figura 6: Resultados dos parâmetros físico-químicos COD e UV_{254} ao longo do tempo de tratamento para o processo UV/H_2O_2 para as amostras de ES em baixas e altas concentrações de alcalinidade.

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

Ao final de 120 minutos de reação as eficiências de redução do parâmetro UV_{254} foram de 53,4 e 60,6 % obtidas para as amostras de ES e ES com baixa concentração de HCO_3^- e CO_3^{2-} . Enquanto que, as eficiências de redução para o parâmetro COD nestas mesmas matrizes foram de 10,0 e 14,9%, respectivamente.

As Figuras 7 e 8 apresentam a monitoramento da turbidez e dos sólidos suspensos totais (SST), ao longo do período de oxidação para o processo de UV/H₂O₂.

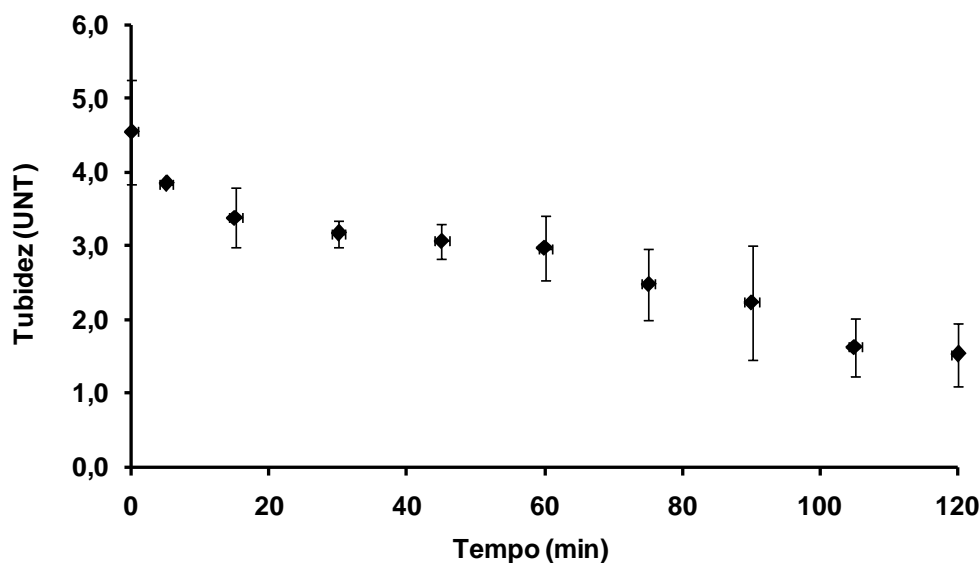


Figura 7: Monitoramento do turbidez para o processo fotoquímico aplicado a amostras de ES.
Condições: [ATZ]₀ = 100 µg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹.

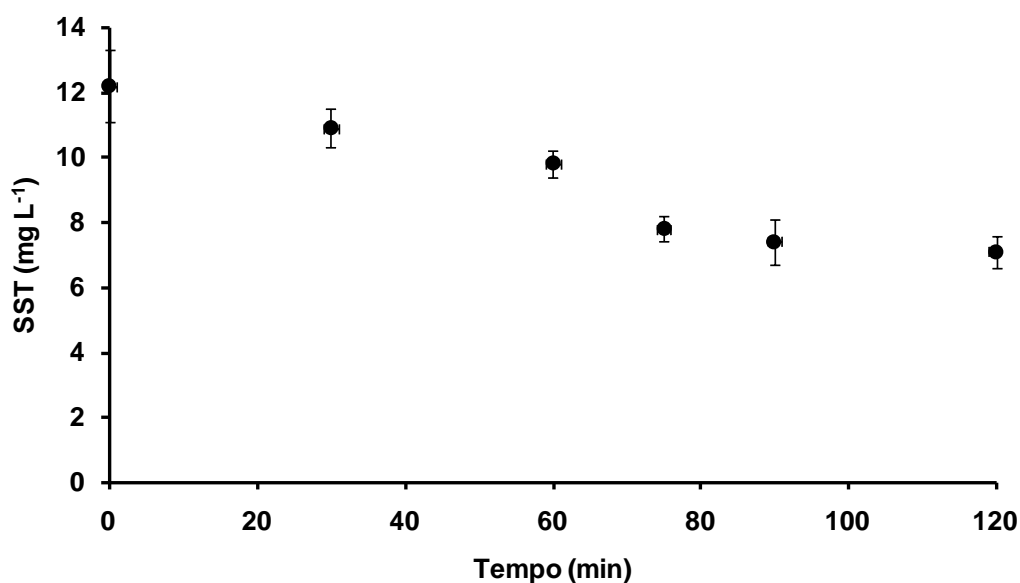


Figura 8: Monitoramento dos sólidos suspensos totais para o processo fotoquímico aplicado a amostras de ES. Condições: [ATZ]₀ = 100 µg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5,1 mg L⁻¹, fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹.

