



Universidade Federal de Santa Catarina

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**COMBINAÇÃO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA A
POTABILIZAÇÃO DAS ÁGUAS DESCARTADAS DE
FRIGORÍFICOS**

DANIELLE DE BEM LUIZ

Florianópolis
2010

Danielle de Bem Luiz

**COMBINAÇÃO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA A
POTABILIZAÇÃO DAS ÁGUAS DESCARTADAS DE
FRIGORÍFICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Regina F. P. M. Moreira

Co-orientador: Humberto Jorge José

Florianópolis
2010

COMBINAÇÃO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA A POTABILIZAÇÃO DAS ÁGUAS DESCARTADAS DE FRIGORÍFICOS

por

DANIELLE DE BEM LUIZ

Tese julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química,
área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e
Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa
Catarina.

Prof^a. Dr^a. Regina de F. P. M. Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Co-orientador

Prof. Dr. Horst Friedrich Schröder
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Profa. Dr. Hugo Moreira Soares (membro interno, EQA - UFSC)

Prof. Dr. Haiko Hense (membro externo, CPGEA - EQA - UFSC)

Prof^a. Dr^a. Alcilene R. M. Fritz (membro externo, CPGEA - EQA - UFSC)

Prof^a. Dr^a. Lisete Celina Lange (membro externo, UFMG)

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues (membro externo, PUC/RS)

Florianópolis, 14 de setembro de 2010



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Ata da 89ª Sessão de Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo candidata a Engenheira de Alimentos Danielle de Bem Luiz. O trabalho tem como título "Combinação de tratamentos Físicos e Químicos para a potabilização das águas descartadas de frigoríficos", tendo como orientadora a Profª. Drª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira e co-orientador Prof. Dr. Humberto Jorge José e Prof. Dr. Horst Friedrich Schroeder

A Banca Examinadora instituída pela Portaria nº 032/CPGENQ/2010 é composta pelos seguintes membros:

PRESIDENTE

Profª. Drª. Regina de Fátima Peralta Muiniz Moreira

MEMBROS TITULARES

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares, membro interno, EQA

Profª. Drª. Alcilene Rodrigues M. Fritz, membro externo, UFSC/CPGEA

Prof. Dr. Haiko Hense, membro externo, UFSC/CPGEA

Profª. Drª. Lisete Celina Lange, membro externo, UFMG

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues, membro externo, PUC/RS

A sessão pública de defesa, realizada no dia 14/09/2010, às 07:30 horas, no Auditório da Engenharia Química, foi aberta pelo Presidente da sessão, que após cumprimentar os presentes, apresentou a Banca Examinadora. Após uma breve explanação sobre as normas da UFSC e do CPGENQ que regulam as defesas públicas, passou a palavra a candidata para que esta, em 50 minutos, apresentasse seu trabalho. Após a apresentação da candidata, ela foi arguida pelos integrantes da Banca Examinadora. Finalmente foi dada a oportunidade aos presentes para apresentarem perguntas a candidata.

A Banca Examinadora, reunida em caráter sigiloso, emitiu o seguinte parecer:

- Aprovado
 Aprovado com alterações, desde que a tese seja corrigida e entregue no prazo de até sessenta dias, nos termos sugeridos pela banca examinadora e registrados em ata
 Reprovado

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada às 11:30 horas, dela sendo lavrada a presente ata, que uma vez aprovada, é assinada por todos os membros da Banca Examinadora e pela candidata.

Florianópolis, 14 de setembro de 2010.

Assinaturas:

	(presidente da banca)
	(membro interno)
	(membro externo)
	(Membro externo)
	(Membro externo)
	(candidata)

AGRADECIMENTOS

Ao nosso Deus:

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela corre por nossa conta.” (Chico Xavier)

Aos meus amados pais, irmão, demais familiares e amigos queridos:

“O importante da educação é o conhecimento não dos fatos, mas dos valores.” (Dean W. R. Inge)

Ao meu primoroso marido:

“O sincero amor quase não fala; melhor se adorna com fatos e ações a verdadeira fé, não com palavras.” (William Shakespeare)

Aos meus estimados orientadores:

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.” (Cora Coralina)

Aos queridos amigos e a todos os colegas da RWTH-Aachen, do LEMA e do CPGENQ da UFSC, especialmente Guilherme Simis Silva:

“Amigos são anjos que nos deixam de pé quando nossas asas têm problemas em se lembrar como voar.” (Cartecia)

Aos colegas da Brazil Foods, unidades Capinzal e Videira, por toda ajuda e auxílio durante os estudos experimentais.

