

MARCO ANTÔNIO BENEDETTI DURIGAN

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA CONTÍNUO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR POLUENTES DE RELEVÂNCIA, UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS.**

CURITIBA

2011

MARCO ANTÔNIO BENEDETTI DURIGAN

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA CONTÍNUO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR POLUENTES DE RELEVÂNCIA, UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS.**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, admitido em março/2009 no Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Renato Vaz

CURITIBA

2011

Dedico este trabalho a todos que me incentivaram na realização dos meus sonhos, aos meus familiares, em especial, meus pais Stella e Altamir. A você Tatiane, amada esposa e companheira, que sempre me apoiou nas horas difíceis e compartilhou comigo as alegrias

CREPÚSCULO

*Já reparaste, à tarde, molemente,
mesto, o sol espargir, pàlidamente,
sôbre a terra os seus raios tenros já!
Vê a melancolia que então há
quando beija cansado, à última hora,
a serrania pàlida que chora...*

*Como é triste, tão triste, o falecer
do sol, tão diferente do nascer...*

*Como o sol é a vida: Nasce linda,
vem a velhice e a torna triste e ínfida...
Só que o sol tôdas as manhãs se enflora
e a nossa vida tem uma só aurora...*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar uma pessoa muito importante para a realização deste trabalho, Prof. Patricio Peralta-Zamora, meu orientador, que desde o momento em que me recebeu em sua sala em meados de 2008, mostrou ser uma pessoa de uma integridade, ética e moral únicas. Agradeço pelos ótimos momentos que tive ao seu lado, dando risadas, vendo suas mágicas e escutando seus conselhos sobre a vida, conselhos estes que tentarei seguir nos próximos anos da minha jornada. Não posso de deixar de dizer obrigado. Obrigado pela oportunidade, pelo auxílio no meu crescimento profissional e é claro, pela chance de ter participado do Grupo TECNOTRATER.

Ao Prof. Sérgio Renato Vaz, meu co-orientador neste trabalho, pela dedicação, interesse, atenção e ajuda na construção do reator contínuo. Sem suas habilidades de engenharia dificilmente o reator seria tão eficiente e preciso e, porque não, tão bonito.

A Prof^a. Dra. Noemi Nagata, pelas inúmeras contribuições, avaliando meu projeto de mestrado, corrigindo meus relatórios, fazendo importantes observações no exame de qualificação, e por participar da banca. Obrigado, por fazer parte deste momento da minha vida.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, que, como membro da banca de qualificação, contribuiu com importantes e enriquecedoras sugestões.

Ao Prof. Dr. Marcio Barretos Rodrigues, por ter aceitado prontamente o convite para participar da banca de defesa de mestrado.

À minha esposa Tatiane, pelo apoio e incentivo para que tudo desse certo nesta etapa de minha vida. Peço aqui talvez, pela primeira vez, desculpas por estar ausente em vários momentos, mas foram necessários. Obrigado por realmente me agüentar, eu te amo e obrigado por me amar.

Aos meus pais Altamir e Stella, pelo amor, carinho, incentivo e pelo exemplo de esforço que me deram em criar seus filhos de uma forma honesta e íntegra. Amo vocês!!!

Aos meus irmãos Caio e Guto, por todos os momentos que tivemos e iremos ter juntos.

Aos meus outros familiares que estiveram comigo nestes anos de estudo, minha avó Terezinha (*in memoriam*) meu avô Eros (*in memoriam*), Vera, Cristina, Tico, agradeço pela compreensão e ajuda. Desculpe não ter podido estar mais perto de vocês. Sinto muita falta de tê-los por perto.

À Cora e a Capitu por perceberem de uma forma diferente tudo o que eu estava passando e não reclamarem de nada, ficando perto e demonstrando carinho.

A todos da família Camilotti: Marcia, Luis, Odete, Henry, Nadia e Luciane que me apoiaram e incentivaram.

A todos do grupo TECNOTRATER, que me ajudaram na realização deste trabalho: Marcus Liz, Gil, Lutécia, Sandra, Terezinha, Loraine, Belisa, Caio, Ramon, Bruna, Daniele.

Aos meus colegas e amigos do LABQAM pelas ótimas conversas e risadas.

Ao secretário da pós-graduação, Marcelino, pela atenção.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. CONTAMINAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS	3
2.2. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR PRODUTOS FARMACÊUTICOS.....	4
2.2.1. Sulfametoxazol	5
2.3. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR INTERFERENTES ENDÓCRINOS (ESTROGÊNIOS).....	7
2.4. EUTROFIZAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS	10
2.4.1. Cianobactérias.....	12
2.5. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CONTAMINANTES DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL	14
2.5.1. Processos Físicos.....	15
2.5.2. Processos Biológicos.....	17
2.5.3. Processos Químicos	19
2.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	20
2.6.1. Processos Fenton	22
2.6.2. Processo foto-Fenton.....	23
3. OBJETIVOS	27
3.1. OBJETIVO GERAL	27
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27

4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. ESTRATÉGIA DE TRABALHO.....	28
4.2. REAGENTES	29
4.3. METODOLOGIAS DE TRATAMENTO	29
4.3.1. Estudos preliminares	29
4.3.2. Tratamento contínuo.....	30
4.4. CONTROLE ANALÍTICO.....	32
4.4.1. Espectroscopia eletrônica	32
4.4.2. Consumo de H ₂ O ₂	32
4.4.3. Ferro (II) e Fe (III)	32
4.4.4. Carbono Orgânico Total (COT)	32
4.4.5. Análise de Microcistina-LR (Teste ELISA).....	33
4.4.6. Determinação de sulfametoxazol	34
4.4.7. Determinação de 17β-estradiol	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. PALAVRAS PRELIMINARES	36
5.2. PROCESSOS FENTON EM ESCALA DE BANCADA	36
5.3. PROCESSO FOTO-FENTON OPERADO EM SISTEMA CONTÍNUO.	44
5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE MICROCISTINA	50
5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL	53
5.5. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE 17β-ESTRADIOL.....	58
6. CONCLUSÕES	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração e Eficiência de Remoção de SMX encontrados em estações de tratamento (em $\mu\text{g L}^{-1}$).	7
Tabela 2. Quantidade média de estrógenos excretados diariamente na urina de humanos (Fonte: Reis <i>et al</i> , 2006)	8
Tabela 3. Quantidade média de estrógenos encontrados no meio aquoso em ng L^{-1} . (Fonte: Adaptado de Liu <i>et al</i> , 2009).....	9
Tabela 4. Quantidade média de estrógenos encontrados em estações de tratamento (em ng L^{-1}) e percentual de remoção (Adaptado de Liu <i>et al</i> , 2009).....	10
Tabela 5. Características gerais das cianotoxinas (Chorus, <i>et al</i> , 1999).....	13
Tabela 6. Principais Processos Oxidativos Avançados.....	21
Tabela 7. Alguns exemplos recentes de aplicação de processos Fenton e foto-Fenton. .	25
Tabela 8. Descrição do procedimento de SPE utilizado na determinação do 17 β -Estradiol.	35
Tabela 9. Planejamento Fatorial 2 ² (com ponto central em triplicata) utilizado para avaliar o efeito da concentração de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ na degradação do corante modelo (Azul QR-19) por processo Fenton (Corante: 20 mg L ⁻¹ , Volume: 200 mL, pH=3, tempo de reação: 5 min).	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do sulfametoxazol.....	6
Figura 2. Estrutura química dos principais hormônios estrógenos.....	8
Figura 3. Floração de cianobactérias. Fonte: EPA (A) e USGS (B).....	11
Figura 4. Estrutura genérica das microcistinas (Fonte: Cyanobacteria Platform, 2010)...	14
Figura 5. Representação esquemática dos processos Fenton e foto-Fenton.	23
Figura 6. Representação das principais etapas envolvidas no trabalho proposto.....	28
Figura 7. Vista frontal (A) e posterior (B) da unidade de tratamento contínuo e detalhes da localização do bulbo de vidro (C), da lâmpada (D) e do processo de irradiação (E-F).....	31
Figura 8. Esquema representativo do ensaio imunoenzimático utilizado para quantificação de Microcistina-LR.	34
Figura 9. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 utilizado para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} na degradação do corante modelo (azul QR-19) por processo Fenton.	38
Figura 10. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional (corante=20 mg L ⁻¹ , pH=3; H_2O_2 =150 mg L ⁻¹ ; Fe^{2+} =15 mg L ⁻¹).	39
Figura 11. Sinal espectrofotométrico característico de soluções aquosas de Fe^{3+} , H_2O_2 e corante QR-19 (pH=3; H_2O_2 =150 mg L ⁻¹ ; Fe^{3+} =15 mg L ⁻¹ , corante 20 mg L ⁻¹).	39
Figura 12. Monitoramento da descoloração (Abs/Abs ₀), da redução da área espectral integrada 200-800nm (A/A ₀) e do peróxido residual (C/C ₀) durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional (pH=3; H_2O_2 =150 mg L ⁻¹ ; Fe^{2+} =15 mg L ⁻¹ , corante 20 mg L ⁻¹).	40
Figura 13. Evolução de formas ferrosas e férricas durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional (pH=3; H_2O_2 =150 mg L ⁻¹ ; Fe^{2+} =15 mg L ⁻¹ , corante 20 mg L ⁻¹).	41

- Figura 14.** Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1}).42
- Figura 15.** Monitoramento da descoloração (Abs/Abs_0), da redução da área espectral integrada 200-800 nm (A/A_0) e do peróxido residual (C/C_0) durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1}).....43
- Figura 16.** Evolução de formas ferrosas e férricas durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1}).43
- Figura 17.** Representação esquemática da unidade de tratamento contínuo por processos foto-Fenton (Resíduo Bruto=RB, Reator 1=R1, Reator 2=R2, Reator 3=R3, Reator 4=R4 e Resíduo Tratado=RT).....44
- Figura 18.** Monitoramento da descoloração durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , vazão= 900 mL min^{-1} , tempo de reação=20 min)..45
- Figura 19.** Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , tempo de reação=20 min).46
- Figura 20.** Monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , tempo de reação=20 min).46
- Figura 21.** Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo, com diversas vazões de alimentação (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , tempo de reação=20 min).....47
- Figura 22.** Monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo, com diversas vazões de alimentação.48

- Figura 23.** Monitoramento da redução da área espectral (A/A_0) durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo, com diversas vazões de alimentação e tempo de reação 20 min.48
- Figura 24.** Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (H_2O_2 adicionado em R1, vazão=800 mL min^{-1} , tempo de reação: 20 min).....49
- Figura 25.** Monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (H_2O_2 adicionado em R1, vazão=800 mL min^{-1} , tempo de reação: 20 min).....49
- Figura 26.** Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton seguido de foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} , corante 20 mg L^{-1} ; vazão=800 mL min^{-1}).50
- Figura 27.** Decaimento da concentração de microcistina-LR durante processo de degradação por fotólise (UVA), sistema Fenton e foto-Fenton (microcistina-LR = 50 $\mu g L^{-1}$, pH=3; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} ; vazão=800 mL min^{-1}). .52
- Figura 28.** Monitoramento da degradação da microcistina pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (microcistina= 5 $\mu g L^{-1}$, volume=20 L, pH=3; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} ; vazão=800 mL min^{-1})......52
- Figura 29.** Monitoramento espectrofotométrico (A) e cromatográfico (B) do processo de degradação de Sulfametoxazol por processos de fotólise UVA (pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} , lâmpada 125 W protegida por bulbo de vidro, SMX = 20 mg L^{-1}).54
- Figura 30.** Monitoramento espectrofotométrico (A) e cromatográfico (B e C) do processo de degradação de Sulfametoxazol pelo processo Fenton (pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} , SMX = 20 mg L^{-1})......55
- Figura 31.** Monitoramento espectrofotométrico (A) e cromatográfico (B e C) do processo de degradação de Sulfametoxazol pelo processo foto-Fenton (pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} , lâmpada 125 W protegida por bulbo de vidro, SMX = 20 mg L^{-1}).56
- Figura 32.** Modificação da área espectral ($\hat{A}Area/A_0$) durante a degradação de Sulfametoxazol utilizando os processos Fenton, foto-Fenton e fotólise

(pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro (Fotólise e foto-Fenton); SMX = 20 mg L^{-1}).57

Figura 33. Modificação do perfil cromatográfico durante o processo de degradação de SMX pelo sistema Fenton seguido de foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, SMX = 20 mg L^{-1} ; vazão= 800 mL min^{-1} ; lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro).58

Figura 34. Modificação do perfil cromatográfico durante a degradação de 17 β -estradiol por processos de fotólise (A), Fenton (B) e foto-Fenton (C) no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, 17 β -estradiol= $50 \mu\text{g L}^{-1}$; vazão= 800 mL min^{-1} ; lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro).59

Figura 35. Modificação do sinal cromatográfico (Área/ A_0) durante a degradação de 17 β -estradiol utilizando os processos Fenton, foto-Fenton e fotólise (pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro (Fotólise e foto-Fenton); 17 β -estradiol= $50 \mu\text{g L}^{-1}$).60

Figura 36. Monitoramento da degradação de E2 pelo sistema Fenton 20 min. seguido de foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, E2 = $50 \mu\text{g L}^{-1}$; vazão= 800 mL min^{-1} ; lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro; volume=20 L).61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Adda	3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8,trimetildeca-4,6-ácido dienóico
Azul QR-19	Azul Remasol BTE.RN.
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Particulado
CCS	Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Santa Catarina
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
E ⁰	Potencial padrão de redução
E1	Estrona
E2	17 β -estradiol
E3	Estriol
EDs	Desreguladores Endócrinos
EE2	17 α -etinilestradiol
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
EPA	Agência de Proteção Ambiental
ETAs	Estações de Tratamento de Água
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
Glu	γ -ácido glutâmico
HPLC	Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Mdha	N-metildehidroalanina
PABA	Ácido para-aminobenzóico
PCDD	Dibenzo-p-Dioxinas Policloradas
PhACs	Compostos Farmacêuticos Ativos

PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Cloreto de Polivinila
R1	Reator 1
R2	Reator 2
R3	Reator 3
R4	Reator 4
RB	Resíduo Bruto
RT	Resíduo Tratado
SMX	Sulfametoxazol
EFS	Extração em Fase Sólida
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
USGS	Serviço Geológico dos Estados Unidos
UV	Ultra-Violeta
VIS	Visível
β -Me-Asp	β -eritro- β -metil ácido aspártico
K	Constante de Velocidade $M^{-1} s^{-1}$

RESUMO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional exacerbado, a urbanização mal planejada e a expansão das atividades industriais têm promovido a poluição do meio ambiente, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos domésticos e industriais, os quais, se tratados e dispostos de maneira inadequada, apresentam um elevado potencial poluente.

Usualmente, resíduos que contêm poluentes orgânicos tóxicos, recalcitrantes ou desreguladores endócrinos não são adequadamente remediados por processos convencionais de tratamento. Nestes casos, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma interessante alternativa. Os POAs baseiam-se na geração do fortemente oxidante radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$, $E^0 = 2,8 \text{ V}$), espécie capaz de reagir de maneira rápida e pouco seletiva com inúmeros poluentes de relevância ambiental como Sulfametoxazol, 17β -estradiol e a Microcistina, promovendo a sua completa mineralização.

O presente trabalho visou o desenvolvimento e avaliação de um sistema de tratamento contínuo, composto por 4 reatores fotoquímicos cilíndricos em PVC com capacidade total de aproximadamente 12 litros, dispostos na posição vertical e interligados em série, sendo que cada reator é equipado na sua parte superior com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125W protegidas por bulbo de vidro.

Estudos de bancada foram realizados objetivando a otimização do processo Fenton, utilizando planejamento fatorial de experimentos e o corante azul QR-19 (20 mg L^{-1}) como substrato padrão. Em função dos resultados observados neste estudo, as condições de degradação foram fixadas em 150 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio, 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} e pH 3,0.

Foram realizados estudos para aperfeiçoar a capacidade de degradação utilizando o sistema contínuo, pois o monitoramento espectroscópico demonstrou que nas condições ensaiadas o grupo cromóforo do corante padrão é completamente degradado durante a reação de Fenton, entretanto espécies transientes de caráter aromático não.

Esse tipo de estrutura somente foi eficientemente degradada quando passadas pelo reator contínuo, sendo que, em geral, a melhor eficiência foi observada para tratamentos por processo Fenton de 30 min, seguido de tratamento foto-Fenton com vazão de alimentação de 800 mL min^{-1} , fato confirmado pela significativa diminuição do carbono orgânico total (COT).

Utilizando estas e outras condições de funcionamento do reator contínuo os resultados demonstram uma elevada capacidade de degradação de Microcistina-LR, Sulfametoxazol e 17β -estradiol, acima de 90% nos três substratos, utilizando o sistema construído.

ABSTRACT

In recent decades, population growth has exacerbated the ill-planned urbanization and expansion of industries have been promoting environmental pollution, mainly due to the generation of large volumes of domestic and industrial waste which, if treated and disposed of improperly, have a high pollution potential.

Usually, waste containing toxic organic pollutants, or endocrine recalcitrant are not adequately remedied by conventional treatment. In these cases, advanced oxidation processes (AOPs) appear as an interesting alternative. The AOPs are based on the generation of strongly oxidizing hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$, $E_0 = 2.8\text{ V}$) species able to react quickly and selectively with little environmental relevance of many pollutants such as sulfamethoxazole, 17β -estradiol and Microcystin, promoting its complete mineralization.

This study aimed to develop and evaluate a system of continuous therapy, consisting of four cylindrical photochemical reactors made of PVC with a total capacity of about 12 liters, arranged vertically and connected in series, each reactor is equipped at its top with a mercury vapor lamp 125W protected by glass bulb.

Studies were conducted bench in order to optimize the Fenton process, using a factorial design of experiments and the blue dye QR-19 (20 mg L^{-1}) as standard substrate. Depending on the results of this study, the degradation conditions were set at 150 mg L^{-1} hydrogen peroxide, $15\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$ and pH 3.0.

Studies were undertaken to improve the degradation ability of using the continuous system, because the spectroscopic monitoring showed that under the conditions tested the chromophore group of the dye pattern is completely degraded during the Fenton reaction, however transient species of non-aromatic character.

This type of structure only was efficiently degraded when passed through the continuous reactor, and, in general, the best efficiency was observed by Fenton process for treatment of 30 min, followed by photo-Fenton treatment with feed flow rate of 800 mL min^{-1} , confirmed by the significant reduction of total organic carbon (TOC).

Through these and other conditions of continuous operation of the reactor, the results show a high degree of degradation of Microcystin-LR, Sulfamethoxazole and 17β -estradiol, up around 90% in the three substrates, using the built system.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a sobrevivência humana, fazendo parte da necessidade básica dos seres humanos. De acordo com a UNICEF (2004), a disponibilidade de água potável é “*elementar para o cumprimento dos direitos humanos e da dignidade pessoal de todos os seres humanos no mundo*”. Infelizmente, grande parte da água do planeta é salobra ou indisponível, o que faz com que apenas uma pequena parcela, aproximadamente 0,01%, seja realmente aproveitável para satisfazer o consumo humano e animal (Baird, 2002).

Nas últimas décadas, o crescimento populacional exacerbado, a urbanização mal planejada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola têm promovido a poluição do meio ambiente, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos domésticos e efluentes industriais, os quais, tratados e dispostos de maneira inadequada, apresentam um elevado potencial poluente.

Entre as muitas substâncias químicas ou poluentes lançadas de modo indiscriminado no meio ambiente se destacam os agrotóxicos, surfactantes, fármacos, corantes têxteis, além dos inúmeros poluentes que caracterizam o esgoto doméstico e os resíduos da produção de papel e de alimentos (Petrovic *et al*, 2003), sendo relevante o seu monitoramento nos diversos compartimentos ambientais, assim como a realização de estudos que permitam avaliar o seu comportamento, destino e persistência no meio aquático e terrestre (Peralta-Zamora, 2003).

Dentre os numerosos contaminantes ambientais é possível destacar a família dos micropoluentes, os quais se caracterizam por provocar efeitos tóxicos em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (Halling - Sorensen, 2000). Dentro deste contexto, fármacos, hormônios e cianotoxinas merecem destaque, em razão da sua contínua presença em efluentes de estações de tratamento de esgoto (Ternes *et al*, 2003)

Uma classe de fármacos de relevância ambiental são os antibióticos, uma vez que o aumento do seu consumo e o proporcional ao seu descarte no meio ambiente elevando a ocorrência de bactérias resistentes. De acordo com estudos na área, a resistência das bactérias expostas a águas contaminadas pode ser transferida para gerações futuras em razão de alterações provocadas no seu código genético (Lindsey *et al*, 2001).

Adicionalmente, estrogênios sintéticos (17α -etinilestradiol) e naturais (estrone, 17β -estradiol), provenientes do uso de contraceptivos e do metabolismo humano, respectivamente, são frequentemente detectados em estações de tratamento de esgoto e, inclusive, em águas naturais, o que representa um sério problema de saúde pública

(Desbrow *et al*, 1998; Snyder *et al*, 1999; Ternes *et al*, 1999, Baronti *et al*, 2000, Joss *et al*, 2004, Joss *et al*, 2005).

Dentre as muitas manifestações que o fenômeno de contaminação ambiental pode ocasionar, destaque pode ser dado à eutrofização dos corpos aquáticos, fenômeno caracterizado pelo enriquecimento nutricional do corpo hídrico, principalmente por nitrogênio e fósforo, e pelo surgimento de grandes populações fitoplanctônicas (algas e cianobactérias) (Freitas, 2008). Em geral, referido processo é magnificado pela descarga de resíduos domésticos, grande parte dos quais é lançada sem nenhum tipo de tratamento (Tsukamoto e Takahashi, 2007).

Este evento, chamado de floração ou “bloom”, pode implicar na redução da concentração de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, na redução da biodiversidade local, na elevação do custo de tratamento e, o que é mais preocupante, na ocorrência de efeitos nocivos ao ser humano (FUNASA, 2003). Esta última característica decorre da geração de uma grande variedade de metabólitos secundários de caráter tóxico (cianotoxinas) (Leflaive e Ten-Hage, 2007). Dentro do contexto regional, destaque deve ser dado a cianotoxinas responsáveis por potentes efeitos hepatotóxicos, como a microcistina (Chorus e Bartram, 1999; Leflaive e Ten-Hage, 2007).

Em geral, a degradação destes micropoluentes (hormônios, fármacos e cianotoxinas) é bastante dificultada (Chow *et al*, 1999, Hoeger *et al*, 2005), em parte pela resistência que deriva da sua natureza química. Desta forma, o estudo de novas propostas de tratamento se apresenta bastante relevante.

Em estudos anteriores (Cruz *et al*, 2010, Molinari *et al*, 2006, Zhong, 2009, Momani, 2008, Chatzitakis, 2008, Freitas, 2008; Sirtori, 2006, Bandala, 2004, Gajdek, 2001), a elevada eficiência de degradação de processos oxidativos avançados (POAs) frente a substratos deste tipo foi demonstrada, utilizando sistemas de tratamento em batelada e em escala de bancada. No presente trabalho, objetiva-se o desenvolvimento de um sistema contínuo em escala maior que bancada, que permita o tratamento de águas contaminadas com cianotoxinas (microcistina-LR), hormônios (17 β -estradiol) e fármacos (sulfametoxazol), recorrendo-se a processos avançados do tipo Fenton.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONTAMINAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS

O aumento populacional, a expansão industrial e a elevação do consumo trouxeram problemas ambientais que têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, causando alterações na qualidade do solo, do ar e da água (Kunz, 2002; Ghiselli e Jardim, 2007; Melo, 2009). Dentro deste contexto, a contaminação de águas naturais tem sido um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade moderna (Melo, 2009).

A água é um recurso natural, indispensável a quase todas as atividades humanas, com destaque para o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, as atividades de lazer e recreação e a preservação da vida aquática (CETESB). Diante dessa conjuntura, temas como reuso, minimização e tratamento de resíduos vêm ganhando cada vez mais importância (Melo, 2009).

Segundo dados apresentados no Relatório do Desenvolvimento Humano de 2007/2008, em países em desenvolvimento, pelo menos uma em cada quatro pessoas não têm acesso à água de boa qualidade. Além disso, apenas 59% da população mundial têm acesso a saneamento adequado (PNUD).

No Brasil, aproximadamente 99,4% dos municípios possuem abastecimento de água por rede geral, enquanto que apenas 55% possuem algum tipo de coleta de esgoto e destes, somente 68,8% tem seu esgoto tratado de alguma forma (IBGE, 2008). Nos demais, o esgoto é despejado in natura, comprometendo a qualidade dos corpos hídricos (Freitas, 2008) e contribuindo com o desequilíbrio dos ecossistemas.

Em função dos efeitos deletérios que podem ser provocados no meio ambiente pelas condições expostas acima, pesquisadores da área de tratamento de resíduos têm dedicado enormes esforços para desenvolver tecnologia que facilite o tratamento de esgoto, resíduos industriais e águas contaminadas. Nos últimos anos, destaque tem sido dado à substâncias orgânicas presentes em baixa concentração (micropoluentes), usualmente detectadas em concentrações abaixo de 1 parte por milhão (1 mg L^{-1}), principalmente em função da sua capacidade de desencadear efeitos nocivos nos sistemas em que são introduzidos (Reis Filho *et al*, 2006; Klavarioti *et al*, 2009).

Dentro do grande número de substâncias classificadas como micropoluentes, destaque pode ser dado aos hormônios, de importante efeito no sistema endócrino (EDs, do inglês “endocrine disruptors”), fármacos e cianotoxinas, os quais, em razão da baixa eficiência de remoção apresentada pelos sistemas convencionais de tratamento, contaminam águas superficiais e subterrâneas, provocando a contaminação do meio

hídrico e sérios problemas de saúde pública (Scherr *et al*, 2009; Bila e Dezotti, 2007; Ghiselly e Jardim, 2007, Chow *et al*, 1999, Hoeger *et al*, 2005).

2.2. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR PRODUTOS FARMACÊUTICOS

Nos últimos anos, a contaminação de águas naturais por produtos farmacêuticos tem sido reconhecida como um problema emergente, principalmente em razão da definitiva constatação de casos de contaminação em águas superficiais, subterrâneas e, o que é mais preocupante, em águas de consumo, normalmente em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (Heberer, 2002; Besse, 2008; Yurdakal, 2007; Ghiselli, 2007).

Em função destas espécies serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), tem sido proposto que a sua presença em águas superficiais pode ser um indicativo da contaminação desta, por esgoto tratado (Stumpf *et al*, 1999).