Verifica-se que o a geração dos radicais OH no processo de UV/H₂O₂ promoveu uma melhora expressiva reduzindo os valores de turbidez e SST nas amostras de efluente. Após decorrido um tempo de reação de 120 minutos foi possível obter uma eficiência de redução de 66,4 e 41,8 % para os parâmetros turbidez e SST, respectivamente. No entanto, verifica-se que aos 90 minutos de exposição com os •OH, esses mesmos parâmetros atingem um platô, não observando uma redução significativa com o passar do tempo reacional. Tendência possivelmente explicada pela baixa concentração de H₂O₂ (< 2,0 mg L⁻¹) presente no sistema após este período (perfil de redução da [H₂O₂]_{residual} não apresentado).

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

Como descritos na Tabela 4, os requisitos de qualidade de água de reuso serão interpretados conforme os resultados apresentados nos itens anteriores deste capítulo.

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

Aos 5 minutos de reação, tanto pelo tratamento fotoquímico, quanto pela irradiação UV, onde as amostras de efluente secundário puderam ser consideradas inativas para os indicadores microbiológicos, sugerem-se algumas modalidades de reutilização de água conforme é apresentada pela Tabela 4.

Tabela 4: Sugestão de enquadramento do efluente tratado, pelo processo UV/H₂O₂ e pela irradiação UV, para reuso (tempo reacional = 5 minutos).

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

Aos 60 minutos de reação com o processo de UV/H₂O₂, o parâmetro SST atinge um valor abaixo de 10,0 mg L⁻¹ e a turbidez por volta de 3,0 mg L⁻¹, níveis suficientes para contemplar novos enquadramentos além dos já sugeridos pela Tabela 4. Vale destacar que a este tempo reacional, a concentração da ATZ, caso estivesse em concentrações inicial de 100 µg L⁻¹, já poderia ser considerada integralmente degradada das amostras do efluente secundário. Portanto, a Tabela 5 apresenta uma nova sugestão de enquadramento para o reuso do efluente tratado aos 60 minutos de tratamento pelo processo de UV/H₂O₂.

Tabela 5: Sugestão de enquadramento do efluente tratado, pelo processo UV/H₂O₂ para reuso (tempo reacional = 60 minutos).

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

Após 100 minutos de reação com o processo de UV/H₂O₂, novamente os parâmetro SST e turbidez continuaram suscetíveis à reduções, atingindo valores abaixo de 7,0 e 2,0 mg L⁻¹, respectivamente. Assim, novas avaliações para o enquadramento ao reuso do efluente tratado puderam ser recomendados, conforme apresentado pela Tabela 6.

Tabela 6: Recomendações de enquadramento do efluente tratado, pelo processo UV/H₂O₂ para reuso (tempo reacional = 100 minutos).

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

Infelizmente, com o término da reação, aos 120 minutos, o processo de UV/H₂O₂ não permitiu sugerir o enquadramento apenas para a reutilização do efluente tratado para as normativas USEPA, na modalidade de água de processo para produção de papel ou pasta de papel, por conta da imutabilidade do parâmetro alcalinidade (monitoramento não apresentado, porém estável na faixa entre 450 – 500 mg L⁻¹) e para enquadramento em torres de refrigeração, segundo normativa espanhola, não atingindo o valor limite de 1,0 mg L⁻¹ para o parâmetro turbidez.

EFEITO DA [H₂O₂] SOBRE A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO PROCESSO DE UV/H₂O₂

Para avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a remoção da matéria orgânica durante o tratamento fotoquímico foram considerados as razões molares H₂O₂/COD igual a 1, 2, 3 e 4. A Figura 9 apresenta a evolução da redução da matéria orgânica medida em função do aumento da razão molar H₂O₂/COD durante o processo fotoquímico.