À banca examinadora por toda colaboração para aprimorar a divulgação deste trabalho.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa de estudos de doutorado e de doutorado sanduíche na Alemanha (RWTH-Aachen), respectivamente.

RESUMO

A indústria de alimentos consome grande quantidade de água potável e, com o aumento da população, advém maior demanda por produtos manufaturados e, conseqüentemente, aumenta também o consumo de água potável. O reúso de água em indústrias é uma ótima alternativa para a preservação de água fresca e, para isso, novas tecnologias de tratamento de águas têm sido propostas. O objetivo principal deste estudo é a potabilização do efluente secundário (após tratamento secundário de lodo ativado) de uma agroindústria para reúso potável indireto, utilizando uma combinação de tratamentos avançados de água. Foram testadas diversas tecnologias de tratamento, sendo avaliada a porcentagem de remoção dos contaminantes e/ou realizado o estudo cinético desta remoção/degradação. Os processos avaliados foram: microfiltração, filtração com carvão ativado, ultrafiltração, ultravioleta, processos oxidativos avançados (POA O_3/UV , O_3/H_2O_2 e UV/H_2O_2), ozonização e fotoredução catalítica de nitrato a nitrogênio (POA heterogêneo TiO_2). Os estudos de remoção e/ou cinética foram feitos para cor, turbidez, coliformes totais, UV_{254} , nitrato e um microcontaminante, o antibiótico eritromicina. Para este antibiótico macrolídeo, foram identificados e divulgados pela primeira vez seus produtos primários de oxidação via ozonização e POAs O_3/UV , O_3/H_2O_2 e UV/H_2O_2 . Dentre as combinações testadas para o tratamento de efluente real, a microfiltração seguida de POA UV/H_2O_2 foi a que atingiu qualidade de água potável, exceto pela concentração de nitrato. Para adequar a qualidade da água, foi aplicado após microfiltração, o processo fotocatalítico heterogêneo com TiO_2 , visando a fotoredução de nitrato. Além de puro TiO_2 , foram preparados e caracterizados novos catalisadores pela fotodeposição de zinco, cromo ou cobre. O melhor catalisador para a fotoredução de nitrato foi o $Zn-TiO_2$, utilizando-se a dosagem de 1 g L^{-1} . Um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi proposto para descrever a cinética de fotoredução de nitrato na presença de ácido fórmico em solução aquosa e em um efluente real do frigorífico.

Palavras-chave: Eritromicina. Fotoredução catalítica. Frigoríficos. Nitrato. Processos oxidativos avançados. Reúso potável indireto. TiO_2 .

ABSTRACT

The food industry consumes large amounts of water. With increased population the demand for manufactured goods increases and, consequently, consumption of drinking water also increases. Water reuse in industries is a great alternative to the preservation of fresh water. The main goal of this study is to treat, by advanced treatments, a secondary effluent (after secondary treatment activated sludge) from a slaughterhouse in order to provide reclaimed water with drinking water quality for industrial reuse. Several treatments were tested being evaluated the removal percentage of contaminants and/or carried out the kinetic study of removal/degradation. The main treatments tested were: microfiltration, filtration with activated carbon, ultrafiltration, ultraviolet, advanced oxidation processes (AOP O_3/UV , O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2), ozonation and photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen (POA heterogeneous TiO_2). The removal and/or kinetics studies were carried out for color, turbidity, total coliform, UV254, nitrate and a micropollutant, the antibiotic erythromycin. For this macrolide antibiotic, the primary degradation products by O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2 treatments were identified and published for the first time. Among the combinations tested, microfiltration followed by AOP UV/H_2O_2 provides reclaimed water with drinking water quality, except for the concentration of nitrate. To address this question, the combination of microfiltration followed by POA heterogeneous TiO_2 was applied. POA TiO_2 was carried out to photoreduce nitrate into nitrogen. In addition to pure TiO_2 , new catalysts were prepared by photodeposition of zinc, copper and chrome. All catalysts were characterized. The best catalyst for the nitrate photoreduction was the Zn- TiO_2 at a concentration of 1 g L^{-1} . A Langmuir-Hinshelwood kinetic model was proposed to describe the kinetics of nitrate photoreduction in presence of formic acid in aqueous and in real wastewater.