Existem poucos estudos no Brasil sobre a ocorrência destes compostos em águas naturais. Mas, recentemente, Ghiselli (2006) publicou um trabalho sobre a avaliação da qualidade do efluente de uma estação de tratamento de esgoto da região de Campinas-SP, relatando concentrações médias dos fármacos diclofenaco e ibuprofeno da ordem de 2 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. É interessante salientar que, em razão da sua contínua introdução no meio ambiente por efluentes de estações de tratamento de esgoto, alguns fármacos são considerados poluentes “pseudo-persistentes” (Daughton, 2007; Melo *et al*, 2009).

É preocupante o aporte deste tipo de contaminante, pois muitos apresentam atividade farmacológica, fazendo parte de uma família de contaminantes denominada PhACs, do inglês: *Pharmaceutically-active Compounds*, que possuem toxicidade aguda similar à apresentada por substratos que caracterizam resíduos industriais. Adicionalmente, estas espécies podem manifestar toxicidade crônica e ecotoxicidade, mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Yu *et al*, 2006).

Os estudos crescentes na determinação de PhACs ocorre em função de que estes contaminantes não estão inseridos em legislações que regulamentam a qualidade da água (Rodriguez-Mozaz, 2007) e, portanto, sua toxicidade, efeitos potenciais ao meio ambiente e à saúde humana são desconhecidos (Hernández, 2007), sendo que, estes estudos citados podem ser indicativos seguros para elaboração de leis que estabeleçam seu limite de detecção em águas naturais.

Em geral, estima-se que a maior fonte de contaminação por estes tipos de compostos esteja representada pelas excreções metabólicas de pessoas em tratamento

médico. Entretanto, uma grande quantidade destes PhACs podem ser liberadas no ambiente em função de usos veterinários, da descarga de resíduos industriais e lixiviados de aterros sanitários (Heberer, 2002; Bendz, 2005).

Sendo assim, a presença de antibióticos (como o sulfametoxazol), analgésicos, antiinflamatórios, tem sido relatado com bastante frequência em esgoto e águas naturais (Cha *et al*, 2006; Abuin *et al*, 2006; Bendz *et al*, 2005; Hernando *et al*, 2006; Andreozzi *et al*, 2003; Kolpin *et al*, 2002). Dentre outros efeitos deletérios que a sua presença pode provocar, destaca-se o desequilíbrio da ecologia microbiana, a proliferação de agentes patogênicos resistentes, além de efeitos inespecíficos na saúde humana, destacando a ocorrência de processos alérgicos (Gautam *et al*, 2007), o que representa um alerta para a necessidade de se desenvolver tecnologias de tratamento adequadas.

2.2.1. Sulfametoxazol

Em função do elevado consumo, muitas classes de medicamentos merecem particular atenção. Dentro deste contexto, é possível salientar a classe dos antibióticos (os quais são orientados ao combate das infecções causadas por microrganismos), produtos que, em razão da relevância da patologia envolvida, configura-se entre a classe de medicamento mais consumido mundialmente.

Sulfametoxazol (SMX: 4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil)benzenossulfonamida, (Figura 1), é uma sulfonamida com ação bacteriostática de amplo espectro, usualmente utilizada para diversos tipos de doenças. Possui elevada absorção e excreção, ocasionando cristaluria (presença de cristais na urina) de sua forma acetilada (Coutinho *et al*, 2009). É um análogo estrutural do ácido para-aminobenzóico (PABA) e inibe de forma competitiva uma enzima bacteriana, a diidropteroato sintetase, que é responsável pela incorporação do PABA ao ácido diidrofólico (ácido fólico) (Fernandez de Cordova *et al*, 2003; Patel, 2000).

A introdução da associação Sulfametoxazol/Trimetoprima constitui importante avanço no desenvolvimento de fármacos antimicrobianos, clinicamente eficazes. Esta associação é indicada no tratamento de infecções do trato respiratório superior e inferior, tais como: exacerbações agudas de quadros crônicos de bronquite, faringite, sinusite, otite média aguda, tratamento e profilaxia (primária e secundária) da pneumonia por *Pneumocystis carinii* em adultos e crianças, é também eficaz no tratamento de infecções do trato urinário e renal, infecções gastrointestinais e outras infecções bacterianas (Dantas, 2008).

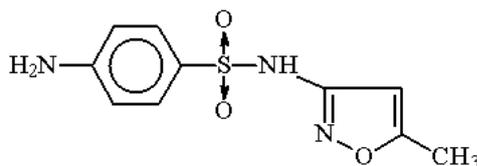


Figura 1. Estrutura química do sulfametoxazol.

Em estudo realizado por Hernando e colaboradores (2006) fica evidente a frequência com que o antibiótico sulfametoxazol é encontrado em águas e sedimentos, usualmente em concentrações da ordem de ng L^{-1} . De acordo com comentários de Clara *et al* (2005), a concentração de antibióticos como sulfametoxazol em esgoto doméstico descreve um comportamento sazonal, com maiores concentrações nos meses de inverno.

Estudos têm buscado quantificar a presença de fármacos em estações de tratamento bem como medir a capacidade de remoção dessas espécies nas estações. A Tabela 1 apresenta valores de concentrações de sulfametoxazol reportadas em afluentes e efluentes de estações de tratamento, bem como, a eficiência de remoção alcançada nessas estações, sendo possível verificar que o percentual de remoção deste fármaco é variável e extremamente dependente das condições de tratamento.

Podemos observar que o monitoramento de fármacos em amostras de esgoto e águas naturais se apresenta bastante complexo, principalmente em razão da baixa concentração desses compostos no ambiente, usualmente na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , e da complexidade das matrizes em questão. Desta forma é usual a utilização de processos preliminares de separação/pré-concentração, principalmente recorrendo-se a sistemas de extração em fase sólida.

Em função da baixa concentração desses compostos o emprego de técnicas instrumentais fundamentadas em cromatografia em fase líquida acoplada a detectores de espectrometria de massas é bastante frequente (Pedrouzo *et al*, 2009; Nieto *et al*, 2008). No entanto, recentemente tem sido reportado na literatura o emprego de procedimentos fundamentados em detecção espectroscópica (Wang *et al*, 2008; Wang *et al*, 2006), permitindo limites de quantificação compatíveis com a concentração de fármacos em esgoto e águas naturais.

Tabela 1. Concentração e Eficiência de Remoção de SMX encontrados em estações de tratamento (em $\mu\text{g L}^{-1}$).

Composto (Classe)	Concentração no Afluente	Concentração no Efluente	Eficiência de Remoção %	Referência
	0,65	0,29	66-87	McClure <i>et al</i> , 2007
SMX (Antibiótico)	0,024-0,145	0,091	32-66	Clara <i>et al</i> , 2005
	0,39-1,00	0,31	20	Brown <i>et al</i> , 2006
	n.r.	n.r.	60	Gobel <i>et al</i> , 2007
	0,60	0,20	67	Carballa <i>et al</i> , 2004

n.r.: não reportado.

É importante salientar, finalmente, que a elevada resistência da molécula de SMX frente à degradação biológica natural já foi demonstrada (Drillia *et al*, 2005), o que necessariamente implica na necessidade de sistemas alternativos de tratamento.

2.3. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR INTERFERENTES ENDÓCRINOS (ESTROGÊNIOS)

Interferentes endócrinos correspondem a um numeroso grupo de espécies químicas, as quais podem danificar o órgão endócrino, alterar a sua função, interagir com receptores hormonais ou alterar o metabolismo de hormônios em órgãos endócrinos, alterações estas que podem provocar o surgimento de diversas anomalias no sistema reprodutivo, com destaque para infertilidade, câncer de próstata, síndrome da menopausa, masculinização e feminização de espécies (Janex-Habibi *et al*, 2009; Reis *et al*, 2006).

Várias são as substâncias que possuem a capacidade de afetar o sistema endócrino, incluindo substâncias sintéticas (ex. alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policlorados, bisfenol A, fármacos, dentre outras) e naturais (estrogênios e fitoestrogênios) (Thomas, 1998; Jørgensen, 2000).

Estrogênios como o 17β -estradiol e seus metabólitos, estriol e estrona, são produzidos naturalmente por mamíferos, sendo excretados principalmente por mulheres em idade fértil. Por sua vez, estrógenos sintéticos, como o 17α -etinilestradiol, são usados extensivamente como contraceptivos e com propósitos terapêuticos, principalmente para

o controle da síndrome da menopausa e do câncer de próstata (Reis *et al*, 2006). A estrutura química destes estrógenos é apresentada na Figura 2, enquanto que a quantidade média excretada por humanos é apresentada na Tabela 2.

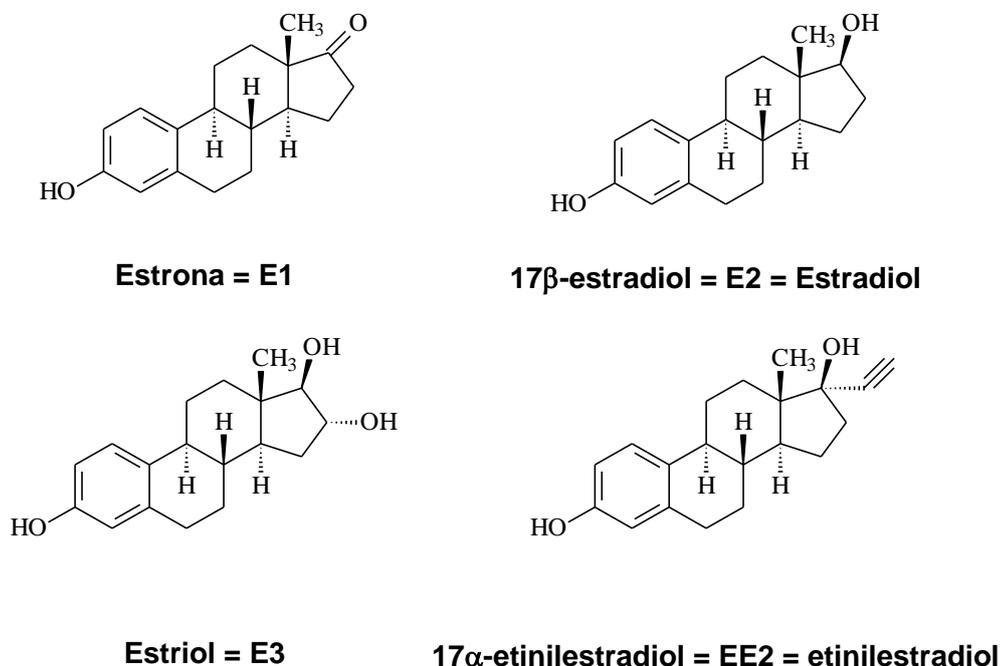


Figura 2. Estrutura química dos principais hormônios estrógenos

Tabela 2. Quantidade média de estrógenos excretados diariamente na urina de humanos (Fonte: Reis *et al*, 2006)

Estrógeno	Excreção ♂ (μg/dia)	Excreção ♀	Excreção ♀	Excreção ♀
		menstruação (μg/dia)	gravidez (μg/dia)	menopausa (μg/dia)
17β-Estradiol	1,6	3,5	259	2,3
Estrona	3,9	8,0	600	4,0
Estriol	1,5	4,8	6000	1,0

17α-etinilestradiol usado como contraceptivo é excretado na ordem de 35μg/dia pelas mulheres.

Diversos trabalhos orientados a identificar e quantificar a presença de hormônios em águas naturais foram desenvolvidos na última década. Na Tabela 3 encontram-se alguns valores de concentrações de estrogênio reportadas em águas superficiais, subterrâneas e potáveis.

Tabela 3. Quantidade média de estrógenos encontrados no meio aquoso em ng L⁻¹.
(Fonte: Adaptado de *Liu et al, 2009*)

	Água superficial	Água subterrânea	Água potável
17β-estradiol (E2)	<0,3-5,5 [1]	n.d-45 [2]	0,2-2,1 [11]
	0,6-1,0 [3]	6-66 [9]	2,6 [12]
	<0,8-1,0 [4]	13-80 [10]	n.d-2,6 [13]
	2-6 [5]	n.d-0,79 [14]	
	n.d-8,8 [6]		
	<0,7-1,7 [7]		
	1,6-15,5 [8]		
17α-etinilestradiol (EE2)	<0,1-4,3 [1]	n.d-0,94 [14]	0,15-0,5 [11]
	<0,3-0,4 [4]		
	n.d-1 [5]		
	5,7-30,8 [8]		
	0,1-5,1 [11]		
	n.d-4,6[13]		

[1]Belfroid *et al*, 1999; [2]Swartz *et al*, 2006; [3] Isobe *et al*, 2003; [4] Vethaak *et al* 2005; [5] Lagana *et al*, 2004; [6] Kolok *et al*, 2007; [7] Kolodziej e Sedlak, 2007; [8] Shen *et al*, 2001; [9] Peterson *et al*, 2000; [10] Wicks *et al*, 2004 citado por Campbell *et al*, 2006; [11] Kuch and Ballschmiter, 2001; [12] Roefler *et al*, 2000 citado por Nghiem *et al*, 2004; [13] Morteani *et al*, 2006; [14] Hohenblum *et al*, 2004.

Além do monitoramento de águas naturais, vários estudos têm objetivado a quantificação da presença de estrogênios em estações de tratamento, bem como avaliar a capacidade de remoção dos mesmos nas estações (Tabela 4).

O fato de encontramos estrogênios tanto em águas naturais, como em águas tratadas, é um fator preocupante devido à estrogenicidade apresentada por esses compostos. Desbrow *et al* (1998) e Jobling *et al* (1998), por exemplo, demonstraram que o estrogênio natural 17β-estradiol, assim como o estrogênio sintético 17α-etinilestradiol, são responsáveis pela maior parte da atividade estrogênica detectada em efluentes de uma estação de tratamento de esgoto no Reino Unido. Nestes trabalhos, concentrações de 17β-estradiol entre 1 e 80 ng L⁻¹ foram encontradas, assim como concentrações bastante menores de 17α-etinilestradiol (0,2-7 ng L⁻¹). Mais recentemente, Pawlowski *et al* (2004) publicaram resultados de um estudo de monitoramento de estrógenos em

efluentes de uma estação de tratamento de esgoto na Alemanha, relatando concentrações de 17β -estradiol entre 12 e 65 ng L^{-1} .

Tabela 4. Quantidade média de estrógenos encontrados em estações de tratamento (em ng L^{-1}) e percentual de remoção (Adaptado de *Liu et al, 2009*).

	afluente	efluente	% remoção	Referência
17β-estradiol (E2)	4,0-2,5	0,35-3,5	59 a 98	Baronti <i>et al, 2000</i>
	11	1,6	85	D'Ascenzo <i>et al, 2003</i>
	35-125	n.d-30	44 a 100	Clara <i>et al, 2005</i>
	2,4-26	0,2-14,7	-18,5 a 98,8	Servos <i>et al, 2005</i>
	17-150	<0,8	-	Vethaak <i>et al, 2005</i>
	22,0	0,95	96	Braga <i>et al, 2005</i>
	n.d-161,6	n.d-5,4	52 a 99	Robert <i>et al, 2007</i>
	0-11	0-158	-	Fernandez <i>et al, 2007</i>
17α-etinilestradiol (EE2)	0,40-13	n.d-1,7	52 a 100	Baronti <i>et al, 2000</i>
	4,9-7,1	2,7-4,5	33-45	Cargouet <i>et al, 2004</i>
	<0,3-5,9	<0,3-2,6	-	Vethaak <i>et al, 2005</i>
	3-70	n.d-5	33,3 a 100	Clara <i>et al, 2005</i>
	<0,7-14,4	<0,7-4,1	71 a 93	Drewes <i>et al, 2005</i>
	n.d-1,2	n.d-0,6	55	Robert <i>et al, 2007</i>
	0-2	0-178	-	Fernandez <i>et al, 2007</i>

No Brasil, estudos de monitoramento de estrogênios naturais em esgoto doméstico na Penha-RJ, foram realizados em 1997 (Ternes *et al, 1999*). Os resultados indicaram concentrações de 17β -estradiol da ordem de 21 ng L^{-1} , assim como a sua remoção parcial por processos de filtro biológico e sistema de lodos ativados. Mais recentemente, Sodr e *et al* (2007) relataram a presença de pelo menos dez interferentes endócrinos em águas superficiais da região metropolitana de Campinas (SP), com destaque para estrógenos como 17β -estradiol, estrona e 17α -etinilestradiol.

2.4. EUTROFIZAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS

A eutrofização (do grego “eu trophein”, que significa bem nutrido) é um processo natural, causado pelo enriquecimento nutricional do sistema aquático, principalmente pelo aumento da disponibilidade de fósforo e nitrogênio. Quando na ausência de contribuições

antrópicas, o processo ocorre de forma lenta, sendo resultante do acúmulo de nutrientes provindos, por exemplo, do escoamento superficial. Contrariamente, na presença de contribuições antrópicas, tipicamente esgoto doméstico, o processo da eutrofização se desenvolve rapidamente, com consequências bastante diversas (Von Sperling, 1996). Em função do grau de trofia, os meios hídricos podem ser classificados em ultraoligotrófico (concentração muito baixa), oligotróficos (concentração baixa), mesotróficos (concentração média), eutróficos (concentração alta) e hipereutróficos (altíssima concentração) (Von Sperling, 1996; Baptista, *et al*, 2002).

O aspecto mais visível deste fenômeno é a floração (ou *bloom*), caracterizada pelo crescimento exagerado de organismos aquáticos autotróficos, principalmente fitoplâncton e macrófitas (Valente, *et al*, 1997). Além de dificultar a captação de água e o seu tratamento por processos de filtração, coagulação, floculação e sedimentação, acarreta uma maior demanda de produtos químicos.

A presença destes organismos provoca efeitos adversos no meio hídrico, dentre os quais se destacam a perda de diversidade biológica, em função da redução do oxigênio dissolvido e da penetração de luz, a depreciação da qualidade do corpo hídrico, principalmente em função de alterações visuais e surgimento de sabores e odores desagradáveis (Fernandes, 2008), e a produção de metabólitos secundários tóxicos, os quais podem causar desde uma leve intoxicação gástrica até a morte (Bartram, 1999).

Em geral, a grande preocupação com o processo de eutrofização está centralizada na ocorrência de florações de cianobactérias (Figura 3), as quais podem liberar toxinas no meio hídrico, como resultado do fenômeno natural de auto-proteção contra predadores ou pela lise celular ocasionada pela ação dos sistemas de tratamento (ex. uso de algicidas, Fernandes, 2008, Chorus, *et al*, 1999), provocando efeitos deletérios nos consumidores (Tundisi, *et al*, 2005).



Figura 3. Floração de cianobactérias. Fonte: EPA (A) e USGS (B).

2.4.1. Cianobactérias

As cianobactérias são microrganismos procariotos, de origem estimada em cerca de 3,5 bilhões de anos (Azevedo, 2006), comumente chamados de “algas azuis”, em função da sua capacidade fotossintética e coloração característica. Esta categoria inclui cerca de 40 gêneros, sendo os principais *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Microcystis*, *Nostoc*, *Oscillatoria* e *Planktothrix* (Carmichael, 2001).

O primeiro registro de florações ocorreu no lago Alexandrina na Austrália, em 1878 (Pitois, *et al*, 2000; Zuraell *et al*, 2005). Depois deste episódio, inúmeros casos de intoxicações devido a águas contaminadas com cianobactérias foram relatados, registrando-se, inclusive, mortes de animais e de seres humanos (Chorus, *et al*, 1999).

As intoxicações por cianobactérias em seres humanos podem ocorrer por inalação, contato dermal, bioacumulação na cadeia alimentar, ingestão oral ou intravenosa (Calijuri, 2006). O primeiro registro data de 1931, com um surto de gastroenterite em uma série de cidades que se localizam as margens do rio Ohio (Carmichael, 2001).

No Brasil, um caso grave de intoxicação intravenosa ocorreu em Caruaru em 1996, onde 116 pacientes submetidos à hemodiálise apresentaram sérios sintomas de intoxicação. Destes, 52 acabaram morrendo, vítimas de intoxicação por microcistina (Azevedo *et al*, 2002, Carmichael, 2001; Chorus, *et al*, 1999).

As toxinas são classificadas conforme seu mecanismo de atuação, podendo ser hepatotóxicas, neurotóxicas e dermatotóxicas (irritantes ou alérgicas) (Sivonen, 1999). Uma classificação adicional pode ser estabelecida em função da sua estrutura química, o que permite a identificação de ciclopeptídeos, alcalóides e lipossacarídeos (Chorus, *et al*, 1999). A especificidade destas toxinas nos grupos, gêneros e os órgãos que são atingidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Características gerais das cianotoxinas (Chorus, *et al*, 1999).

Grupo tóxico	Órgão alvo em mamíferos	Gênero das Cianobactérias
Ciclopeptídeos		
Microcistina	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularina	Fígado	<i>Nodularia</i>
Alcalóides		
Anatoxina-a	Sinapse nervosa	<i>Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a(S)	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
Aplysiatoxinas	Pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
Cylindrospermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Lyngbyatoxina-a	Pele, trato gastrointestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxina	Membrana do axônio	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
Lipossacarídeos (LPS)	Potencialmente irritante, afeta qualquer tecido exposto	Todos

No Brasil, as florações já foram identificadas em mananciais de abastecimento nas regiões Sul, Sudeste, Norte e Nordeste. Mesmo assim, as análises para monitoramento das cianobactérias e cianotoxinas são procedimentos pouco usuais. Mesmo sendo o primeiro país a ter uma lei Federal (Portaria nº 1.469/2000, reformulada para a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde), definindo as normas, apresentando padrões de potabilidade e obrigando a determinação da densidade, monitoramento e análise das cianobactérias, um controle rigoroso ainda não foi implementado na maioria dos Estados Brasileiros (FUNASA, 2007).

Dentre os grupos apresentados na Tabela 5, os mais preocupantes com relação à saúde humana são os da Microcistina e da Nodularina, as quais correspondem à hepatotoxinas que se acumulam no fígado, podendo ocasionar hemorragia intra-hepática

e choque hipovolêmico (aumento do fígado), principalmente quando as exposições são de longo prazo (Chorus e Bartram, 1999). Os sintomas apresentados por pessoas intoxicadas pelas hepatotoxinas são: vômito, fraqueza, extremidades frias, diarreia e, em alguns casos, a morte (Azevedo, 2006).

As microcistinas possuem estrutura heptapeptídica característica (Figura 4), sendo que os sete anéis peptídicos correspondem a três D-aminoácidos, dois L-aminoácidos e dois resíduos de MDha e Adda. Existem aproximadamente 50 espécies de microcistinas, as quais são diferenciadas pela constituição dos L-aminoácidos na posição X e Y. Dentre estas, destaque deve ser dado a microcistina-LR (X=leucina, Y=arginina), principalmente em razão da sua elevada toxicidade e da frequência com que aparece em episódios de contaminação, principalmente no Brasil (Chorus e Bartram, 1999).

Estudos realizados por Fawell *et al* (1994) e Falconer *et al* (1994) permitiram estabelecer a quantidade máxima de microcistina-LR aceitável para ingestão diária por humanos (0,04 µg/kg de peso corpóreo, Chorus e Bartram, 1999). Fundamentando-se neste limite, a Organização Mundial da Saúde estabeleceu o limite máximo aceitável de microcistina-LR em água potável (1,0 µg L⁻¹), valor este que foi incorporado no adendo das Normas para Qualidade da Água Tratada publicado em 1998 (WHO, 1998).

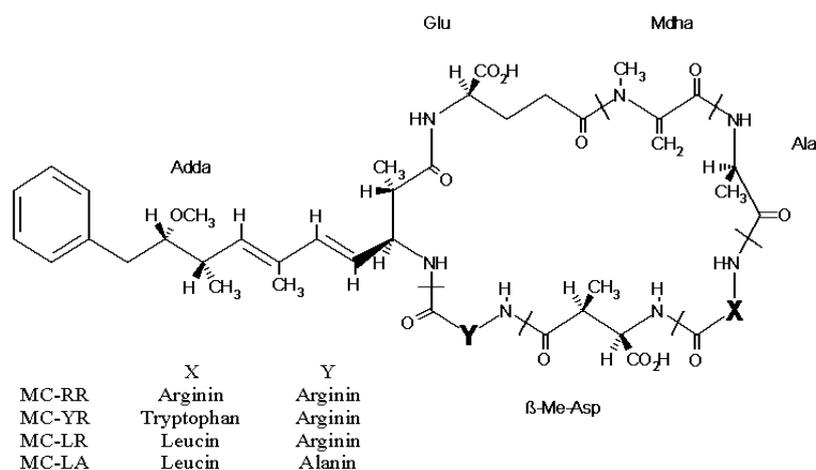


Figura 4. Estrutura genérica das microcistinas (Fonte: Cyanobacteria Platform, 2010).

2.5. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR CONTAMINANTES DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL

Normalmente, o tratamento da água e de resíduos líquidos é realizado por rotinas convencionais, envolvendo processos físicos, químicos e biológicos. O esgoto doméstico, por exemplo, deve ser tratado em ETEs, nas quais se associam processos mecânicos (gradeamento de materiais grosseiros), físicos (sedimentação de sólidos suspensos),

químicos (coagulação) e biológicos, nos quais a matéria orgânica é degradada por consórcios de microrganismos (Braile e Cavalcanti, 1993).

De maneira geral, tem se observado que os processos convencionais de tratamento apresentam escassa utilidade na remoção de fármacos, estrogênio e cianotoxinas. Estudos desenvolvidos por Hernando *et al* (2006), por exemplo, demonstram a presença de fármacos de relevância em efluentes de ETEs, confirmando a baixa eficiência de remoção (menor que 10%) dos sistemas convencionais de tratamento (Melo, 2009).

Estudos realizados por Ying e colaboradores (2009) demonstram a presença de estrogênios nos efluentes de ETEs em concentrações da ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, o que também confirma o baixo rendimento dos métodos convencionais na remoção de estrogênios (Zorita *et al*, 2009; Krauze *et al*, 2009; Bolong *et al*, 2009; Ying *et al*, 2009).

Na ocorrência de “blooms” de cianobactérias, as empresas de abastecimento de água recorrem a processos físicos convencionais. Por motivos óbvios, estes processos devem ser realizados de maneira a permitir a remoção de cianobactérias, sem promover a lise celular e a consequente liberação de toxinas (FUNASA, 2003). De uma forma geral, estes métodos são eficientes na remoção de células e material particulado, mas ineficazes para resíduos extracelulares, como as cianotoxinas (Chow *et al*, 1999, Hoeger *et al*, 2005).

Se considerarmos que em muitas localidades o esgoto doméstico não é submetido a nenhum tipo de tratamento, sendo despejado in natura, a problemática da contaminação por substratos deste tipo alcança dimensões realmente preocupantes. Ficando clara a necessidade de buscarmos e desenvolvermos formas alternativas de tratamento para estes contaminantes.