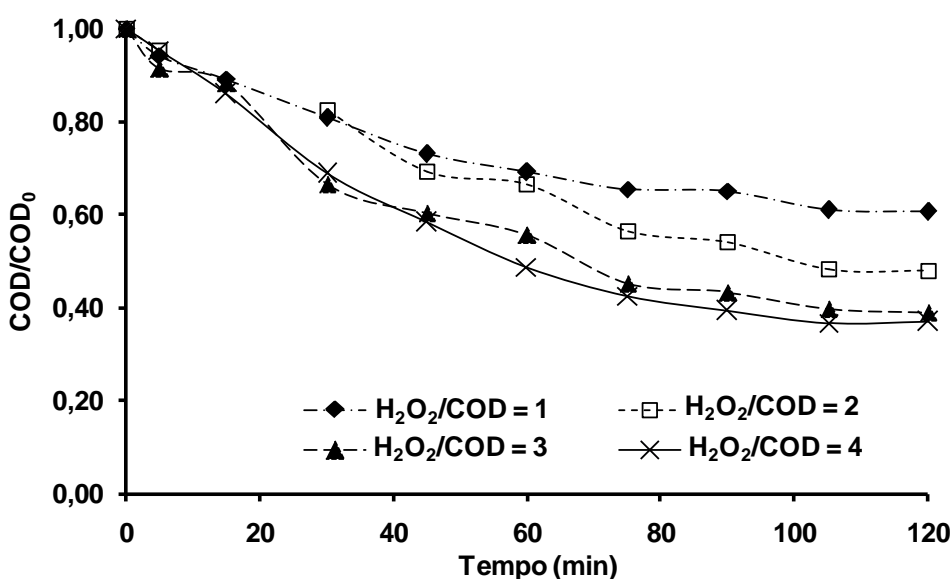


Figura 9: Efeito do aumento da razão molar de H₂O₂/COD no processo de UV/H₂O₂ sobre a matéria orgânica em amostras de ES. Condições: fluxo de energia = 7,02 J s⁻¹.

A adição de maiores doses de peróxido ao sistema resultou em uma considerável tendência de melhora sobre a redução da matéria orgânica. Após um período de oxidação de 100 minutos pôde-se considerar que a redução do parâmetro COD atingiu um platô para todas as razões molares estudadas, aumentando de 39% para 63% a eficiência de eliminação da matéria orgânica quando a razão molar H₂O₂/COD aumentou de 1 para 4, sendo necessário para isso um gasto de energia referente ao uso das lâmpadas de UV de 42.120 J. No entanto, a diferença de eficiência de remoção do COD entre as razões molares H₂O₂/COD iguais a 3 e 4, ao final de 120 minutos de tratamento, não se diferenciaram muito, apenas 2,2 pontos percentuais. Este comportamento da

variável H_2O_2 nestas razões molares sugere a possibilidade da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ estar em excesso no sistema, onde neste caso o radical OH produzido passa a reagir não mais preferencialmente com a matéria orgânica, mas sim com o H_2O_2 reduzindo assim a eficiência de degradação do parâmetro COD.

EFEITO DA $[\text{H}_2\text{O}_2]$ SOBRE A BIODEGRADABILIDADE NO PROCESSO DE UV/ H_2O_2

Geralmente a biodegradabilidade de um efluente secundário doméstico é baixa, pois a etapa anteriormente aplicada garante um alto consumo do conteúdo de compostos biodegradáveis. Entretanto, se o efluente secundário é submetido ao um oxidativo pós-tratamento como o processo oxidativo avançado em condições adequadas é possível que os compostos recalcitrantes se transformem em compostos biodegradáveis. A fim de aumentar a porção referente à matéria orgânica biodegradável nas amostras de ES foi utilizado o processo de UV/ H_2O_2 nas razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ de 1 a 4 e as medidas de carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB) para avaliar a evolução da parte biodegradável do ES, os resultados podem ser observados pela Figura 10.