Keywords: Advanced oxidation processes. Catalytic photoreduction. Erythromycin. Indirect potable reuse. Nitrate. Slaughterhouse. TiO_2 .

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.2 JUSTIFICATIVA.....	28
1.3 OBJETIVOS.....	28
1.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
1.4 METODOLOGIA GERAL.....	30
REFERÊNCIAS.....	33
2 CINÉTICA E MECANISMOS DE TRATAMENTOS AVANÇADOS DE ÁGUA VIA OXIDAÇÃO PARA ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES	35
2.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES.....	35
2.2 TRATAMENTOS AVANÇADOS DE ÁGUA.....	35
2.2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS).....	36
2.3 ESTUDO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO.....	38
2.3.1 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE K_C E K_{OX}	39
2.4 PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS.....	47
2.4.1 UV.....	47
2.4.2 OZÔNIO (O_3).....	53
2.4.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	58
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	67
REFERÊNCIAS.....	69
3 TRATAMENTO TERCÁRIO DE EFLUENTE FRIGORÍFICO: CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO APLICANDO RADIAÇÃO UV OU UV/H_2O_2	77
RESUMO.....	77
3.1 INTRODUÇÃO.....	78

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.4 CONCLUSÕES	86
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	86
AGRADECIMENTOS	87
REFERÊNCIAS	88

4 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO ERITROMICINA RESULTANTES DA OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 91

RESUMO	91
4.1 INTRODUÇÃO	92
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	93
4.2.1 MATERIAIS	93
4.2.2 TRATAMENTO POR OZÔNIO	94
4.2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	95
4.2.4 ANÁLISES DE INFUSÃO	95
4.2.5 CONDIÇÕES DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA.....	96
4.2.6 SISTEMAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA E DE MASSAS MÚLTIPLAS.....	96
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4.3.1 PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO APÓS TRATAMENTO COM OZÔNIO	102
4.3.2 PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	105
4.4 CONCLUSÕES.....	114
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	115
AGRADECIMENTOS.....	116
REFERÊNCIAS	116

5 AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO HÍBRIDO PARA PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO DE ALTA QUALIDADE 121

RESUMO	121
5.1 INTRODUÇÃO	121
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	122
5.2.1 PLANTA PILOTO.....	122
5.2.2 EFLUENTE.....	123
5.2.3 PROCESSOS HÍBRIDOS.....	124
5.2.4 ESTUDO CINÉTICO	126
5.2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS E REAGENTES.....	126
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	126
5.3.1 PROCESSOS HÍBRIDOS.....	126
5.3.2 ESTUDO CINÉTICO	129
5.4 CONCLUSÃO	132
AGRADECIMENTOS	132
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	132
REFERÊNCIAS	133

6 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÍONS NITRATO EM ÁGUA EM TiO_2 MODIFICADO COM ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE REDUTOR 137

RESUMO	137
6.1 INTRODUÇÃO	137
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	140
6.2.1 MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	140
6.2.2 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	140
6.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	141
6.2.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: SELEÇÃO DO MELHOR CATALISADOR	142
6.2.5 EFEITO DE CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E ÁCIDO FÓRMICO	143
6.2.6 EFEITO DA PRESENÇA DE O_2 DISSOLVIDO.....	144