2.5.1. Processos físicos

Os processos físicos de tratamento de águas residuais são fundamentados principalmente na floculação, sedimentação, centrifugação e filtração (Freire *et al*, 2000), processos estes que permitem a transferência do contaminante, sem degradação. Em geral referidos processos se mostram eficientes na clarificação dos resíduos, permitindo a remoção de grande parte do material particulado, sendo particularmente úteis na forma de pré ou pós-tratamentos (Freire, 2000; Kunz, 2002; Melo, 2009).

Deve ficar claro que a eficiência das ETEs na remoção destes micropoluentes é fortemente dependente das propriedades físico-químicas de cada composto. Estudos realizados em ETEs da Alemanha e Finlândia, por exemplo, confirmam excelente

remoção de fármacos como ácido acetilsalicílico (99%) e ibuprofeno (92%), assim como remoção parcial de carbamazepina (7%) e diclofenaco (26%) (Ternes, 1998; Melo, 2009).

Compostos com característica polares tendem a permanecer na fase aquosa, favorecendo sua entrada aos corpos hídricos. Compostos poucos polares são removidos principalmente por processos de adsorção em ETEs que utilizam lodos ativados, sendo esta a principal forma encontrada para a remoção de estrógenos (Carballa, 2004; Fent, 2006; Radjenovic, 2007; Melo, 2009).

Em estudo realizado por Rudder *et al* (2004), foram comparadas as eficiências de remoção do 17 β -etinilestradiol (EE2) de reatores de areia, carvão ativado granular (CAG) e MnO₂ granular. Remoções da ordem de 17% foram observadas utilizando areia, 82% para MnO₂ e >99% para CAG. Entretanto, os autores deixam claro que em concentrações da ordem de ng L⁻¹, usualmente encontradas em amostras reais, a capacidade de adsorção do CAG diminui drasticamente devido a presença de outros contaminantes, o que demanda substituições mais frequentes e encarecimento do processo.

Utilizando o CAG como uma das substâncias adsorventes, Zhang e Zhou (2005) observaram o estabelecimento do equilíbrio de adsorção de E2 somente após 125 horas. Adicionalmente, o estudo demonstrou a relevância de parâmetros operacionais como concentração do adsorvente, pH, salinidade do meio, presença de ácidos húmicos e surfactantes, os quais alteram o processo de adsorção.

Veras (2006), utilizando carvão de coco e outros carvões produzidos no Brasil, obteve remoções de E2 entre 80 e 95%, enquanto que em estudo similar, Snyder *et al* (2007) relata remoções superiores a 90% dos compostos E1, E2, E3, e EE2, utilizando carvão ativado particulado (CAP) e CAG. Neste último trabalho, os autores se mostram preocupados com a disposição final dos materiais adsorventes, uma vez que, de maneira geral, a sua regeneração é bastante onerosa.

Outra forma de remover os desreguladores endócrinos de águas superficiais, águas residuárias e de esgoto é sugerida por Liu *et al* (2009). O processo consiste na associação de processos de adsorção em carvão ativo com a técnica de filtração por membranas. Neste estudo são citados diversos trabalhos, os quais permitem a observação de vantagens associadas, como por exemplo, à facilidade de produzir sistemas compactos. Amorim (2007), entretanto, salienta algumas limitações dos sistemas fundamentados no uso de membranas, dentre as que destacam-se a deposição dos solutos e o entupimento dos poros.

A comparação de vários estudos recentes permite observar uma eficiência de remoção de estrogênios extremamente dependente da natureza da membrana. Assim, eficiências de remoção muito diferentes são observadas com o uso de membranas

convencionais (Moons e Bruggen, 2006) e modificadas (Jin *et al*, 2007), membranas de nano e ultrafiltração (Yoon *et al*, 2006), o que dificulta, conforme apontado por Yoon *et al* (2006) e Moons e Bruggen (2006), a escolha de uma membrana para a remoção de várias espécies de interesse.

Os processos físicos de tratamento de águas residuais contaminadas por cianobactérias e cianotoxinas mostram-se somente eficientes na clarificação dos resíduos, permitindo a remoção de grande parte do material particulado. No entanto, a remoção de micropoluentes solúveis, como cianotoxinas, costuma se apresentar bastante ineficiente (Chow *et al*, 1999; Himberg *et al*, 1989).

Sendo assim, a remoção de cianotoxinas do corpo aquático contaminado pode ser realizada por adsorção em carvão ativado (Newcombe, 2002, Cook *et al* 2001, Lambert *et al*, 1996), com o inconveniente do processo não degradar a toxina, aumentando os custos com a destinação do resíduo formado (Cook e Newcombe, 2002).

Lawton e colaboradores (1998) demonstram que apenas 50% das cianotoxinas são eliminadas pelos filtros convencionais, com o inconveniente das toxinas retidas no filtro permanecerem intactas, tendo que ser feito outro processo para a degradação ou eliminação do problema.

Nos últimos anos, processos de separação molecular fundamentados no uso de membranas (ex. ultra e nanofiltração) têm sido propostos para o tratamento de águas contaminadas por cianotoxinas, com resultados excelentes (Gijsbertsen-Abrahamse *et al*, 2006, Muntisov e Trimboli, 1996, Fawell *et al*, 1993). Embora a eficiência de remoção possa superar 98% (Chow *et al*, 1997), este tipo de processos apresenta custos operacionais bastante elevados, o que dificulta a proposta de sistemas operando em grande escala (Lawton e Robertson, 1999).

A osmose reversa é um método eficaz na remoção de microcistinas, com uma eficiência de 95% (Neumann e Weckesser, 1998; Vuori *et al* 1997), com o inconveniente de não conseguir tratar águas com elevada carga orgânica. Além disso, a osmose reversa, como os demais processos físicos, somente remove o contaminante da matriz, sem ocorrer a destruição do metabólito contaminante (Lawton e Robertson, 1999).

2.5.2. Processos Biológicos

Os processos biológicos baseiam-se na oxidação bioquímica de compostos orgânicos, utilizando consórcios de microrganismos, usualmente bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários (Bento *et al*, 2005). Embora a sua eficiência possa ser bastante elevada no tratamento de resíduos biodegradáveis, processos de natureza

biológica apresentam o inconveniente de produzir uma grande quantidade de biomassa (lodo), a qual, apresentando uma elevada capacidade de adsorção, incorpora elevadas concentrações de poluentes (Kunz *et al*, 2002; Souza *et al*, 2004), inviabilizando o seu reaproveitamento.

Os processos biológicos utilizados para a degradação de fármacos são usualmente fundamentados em sistemas de lodo ativado, os quais permitem o tratamento de grandes volumes de resíduos. Infelizmente, mesmo utilizando consórcios previamente adaptados ao resíduo, estes sistemas costumam apresentar baixa eficiência de degradação de espécies resistentes, as quais, inclusive, podem apresentar potente efeito tóxico frente aos microrganismos. Em geral, sistemas convencionais de lodo ativado permitem taxas de remoção de fármacos da ordem de 50% (Clara, 2005,; Radjenovic, 2007, Melo, 2009).

A degradação dos fármacos azitromicina, claritromicina, (anidro-) eritromicina, N4-acetil-sulfametoxazol e roxitromicina por um processo biológico fundamentado em sistemas de lodo ativado foi estudada por Joss *et al* (2006), observando-se baixa remoção.

Drillia *et al* (2005), utilizando um sistema de lodo ativado, estudou a degradação de soluções aquosas de sulfametoxazol, demonstrando que a degradação deste fármaco somente é possível na ausência de fontes auxiliares de carbono e nitrogênio. Na presença de acetato e nitrogênio amoniacal, por exemplo, o fármaco permanece inalterado.

O processo atualmente mais utilizado em todo mundo no tratamento de águas residuárias é o de lodos ativados (Liu *et al*, 2009). Foram estudados e avaliados por Svenson *et al* (2003) a estrogenicidade de 20 estações de tratamento de esgoto da Suécia. Eles observavam que esta forma de tratamento reduz a estrogenicidade da matriz contaminante e que as estações que operam com lodo ativado mostraram-se mais eficientes que as que operam com filtros biológicos, sendo confirmado por estudos de Ternes *et al* (1999) onde a eficiência média de remoção obtida pelo processo de lodos ativados para E1, E2 e EE2 foi de 83%, 99,9% e 78%, respectivamente.

Shi *et al* (2004) estudaram a degradação de estrogênios por um processo biológico fundamentado em sistema de lodo ativado com bactérias nitrificantes (NAS, do inglês nitrifying activated sludge) e bactérias oxidantes de amônia. Utilizando esta técnica, 98% do E2 foi degradado no período de 2 horas usando NAS, porém, parte do E2 foi convertida em E1 e a degradação de E1 gerou intermediários que só foram completamente degradados após 72 horas. A degradação de EE2 só foi possível após um período de 6 dias e a degradação dos subprodutos gerados de EE2 e E3 não foram mais detectados após 72 horas. Baronti *et al*, (2000) e Johnson *et al*, (2007) também

confirmam que em sistemas de tratamento por lodos ativados ocorre a transformação de E2 em E1.

Na última década, inúmeros fungos (ex. *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus sajor-caju*) e bactérias (ex. *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp*) foram propostos para a degradação de poluentes resistentes à outros processos biológicos de degradação (Kunz, *et al*, 2002; Kamida *et al*, 2005). Em geral, os processos se mostram eficientes e com baixo custo operacional. Entretanto, a extrema sensibilidade destes sistemas às cargas de choque dificulta o estabelecimento de rotinas de tratamento, principalmente envolvendo resíduos que apresentam variabilidade na sua composição.

Dentro deste contexto podemos citar a degradação da microcistina pelas bactérias *Pseudomonas sp.* e *Bacillus sp* (Ji, *et al* 2009), que mostra uma eficiência de remoção entre 40 e 67%, para tempos de retenção de 6 a 7 dias. Em outro estudo, foram utilizadas bactérias do gênero *Burkholderia sp* (Lemes *et al* 2008) com uma diminuição da concentração inicial de 90% depois de 45 dias. Outros estudos relatam uma degradação por bactérias de 90% do total de microcistinas entre 2 e 10 dias, dependendo da concentração da toxina (Chorus e Bartram, 1999).

2.5.3. Processos químicos

Nos processos químicos, a oxidação dos contaminantes é promovida pelo uso de oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2), permanganato (MnO_4^-) e ozônio (O_3), o que, de maneira geral, não permite a completa mineralização dos contaminantes (Vella *et al*, 1993; Lawton, 1999). De modo geral, esta forma de tratamento não consegue obter a mineralização completa dos contaminantes, podendo em alguns casos formar subprodutos mais tóxicos que o contaminante inicial (Vella, 1993; Melo, 2009).

Em estudo realizado por Hua *et al* (2006) ficou demonstrada a potencialidade da ozonização na eliminação de fármacos, como carbamazepina, cafeína e cotinina, em amostras de água contaminada, permitindo a obtenção de concentrações finais abaixo do limite de detecção da metodologia utilizada.

Alguns estudos fundamentados na utilização de ozônio e cloro relatam uma elevada eficiência na degradação de cianotoxinas, mas com o inconveniente da formação de subprodutos tóxicos em quantidades usualmente acima do permitido na legislação para as ETEs e ETAs (Mondaro *et al*, 2006; Acero *et al*, 2005; Senogles *et al*, 2000; Rodríguez *et al*, 2007; Rositano *et al*, 2001; Lawton, 1999).

Em função do elevado potencial tóxico das cianotoxinas e dos inconvenientes apresentados por grande parte das rotinas convencionais de tratamento, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo de novas alternativas de tratamento. Dentro deste contexto é possível destacar técnicas de tratamento que previnem o crescimento de cianobactérias e, conseqüentemente, a produção de cianotoxinas, pelo uso de macrófitas aquáticas flutuantes, as quais, consumindo nutrientes (nitrogênio e fósforo), impedem a incidência de eutrofizações no meio aquático (Henry-Silva *et al*, 2008).

Processos fundamentados no uso de radiação ultravioleta também têm sido propostos, com resultados bastante promissores (Tsuji *et al*, 1994; Chorus e Bartram, 1999; Senogles *et al*, 2000). Entretanto, a necessidade de elevadas doses de irradiação (1.530 e 20.000 mJ/cm²), usualmente superiores as utilizadas em rotinas de desinfecção, inviabiliza o tratamento de grandes volumes de água (Westrick *et al*, 2010).

2.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Dentre os novos métodos desenvolvidos com o objetivo de remediar águas contaminadas por poluentes persistentes, presentes em baixa concentração, destaque deve ser dado aos processos oxidativos avançados (POAs). As vantagens mais significativas deste tipo de procedimentos estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos de maior potencial de contaminação (Pirkanniemi e Sillanpää, 2002; Pêra-Titus *et al*, 2004; Freitas *et al*, 2008).

Os POAs baseiam-se na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$, $E^0 = 2,8 \text{ V}$), agente fortemente oxidante e capaz de reagir de maneira rápida e pouco seletiva com inúmeros poluentes de relevância ambiental, promovendo a sua completa mineralização (Melo *et al*, 2009; Zimbron, 2009).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), as principais vantagens dos POAs em relação aos outros processos de remediação são: (a) a capacidade de mineralização do poluente e não somente a transferência de fase; (b) a grande capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; (c) a possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento (pré ou pós-tratamento); (d) as altas velocidades de reação, normalmente em minutos; (e) a melhora das propriedades organolépticas da água e (f) a possibilidade de remediação *in situ*.

As vantagens do processos oxidativos avançados diminuem dependendo das características do efluente a ser tratado (pH, temperatura, quantidade e natureza do

contaminante), as concentrações iniciais entre os reagentes (peróxido de hidrogênio e íons ferrosos).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações utilizando oxidantes fortes, como O_3 ou H_2O_2 , ou pela combinação de semicondutores, como TiO_2 e ZnO , e irradiação ultravioleta (UV) (Mansilla *et al*, 1997). Várias alternativas permitem a eficiente geração de radicais hidroxila, dentre as quais, podemos destacar os sistemas homogêneos e heterogêneos sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6. Principais Processos Oxidativos Avançados.

	Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
Com Irradiação	UV- H_2O_2 Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) O_3/UV $O_3/UV/H_2O_2$ $H_2O_2/$ Ultra-som Plasma/ H_2O	Catalisador/UV Catalisador/UV/ H_2O_2 Like fenton com ferro imobilizado Processos fotoelétrquímicos
Sem Irradiação	Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) O_3-OH^- $O_3-H_2O_2$	Processos eletroquímicos Like fenton com ferro imobilizado

O mecanismo de ação do radical hidroxila é dependente da estrutura do composto a ser degradado, podendo envolver reações de abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, como mostrado a seguir (Nogueira *et al* 2007):

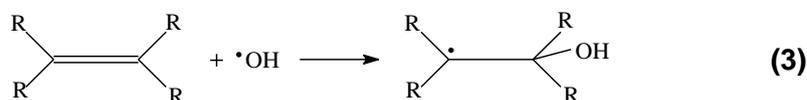
1. Abstração do átomo de hidrogênio.



2. Transferência de elétrons.



3. Adição radicalar.



2.6.1. Processos Fenton

A reação de Fenton foi descrita há mais de um século, sendo aplicada na degradação de compostos orgânicos nocivos no final dos anos 60 (Huang *et al*, 1993). O processo Fenton permite a eficiente degradação de inúmeros substratos de relevância ambiental, em alguns casos conduzindo à formação de CO₂ e H₂O (Neyens, E, 2003), por meio de reações homogêneas que não precisam de nenhum equipamento ou reagente especial (Nogueira *et al*, 2007).

A reação corresponde à formação de radical hidroxila (•OH) a partir da mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos (Equação 4).



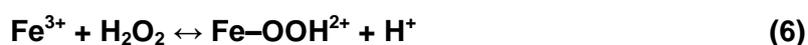
$$K_4 \approx 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Rigg } et al, 1954)$$

Se não existirem compostos orgânicos com os quais o radical hidroxila possa reagir, ocorre uma reação entre o próprio radical hidroxila e o íon ferroso, produzindo íon férrico, finalizando a reação (Equação 5).



$$K_5 = 3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Buxton e Greenstock, 1988).}$$

O íon férrico formado na equação (4) pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio presente na solução, de acordo com a sequência de reações apresentadas nas Equações 6 a 9, com formação de radical hidroperoxila (HO₂•) de menor capacidade oxidante (E° = 1,42 V x ENH).



$$K_6 = 0.001-0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Walling and Goosen, 1973).}$$



$$K_8 = 1,3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (at pH = 3, Bielski } et al, 1985).$$



$$K_9 = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (pH = 3, Bielski } et al, 1985).$$

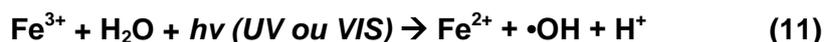
Se o peróxido de hidrogênio estiver em alta concentração poderá atuar como sequestrador de radicais hidroxila (Equação 10), formando radical hidroperoxila $\text{HO}_2\cdot$ e desfavorecendo o processo de degradação (Nogueira *et al*, 2007). Esta característica sequestrante do H_2O_2 foi notada no estudo da degradação de efluentes e herbicidas (Paterlini e Nogueira, 2005), o que demanda um cuidado particular com as concentrações apropriadas dos reagentes utilizados na reação (Yoon, 2001; Neyens, 2003).



$$K_{10} = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Buxton e Greenstock, 1988)}$$

2.6.2. Processo foto-Fenton

Na década de 50, foi verificada a oxidação de compostos orgânicos na presença de íons férricos e radiação ultravioleta (Bates *et al*, 1953). A reação envolve a fotorredução de íons férricos, com a concomitante produção de um equivalente de radical hidroxila (Equação 11).



A produção do íon ferroso e a presença de peróxido de hidrogênio permitem reações Fenton posteriores, o que representa um ciclo catalítico que produz 2 equivalentes de radical hidroxila e que perdura enquanto houver peróxido em solução (Figura 5). Este processo, denominado foto-Fenton, apresenta uma capacidade de degradação substancialmente maior, sendo utilizado na degradação de inúmeros poluentes ambientais (Pignatello, 1992).

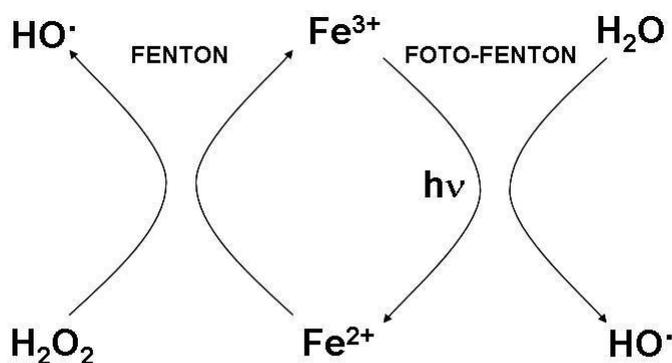
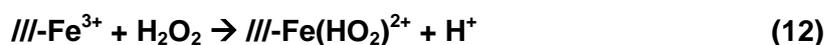


Figura 5. Representação esquemática dos processos Fenton e foto-Fenton.

Embora os processos Fenton e foto-Fenton possam ser aplicados de forma bastante simples, existem alguns inconvenientes que atentam contra a sua aplicabilidade em grande escala. Em primeiro lugar, o processo somente pode ser aplicado em pH inferior a 4, de maneira a se evitar a precipitação de óxidos férricos hidratados (Lam *et al*, 2007), o que obrigaria à utilização de processos de separação, usualmente demorados e dispendiosos.

Para contornar estes inconvenientes, alguns pesquisadores propõem a utilização de processos tipo-Fenton (*Fenton-like*), os quais se fundamentam na reação entre peróxido de hidrogênio e óxidos de ferro, usualmente goethita, hematita, magnetita, ferrosidreto, pirita e lepidocrocita (Matta *et al*, 2007). Estes processos permitem a degradação de compostos orgânicos em uma maior faixa de pH (3-7) (Kwan *et al*, 2003; Oliveira *et al*, 2007), o que favorece o desenvolvimento de sistemas de tratamento para grandes volumes de resíduos e também sua utilização em tratamento de solos contaminados.

Nestes processos, a formação de radical hidroxila se dá pela sequência de reações apresentadas a seguir (equações 12 a 14, Matta *et al*, 2007; Kwan *et al*, 2003):



Alguns exemplos de recentes aplicações de processos Fenton, foto-Fenton e tipo-Fenton, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Alguns exemplos recentes de aplicação de processos Fenton e foto-Fenton.

PROCESSO FENTON			
Matriz	Alvo	Eficiência	Referência
Efluente de indústrias de pesticidas, corantes e polímeros	Nitrobenzeno	Degradação de 90% em 60 min.	Anotai, 2009
Efluente de indústria têxtil	Verde malaquita	Descoloração de 96% em 35 min.	Hameed, 2009
Efluente de indústria bélica	TNT	Redução de 86% de DQO	Barreto-Rodrigues, 2009
Efluente de usinas nucleares	Compostos orgânicos	Redução de 85% de DQO e 69% de COT	Vilve, 2009
PROCESSO FOTO-FENTON			
Efluente de indústria têxtil	Corantes amarelo reativo 3, azul reativo 2, violeta reativo 2	Descoloração de 95%-100% em 10min	Papic, 2009
Chorume	Carga orgânica	Redução de 75% de DQO	Hermosilla, 2009
Efluente de indústria de pesticidas	Pesticidas comerciais: Vydate, Metomur, Couraze, Ditimur-40, Scala	Redução de 50% de DQO	Zapata, 2009
Indústrias de polímeros	PEG, PAM, e PVP	Total mineralização após 2 a três horas	Giroto, 2008
PROCESSO TIPO-FENTON			
Efluente de indústria têxtil	Corante Black 5	Descoloração completa próxima dos 20 min.	Zhou, 2009
Efluente de indústria farmacêutica	Corante Argazol blue	Descoloração completa próxima de 7 min.	Xu, 2009
Subprodutos de incinerações	Efluente da indústria Harbin/China. Dibenzeno-p-dioxinas (PCDD)	Redução de DQO de 57%	Yang, 2009
		Remoção de 97% de PCDD	Lee, 2009

Diversos POAs têm sido empregados na degradação de fármacos de diversas classes terapêuticas, incluindo SMX (Huber, 2003, González, 2007, Ternes, 2003, Abellán, 2007, Cruz, 2010). Mesmo em matrizes de alta complexidade, a utilização destes processos permitiu alta eficiência de degradação. De acordo com Melo (2009), entretanto, são mínimas as informações sobre a identidade dos produtos da degradação e a sua toxicidade após tratamento, sendo estas fundamentais para assegurar a efetividade e segurança da aplicação destes processos.

Alguns métodos envolvendo processos oxidativos avançados têm sido utilizados para o tratamento de desreguladores endócrinos (Linden *et al*, 2007, Huber *et al*, 2003, Colemann *et al*, 2004, Mitamura *et al*, 2004, Malygina *et al*, 2005, Zhang *et al*, 2007, Benotti *et al*, 2009,), porém poucas publicações existem quando se trata de estrogênios (Huber *et al*, 2003, Colemann *et al*, 2004, Feng *et al*, 2005, Yaping e Jiangyong, 2008, Zhao *et al*, 2008). Em todos estes estudos, os POAs mostraram-se bastante eficientes na degradação dos estrogênios.

Embora muitos trabalhos abordem temas relacionados com o surgimento de cianobactérias em reservatórios de água, poucos relatam a elevada eficiência de degradação de processos oxidativos avançados em relação à remediação de águas contaminadas. Dentro deste contexto é possível destacar estudos de degradação por processos Fenton (Zhong *et al*, 2009; Bober, *et al*, 2008, Momani *et al*, 2008; Gajdek *et al*, 2001; Bandala, *et al* 2004) e foto-Fenton (Bandala, *et al* 2004), os quais demonstram a elevada eficiência deste tipo de processo, permitindo completa mineralização das cianotoxinas em tempos de reação inferiores a 180 min.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho consiste em estudar a potencialidade dos processos Fenton, em relação à remediação de águas contaminadas por poluentes de relevância ambiental utilizando um reator contínuo.

Em função do objetivo acima salientado, surgem os objetivos específicos descritos a seguir.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudo da influência de parâmetros experimentais de relevância na capacidade de degradação dos processos Fenton, frente a soluções aquosas contendo o corante modelo azul QR-19. A escolha deste substrato para realização dos estudos preliminares de degradação foi fundamentada na complexidade da sua estrutura, resistência frente a processos oxidativos e de ser de fácil monitoramento espectrofotométrico.

2. Proposta, construção e otimização de um sistema para tratamento contínuo de águas contaminadas, utilizando processos foto-Fenton.

3. Avaliação do desempenho do sistema contínuo no tratamento de soluções aquosas contendo sulfametoxazol, 17 β -estradiol e microcistina-LR.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ESTRATÉGIA DE TRABALHO

O trabalho foi dividido em três etapas fundamentais, cada uma das quais é representada no fluxograma apresentado na Figura 6. Em primeiro lugar, a eficiência de degradação dos processos Fenton e foto-Fenton convencionais foram avaliadas em escala de bancada, utilizando o corante azul QR-19 como substrato padrão. Nesta etapa, o efeito das principais variáveis operacionais foi estudado por sistemas de planejamento fatorial de experimentos, enquanto que a capacidade de degradação dos sistemas foi avaliada por espectrofotometria UV-Vis.

Posteriormente, um sistema para tratamento contínuo foi proposto e construído, sendo utilizado em estudos de degradação do corante modelo por processos foto-Fenton.

Finalmente, a unidade de tratamento foi utilizada em estudos de remediação de águas contaminadas por sulfametoxazol, 17 β -estradiol e microcistina-LR, os dois primeiros utilizando HPLC e o último, controles fundamentados em testes imunoenzimáticos.