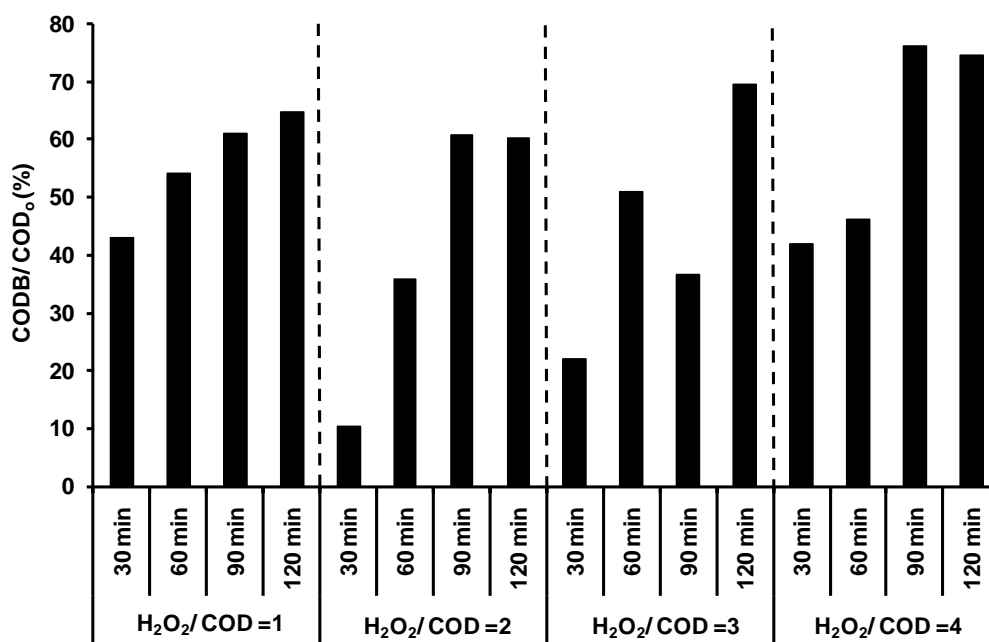


Figura 10: Efeito do aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ no processo de UV/ H_2O_2 sobre a biodegradabilidade em amostras de ES. Condições: fluxo de energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$.

Observa-se pela Figura 10, que as razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ aplicadas demonstraram ser úteis para elevar a biodegradabilidade do efluente secundário estudado. De uma forma geral, há um aumento da biodegradabilidade com a evolução do tempo de reação. O parâmetro indicativo de biodegradabilidade (CODB/COD_0) obteve um valor máximo de 77% ao empregar uma condição oxidativa de 4 moles de peróxido de hidrogênio por mol de carbono orgânico dissolvido contido no ES. A biodegradabilidade média do ES não tratado esteve por volta de 20%. Com isso, é importante destacar que os usos de condições oxidativas mais enérgicas favorecem a transformação dos compostos recalcitrantes elevando assim o conteúdo de compostos mais facilmente degradáveis pela atividade bacteriana. No entanto, quando comparado os resultados de biodegradabilidade entre as razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ verifica-se que o aumento do peróxido de hidrogênio no sistema não proporcionou uma elevação expressiva da matéria biodegradável ao final do período oxidativo estudado.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Foi possível potencializar o tratamento com a adição de H_2O_2 à irradiação UV. Nas condições de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,1 \text{ mg L}^{-1}$ e Fluxo de Energia = $7,02 \text{ J s}^{-1}$ foi observado uma inativação do efluente nos primeiros minutos de

tratamento, assim como permitiu degradar a atrazina com 99,2% de eficiência aos 35 minutos de reação. O tratamento ainda permitiu adequar o efluente tratado a reutilização aos 5, 60 e 100 minutos de reação à diversas modalidades de reuso segundo as normativas estudadas. Condições mais oxidativas empregando razões molares H_2O_2/COD entre 1 e 4 permitiram elevar a redução da matéria orgânica no efluente secundário após 120 minutos de reação, atingindo um máximo de eficiência de 63% de remoção. A biodegradabilidade do efluente também foi elevada, obtendo uma maior eficiência de elevação da biodegradabilidade em torno de 70%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUSTER M., DÍAZ-CRUZ S., ROSSEL M., ALDA M.L., BARCELÓ D., Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. *Chemosphere*, v. 79, pp. 880–886, 2010.
2. MONTE H.M. & ALBUQUERQUE A. Guia Técnico n.º 14 - Reutilização de Águas Residuais. Edição: Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, Portugal, 1ª Ed. Janeiro de 2010.
3. WU L., CHEN W., FRENCH C., CHANG A. Safe application of reclaimed water reuse in the southwestern United States. University of California Division of Agriculture and Natural Resources. Publication 8357/May (2009). Disponível na página web: <http://www.santabarbaraca.gov> acessado em 29 de Abril de 2011, às 19:33h.