6.2.7 ADSORÇÃO DE NITRATO.....	144
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	144
6.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	144
6.3.2 SELEÇÃO DO MELHOR CATALISADOR.....	152
6.3.3 EFEITO DE CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E ÁCIDO FÓRMICO	154
6.3.4 EFEITO DA PRESENÇA DE O ₂ DISSOLVIDO.....	155
6.3.5 ADSORÇÃO DE NITRATO.....	155
6.4 CONCLUSÃO	156
REFERÊNCIAS	157

**7 MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DAS
REAÇÕES NA REDUÇÃO FOTOCALÍTICA DE NITRATO
EM EFLUENTE SINTÉTICO E EFLUENTE REAL
UTILIZANDO TIO₂ DOPADO COM ZN COMO
CATALISADOR..... 161**

RESUMO	161
7.1 INTRODUÇÃO.....	162
7.2 MATERIAIS E MÉTODOS	163
7.2.1 MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	163
7.2.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..	163
7.2.3 EFLUENTE REAL	164
7.2.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO EM EFLUENTE SINTÉTICO	165
7.2.5 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO EM EFLUENTE REAL	165
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	166
7.3.1 MODELO CINÉTICO.....	166
7.3.2 APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO EM EFLUENTE SINTÉTICO	167
7.3.3 COMPARAÇÃO DOS DADOS EM EFLUENTE REAL COM A SIMULAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	169
7.4 CONCLUSÃO	175
REFERÊNCIAS	175

8 CONCLUSÕES GERAIS.....	179
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
10 ANEXO I.....	183
ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	183
TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	183
RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS ...	184
ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO.....	184
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	184

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Fluxograma das etapas da tese. Legenda: DQO = demanda química de oxigênio; LC-MS = cromatografia líquida com espectrometria de massa; UV = ultravioleta; UV_{254} = absorvância em 254 nm. <i>III, CIV, CV, CVI e CVII</i> = etapas descritas nos Capítulos 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente.	31
Figura 2-1: Diagrama da energia eletrônica em função da distância desde superfície para o centro da partícula do catalisador.	67
Figura 3-1: Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem do tratamento FSC seguido por UV.	85
Figura 3-2: Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem do tratamento UV/H ₂ O ₂ após a coagulação férrica.	86
Figura 4-1: Fórmula molecular e estrutural, peso molecular e número CAS da ERY.	93
Figura 4-2: Esquema da reação do ataque direto de ozônio ao grupo dimetil-amino-ERY (1) ($R = C_{35}H_{61}O_{13}$), resultando na formação do ERY demetilados (2) (produto de degradação "E") e formaldeído (3).	102
Figura 4-3: Espectros de massa MS ³ -produto-iônico de ERY (a) e produto de oxidação de ERY (composto "F") (b) aplicando análise de infusão de ESI-MS(+). (a) MS ² : ERY íon em m/z 734 no modo CID resultou no produto iônico de m/z 576,4 que novamente foi fragmentado em modo HCD MS ³ . (B) MS ² de "F" em m/z 750 no modo CID resultou no produto iônico de m/z 592,5 que novamente foi fragmentado em modo HCD MS ³	104
Figura 4-4: Massas de rastreamento selecionadas e intensidade da corrente iônica de ERY (Figuras 4a e 4e) e mistura dos compostos "G" (Figuras 4b, 4c, 4d e 4f) após tratamento POA (H ₂ O ₂ /UV), registrando a razão m/z nos intervalos de 734,46192-734,47192 e de 750,45551-750,46551 para ERY e mistura "G", respectivamente. As amostras foram colhidas em 0,0 min (sem tratamento) (Figuras 4a e 4b), 1,0 min (Figura 4c), 2,0 min (Figura 4d) e 5,0 min (Figuras 4e e 4f) de tratamento POA.	106
Figura 4-5: Espectro de massa do produto iônico do produto de degradação "E" (m/z 720) decorrentes de ozonização (a) e POA (b). Os espectros das infusões FIA-MS ² dos produtos iônicos foram	

gerados após a ionização com interface APCI e aplicando a CID ao íon origem em m/z 720 (a) no modo HCD e (b) no modo de CID. 109