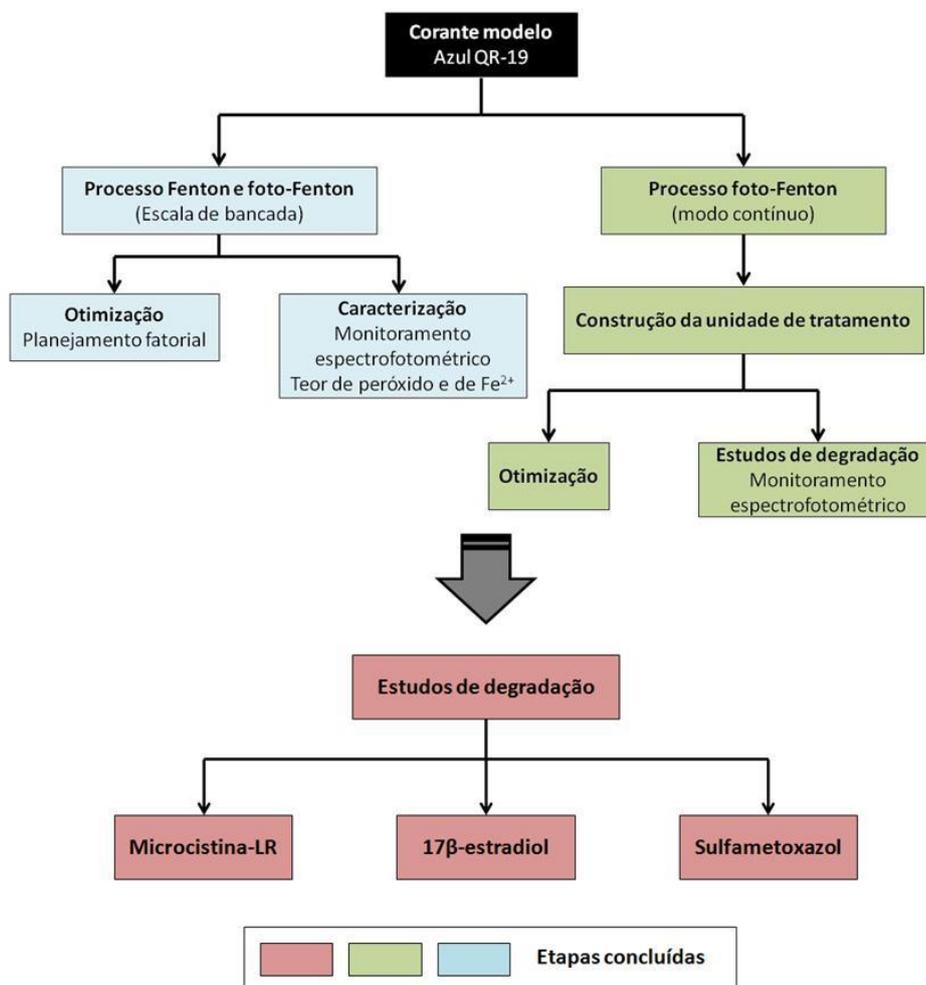


Figura 6. Representação das principais etapas envolvidas no trabalho proposto.

4.2. REAGENTES

Corante reativo azul QR-19 (SIGMA) e Sulfametoxazol (All Chemistry do Brasil[®], 99% de pureza) foram utilizados em solução aquosa, em concentrações de 20 mg L⁻¹.

17 β -estradiol em grau analítico PA (SIGMA) e Microcistina-LR (padrão Labor Life Science) foram utilizados em solução aquosa, em concentrações entre 10 e 100 μ g L⁻¹ e 5 e 50 μ g L⁻¹, respectivamente.

Sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O, ISOFAR) e cloreto férrico (FeCl₃, NUCLEAR) foram utilizados em grau PA de pureza.

Soluções aquosas de peróxido de hidrogênio foram preparadas a partir de solução-estoque 50% (m/V) da Peróxidos do Brasil Ltda. A sua concentração foi regularmente determinada por permanganometria.

Para as análises cromatográficas foram utilizados os solventes: Acetonitrila (JTBaker), Metanol (JTBaker), todos de grau HPLC de pureza. A água ultra-pura foi de qualidade Milli-Q[®].

Outros reagentes (ácidos, bases e sais), foram de grau analítico PA.

4.3. METODOLOGIAS DE TRATAMENTO

4.3.1. Estudos preliminares

Todos os estudos preliminares foram realizados em reatores fotoquímicos de bancada de 200 mL de capacidade, equipados com agitação magnética e sistema de refrigeração por água.

Para aplicação dos processos Fenton, amostras de 200 mL tiveram o seu pH ajustado com solução aquosa de H₂SO₄ (pH 3), sendo posteriormente adicionadas de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, em concentrações previamente otimizadas por sistemas de planejamento fatorial de experimentos.

Os processos foto-Fenton foram aplicados em idênticas condições. Neste caso, a radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução com auxílio de um bulbo de quartzo (radiação UVC) ou vidro Pyrex (radiação UVA).

Em todos os casos, alíquotas foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 μ m) e submetidas a controle analítico.

4.3.2. Tratamento contínuo

A proposta e construção de um reator para tratamento contínuo de águas contaminadas representou um dos principais objetivos deste trabalho. Referido equipamento foi desenhado e construído, conforme pode ser apreciado na Figura 7.

O equipamento é formado por 4 reatores fotoquímicos de PVC (80 cm de altura, 6,5 cm de diâmetro e volume útil de 2,6 L, (Figura 7A), cada um dos quais equipado em sua parte superior por um bulbo de vidro Pyrex (Figura 7C) que protege uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (Figura 7D). Os reagentes, sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, foram adicionados no recipiente inicial (RB: recipiente do lado direito na Figura 7A), que possui uma capacidade total de 20 litros, utilizando um agitador mecânico externo para homogeneização. Posteriormente, a amostra é passada em fluxo ascendente pelos 4 reatores conectados em linha, com ajuda de uma bomba peristáltica, sendo finalmente recebida no recipiente de amostra tratada (RT: recipiente do lado esquerdo na Figura 7A). Na parte inferior de cada reator foi acoplada uma torneira (Figura 7B), por onde são coletadas amostras em intervalos regulares. Estas alíquotas são filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 μm) e submetidas a controle analítico. As Figuras 7E e 7F mostram as lâmpadas ligadas com o reator em funcionamento.

Para facilitar a otimização desta unidade de tratamento, principalmente em relação à vazão de trabalho e tempo de tratamento, estudos preliminares foram realizados com soluções aquosas do corante modelo (azul QR-19).

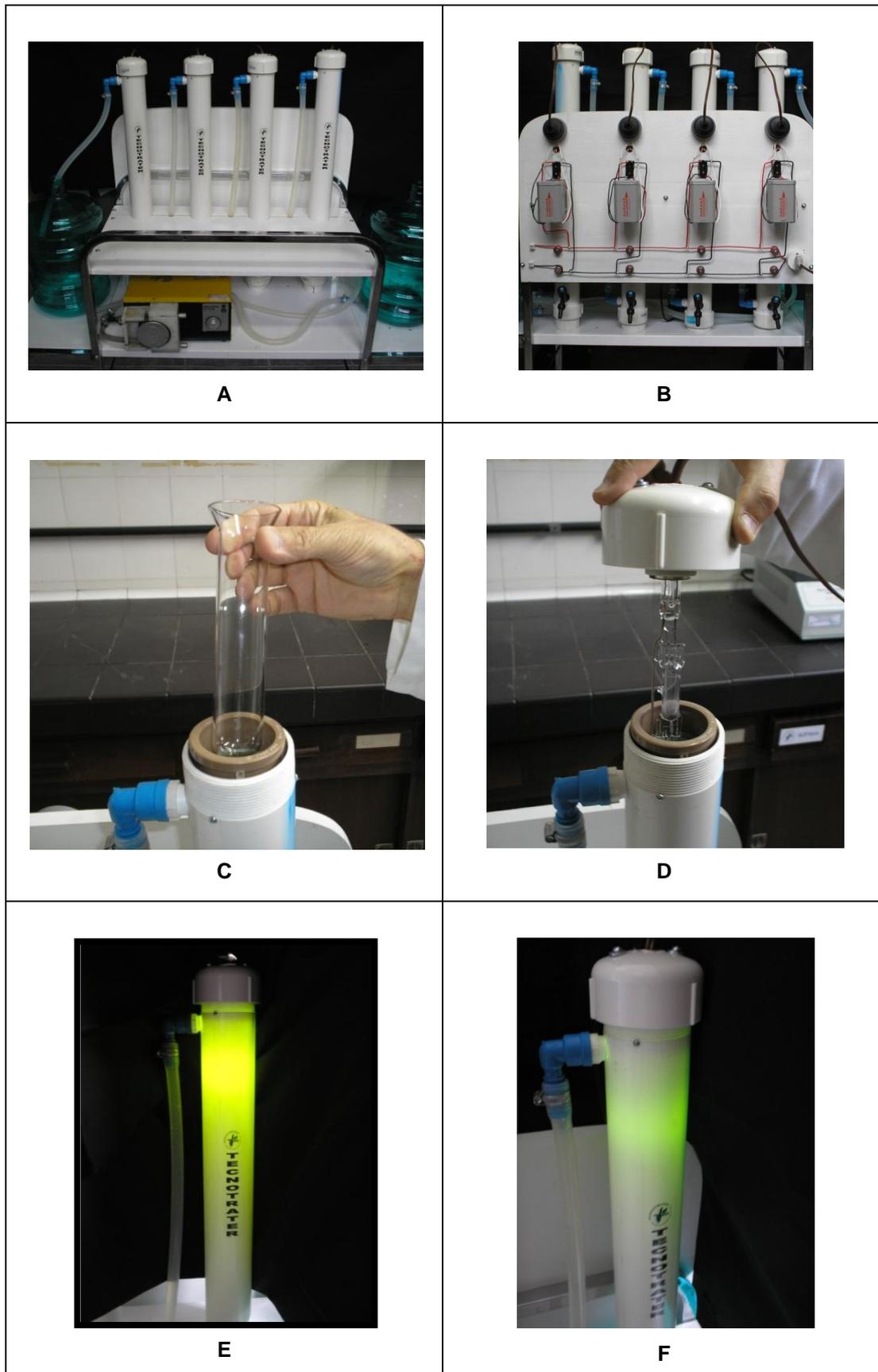


Figura 7. Vista frontal (A) e posterior (B) da unidade de tratamento contínuo e detalhes da localização do bulbo de vidro (C), da lâmpada (D) e do processo de irradiação (E-F).

4.4. CONTROLE ANALÍTICO

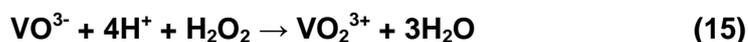
A eficiência das metodologias de tratamento propostas foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

4.4.1. Espectroscopia eletrônica

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401, monitorando-se a região compreendida entre 200 e 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

4.4.2. Consumo de H₂O₂

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada espectrometricamente, utilizando um método modificado a partir de procedimentos descritos na literatura (Silva *et al*, 2004). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm (Equação 15). Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa compreendida entre 2,5 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 1 %, enquanto que o limite de quantificação foi de 2,5 mg L⁻¹.



4.4.3. Ferro (II) e Fe (III)

As determinações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram realizadas via espectroscopia UV-Vis, utilizando método fundamentado na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina, conforme metodologia da APHA-3500 (Fe.D,1995). O teor de Fe²⁺ é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe³⁺ é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva padrão, elaborada com sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ . 6 H₂O].

4.4.4. Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica de

compostos orgânicos a elevadas temperaturas (tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina) e detecção de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5 a 100 mg L⁻¹. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 5 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 2%, enquanto que o limite de quantificação foi de 5 mg L⁻¹ de carbono orgânico.

4.4.5. Análise de Microcistina-LR (Teste ELISA)

A análise pelo método imunoenzimático ELISA foi realizada com o Kit ENVIROLOGIX Quantiplate™ (EP 022), fundamentado na reação entre Microcistina e anticorpos monoclonais específicos (Figura 8).

Cada bateria de análises envolveu o uso de 20 µL de controle negativo (solução isenta de Microcistina), padrões de calibração (0,16; 0,60 e 2,50 µg L⁻¹) e amostras, sendo adicionados nos poços contendo os anticorpos imobilizados. As amostras ficaram em contato com os anticorpos durante 30 min, sob agitação de 200 rpm, após o qual foram retiradas da placa. Posteriormente, foram adicionados 100 µL de conjugado (Microcistina-enzima), reagente que tem por finalidade reagir com os anticorpos não consumidos pelo analito e disponibilizar uma extremidade enzimática. Após 30 min de incubação os poços foram lavados com solução de lavagem (fornecida com o kit), processos que é repetido 3 vezes. Em seguida, foram adicionados 100 µL de substrato, espécie que reage com a enzima disponível, formando um complexo colorido. Após 30 min de incubação é adicionado 100 µL de uma solução de parada para cessar a ação da enzima que promove a cor. Finalmente, as absorbâncias são registradas em 450 nm, sendo que o valor de absorbância é inversamente proporcional à concentração de Microcistina.

O procedimento apresenta uma faixa linear de trabalho compreendida entre 0,16 e 2,50 µg L⁻¹.

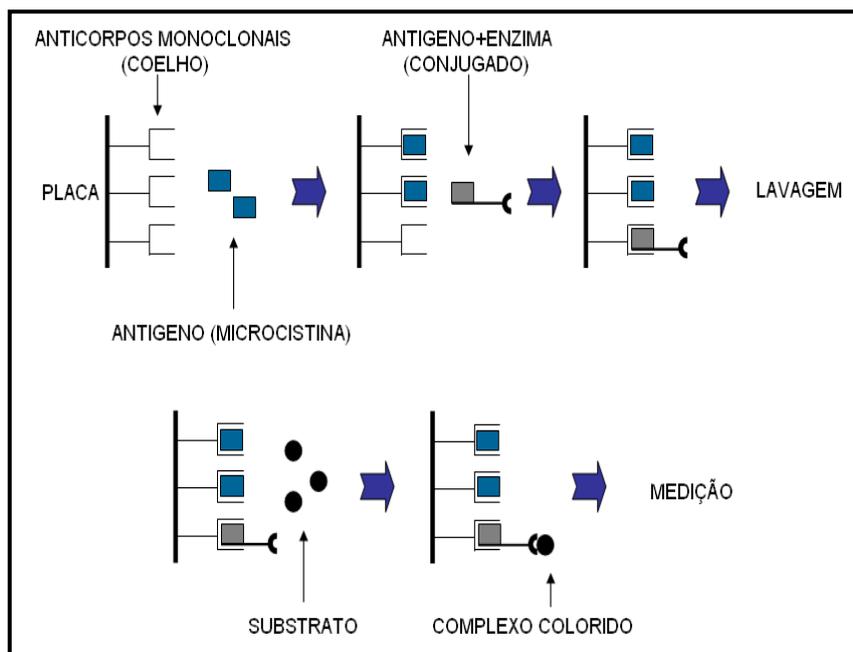


Figura 8. Esquema representativo do ensaio imunoenzimático utilizado para quantificação de Microcistina-LR.

4.4.6. Determinação de sulfametoxazol

A análise da concentração de SMX por HPLC foi realizada em um aparelho Varian Pró-Star, equipado com coluna C18 (CHROMPACK) e detector UV. Os solventes filtrados em membranas de 0,22 μ m utilizados como fase móvel foram degaseificados em banho de ultrasom. A vazão escolhida foi de 0,8 mL min⁻¹ definida por estudos prévios do grupo e o volume de injeção foi de 20 μ L em todas as medidas. A fase móvel utilizada foi composta por 60% acetonitrila e 40% água MiliQ em pH 3,0 acidificada por ácido fórmico 0,1%.

Nas amostras que provém dos experimentos de Fenton e foto-Fenton, antes de serem analisadas por HPLC, tem seu pH elevado para que ocorra a precipitação do íons Ferro, consequentemente cessando a reação de Fenton. Sendo esta solução filtrada por em membrana de 0,22 μ m (polietersulfônica), e a amostra tem seu pH reduzido com ácido sulfúrico para 6,0 para poder ser analisado por HPLC.

4.4.7. Determinação de 17 β -estradiol por HPLC

A análise da concentração de E2 por HPLC foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em um aparelho Varian Pró-Star, equipado com coluna C18 (CHROMPACK) e detector UV. Os solventes filtrados em membranas de 0,22 μ m utilizados como fase móvel foram degaseificados em banho de ultrasom. A vazão

escolhida foi de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ definida por estudos prévios do grupo e o volume de injeção foi de $20 \text{ }\mu\text{L}$ em todas as medidas. Para a fase móvel foi utilizada a proporção de 1:1 de Metanol/Acetonitrila.

As amostras serão submetidas a processo de extração em fase sólida, com o objetivo de pré-concentrar o E2 em baixa concentração. Esta etapa envolve basicamente as seguintes processos: (1) condicionamento do cartucho, (2) extração do analito da amostra, (3) lavagem do cartucho e (4) eluição do analito de interesse para análise.

Os processos de condicionamento, extração e eluição, são mostrados na Tabela 8, a extração foi realizada a vácuo pela fixação dos cartuchos em um sistema Manifold e a solução extraída foi seca com nitrogênio e o volume ajustado para 1 mL pela adição de metanol e ficou conservado em geladeira até análise cromatográfica.

Tabela 8. Descrição do procedimento de SPE utilizado na determinação do 17β -Estradiol.

Procedimento	17β-estradiol
Cartucho extrator	Sílica C18 (Thermo 0,5 g)
	7 mL de acetonitrila
Condicionamento/Lavagem do cartucho	5 mL de metanol
	5 mL de água MiliQ
Volume eluído (Extração)	100 mL de amostra
Secagem do cartucho	10 min com N_2
Eluição do analito	4 x 2,5 mL de acetonitrila

Nas amostras que provém dos experimentos de Fenton e foto-Fenton, antes da realização da extração, tiveram seu pH elevado com NaOH para que ocorra a precipitação do íons ferro, cessando assim a reação de Fenton. Sendo esta solução filtrada em membrana de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ (polietersulfônica), após este procedimento a amostra teve seu pH reduzido para aproximadamente 7,0 para poder ser analisado por HPLC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PALAVRAS PRELIMINARES

É pertinente esclarecer, inicialmente, que a quantificação de sulfametoxazol, 17 β -estradiol e microcistina-LR, em concentrações compatíveis com estudos de remediação de águas contaminadas, representa um complexo desafio, principalmente em razão da necessidade de disponibilizar rotinas cromatográficas ou imunoenzimáticas, onerosas e demoradas.

Por este motivo, todos os estudos preliminares, relacionados com a otimização dos processos Fenton em escala de bancada e caracterização do sistema de tratamento contínuo, foram conduzidos na presença do corante Azul QR-19. A escolha deste substrato foi fundamentada na complexidade da sua estrutura, na resistência frente a processos oxidativos convencionais e nas facilidades encontradas no seu monitoramento espectrofotométrico.

5.2. PROCESSOS FENTON EM ESCALA DE BANCADA

Em geral, estima-se que parâmetros como concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de Fe²⁺ (ou Fe³⁺) e pH, sejam decisivos para a ocorrência da reação de Fenton, principalmente em função da sua relação estequiométrica comandar a produção de radical hidroxila e, conseqüentemente, a eficiência do processo de degradação (Yoon, *et al* 2001, De Laat, *et al* 1999). Por este motivo, o efeito destas variáveis operacionais foi inicialmente investigado, utilizando um sistema de planejamento fatorial de experimentos (planejamento 2² acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata). Neste estudo o pH foi fixado em 3,0, valor considerado ótimo, principalmente em razão de prevenir a precipitação das formas férricas geradas no processo (Ghaly *et. al.* 2001, Perez, *et. al.* 2002).

Empregando-se como resposta o percentual de descoloração em um tempo de reação de 5 minutos, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 9. Calculando-se os efeitos com um nível de 95% de confiança (Barros Neto *et al*, 2003), é possível observar um efeito positivo de ambas variáveis estudadas, o que implica favorecimento do processo de degradação nas condições representadas pelo experimento 4 (maior concentração de H₂O₂ e Fe²⁺). Ao mesmo tempo, é possível verificar um significativo efeito de interação entre variáveis (H₂O₂ x Fe²⁺= -5,0 +/- 0,5), o que implica efeitos com diferentes tendências no intervalo estudado. Esta observação fica melhor ilustrada na representação geométrica apresentada na Figura 9, que mostra um aumento de aproximadamente 15 pontos percentuais na taxa de descoloração quando o teor de

peróxido passa de 50 para 150 mg L⁻¹, utilizando 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺, enquanto que para a maior concentração de Fe²⁺ esta modificação induz um aumento de apenas 5 pontos percentuais.

Em função do favorável efeito do aumento na concentração de peróxido, experimentos adicionais foram realizados na presença de concentrações de 200 e 250 mg L⁻¹. Nestas condições, entretanto, a eficiência do processo de descoloração foi significativamente diminuída, provavelmente em função do caráter sequestrante exercido pelo excesso de peróxido (Equação 10, Mohey *et al*, 2003). Neste estudo adicional a concentração de Fe²⁺ foi mantida no nível superior (15 mg L⁻¹), em função de esta concentração corresponder ao limite imposto pelo Artigo 34 da Resolução CONAMA 357 de 2005, em relação à concentração máxima de ferro que pode ser lançada em corpos hídricos (15 mg L⁻¹).

Tabela 9. Planejamento Fatorial 2² (com ponto central em triplicata) utilizado para avaliar o efeito da concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ na degradação do corante modelo (Azul QR-19) por processo Fenton (corante: 20 mg L⁻¹, volume: 200 mL, pH=3, tempo de reação: 5 min).

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
H ₂ O ₂	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	150 mg L ⁻¹
Fe ²⁺	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹
Experimento	Variáveis		Descoloração
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	
1	-	-	62,6%
2	+	-	77,9%
3	-	+	90,5%
4	+	+	95,7%
5	0	0	87,9%
6	0	0	87,9%
7	0	0	88,7%

Efeitos Principais: H₂O₂= 10,2 +/- 0,5; Fe²⁺=22,8 +/- 0,5; H₂O₂ x Fe²⁺= -5,0 +/- 0,5; com 95% de confiança.

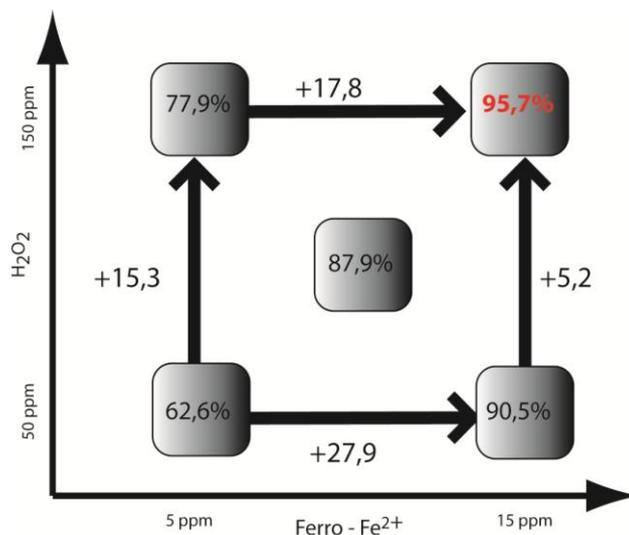


Figura 9. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 utilizado para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} na degradação do corante modelo (azul QR-19) por processo Fenton.

Em função destes resultados, as condições escolhidas para a realização de estudos posteriores correspondem a 150 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio, 15 mg L^{-1} de ferro e pH 3,0. A degradação do corante modelo foi avaliada nestas condições, observando os resultados apresentados na Figura 10.

Nesta sequência de espectros é possível observar uma rápida degradação do grupo cromóforo da molécula de corante, o que permite descolorações praticamente completas em 10 min de tratamento. Observa-se também que o sinal característico das estruturas aromáticas (sinal entre 250 e 300 nm) permanece quase inalterado no decorrer do processo, o que sugere, pelo menos em primeira análise, uma baixa capacidade de mineralização do sistema em estudo. Contudo, esta evidência deve ser interpretada com cautela, em razão do peróxido residual e das soluções aquosas de ferro III absorverem fortemente na região espectral em questão, tal como evidenciado na Figura 11. Foram realizadas determinações do teor de carbono orgânico total (COT) e ficou demonstrada uma cinética de mineralização lenta para as reações Fenton, com reduções da ordem de 70% e 80% em tempos relativamente elevados de 30 e 60 min de reação, respectivamente.

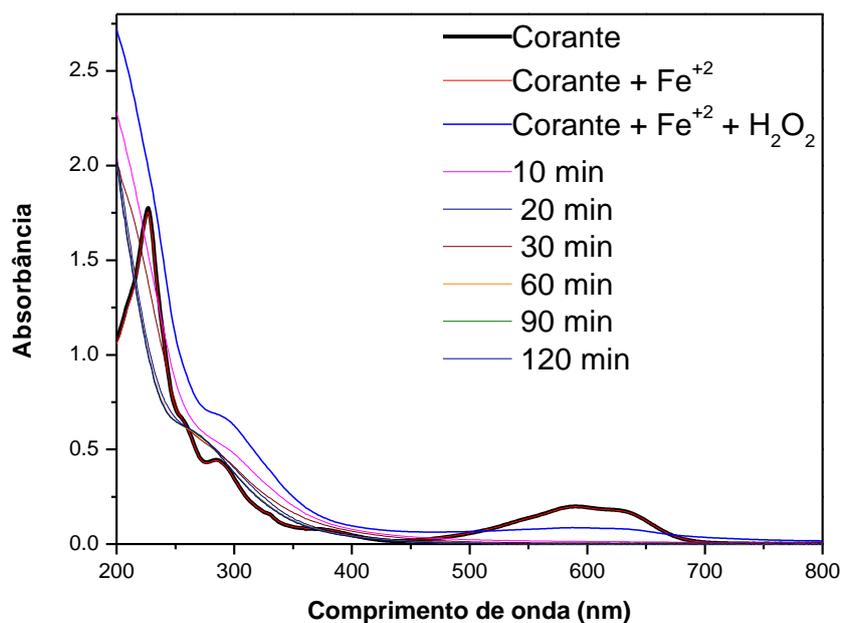


Figura 10. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional (corante=20 mg L⁻¹, pH=3; H₂O₂=150 mg L⁻¹; Fe²⁺=15 mg L⁻¹).

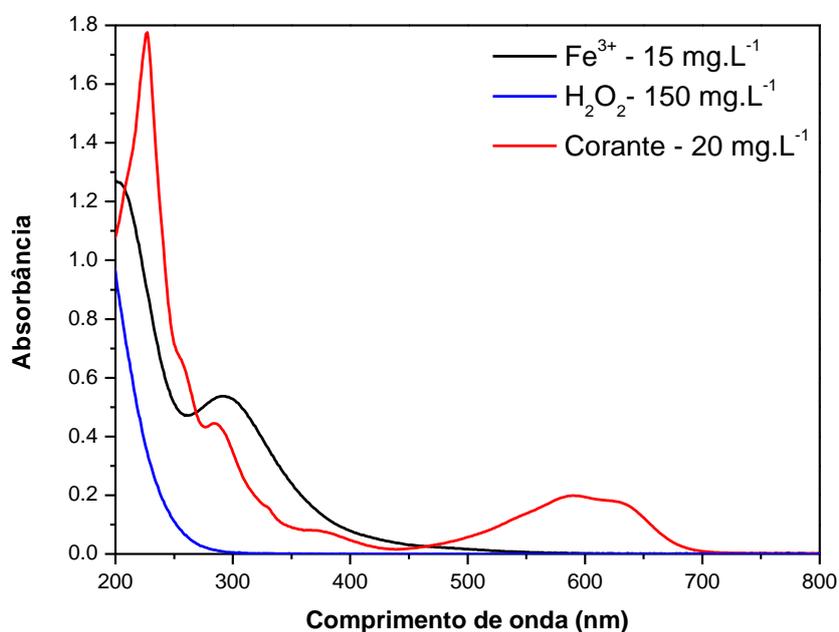


Figura 11. Sinal espectrofotométrico característico de soluções aquosas de Fe³⁺, H₂O₂ e corante QR-19 (pH=3; H₂O₂=150 mg L⁻¹; Fe³⁺=15 mg L⁻¹, corante 20 mg L⁻¹).

No decorrer do processo de degradação a concentração de peróxido residual (Figura 12) e de formas ferrosas e férricas (Figura 13) foi continuamente monitorada, até tempos de reação de 120 min. Os resultados indicam um rápido consumo de peróxido nos primeiros 30 minutos de reação, o que faz com que a sua concentração diminua até aproximadamente a metade da concentração inicial. A partir deste ponto o consumo do reagente se faz menos pronunciado, o que permite um residual da ordem de 15% ao final de 120 min de tratamento. A elevada velocidade de consumo do H_2O_2 no início da reação deve-se à elevada concentração inicial de Fe^{2+} , o que promove a decomposição do H_2O_2 em OH^- e $\cdot OH$, de acordo com a Equação 4.

A oxidação dos íons ferrosos a férricos é demonstrada pelos resultados apresentados na Figura 13. A partir destes resultados é possível verificar uma rápida queda na concentração de íon ferroso, o que irremediavelmente provoca uma sensível diminuição na produção de radical hidroxila, mesmo na presença de elevadas concentrações de peróxido residual.

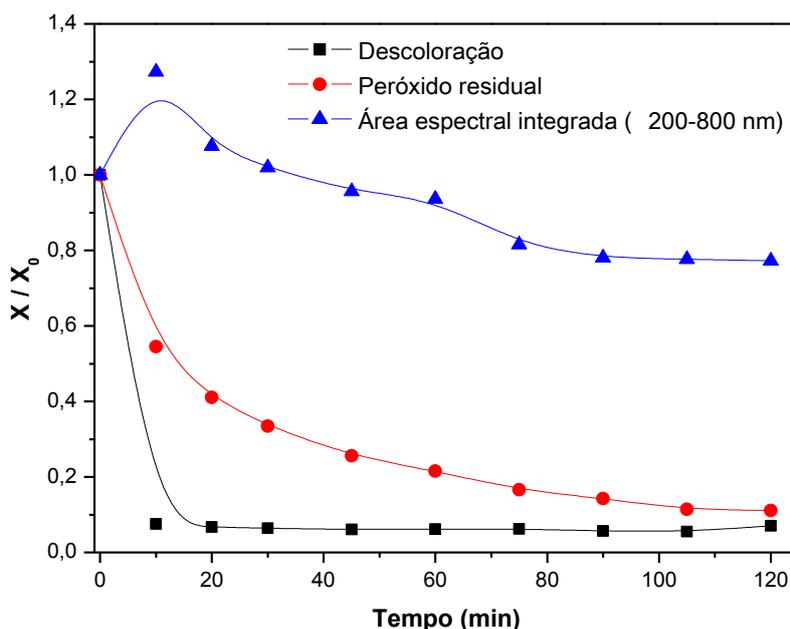


Figura 12. Monitoramento da descoloração (Abs/Abs_0), da redução da área espectral integrada 200-800nm (A/A_0) e do peróxido residual (C/C_0) durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional ($pH=3$; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1}).

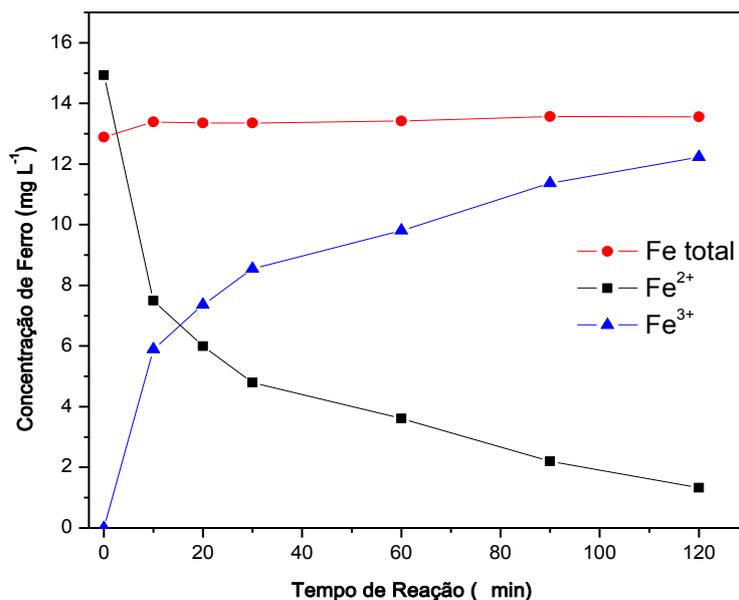


Figura 13. Evolução de formas ferrosas e férricas durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional (pH=3; H₂O₂=150 mg L⁻¹; Fe²⁺=15 mg L⁻¹, corante 20 mg L⁻¹).

Deste ponto de vista, contar com um sistema que permita a conversão de espécies férricas em ferrosas pode contribuir com a manutenção da reação de Fenton, com o consequente aumento na eficiência do processo de degradação, até esgotamento do peróxido de hidrogênio.

Objetivando melhorar a eficiência do processo de degradação, principalmente no que diz respeito à mineralização dos substratos, o processo foto-Fenton foi aplicado nas mesmas condições experimentais do estudo anterior (concentração de H₂O₂: 150 mg L⁻¹; concentração de Fe²⁺: 5 mg L⁻¹; pH: 3,0), desta vez sendo assistido por radiação UVA fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio protegida por um bulbo de vidro.

Normalmente, os processos assistidos por radiação proporcionam uma significativa melhora na capacidade de degradação do sistema, em razão de permitir a regeneração de formas ferrosas (Equação 11) e a geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, por fotorredução das formas férricas (Equação 11) e decomposição homolítica do peróxido de hidrogênio (Equação 16).



O monitoramento espectroscópico demonstrou que nas condições empregadas, o grupo cromóforo do corante padrão é rapidamente degradado, o que permite a descoloração quase completa em tempos de reação da ordem de 20 min (Figura 14). Adicionalmente, na presença de radiação o peróxido de hidrogênio é rapidamente consumido, o que faz com que a sua concentração residual corresponda a aproximadamente 10% da concentração inicial, em 5 min de tratamento (Figura 15).

Na presença de baixas concentrações de peróxido é possível observar uma significativa redução do sinal espectral que caracteriza estruturas aromáticas (200-300 nm), a partir de 20 min de reação. Portanto, o sinal residual observado em maiores tempos de reação (30 min) pode ser atribuído a estruturas não-aromáticas de pequeno porte, tipicamente ácidos carboxílicos de cadeia curta (ex. ácido oxálico).

Durante o tratamento, a área espectral integrada também é significativamente reduzida, o que permite supor elevados graus de mineralização do substrato em estudo (Figura 15). Esta suposição é suportada pelos resultados de carbono orgânico total, que demonstram mineralização superior a 95% em tratamentos de 30 min.

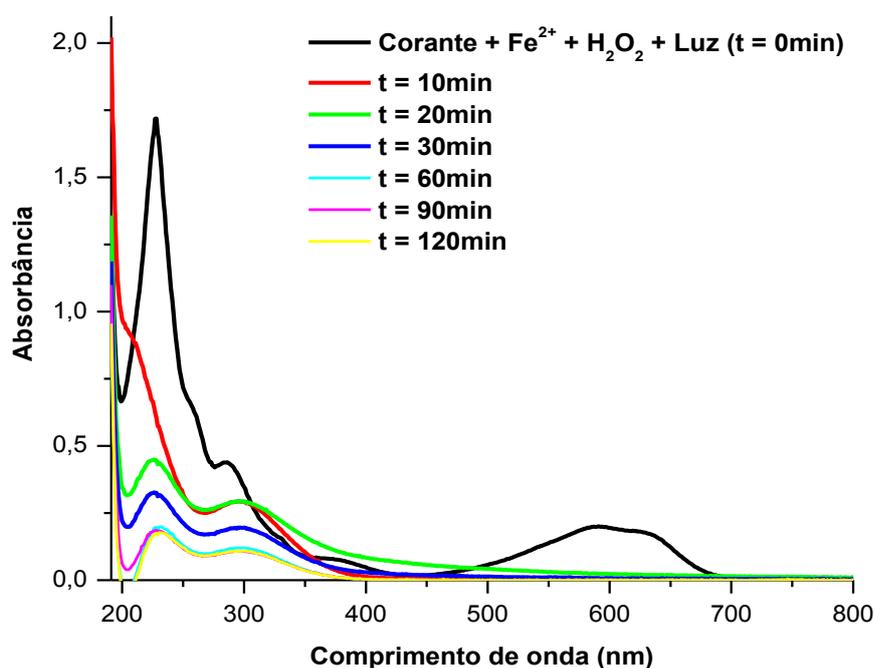


Figura 14. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton (pH=3; $H_2O_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1}).

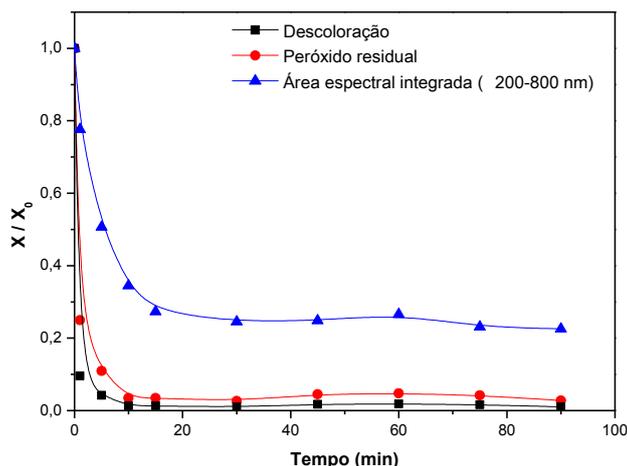


Figura 15. Monitoramento da descoloração (Abs/Abs_0), da redução da área espectral integrada 200-800 nm (A/A_0) e do peróxido residual (C/C_0) durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton ($pH=3$; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} , corante 20 mg L^{-1}).

O teor de ferro solúvel foi monitorado durante o processo, observando-se os resultados apresentados na Figura 16. Estes resultados demonstram a rápida conversão de formas ferrosas em férricas nos primeiros minutos de tratamento, assim como a regeneração de íons ferrosos por ação da radiação. Adicionalmente, observa-se uma significativa redução no teor de ferro solúvel total, o que sugere a formação de pequenos núcleos de óxido férrico, os quais são retidos no processo de filtração.

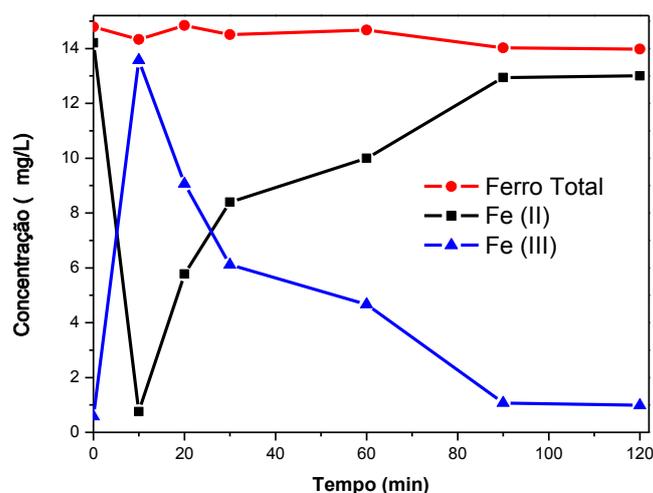


Figura 16. Evolução de formas ferrosas e férricas durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton ($pH=3$; $H_2O_2=150$ mg L^{-1} ; $Fe^{2+}=15$ mg L^{-1} , corante 20 mg L^{-1}).

5.3. PROCESSO FOTO-FENTON OPERADO EM SISTEMA CONTÍNUO.

Concomitantemente com os estudos de degradação de corantes por processos Fenton e foto-Fenton aplicados em escala de bancada, foi concluída a construção do reator contínuo apresentado na Figura 7. A referida unidade foi utilizada em estudos de degradação de corantes, utilizando as mesmas condições experimentais empregadas nos estudos realizados em escala de bancada.

A unidade de tratamento é formada por 4 reatores (R1, R2, R3 e R4), os quais são alimentados em fluxo ascendente. As amostras são colocadas em um recipiente de 20 a 50 L (RB: resíduo bruto) e bombeadas através do conjunto de reatores com auxílio de uma bomba peristáltica. Finalmente, o resíduo tratado é coletado em um recipiente de saída (RT: resíduo tratado). Na parte superior de cada reator foi colocada uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, protegida por um bulbo de vidro Pyrex, a qual é ligada somente quando a solução atinge a parte superior dos reatores (ver esquema representativo em Figura 17).

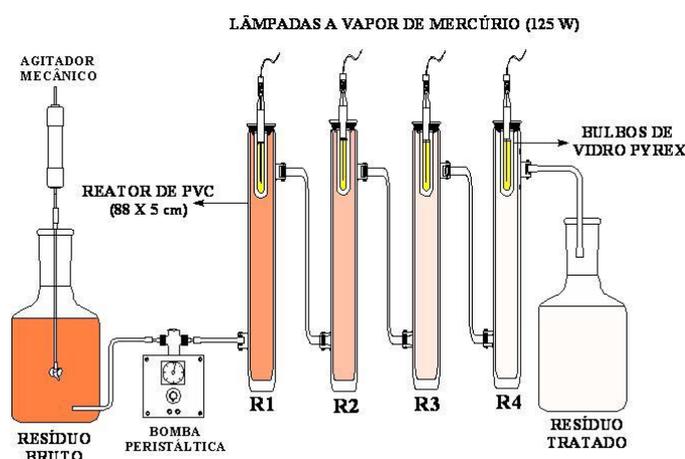


Figura 17. Representação esquemática da unidade de tratamento contínuo por processos foto-Fenton (Resíduo Bruto=RB, Reator 1=R1, Reator 2=R2, Reator 3=R3, Reator 4=R4 e Resíduo Tratado=RT)

Vários experimentos preliminares foram realizados, principalmente objetivando avaliar e minimizar problemas operacionais relacionados, por exemplo, com a homogeneização dos reagentes no compartimento de entrada (RB). Em função da falta de agitadores mecânicos de maior porte, optou-se por realizar os experimentos com 20L de amostra, condição que permitiu a completa homogeneização do sistema com as condições operacionais existentes.

No primeiro estudo de degradação, envolvendo uma solução aquosa do corante modelo azul reativo QR-19, os reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) foram adicionados no compartimento RB. Com o auxílio da bomba peristáltica o resíduo bruto foi passado pelo reator contínuo com vazão de 900 mL min^{-1} , o que implicou em um tempo de retenção de aproximadamente 3 min em cada reator e um tempo total de aproximadamente 12 min. As amostras somente foram coletadas após estabilização do sistema, o que acontece em um tempo de aproximadamente 20 min.

Nestas condições, foi observada eliminação praticamente completa da cor já no primeiro reator do sistema (Figura 18, R1), enquanto que apenas pequenas modificações foram observadas na região ultravioleta do espectro no decorrer do processo (Figura 19). Adicionalmente, foi observado um consumo relativamente lento de peróxido de hidrogênio ao longo do processo (Figura 20), o que, em função do seu forte sinal na região ultravioleta, impede avaliar a degradação das estruturas aromáticas que caracterizam o corante.

Em função deste comportamento, e do lento consumo de peróxido usualmente observado nos processos não irradiados comparativamente aos irradiados, conforme pode ser confirmado pela comparação das Figuras 12 e 15, é possível supor que nas condições experimentais utilizadas no estudo, grande parte da capacidade de degradação do sistema seja devida a reações de Fenton que acontecem no reservatório inicial (RB).

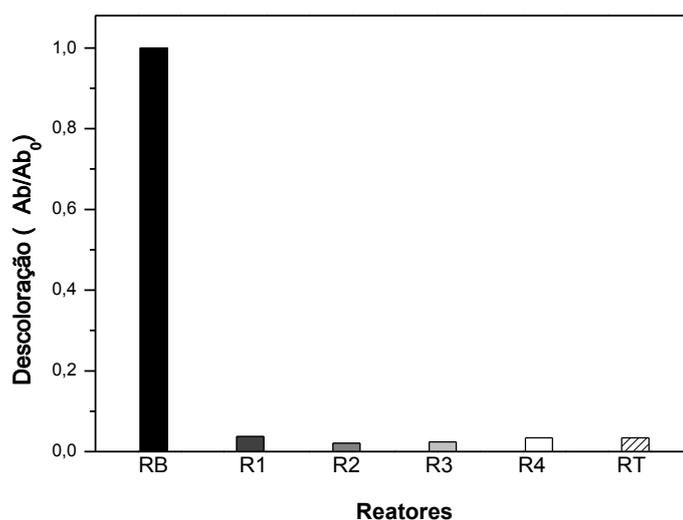


Figura 18. Monitoramento da descoloração durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo ($\text{pH}=3$; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , vazão= 900 mL min^{-1} , tempo de reação=20 min).

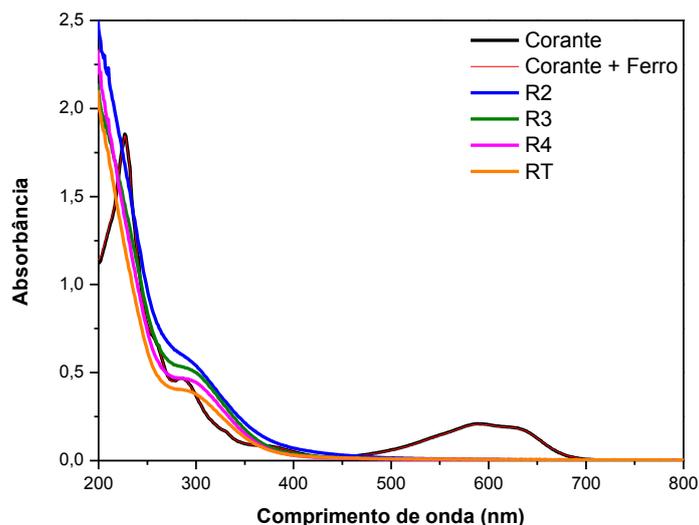


Figura 19. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , tempo de reação=20 min).

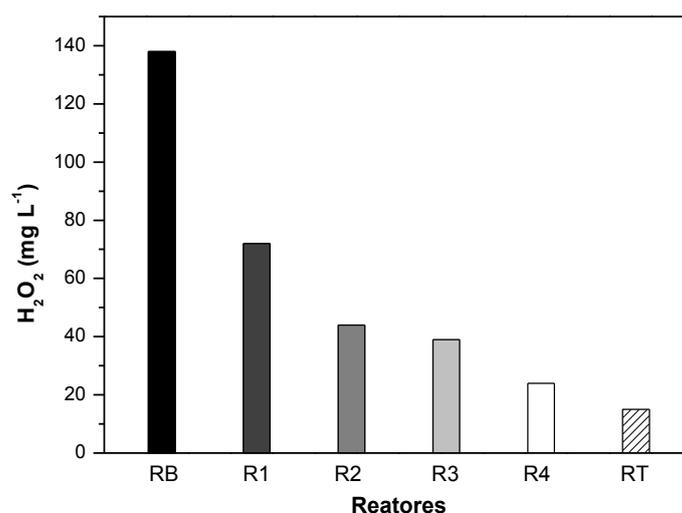


Figura 20. Monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} , tempo de reação=20 min).

Objetivando melhorar a capacidade de degradação do sistema, principalmente no sentido de privilegiar a ocorrência de reações assistidas pela radiação, estudos adicionais foram realizados trabalhando-se com diversas vazões de alimentação, parâmetro que influencia diretamente o tempo de residência da amostra.

A modificação dos espectros, o consumo de peróxido de hidrogênio e a redução da área espectral nestas condições de trabalho são apresentados nas Figuras 21, 22 e 23. Em função da semelhança destes resultados é possível admitir que a adição dos reagentes no compartimento inicial (RB) faz com que reações de Fenton comandem o processo de degradação, existindo pouca influência da vazão na eficiência do processo foto-Fenton subsequente.

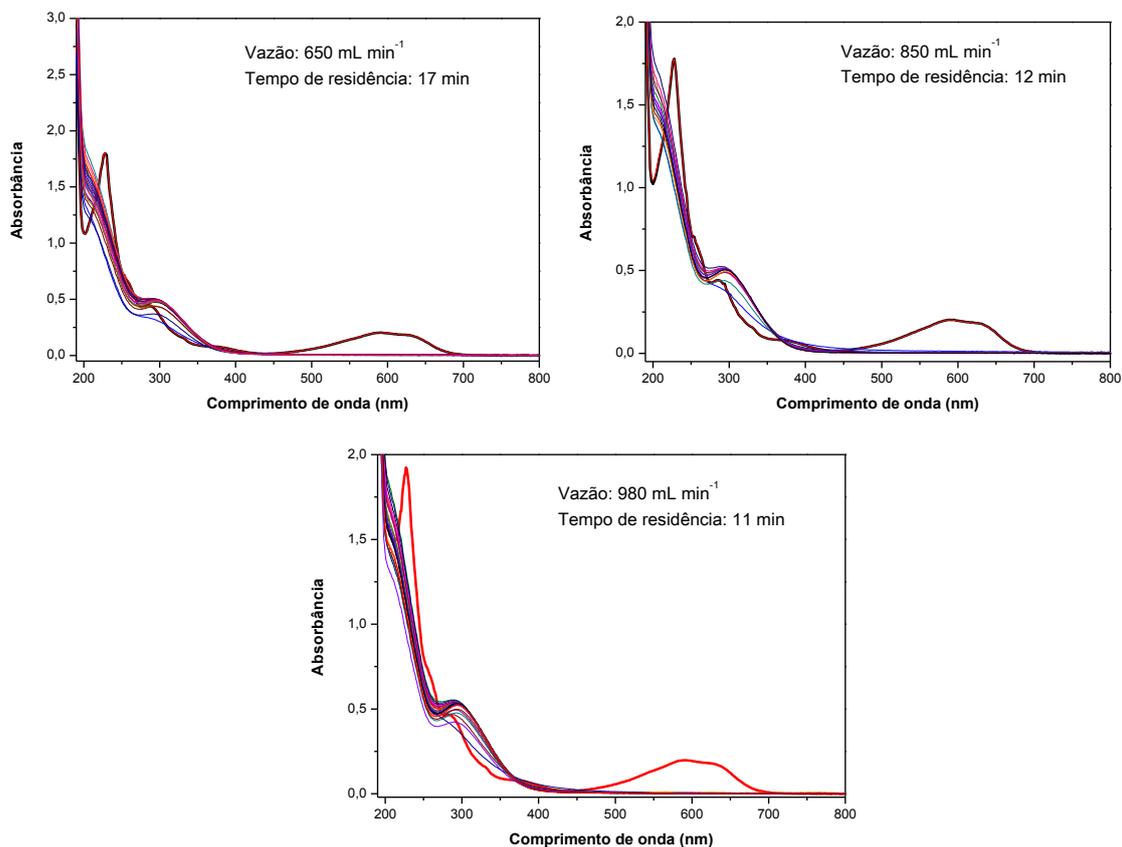


Figura 21. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo, com diversas vazões de alimentação (pH=3; H₂O₂=150 mg L⁻¹; Fe²⁺=15 mg L⁻¹, corante 20 mg L⁻¹, tempo de reação=20 min).

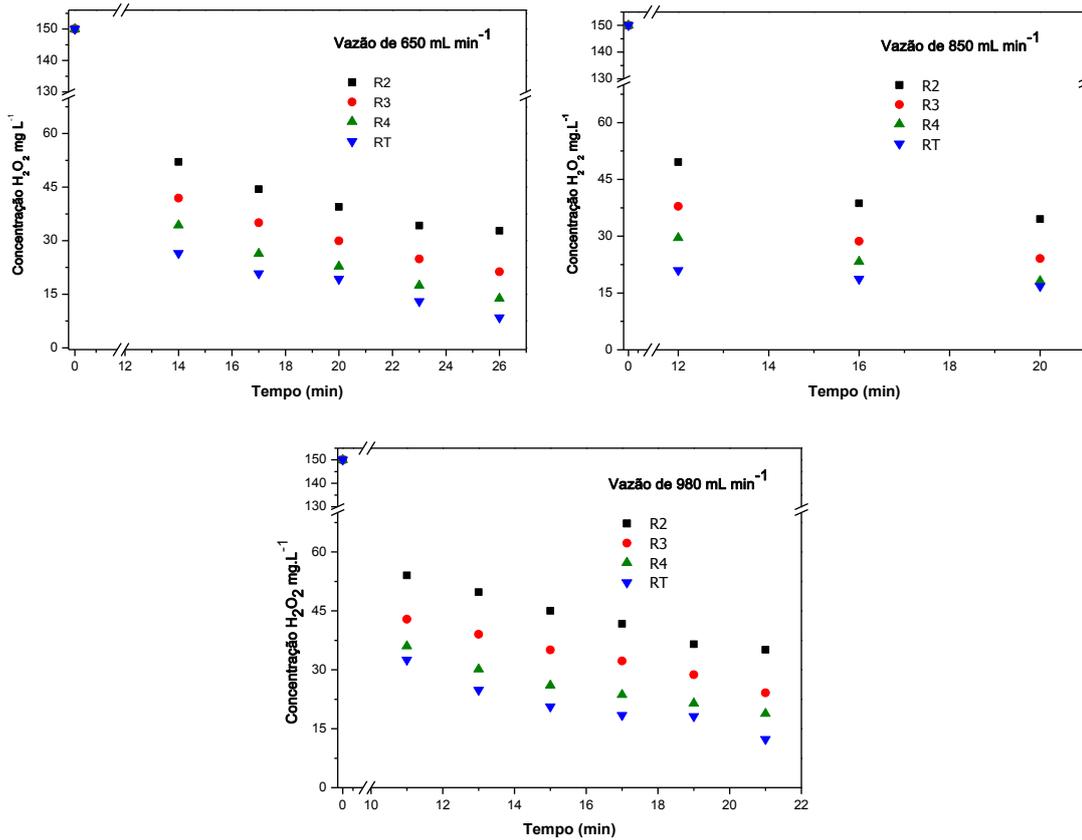


Figura 22. Monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo, com diversas vazões de alimentação.

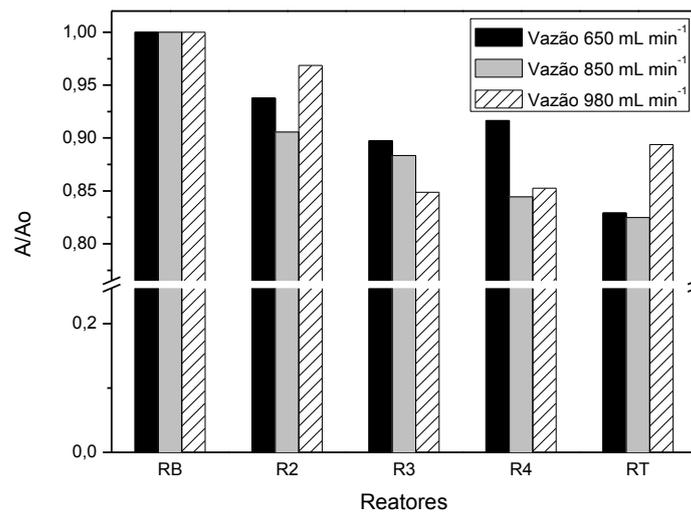


Figura 23. Monitoramento da redução da área espectral (A/A_0) durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo, com diversas vazões de alimentação e tempo de reação 20 min.

Sendo assim, algumas modificações foram introduzidas no processo, principalmente em relação à introdução da mistura $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Com este objetivo, os reagentes foram continuamente adicionados na entrada do primeiro reator (R1), utilizando uma bomba peristáltica digital.

Nestas condições, o monitoramento espectroscópico (Figura 24) também demonstrou rápida degradação do cromóforo, o que provocou completa descoloração das amostras em todos os reatores e tempos monitorados. Infelizmente, o consumo de peróxido continua se dando lentamente (Figura 25), o que não permite avaliar a degradação de formas aromáticas, que absorvem na mesma região espectral que o peróxido residual.

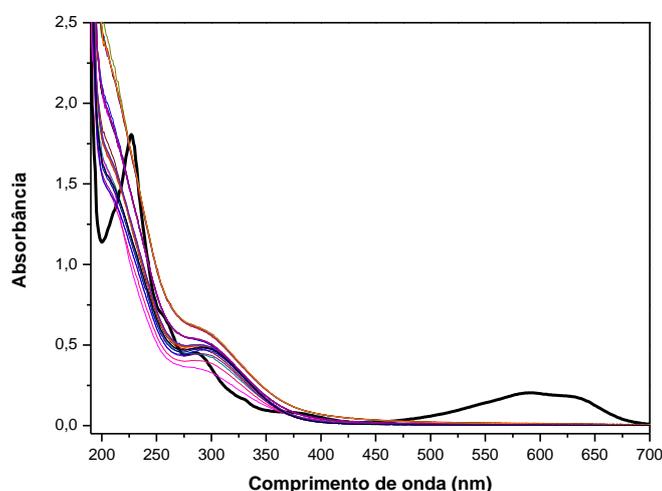


Figura 24. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (H_2O_2 adicionado em R1, vazão= 800 mL min^{-1} , tempo de reação: 20 min).

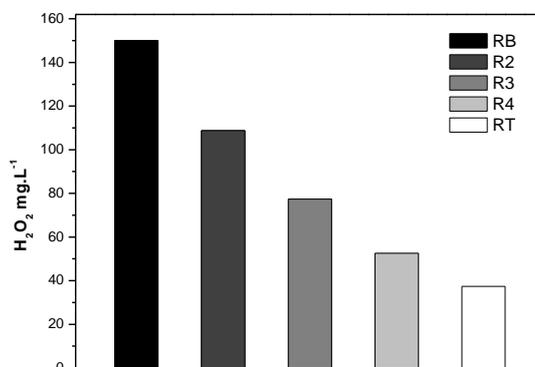


Figura 25. Monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (H_2O_2 adicionado em R1, vazão= 800 mL min^{-1} , tempo de reação: 20 min).

Objetivando uma melhor mineralização do corante reativo, o processo de degradação foi aplicado em duas etapas sequenciais. Na primeira, a amostra foi adicionada de H_2O_2 e Fe^{2+} e submetida a 120 min de processo Fenton, no compartimento RB. Posteriormente, a amostra foi passada pelo reator fotoquímico contínuo, com vazão de 800 mL min^{-1} (tempo de residência de aproximadamente 13 min). De acordo com a sequência de espectros apresentada na Figura 26, o processo Fenton preliminar permite a completa eliminação da cor da amostra de corante, enquanto que o sinal na região ultravioleta não permite uma análise aprofundada, em razão do forte sinal associado ao peróxido residual. No processo foto-Fenton subsequente importante degradação pode ser observada em todos os reatores, evidenciando-se ausência de sinais espectrais associados a estruturas aromáticas e, conseqüentemente, avançado grau de mineralização.

Para confirmação desta suposição, análises de carbono orgânico total foram realizadas obtendo mineralização superiores a 95%.

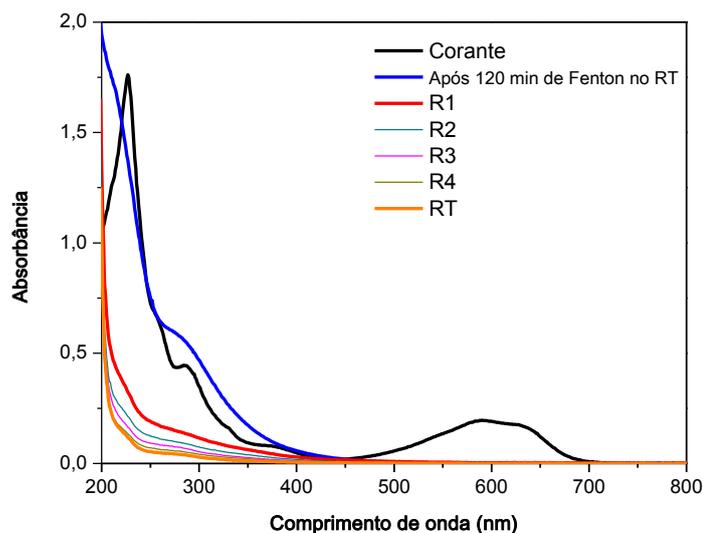


Figura 26. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton seguido de foto-Fenton no reator contínuo ($\text{pH}=3$; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, corante 20 mg L^{-1} ; vazão= 800 mL min^{-1}).

5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE MICROCISTINA

Inicialmente, a degradação de microcistina-LR por processos Fenton e fotólise foi avaliada em escala de bancada, observando-se os resultados apresentados na Figura 27. A partir destes resultados é possível verificar uma elevada fotossensibilidade da molécula de microcistina LR, o que permite remoções da ordem de 90% em poucos

minutos de fotólise. De acordo com antecedentes da literatura (Tsuji *et al*, 1995), a presença de radiação provoca leves mudanças conformacionais na molécula de Microcistina-LR, com formação do isômero 6(Z)-Adda-Microcistina-LR, o qual, afortunadamente, não possui potencial carcinogênico e mutagênico.

Aparentemente, a eficiência do processo Fenton é comparável com o processo fotólise. Entretanto, a sua natureza oxidante faz com que o processo de degradação seja muito mais vigoroso, promovendo a completa degradação do substrato (Zhong *et al*, 2009), com formação de subprodutos ainda não elucidados.

No processo foto-Fenton a degradação da Microcistina-LR mostra-se ainda mais favorável, propiciando a obtenção de concentrações inferiores ao limite máximo de ingestão diária pela OMS ($1 \mu\text{g L}^{-1}$), em tratamentos de 1 min.

Posteriormente, estudos de degradação foram realizados no reator de tratamento contínuo, utilizando microcistina em concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. O monitoramento (ELISA) foi realizado em cada um dos reatores, nos tempos de 3, 7, 10 e 15 minutos. Os resultados (Figura 28) indicam que o sistema entra em equilíbrio a partir de 7 min de tratamento, propiciando a obtenção de concentrações residuais de microcistina inferiores ao limite imposto pela OMS.

Em função da sua natureza, o método ELISA utilizado na quantificação de microcistina-LR, consegue detectar apenas a forma não modificada da toxina. Desta forma, nenhuma informação sobre subprodutos de degradação pode ser obtida por esta técnica. Infelizmente, até onde foi possível investigar, não existe nenhum relato na literatura que discuta o mecanismo de degradação de microcistina por processos Fenton. Entretanto, em função de se tratar de um processo degradativo mediado por radical hidroxila, algumas analogias podem ser feitas com o processo de fotocatalise heterogênea. De acordo com Antoniou (2008), o processo de degradação mediado por radical hidroxila se inicia com a incorporação de radicais hidroxila, usualmente 2, 3 ou 4, no grupamento Adda. Posteriormente, rearranjos permitem a eliminação de grupos mais lábeis (ex. Adda, leucina), assim como reações de ciclização intramolecular, que levam à formação de ciclos de menor massa molar.

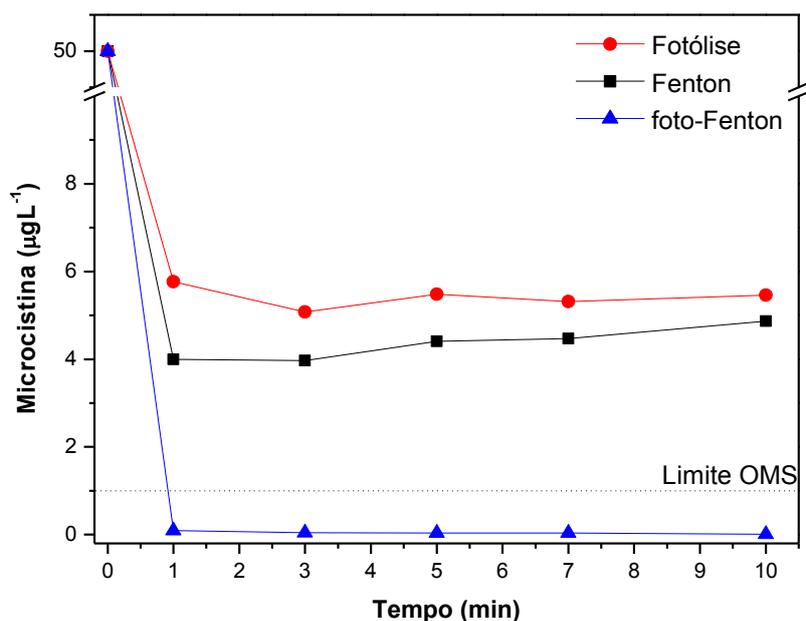


Figura 27. Decaimento da concentração de microcistina-LR durante processo de degradação por fotólise (UVA), sistema Fenton e foto-Fenton (microcistina-LR = $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{pH}=3$; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{mg L}^{-1}$).

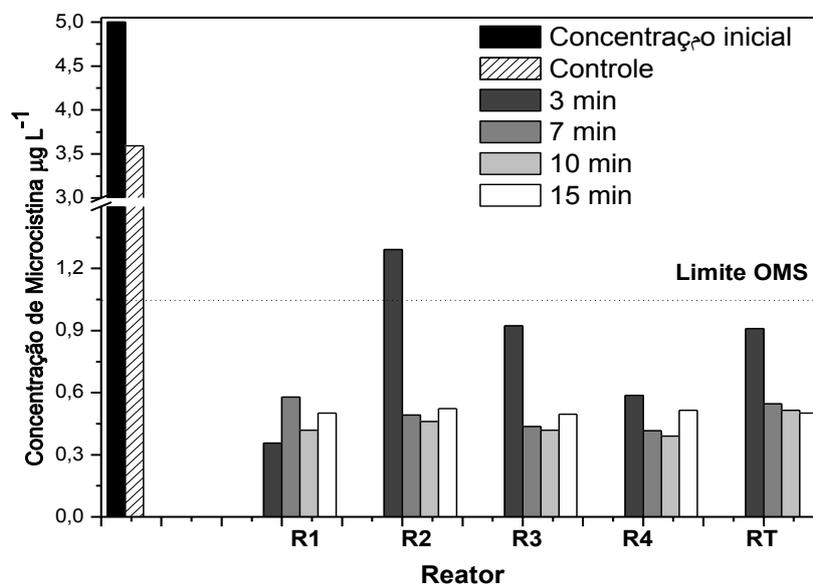


Figura 28. Monitoramento da degradação da microcistina pelo sistema foto-Fenton no reator contínuo (microcistina = $5 \mu\text{g L}^{-1}$, volume = 20L , $\text{pH}=3$; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{mg L}^{-1}$; vazão = 800mL min^{-1}).

5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL

A degradação de sulfametoxazol em fase aquosa foi inicialmente estudada em escala de bancada, utilizando as mesmas condições utilizadas nos estudos anteriores (pH 3,0; SMX: 20 mg L⁻¹; volume: 200 mL; H₂O₂: 150 mg L⁻¹; Fe²⁺: 15 mg L⁻¹). Utilizando espectroscopia eletrônica para monitorar o processo de degradação foi possível evidenciar a fotossensibilidade do substrato, o que fez com que o processo de fotólise causasse uma sensível modificação do espectro eletrônico, incluindo o surgimento de um ponto isobéstico que sugere um equilíbrio entre duas espécies diferentes (Figura 29A).

Utilizando da cromatografia em fase líquida foi possível confirmar este efeito, observando-se um decaimento sistemático do sinal correspondente a SMX (tempo de aproximadamente 3,8 min), assim como o surgimento de um sinal com tempo de retenção inferior (3,4 min), o qual aumenta a sua intensidade conforme a degradação de SMX se processa (Figura 30B).

No processo de fotólise, a absorção de um fóton permite a formação de um estado singlete excitado, o qual evolui para um estado de tripleto excitado que, ao reagir com outras espécies no meio reacional, gera subprodutos característicos (Ryan *et al*, 2011).

Nos estudos envolvendo o processo Fenton, a presença de peróxido e íon férrico em solução impede uma análise detalhada dos sinais espectrais (Figura 30A). Entretanto, à medida que o peróxido é consumido é possível observar ausência do sinal centrado em 270 nm, o que, sendo característico de SMX, atesta degradação do substrato em estudo. Por sua vez, o monitoramento cromatográfico indica uma degradação praticamente completa de SMX em 45 min de tratamento, assim como o surgimento de pelo menos 2 subprodutos que também são completamente degradados em maiores tempos de reação (Figuras 30 B e C).

Nas reações Fenton o processo de degradação é mediado por radical hidroxila. Desta forma, os primeiros subprodutos correspondem a formas polihidroxiladas, portanto de maior massa molar do que o composto de partida. Posteriormente, ligações mais lábeis são clivadas (ex. grupo sulfonamida) até a formação de ácidos carboxílicos, os quais tendem a acumular até o final do processo (Trovó *et al*, 2009).

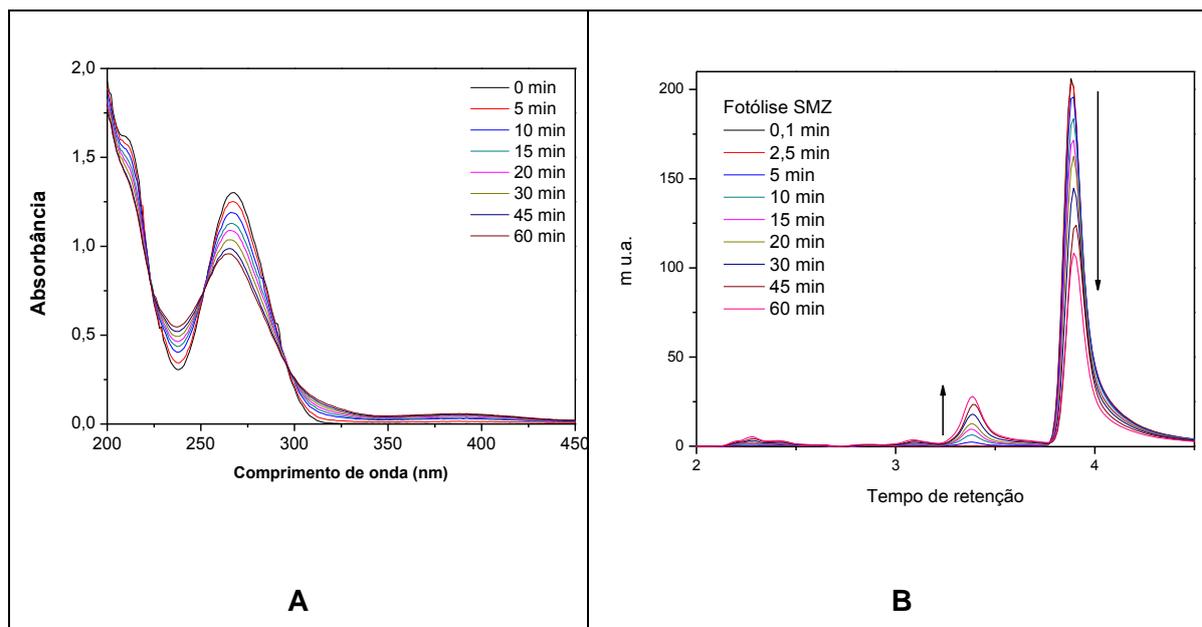


Figura 29. Monitoramento espectrofotométrico (A) e cromatográfico (B) do processo de degradação de Sulfametoxazol por processos de fotólise UVA (pH=3,0; volume 200 mL; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, lâmpada 125 W protegida por bulbo de vidro, SMX = 20 mg L^{-1}).

Observações similares foram feitas no estudo de degradação de SMX por processos foto-Fenton (Figura 31), desta vez evidenciando-se uma velocidade de degradação substancialmente maior.

Para comparar a eficiência de degradação dos 3 processos em estudo apresenta-se na Figura 32 a evolução da área espectral, integrada entre 200 e 450 nm. Estes resultados evidenciam a maior eficiência de degradação dos processos assistidos por radiação (foto-Fenton), o qual, em função da rápida degradação de SMX e do também rápido consumo de peróxido, evidenciam importante redução da área espectral na região monitorada.

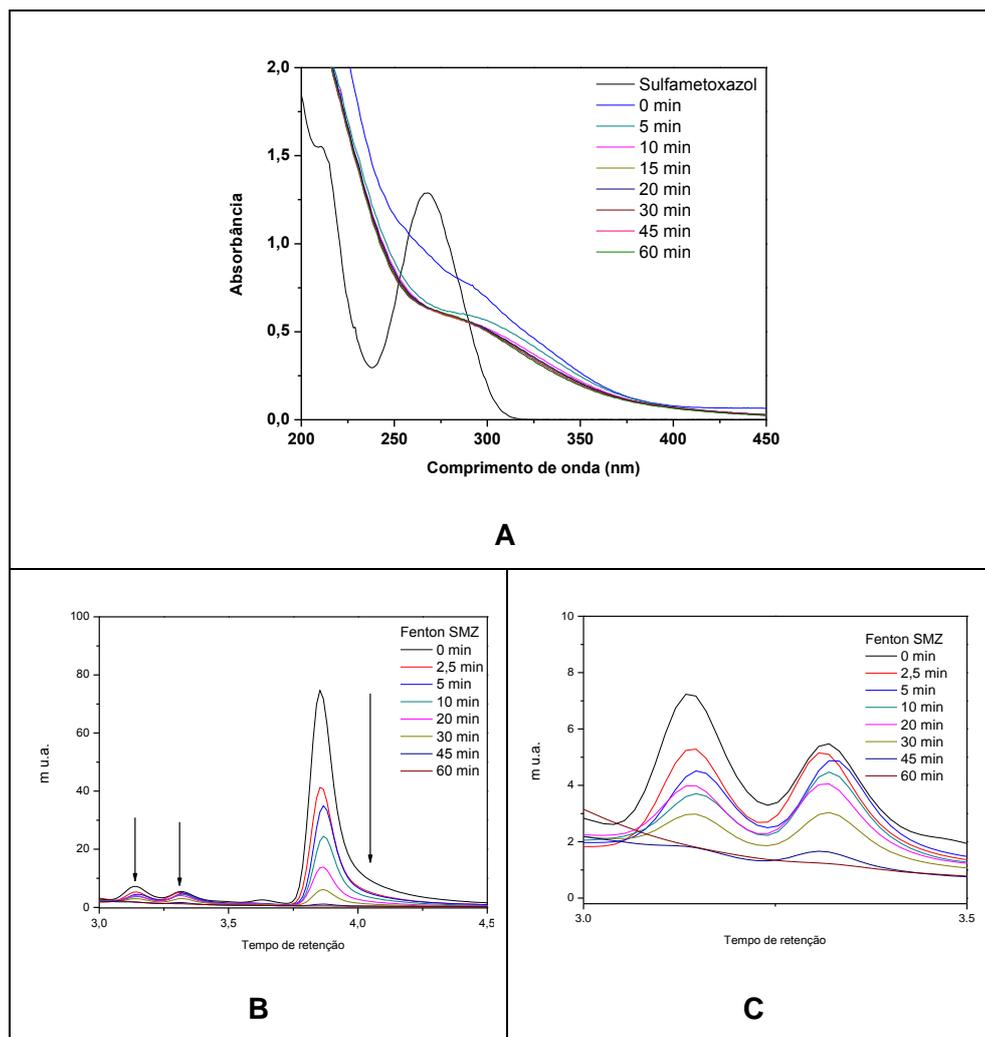


Figura 30. Monitoramento espectrofotométrico (A) e cromatográfico (B e C) do processo de degradação de Sulfametoxazol pelo processo Fenton (pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, SMX = 20 mg L^{-1}).

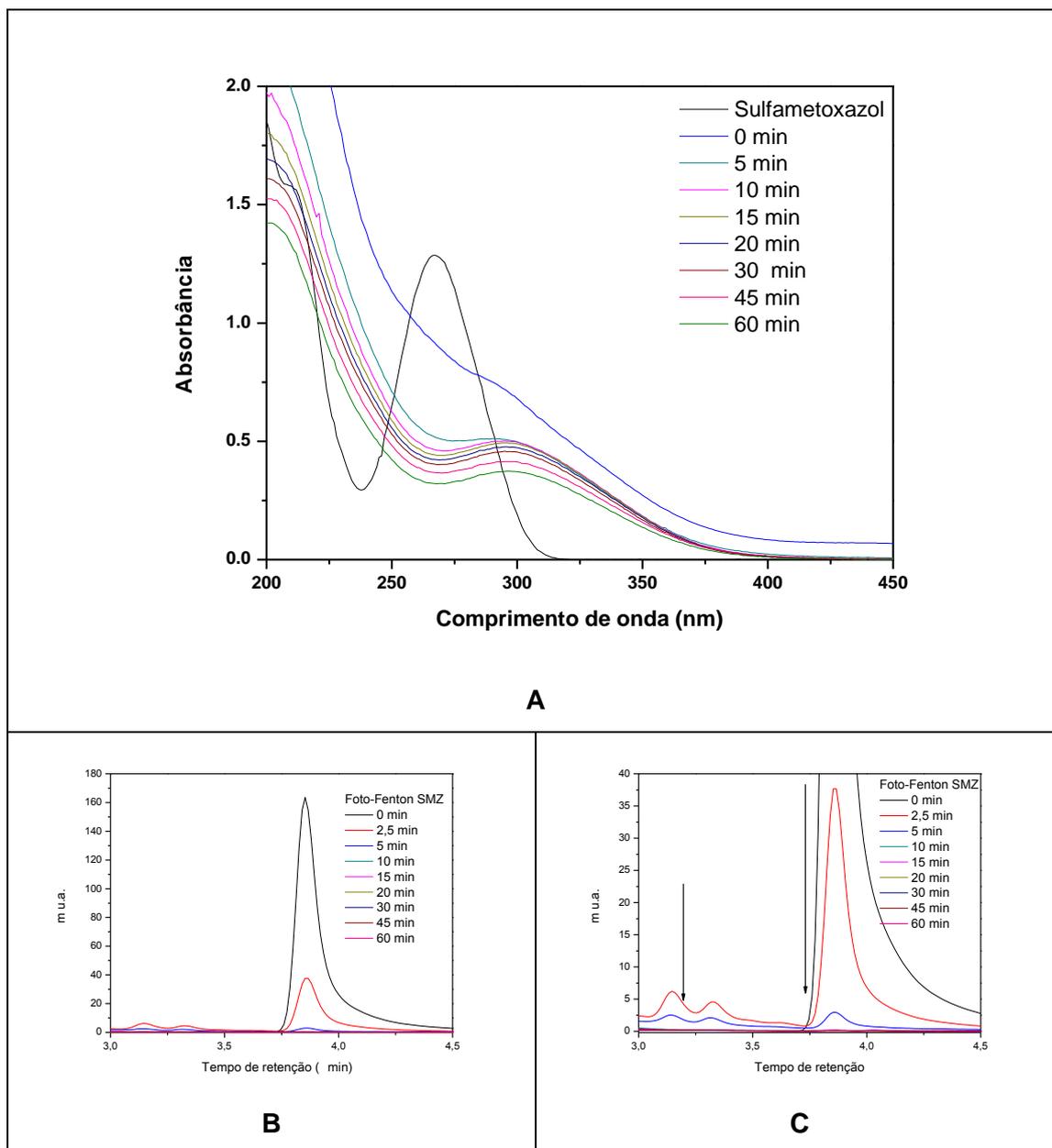


Figura 31. Monitoramento espectrofotométrico (A) e cromatográfico (B e C) do processo de degradação de Sulfametoxazol pelo processo foto-Fenton (pH=3,0; volume 200 mL; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, lâmpada 125 W protegida por bulbo de vidro, SMX = 20 mg L^{-1}).

Finalmente, estudos de degradação foram realizados no equipamento de tratamento contínuo, utilizando uma rotina de tratamento composta de 2 etapas. Na primeira, o processo Fenton é aplicado por 30 min em modo batelada, enquanto que na segunda, a amostra é passada pelo reator com vazão de 800 mL min^{-1} que permite um tempo de retenção total de aproximadamente 12 min.

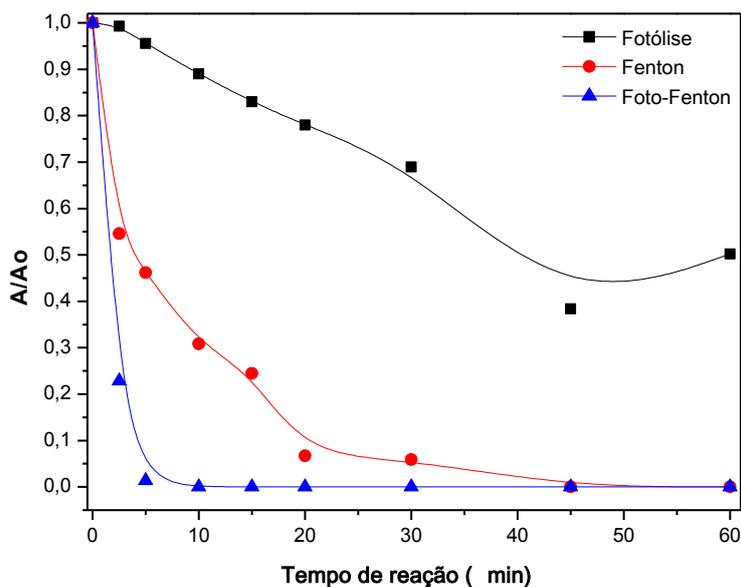


Figura 32. Modificação da área espectral ($\text{Área}/A_0$) durante a degradação de Sulfametoxazol utilizando os processos Fenton, foto-Fenton e fotólise ($\text{pH}=3,0$; volume 200 mL; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro (Fotólise e foto-Fenton); $\text{SMX} = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Os resultados do monitoramento cromatográfico (Figura 33) indicam completa degradação do substrato durante o processo Fenton, assim como a geração de um subproduto com tempo de retenção de aproximadamente 2,5 min. Referida espécie é parcialmente degradada pelo processo fenton, sendo posteriormente removida em uma grande extensão pelo processo foto-Fenton.

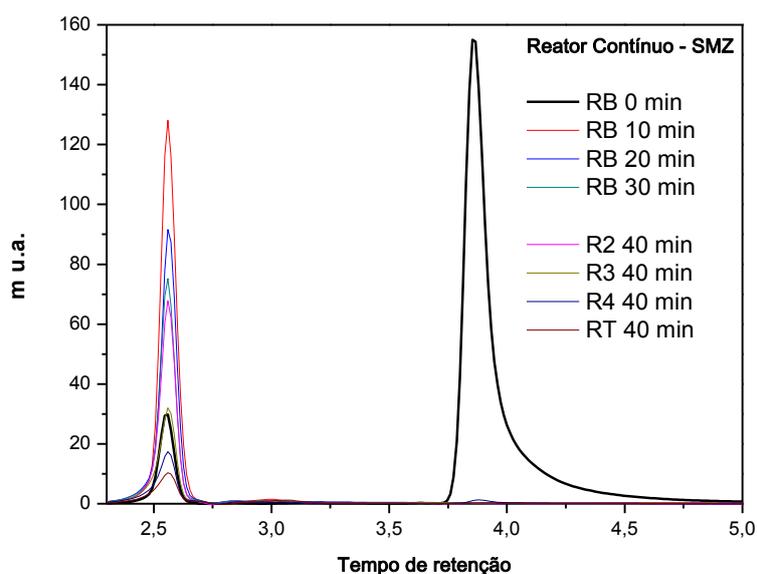


Figura 33. Modificação do perfil cromatográfico durante o processo de degradação de SMX pelo sistema Fenton seguido de foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, SMX = 20 mg L^{-1} ; vazão= 800 mL min^{-1} ; lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro).

5.5. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE 17β -ESTRADIOL

A degradação de 17β - Estradiol em fase aquosa foi inicialmente estudada em escala de bancada, utilizando as mesmas condições utilizadas nos estudos anteriores (pH 3,0; E2= $50 \mu\text{g L}^{-1}$; volume=200 mL; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}= 5 \text{ mg L}^{-1}$). Utilizando a cromatografia em fase líquida foi possível observar que a estrutura do E2 não é alterada pelo processo de fotólise (UVA), mesmo depois de 20 min de irradiação. A Figura 35A confirma este resultado, onde o sinal característico o sinal de E2 permanece inalterado em 8,5 min.

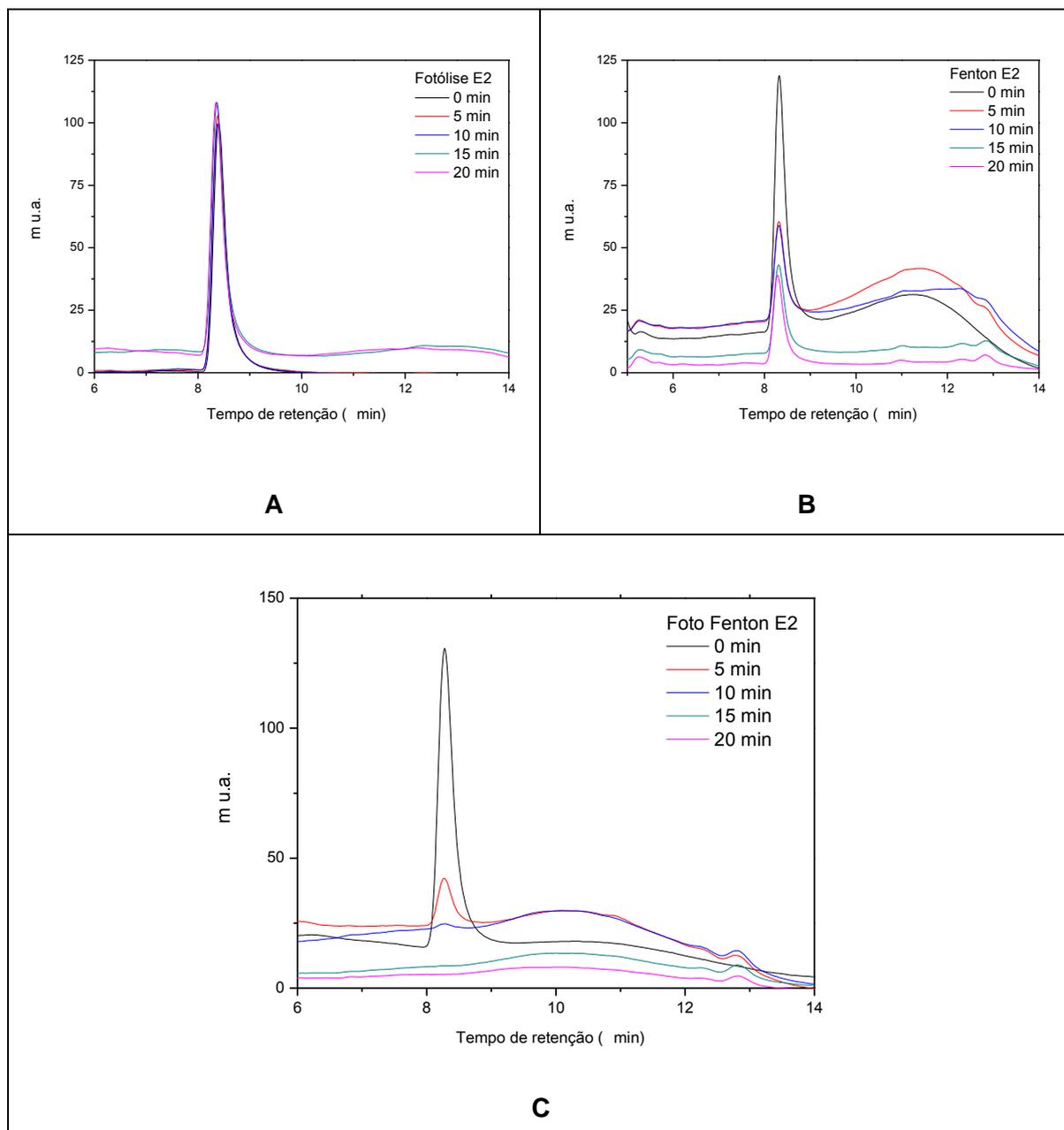


Figura 34. Modificação do perfil cromatográfico durante a degradação de 17β-estradiol por processos de fotólise (A), Fenton (B) e foto-Fenton (C) no reator contínuo (pH=3; $H_2O_2=150\text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+}=15\text{ mg L}^{-1}$, 17β-estradiol= $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$; vazão= 800 mL min^{-1} ; lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro).

Nos estudos envolvendo o processo Fenton, o monitoramento cromatográfico (Figura 35B) indica uma degradação efetiva de E2 nos primeiros 5 minutos de reação, indicado pela redução do sinal cromatográfico em 8,5 min., mas após 10 minutos de reação, o processo de degradação aparentemente cessa, acreditamos que isto ocorra devido à característica pouco mineralizadora da reação de Fenton.

Por sua vez, o monitoramento cromatográfico no estudo de degradação de E2 por processos foto-Fenton (Figura 34C), indica uma degradação praticamente completa do substrato em 10 minutos de tratamento, sendo que, depois de 20min devido à baixa intensidade do sinal fique evidenciado a alta capacidade mineralizadora do processo foto-Fenton.

Na Figura 35 é apresentado um estudo comparativo da eficiência de degradação dos 3 processos utilizando a área dos picos (A/A_0), estes resultados evidenciam a maior eficiência de degradação de E2 pelo processo assistido por radiação (foto-Fenton). No processo Fenton não irradiado, após 10 min de reação não ocorreram mudanças significativas na concentração de E2. E no processo de fotólise não ocorreu nenhuma alteração perceptível em sua estrutura durante os maiores tempos de reação.

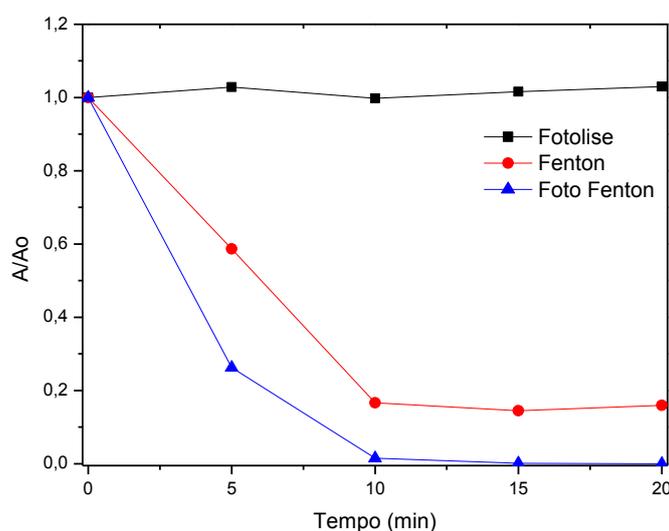


Figura 35. Modificação do sinal cromatográfico ($\text{Área}/A_0$) durante a degradação de 17β -estradiol utilizando os processos Fenton, foto-Fenton e fotólise (pH=3,0; volume 200 mL; $\text{H}_2\text{O}_2=150 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=15 \text{ mg L}^{-1}$, lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro (Fotólise e foto-Fenton); 17β -estradiol= $50 \mu\text{g L}^{-1}$).

Depois de realizados os ensaios de bancada, foram realizados os estudos de degradação do E2 utilizando o reator contínuo, utilizando uma rotina de tratamento composta por 2 etapas. Na primeira o processo Fenton é aplicado por 20 min em modo batelada, enquanto que na segunda a amostra é passada pelo reator com vazão de 800 mL min^{-1} que permite um tempo de residência total de aproximadamente 12 min.

Os resultados do monitoramento cromatográfico através das áreas espectrais integradas dos picos é apresentado na Figura 36, e indica que a referida espécie é parcialmente degradada pelo processo Fenton (RB) na ordem de 80%, sendo posteriormente removida em sua quase totalidade pelo processo foto-Fenton pelo reator contínuo (RT)

Verificou-se uma redução significativa entre RB 0 min e RB 20 min (Figura 36), acreditamos que isto ocorreu devido a composição do galão RB, sendo este constituído por material polimérico PET. Esta diminuição por sorção é confirmada por estudos realizados dentro do grupo TECNOTRATER.

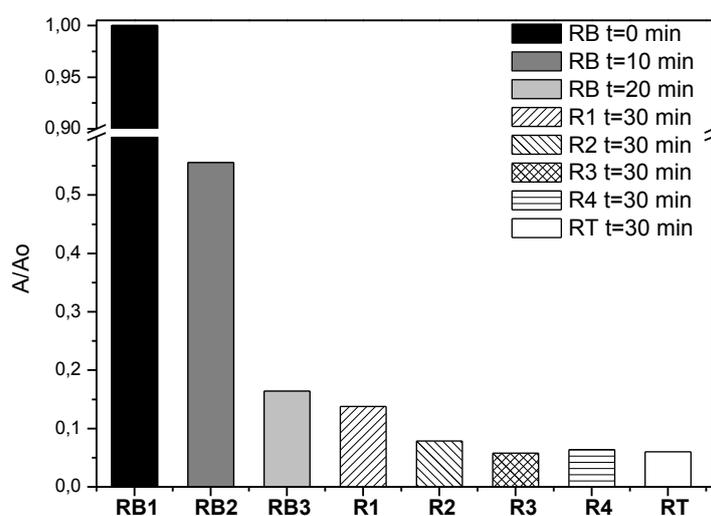


Figura 36. Monitoramento da degradação de E2 pelo sistema Fenton 20 min. seguido de foto-Fenton no reator contínuo (pH=3; H₂O₂=150 mg L⁻¹; Fe²⁺=15 mg L⁻¹, E2 = 50 µg L⁻¹; vazão=800 mL min⁻¹; lâmpada 125W protegida por bulbo de vidro; volume=20 L).

6. CONCLUSÕES

Nos estudos preliminares, envolvendo a degradação de um corante modelo por processos Fenton aplicados em escala de bancada, ficou demonstrada a elevada capacidade de descoloração do sistema, a qual está associada à rápida degradação do grupo cromóforo. Entretanto nas condições em que o estudo foi realizado, o consumo do peróxido de hidrogênio ocorre lentamente, o que impede corroborar a mineralização das estruturas aromáticas que caracterizam a molécula de corante. Quando assistido por radiação UVA (processo foto-Fenton), o processo mostra-se relativamente mais eficiente, permitindo, não apenas a completa descoloração das amostras, mas também a efetiva degradação de formas aromáticas características.

Operado no modo contínuo, o processo foto-Fenton permite elevada eficiência na remoção da cor. Entretanto, o tempo de contato entre as amostras e a região irradiada é pequeno em relação ao tempo total de tratamento, o que faz com que grande parte das mudanças observadas sejam devidas a processos Fenton. Melhor eficiência de degradação foi observada em sistemas operados em dois ciclos de tratamento (Fenton seguido de foto-Fenton). Nestas condições, importante mineralização do substrato foi observada.

A degradação de soluções aquosas de microcistina-LR por processos Fenton e foto-Fenton se processa rapidamente, o que permite eficiente remoção em sistemas de bancada, em tempos de reação de alguns minutos.

A utilização dos processos Fenton mostrou-se bastante eficiente na degradação de soluções aquosas de Sulfametoxazol, em escala de bancada, sendo que o processo foto-Fenton destacou-se, pois em pouco tempo de reação conseguiu degradar as estruturas de SMX.

No tratamento das soluções de 17β -estradiol em escala de bancada, esta estrutura mostrou-se resistente ao processo de fotólise, sem alteração substancial na sua concentração. Já no ensaio com Fenton, foi observada uma diminuição em sua concentração, mas, devido à própria característica deste processo, não ocorreu uma degradação por completo do substrato. No processo foto-Fenton ocorreu a degradação completa de E2 mostrando que quando comparado aos demais processos utilizados este apresenta maior eficiência de degradação e mineralização do substrato em poucos minutos.

A construção do reator contínuo apesar de relativamente rápida (3 meses) mostrou-se de extrema dificuldade e complexidade, devido as diversas variáveis envolvidas. Podemos citar o controle efetivo na agitação externa, o volume a ser tratado, como adicionar os reagentes, entre outras. Todas estas e outras variáveis foram testadas nos

meses subsequentes a construção, mesmo assim, devido à passagem de escala de bancada para o que chamamos de pré-piloto, a cada ensaio surgiam novas dificuldades e idéias para um melhor funcionamento do reator, fazendo necessários novos estudos para a otimização do reator.

Os ensaios de degradação dos contaminantes de relevância: Sulfametoxazol e 17 β -estradiol e Microcistina-LR utilizando o reator contínuo, mostraram-se extremamente satisfatórios, confirmando a elevada eficiência do reator contínuo na degradação destas matrizes contaminantes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abellán, M. N.; Bayarri, B.; Jiménez, J.; Costa J., **2007**. *Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂*. Appl. Catal, B, 74, 233.
- Abuin, S.; Codony, R.; Compañó, R.; Granados, M.; Prat, M. D., **2006**. *Analysis of macrolide antibiotics in river water by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1114, 73-81.
- Aceró, J.; Rodríguez, E.; Meriluoto, J., **2005**. *Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins*. Water Research, 39, 1628-1638.
- Amorim, Flávia F. *Remoção dos Contaminantes Orgânicos 17β-estradiol e Saxitoxinas (STX, Neo-STX e dC-STX) por meio de Nanofiltração: Avaliação em escala de Bancada*. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, **2007**.
- Andreozzi, R.; Marotta, R.; Paxéus, N., **2003**. *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. Chemosphere, 50, 1319.
- Anotai, J.; Sakulkittimasak, P.; Boonrattanakij, N.; Lu, M., **2009**. *Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process*. Journal of Hazardous Materials, 165, 1-3, 874-880.
- Antoniou, M. G.; Shoemaker, A. A. de C.; Dionysiou, D. D. **2008**. *LC/MS/MS structure elucidation of reaction intermediates formed during the TiO₂ photocatalysis of microcystin-LR*. Toxicon, 51, 6, 1103-1118.
- Azevedo, S. M. F.; Vasconcelos, V. M., **2006**. *Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para a saúde pública*. Em: Zagatto, P. A.; Bertoleti, E. (orgs.) Ecotoxicologia aquática - Princípios e aplicações. Editora Rima, 18, 433-452.
- Baird, C., **2002**. *Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman.
- Bandala, E. R.; Martínez, D.; Martínez, E.; Dionysiou, D. D., **2004**. *Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes*. Toxicon, 43, 829-832.
- Baptista, G. M.; Neto, M. D., **2002**. *O processo de eutrofização artificial no lado Paranoá, Brasília-DF*. Genomos, 2, 31-39.

Baronti, C.; Curini, R.; D'Ascenzo, G.; Corcia, A. D.; Gentili, A.; Samperi, R, **2000**. *Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water*. Environmental Science & Technology, 34, 5059-5066.

Barreto-Rodrigues, M.; Silva, F. T.; Paiva, T. C. B., **2009**. *Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 165, 1-3, 1224-1228.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003.

Bartram, J.; Carmichael, W. W.; Chorus, I.; Jones, G.; Skulgerg, O., **1999**. Introdução em Chorus, I. e Bartram, J. (editores) *Toxic Cyanobacteria in water: A Guide to their Public Health - Consequences, Monitoring and Management*. Londres, E. & F. N. Spon, 369-405.

Bates, H. G.; Uri, N., **1953**. *Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 75, 2754-2759.

Belfroid, A.C.; Van der Horst, A.; Vethaak, A.D.; Schäfer, A.J.; Rijs, G.B.J.; Wegener, J.; Cofino, W.P., **1999**. *Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands*. The Science of the Total Environment, 225, 101-108.

Bendz, D.; Paxéus, N. A.; Ginn, T. R.; Loge, F. J., **2005**. *Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden*. Journal of Hazardous Materials, 122, 195.

Benotti, M.J.; Stanford, B.D.; Wert, E.C.; Snyder, S.A., **2009**. *Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water*. Water Research, 43, 1523-1522.

Bento, A. P.; Srezerino, P. H.; Philippi, L. S.; Reginatto, V.; Lapolli, F. R., **2005**. *Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo*. Engenharia Sanitária e Ambiental, 10, 4, 329-338.

Besse, J.P.; Garric, J., **2008**. *Human pharmaceutical in surface waters: implementation of a prioritization methodology and application to the French situation*. Toxicology Letters, 176, 104.

Bielski, B. H. J. , Cabelli, D. E. , Arudi, R. L., **1985**. *Reactivity of H₂O₂/O₂-radicals in aqueous solution*. The Journal of Physical Chemistry, 14, 4, 1041-1100.

Bila, D.M.; Dezotti, M., **2007**. *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências*. Química Nova, 30, 651-666.

Bober, B.; Pudas, K.; Lechowski, Z.; Bialczyk, J., **2008**. *Degradation of microcystin-LR by ozone in the presence of Fenton reagent*. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 43, 2, 186-190.

Bolong, N.; Ismaila, A. F.; Salimb, M. R.; Matsuura, T., **2009**. *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. Desalination, 239, 229-246.

Braga, O.; Smythe, G. A.; Schafer Feitz, A. J., **2005**. *Fate of steroid estrogens in Australian inland and coastal wastewater treatment plants*. Environmental Science & Technology, 39, 3351-3358.

Braile, P. M.; Cavalcanti, J. E., **1993**. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB.

Brown, K. D.; Kulis, J.; Thomson, B.; Chapman, T. H.; Mawhinney, D. B., **2006**. *Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico*. Science of the Total Environment, 366, 772.

Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; **1988**. *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons*. The Journal of Physical Chemistry, 17, 2, 513-886.

Calijuri, M. C.; Alves, M. S. A.; Santos, A. C. A., **2006**. *Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais*. Editora Rima, 1ª Edição, São Carlos - SP.

Campbell, C. G.; Borglin, S. E.; Green, F. B.; Grason, A.; Wozel, E.; Stringfellow, W. T., **2006**. *Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review*. Chemosphere, 65, 1265-1280.

Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llombart, M.; García-Jares, C.; Rodríguez, I.; Gómez, M.; Ternes, T., **2004**. *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. Water Research, 38, 2918.

Cargouet, M.; Perdiz, D.; Asmaa, M. S.; Sara, T. K.; Levi, Y., **2004**. *Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France)*. *Science of the Total Environment*, 324, 55-66.

Carmichael, W. W., **2001**. *Health effects of Toxin-Producing Cyanobacteria: "The CyanoHABs"*. *Human and Ecological Risk Assessment*, 7, 5, 1393-1407.

CETESB. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/informacoes.asp>. Acesso em 01/2011

Cha, J. M.; Yang, S.; Carlson, K. H., **2006**. *Trace determination of β -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, 1115, 46-57.

Chang, S.; Wait, D.T.; Schafer, A. I.; Fane, A. G., **2003**. *Adsorption of the endocrine-active compound estrone on micro-filtration hollow fiber membranes*. *Environmental Science & Technology*, 37, 3158-3163.

Chatzitakis, A.; Berberidou, C.; Paspaltsis, I.; Kyriakou, G.; Sklaviadis, T.; Poullos, I., **2008**. *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol*. *Water Research*, 42, 386.

Chorus, I.; Bartram, J., **1999**. *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. New York: E & FN Spon.

Chow, C. W. K.; Drikas, M.; House, J.; Burch, M. D.; Velzeboer, R. M. A., **1999**. *The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa**. *Water Research*, 33, 15, 3253-3262.

Clara, M.; Kreuzinger, N.; Strenn, B.; Gans, O.; Kroiss, H, **2005**. *The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants*. *Water Research*, 39, 97-106.

Clara, M.; Strenn, B.; Gans, O.; Matinez, E.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H., **2005**. *Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants*. *Water Research*, 39, 4797.

Coleman, H.M.; Routledge, E.J.; Sumpter, J.P.; Eggins, B.R.; Byrne, J.A., **2004**. *Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst*. *Water Research*, 38, 3233-3240.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Artigo 34 da Resolução CONAMA 357 de 2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 03/2011.

Cook, D.; Newcombe, G., **2002**. *Removal of microcystin variants with powdered activated carbon*. Water Science & Technology: Water supply, 2, 5-6, 201-207.

Cook, D.; Newcombe, G.; Sztajn bok, P., **2001**. *The application of powdered activated carbon for MIB and Geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters*. Water Research, 35, 5, 1325-1333.

Coutinho, R. C.; Barbosa, E. T.; Sena, M. M.; Pérez, C. N., **2009**. *Determinação simultânea de resíduos de sulfametoxazol e trimetoprima em superfícies de equipamentos de produção*. Química. Nova, 32, 8, 2214.

Cruz, Lutécia H. da; Henning, Fernanda G.; Santos, Arlene B. dos; Peralta-Zamora, Patricio, **2010**. *Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa*. Química Nova, 33, 6, 1270-1274.

Cyanobacteria Platform. Disponível em <http://www.cyanobacteria-platform.com/main.html>. Acesso em 10/2010.

Dantas, R. F.; Contreras, S.; Sans, C.; Esplugas, S., **2008**. *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*. Journal of Hazardous Materials, 150, 790-794.

Daughton, C. G., **2007**, *Pharmaceuticals in the Environment: Sources and Their Management*, em *Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle*. Eds. Petrovic, M; Barcelo, D., Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry series, Volume 50, Elsevier Science.

D'Ascenzo, G.; Corcia, A. D.; Gentili, A.; Mancini, R.; Nazzari, R. M. M.; Samperi, R., **2003**. *Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities*. Science of the Total Environment , 302, 199-209.

De Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, S.; Legube, B., **1999**. *Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂*. Chemosphere, 39, 15.

Desbrow, C.; Routledge, E. J.; Brighty, G. C.; Sumpter, J. P.; Waldock, M., **1998**. *Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening*. Environmental Science and Technology, 32, 1549-1558.

Drewes, J. E.; Hemming, J.; Ladenburger, S. J.; Schaaauer, J.; Sonzogni, W., **2005**. *An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements*. Water Environment Research, 77, 12-23.

Drillia, P.; Dokianakis, S. N.; Fountoulakis, M. S.; Kornaros, M.; Stamatelatou, K.; Lyberatos, G., **2005**. *On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole*. Journal of Hazardous Materials, 122, 259.

EPA - Environmental Protection Agency. Disponível em www.epa.gov. Acesso em 10/2010.

Falconer, I. R.; Burch, M. D.; Steffensen, D. A.; Choice, M.; Coverdale, O. R., **1994**. *Toxicity of the blue-green alga (cyanobacterium) Microcystis aeruginosa water to growing pigs, as an animal model for human injury and risk assessment*. Environmental Toxicology and Water Quality, 9, 131-139.

Fawell, J. K.; Hart, J.; James, H. A.; Parr, W., **1993**. *Blue-green algae and their toxins - analysis, toxicity, treatment and environmental control*. Water Supply, 11, 3/4, 109-121.

Feng, X.; Ding, S.; Tu, J.; Wu, F.; Deng, N., **2005**. *Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system*. Science of The Total Environment, 345, 229-237.

Fent, K.; Weston, A. A.; Caminada, D., **2006**. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. Aquatic Toxicology, 76, 2, 122-159.

Fernandes, S. S. *Biodisponibilidade de cianotoxinas em Bivalves*. 51 f., Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências do Porto. Porto, Portugal, **2008**.

Fernandez de Córdova, M. L.; Barrales, P. O.; Torné G. R.; Díaz, A. M., **2003**. *A flow injection sensor for simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim by using Sephadex SP C-25 for continuous on-line separation and solid phase UV transduction*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 31, 669.

Fernandez, M. P.; Ikononou, M. G.; Buchanan, I., **2007**. *An assessment of estrogenic organic contaminant in Canadian wastewaters*. Science of the Total Environment , 373, 250-269.

Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P., **2000**. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23, 4, 504-511.

Freitas, A. M.; Sirtori, C.; Peralta-Zamora, P. G., **2008**. *Avaliação do Potencial de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas com Geosmina e 2-MIB*. *Quim. Nova*, 31, 1, 75.

Freitas, A. M. *Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias*. 116 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, **2008**.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde, **2003**. *Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e progresso de remoção em água para consumo*. Brasília-DF.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde, **2007**. *Potencial de florações de cianobactérias em um reservatório de abastecimento doméstico do Estado do Espírito Santo*. Relatório Final, Brasília-DF.

Gajdek, P.; Lechowski, Z.; Bochnia, T.; Kepczynski, M., **2001**. *Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation*. *Toxicon*, 39, 1575-1578.

Gautam, A. K.; Kumar, S.; Sabumon, P. C., **2007**. *Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater*. *Journal of Environmental Management*, 83, 298-306.

Ghaly, M. Y.; Hartel, G.; Mayer, R.; Haseneder, R., **2001**. *Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study*. *Waste Management*, 21, 1, 41-47.

Ghiselli, G. *Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP)*, 181 f., Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Estadual de Campinas, **2006**.

Ghiselli, G.; Jardim, W., **2007**. *Interferentes endócrinos no ambiente*. *Química Nova*, 30, 695, 695-706.

Gijsbertsen-Abrahamse, A.; Schmidt, W.; Heijman, S., **2006**. *Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration*. *Journal of Membrane Science*, 276, 252-259.

Giroto, J. A.; Teixeira, A. C. S. C.; Nascimento, C. A. O.; Guardani, R., **2008**. *Photo-Fenton removal of water-soluble polymers. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 12, 2361-2369.

Göbel, A.; Mcardell, C. S.; Joss, A.; Siegrist, H.; Giger, W., **2007**. *Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. Science of the Total Environment*, 372, 361.

González, O.; Sans, C.; Espulgas, S., **2007**. *Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. Journal of Hazardous Materials*, 146, 459–464.

Halling-Sorensen, B., **2000**, “*Algal Toxicity of Antibacterial Agents Used in Intensive Farming*”, *Chemosphere*, 40, 7, 731-739.

Hameed, B. H.; Lee, T. W., **2009**. *Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. Journal of Hazardous Materials*, 164, 2-3, 468-472.

Heberer, T., **2002**. *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters*, 131, 5.

Henry-Silva, G. G.; Camargo, A. F., **2008**. *Tratamento de efluentes de carcinicultura por macrófitas aquáticas flutuantes. Revista Brasileira de Zootecnia*, 37, 2, 181-188.

Hermosilla, D.; Cortijo, M.; Huang, C. P., **2009**. *Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. Science of The Total Environment*, 407, 11, 3473-3481.

Hernández, F.; Sancho, J. V.; Ibáñez, M.; Guerrero, C., **2007**. *Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. Trends in Analytical Chemistry*, 26, 6, 466.

Hernando, M. D.; Mezcuca, M.; Fernández-Alba, A. R.; Barceló, D., **2006**. *Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. Talanta*, 69, 334.

Himberg, K.; Keijola, M.; Hurvirta, L.; Pylvälä, H.; Sivonen, K., **1989**. *The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from microcystis and oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study. Water Research*, 23, 8, 979-984.

Hoeger, S. J.; Hitzfeld, B. C.; Dietrich, D. R., **2005**. *Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants*. Toxicology and Applied Pharmacology, 203, 231-242.

Hohenblum, P.; Gans, O.; Moche, W.; Scharf, S.; Lorbeer, G., **2004**. *Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria*. Science of the Total Environment, 333, 185-193.

Hua, W.; Bennett, E. R.; Letcher, R. J., **2006**. *Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada*. Water Research, 40, 2259.

Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z., **1993**. *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Management, 13, 361-377.

Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G. Y.; von Gunten, U., **2003**. *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes*. Environmental Science & Technology, 37, 1016-1024.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), 2010*. Disponível em www.ibge.gov.br. Acessado em agosto de 2010.

Isobe, T.; Shiraishia, H.; Yasudab, M.; Shinodab, A.; Suzuki, H.; Morita, H., **2003**. *Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 984, 195-202.

Janex-Habibi, M.L.; Huyard, A.; Esperanza, M.; Bruchet, A., **2009**. *Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment*. Water Research, 43, 1565-1576.

Ji, R. P.; Lu, X. W.; Li, X. N.; Pu, Y. P., **2009**. *Biological degradation of algae and microcystins by microbial enrichment on artificial media*. Ecological Engineering, 35, 11, 1584-1588.

Jin, X.; Hu, J.Y.; Tint, M.L.; Ong, S.L.; Biryulin, Y.; Polotskaya, G., **2007**. *Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes*. Desalination, 214, 83-90.

Jobling, S.; Nolan, M.; Tyler, C. R.; Brighty, G.; Sumpter, J. P., **1998**. *Widespread Sexual Disruption in Wild Fish*. Environmental Science and Technology. 32, 2498-2506.

Johnson, A. C.; Williams, R. J.; Simpson, P.; Kanda, R., **2007**. *What difference might sewage treatment performance make to endocrine disruption in rivers*. Environmental Pollution, 147, 194-202.

Jørgensen, S. E.; Sørensen, B. H., **2000**. *Drugs in the environment*. Chemosphere, 40, 691-699.

Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., *et al*, **2004**, "*Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization*", Environmental Science and Technology, 38, 11, 3047-3055.

Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., *et al*, **2005**, "*Removal of Pharmaceuticals and Fragrances in Biological Wastewater Treatment*". Water Research, 39, 14, 3139-3152.

Kamida, H. M.; Durrant, L. R.; Monteiro, R. T.; Armas, E. D., **2005**. *Biodegradação de efluente têxtil por Pleurotus sajor-caju*. Química Nova, 28, 4, 629-632.

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

Kolodziej, E. P.; Sedlak, D. L., **2007**. *Rangeland grazing as a source of steroid hormones to surface waters*. Environmental Science & Technology, 41, 3514-3520.

Kolok, A. S.; Snow, D. D.; Kohno, S.; Sellin, M. K.; Guillette, J. L. J., **2007**. *Occurrence and biological effect of exogenous steroids in the Elkhorn river, Nebraska, USA*. Science of the Total Environment, 388, 104-115.

Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. T.; Barber, L. B.; Buxton, H. T., **2002**. *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance*. Environmental Science & Technology, 36, 1202.

Krause, H.; Schweiger, B.; Schuhmacher, J.; Scholl, S.; Steinfeld, U., **2009**. *Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibric acid, and iopromide by corona discharge over water*. Chemosphere, 75, 163-168.

Kuch, M.L.; Ballschmiter, K., **2001**. *Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the pictogram per liter range*. Environmental Science & Technology, 35, 3201-3206.

Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Dúran, N., **2002**. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, 25.

Kwan, W. P.; Voelker, B. M., **2003**. *Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems*. Environmental Science Technology, 37, 1150-1158.

Lagana, A.; Bacaloni, A.; Leva, I. D.; Faberi, A.; Fago, G.; Marino, A., **2004**. *Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters*. Analytica Chimica Acta, 501, p. 79-88.

Lam, F. L.; Yip, A. C.; Hu, X., **2007**. *Copper/MCM-41 as a Highly Stable and pH-insensitive Heterogeneous Photo-Fenton-like Catalytic Material for the Abatement of Organic Wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 10, 46, 3328-3333.

Lambert, T. W.; Holmes, C. F.; Hrudey, S. E., **1996**. *Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment*. Water Research, 30, 1411-1422.

Lawton, L. A.; Cornisha, B. J. P. A., MacDonald, A. W. R., **1998**. *Removal of cyanobacterial toxins (microcystins) and cyanobacterial cells from drinking water using domestic water filters*. Water Research, 32, 3, 1 633-638.

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

Lee, J.; Kim, J.; Chang, Y.; Chang, Y., **2009**. *Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins*. Journal of Hazardous Materials, 163, 1, 222-230.

Leech, D.M.; Snyder, M.T.; Wetzel, R.G., **2009**. *Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17 β -estradiol in water*. Science of The Total Environment, 407, 2087-2092.

Leflaive, J.; Ten-Hage, L., **2007**. *Algal and cyanobacterial secondary metabolites in freshwaters: a comparison of allelopathic compounds and toxins: special review*. Freshwater Biology, 52: 199-214.

Lemes, G. A. F.; Kersanach, R.; Pinto, L. S.; Dellagostin, O. A.; Yunes, J. S.; Matthiensen, A., **2008**. *Biodegradation of microcystins by aquatic Burkholderia sp. from a South Brazilian coastal lagoon*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69, 3, 358-365.

Lin, A. Y.; Reinhard, M., **2005**. *Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 1303-1309.

Lin, Y. B.; Fugetsu, B.; Terui, N.; Tanaka, S., **2005**. *Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon*. *Journal of Hazardous Materials*, B120, 237.

Linden, K. G.; Rosenfeldt, E. J.; Kullman, S. W. UV/H₂O₂, **2007**. *Degradation of endocrine-disrupting chemicals in water evaluated via toxicity assays*. *Water Science and Technology*, 55, 313-319.

Lindsey, M. E.; Meyer, M.; Thurman, E. M., **2001**. *Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials, in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry*. *Analytical Chemistry*, 73, 4640-4646.

Liu, Z.; Kanjo, Y.; Mizutani, S., **2009**. *Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review*. *Science of Total Environment*, 407, 731-748.

Malygina, T.; Preis, S.; Kallas, J., **2005**. *The role of pH in aqueous photocatalytic oxidation of β -estradiol*. *International Journal of Photoenergy*, 5, 187-191.

Mansilla, H. D.; Yeber, M. C.; Freer, J.; Rodríguez, J.; Baeza, J., **1997**. *Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry*. *Water Science and Technology*, 35, 4, 273.

Matta, R.; Hanna, K.; Chiron, S., **2007**. *Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals*. *Science of The Total Environment*, 385, 242-251.

McCLURE, E. L.; WONG, C. S., **2007**. *Solid phase microextraction of macrolide, trimethoprim and sulfonamide antibiotics in wastewater*. *Journal of chromatography A*, 1169, 2, 53.

Melo, S. A.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F., **2009**. *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*. *Química Nova*, 32, 1, 188-197.

Mitamura, K.; Narukawa, H.; Mizuguchi, T.; Shimada, K., **2004**. *Degradation of estrogen conjugates using titanium dioxide as a photocatalyst*. Analytical Sciences, 20, 3-4.

Mohey, A.; Libra, J.A.; Wiesmann, U., **2003**. *Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation*. Chemosphere, 52, 1069-1077.

Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., Palmisano, L. **2006**. *Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor*. Catalysis Today, 118, 205, 13.

Momani, F. A.; Smith, D. W.; El-Din, M. G., **2008**. *Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials, 150, 31, 238-249.

Mondaro, R.; Sens, M.; Melo Filho, L., **2006**. *Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias*. Revista Engenharia Sanitária, 11, 4, 337-342.

Moons, K.; Van der Bruggen, B., **2006**. *Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with nanofiltration*. Desalination, 199, 245-247.

Morteani G, Moller P, Fuganti A, Paces T., **2006**. *Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech republic)*. Environmental Geochemistry and Health, 28, 257-264.

Muntisov, M.; Trimboli, P., **1996**. *Removal of algal toxins using membrane technology*. Water - Journal of the Australian Water Association, 23, 3, 34.

Neumann, U.; Weckesser, J., **1998**. *Elimination of microcystin peptide toxins from water by reverse osmosis*. Environmental toxicology and water quality, 13, 2, 143-148.

Newcombe, G., **2002**. *Removal of algal toxins from drinking water using ozone and GAC*. American Water Works Association, Research Foundation, Denver, 133.

Neyens, E.; Baeyens, J., **2003**. *A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, 98, 33-50.

Nghiem, L. D.; McCutcheon, J.; Schäfer, A. I.; Elimelech, M., **2004**. *The role of endocrine disrupters in water recycling: risk or mania?* Water Science and Technology, 50, 215-220.

Nieto, A.; Borrull, F.; Pocurull, E.; Marcé, R.M., **2008**. *Determination of natural and synthetic estrogens and their conjugates in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1213, 224.

Nogueira, R. F. P.; Silva, M. R. A.; Trovó, A. G., **2005**. *Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds*. Solar Energy, 79, 384-392.

Nogueira, R. F.; Trovó, A. G.; Silva, M. R.; Villa, R. D., **2007**. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton*. Química Nova, 2, 400-408.

Oliveira, L. C.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q.; Guarieiro, A. L.; Pereira, M. C., **2007**. *Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio*. Química Nova, 30, 4, 925-929.

Papic, S.; Vujevic, D.; Koprivanac, N.; Sinko, D., **2009**. *Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes*. Journal of Hazardous Materials, 164, 2-3, 1137-1145.

Patel, A. D.; Luner, P. E.; Kemper, M. S., **2000**. *Quantitative analysis of polymorphs in binary and multi-component powder mixtures by near-infrared reflectance spectroscopy*. International Journal of Pharmaceutics, 206, 63.

Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P., **2005**. *Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D*. Chemosphere, 58, 1107.

Pawlowski, S.; Ternes, T. A.; Bonerz, M.; Rastall, A. C.; Erdinger, L.; Braunbeck, T., **2004**. *Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen*. Toxicology in Vitro, 18, 129-138.

Pedrouzo, M.; Borrull, F.; Pocurull, E.; Marcé, R.M., **2009**. *Estrogens and their conjugates: Determination in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Talanta, 78, 1327.

Peralta-Zamora, P., **2003**. *Tratamento por processos oxidativos avançados, uma nova ferramenta para remediação de resíduos, Sanare*. Revista Técnica da Sanepar, 20, p. 42-48, 2003.

Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S., **2004**. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental, 47, 219-256.

Perez, M.; Torrades, F.; Domenech, X.; Peral, J., **2002**. *Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents*. Water Research, 36, 11, 2703-2710.

Peterson, E. W.; Davis, R. K.; Orndorff, H. A., **2000**. *17 β -estradiol as an indicator of animal waste contamination in mantled karst aquifers*. Resultados da pesquisa Journal of Environmental Quality, 29, 826-834.

Petrovic, M., S. Gonzalez, and D. Barcelo', **2003**. *"Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water"*, Resultados da pesquisa Trends in Analytical Chemistry, 22, 10, 685-696.

Pignatello, J. J., **1992**. *Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. Environmental Science Technology, 26, 944-951.

Pirkanniemi, K.; Sillanpaa, M., **2002**. *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review*. Chemosphere, 48, 1047-1060.

Pitois, S.; Jackson, M. H.; Wood, B. J. B., **2000**. *Problems associated with the presence of cyanobacteria in recreational and drinking Waters*. International Journal of Environmental Health Research, 10, 203-218.

PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. *Relatório de Desenvolvimento Humano 2007 / 2008*. Disponível em PNUD Brasil: www.pnud.org.br. Acesso em 01/2010.

Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Barceló, D., **2009**. *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*. Water Research, 43, 831.

Reis Filho, R.W.; Coutinho, A. J.; Vieira, E.M, **2006**. *Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos*. Química Nova, 29, 817-822.

Rigg, T.; Taylor, W.; Weiss, J., **1954**. *The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions*. Journal of Chemical Physics, 22, 4, 575-577.

Robert, F. C.; Rominder, P. S. S.; Fu, H. X., **2007**. *Free synthetic and natural estrogen hormones in influent and effluent of three municipal wastewater treatment plants*. Water Environment Research , 79, 143-153.

Rodríguez, E.; Majado, M. E.; Meriluoto, J.; Acero, J. L., **2007**. *Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment*. Water research, 41, 102-110.

Rodriguez-Mozaz, S.; Lopez de Alda, M. J.; Barceló, D., **2007**. *Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water*. Journal of chromatography A, 1152, 2, 97.

Roefer, P.; Snyder, S.; Zegers, R. E.; Rexing, D. J.; Fronk, J. L., **2000**. *Endocrine-disrupting chemicals in a source water*. Journal American Water Works Association, 92, 52-58.

Rositano, J.; Newcombe, G.; Nicholson, B.; Sztanjabok, P., 2001. *Ozonation of nom and algal toxins in four treated waters*. Water Research, 35, 23-32.

Rudder, J.; Wiele, T. V.; Dhooge, W.; Combaire, F.; Verstraete, W., **2004**. *Advanced water treatment with manganese oxide for de removal of 17 α -etinilestradiol (EE2)*. Water Research, 38, 184-192.

Ryan, C. C.; Tan, T. D.; Arnold, W. A. **2011**. *Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent*. Water Research, 45, 3, 1280-1286.

Scherr, F. F.; Sarmah, A.K.; Di, H.J.; Cameron, K.C., **2009**. *Degradation and metabolite formation of 17 β -estradiol-3-sulphate in New Zealand pasture soils*. Environment International, 35, 291-297.

Senogles, P.; Shawa, G.; Smith, M.; Norris, R.; Chiswell, R.; Mueller, J.; Sadler, R.; Eaglesham, G., **2000**. *Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin, from *Cylindrospermopsis raciborskii*, by chlorination*. Toxicon, 38, 1203-1213.

Servos, M.R.; Bennie, D.T.; Burnison, B.K.; Jurkovic, A.; McInnis, R.; Neheli, T.; Schnell, A.; Seto, P.; Smyth, S.A.; Ternes, T.A., **2005**. *Distribution of estrogens, 17 β -estradioland estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants*. Science of the Total Environment , 336, 155-170.

Shen JH, Gutendorf B, Vahl HH, Shen L, Westendorf J., **2001**. *Toxicological profile of pollutants in surface water from an area in Taihu Lake, Yangtze Delta*. Toxicology, 166, 71-78.

Shi, J.; Fujisawa, S.; Nakai, S.; Hosomi, M., **2004**. *Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium Nitrosomonas europaea*. Water Research, 38, 2323-2330.

Sirtori, C. *Estudo da Potencialidade do Processo Fotoelétrico para Remediação de Águas Contaminadas por Cianobactérias*. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), 109f, Universidade Federal do Paraná, **2006**.

Sivonen, K.; Jones, G. **1999**. *Cyanobacterial toxin em Chorus*, I. e Bartram, J. (editores) *Toxic Cyanobacteria in water: A Guide to their Public Health - Consequences, Monitoring and Management*. 369-405. Londres: E. & F. N. Spon.

Snyder, S. A., Keith, T. L., Verbrugge, D. A., et al, **1999**, "Analytical Methods for Detection of Selected Estrogenic Compounds in Aqueous Mixtures", Environmental Science Technology, 33, 16, 2814-2820.

Sodré, F. F.; Montagner, C. C.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F., **2007**. *Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil)*. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, 2, 187-196.

Souza, K. V., *Degradação de corantes e remediação de resíduos têxteis por processos Fenton*. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), 88f, Universidade Federal do Paraná, **2004**.

Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W., **1999**. *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil*. Science of the Total Environment, 225, 135-141.

Svenson, A.; Allard, A.S.; Ek, M., **2003**. *Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants*. Water Research, 37, 4433-4443.

Swartz CH, Reddy S, Benotti MJ, Yin H, Barber LB, Brownawell BJ, Rudel R.A., **2006**. *Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA*. Resultados da pesquisa Environmental Science & Technology, 40, 4894-4902.

Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*. Caderno Temático. v. 3. Instituto de Química, UNICAMP. Campinas. **2004**.

Ternes T.A., **1998**. *Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers*. Water Research, 32, 11, 3245.

Ternes, T. A.; Stuber, J.; Herrmann, N.; Mcdowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M.; Teiser, B., **2003**. "Ozonation: a Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater?", Water Research, 37, 8, 1976–1982.

Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R. D.; Servos, M., **1999**. *Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - Investigations in Germany, Canada and Brazil*. The Science of Total Environment, 225, 81, 81-90.

Thomas, J. A., **1998**. *Drugs and Chemicals that Affect the Endocrine System*. International Journal of Toxicology. 17, 129-138.

Trovó, A. G.; Nogueira, R. F. P.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A. R.; Sirtori, C.; Malato, S. **2009**. *Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation*. Water Research, Volume 43, Issue 16, Pages 3922-3931.

Tsuji, K., Watanuki, T., Kondo, F., Watanabe, M. F., Suzuki, S., Nakazawa, H., Suzuki, M., Uchida, H., Harada, K., **1995**. *Stability of microcystins from cyanobacteria-II. Effect of UV light on decomposition and isomerization*. Toxicon, 33, 12, 1619-1631.

Tsuji, K.; Naito, S.; Kondo, F.; Ishikawa, N.; Watanabe, M. F., **1994**. *Stability of microcystins from cyanobacteria: effect of light on decomposition and isomerization*. Environmental Science & Technology, 28, 173-177.

Tsukamoto, R. Y.; Takahashi, N. S., **2007** *Cianobactérias + civilização = problemas para a saúde, a aquicultura e a Natureza*. Panorama da Aquicultura, setembro/outubro, 24-33.

Tundisi, T.; Tundisi, J., **2005**. *Qualidade da água: o impacto da eutrofização*. Lagos e Reservatórios, 3, 3-26.

UNICEF & WHO, **2004**. *Meta: alcanzar los ODM en materia de agua potable y saneamiento. Evaluación a mitad de período de los progresos realizados*. Disponível em http://www.unicef.org/spanish/wash/index_documents.html. Acesso em 10/2010.

USGS - U.S. Geological Survey. Disponível em <http://www.usgs.gov>. Acesso em 10/2010.

Valente, J. P.; Padilha, P. M.; Silva, A. M., **1997**. *Contribuição da cidade de Botucatu - SP com nutrientes (fósforo e nitrogênio) na eutrofização da represa de Barra Bonita*. Eclética Química, 22, 31-48.

Van Grieken, R.; Aguado, J.; López-Muñoz, M. J.; Marugán, J., **2002**. *Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 315.

Vella, P.; Munder, J. E.; Tedder, D. W.; Pohland, F. G., 1993. *Emerging technologies in hazardous waste management III*. American Chemical Society: Washington, cap. 5.

Veras, Deborah F. *Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil - Avaliação em escala de bancada*. 139 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, **2006**.

Vethaak, A.D.; Lahr, J.; Schrap, S.M.; Belfroid, A.C.; Rijs, G.B.; Gerritsen, A., **2005**. *An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands*. Chemosphere, 59, 511-524.

Vilve, M.; Hirvonen, A.; Sillanpaa, M., **2009**. *Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process*. Journal of Hazardous Materials, 164, 2-3, 1468-1473.

Von Sperling, M., **1996**. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. DESA-UFMG.

Vuori, E.; Pelander, A.; Himberg, K.; Waris, M.; Niinivaara, K., **1997**. *Removal of nodularin from brackish water with reverse osmosis or vacuum distillation*. Water Research 31, 11, 2922-2924.

Walling, C.; Goosen, A., **1973**. *Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate*. Journal of the American Chemical Society, 95, 9, 2987-2991.

Wang, L.; Cai, Y.Q.; He, B.; Yuan, C.G.; Shen, D.Z.; Shao, J.; Jiang, G.B., **2006**. *Determination of estrogens in water by HPLC-UV using cloud point extraction*. *Talanta*, 70, 47-51.

Wang, S.; Huang, W.; Fang, g.; He, J.; Zhang, Y., **2008**. *On-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for determination of estrogens in environment*. *Analytica Chimica Acta*, 606, 194-201.

Westrick, J. A.; Szlag, D. C.; Southwell, B. J.; Sinclair, J., **2010**. *A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 5, 1705-1714.

WHO - World Health Organization. Disponível em www.who.int. Acesso em 10/2010.

Wicks C, Kelley C, Peterson E., **2004**. *Estrogen in a karstic aquifer ground water*. *Ground Water*, 42, 384-389.

Xu, H.; Prasad, M.; Liu, Y., **2009**. *Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration*. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1-3, 1186-1192.

Yang, Y.; Wang, P.; Shi, S.; Liu, Y., **2009**. *Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1, 238-45.

Yaping, Z.; Jiangyong, H., **2008**. *Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOHR and H₂O₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 250, 250-258.

Ying, G.G.; Kookana, R.S.; Kumar, A.; Mortimer, M., **2009**. *Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland*. *Science of The Total Environment*, 407, 5147-5155.

Yoon, J.; Lee, Y.; Kim, S., **2001**. *Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment*. *Water Science and Technology*, 44, 5, 15-21.

Yoon, Y.; Westerhoff, P.; Snyder, S. A.; Wert, E. C.; Yoon, J., **2006**. *Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes*. *Desalination* 202, 16-23.

Yu, J. T.; Bouwer, E. J.; Coelhan, M., **2006**. *Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent*. *Agricultural Water Management*, 86, 72.

Yurdakal, S.; Loddo, V.; Augugliaro, V.; Berber, H.; Palmisano, G.; Palmisano, L., **2007**. *Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO₂ suspensions: Mechanism and kinetics*. *Catalysis Today*, 129, 9.

Zapata, A.; Oller, I.; Bizani, E.; Sanchez-Perez, J. A.; Maldonado, M. I.; Malato, S., **2009**. *Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture*. *Catalysis Today*, 144, 1-2, 94-99.

Zhang, Y. P.; Zhou, J. L., **2005**. *Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption*. *Water Research*, 39, 3991-4003.

Zhang, Y.; Zhou, J.L; Ning, B., **2007**. *Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water*. *Water Research*, 41, 19-26.

Zhao, Y.; Hu, J. Jin, W., **2008**. *Transformation of Oxidation Products and Reduction of Estrogenic Activity of 17 β -estradiol by a Heterogeneous Photo-Fenton Reaction*. *Environmental Science & Technology*, 42, 5277-5284.

Zhong, Y.; Jin, X.; Qiao, R.; Qi, X.; Zhuang, Y., **2009**. *Destruction of microcystin-RR by Fenton oxidation*. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-3, 1114-1118.

Zhou, T.; Lu, X.; Wang, J.; Wong, F.; Li, Y., **2009**. *Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy*. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 193-199.

Zimbron, J. A.; Reardon, K. F., **2009**. *Fenton's oxidation of pentachlorophenol*. *Water Research* . 43, 7, 1831-1840.

Zorita, S.; Martensson, L.; Mathiasson, L., **2009**. *Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden*. *Science of The Total Environment*. 407, 2760-2770.

Zurawell, R. W.; Chen, H.; Burke, J. M.; Prepa, E. E., **2005**. *Hepatotoxic cyanobacteria: A review of the biological importance of microcystins in freshwater environments*. *Journal of Toxicology and Environmental Health B*, 8, 1-37.