Figura 4-6: Porcentagem de remoção de ERY por O₃/UV, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂ e O₃. As concentrações aplicadas: ERY = 0,68 µM; razão das concentrações molares: ERY:O₃ = 1:5 para O₃/UV, ERY:O₃:H₂O₂ = 01:5:5 para O₃/H₂O₂, ERY:H₂O₂ = 1:5 para UV/H₂O₂, e ERY:O₃ = 1:5 ou 1:10, respectivamente, para O₃..... 110

Figura 4-7: Área do pico versus tempo de degradação do produto "E" por (a) O₃/UV, (b) O₃/H₂O₂, (c) UV/H₂O₂, e (d, e) O₃. As concentrações aplicadas: ERY = = 0,68 µM; razões das concentrações molares: ERY: O₃ = 1:5 para O₃/UV, ERY:O₃:H₂O₂ = 1:5:5 para O₃/H₂O₂, ERY: H₂O₂ = 1:5 para UV/H₂O₂ e ERY:O₃ = 1:5 ou 1:10, respectivamente para (d, e) O₃. 113

Figura 5-1: Foto da planta piloto..... 123

Figura 5-2: Fluxograma de T1, T2, T3 e T4. A – H: pontos de amostragem. 125

Figura 5-3: Cinética de desinfecção de primeira ordem. Para T3 e T4: [H₂O₂] = 250 mg L⁻¹. $k [10^{-3}.s^{-1}] (R^2)$: 6,55 (0,99) para T0, 7,45 (0,95) para T2, 0,35 (0,94) para T3, 9,43 (0,99) para T4. R^2 : coeficiente de determinação..... 130

Figura 5-4: Cinética de degradação de UV₂₅₄ de pseudo-primeira ordem. Para T4: [H₂O₂] = 250 mg L⁻¹. $k'_{A, B, C} [10^{-3}.s^{-1}] (R^2)$: 1,98 (0,95), 0,25 (0,95) e 0,03 (0,81) para T₂; 9,12 (0,92), 0,66 (0,97) e 0,11 (0,86) para T₄. R^2 : coeficiente de determinação..... 131

Figura 6-1: Micrografias de MEV-EC de (A) TiO₂ (Hombikat), (B) Zn-TiO₂, (C) Cr-TiO₂ e (D) Cu-TiO₂..... 145

Figura 6-2: Difratomogramas de raios X dos catalisadores 146

Figura 6-3: Espectro de absorção óptica (A) e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia de fóton (B). Sendo $h\nu$ = energia de fóton, h = constante de Planck, ν = frequência de fóton e α = coeficiente de absorção óptica. E_G : TiO₂ = 3,20; Zn-TiO₂ = 3,22; Cu-TiO₂ = 3,05; Cr-TiO₂ = 2,30. R^2 das retas: TiO₂ = 0,998; Zn-TiO₂ = 0,997; Cu-TiO₂ = 0,983; Cr-TiO₂ = 0,982. 151

Figura 6-4: Cinética de fotodegradação de nitrato e COT, e formação de amônia e nitrito. pH ~2,5. TiO₂, Zn-TiO₂, Cr-TiO₂ e Cu-TiO₂ = 1 g L⁻¹. NO₃⁻ = ~0,6 mM ou 9,0 mg N L⁻¹. CHOOH = ~9,8 mM ou 117,4 mg COT L⁻¹. Volume total 2,7 L..... 153

Figura 6-5: Avaliação do efeito da variação da concentração de (A) CHOOH mantido $\text{NO}_3^- = 0,6 \text{ mM}$ e (B) NO_3^- mantido CHOOH = 9,8 mM. CHOOH/ NO_3^- : mM/mM. 155

Figura 6-6: Cinética de adsorção de nitrato e ácido fórmico. Efeito da presença e ausência de O_2 dissolvido e HCOOH na adsorção de nitrato no catalisador Zn-TiO₂. Zn-TiO₂ = 1 g L⁻¹. $\text{NO}_3^- = \sim 0,6 \text{ mM}$ ou 9,0 mg N L⁻¹. CHOOH = $\sim 9,8 \text{ mM}$ ou 117,4 mg COT L⁻¹. 156

Figura 7-1: Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais de fotoredução catalítica de nitrato a N₂ em efluente solução aquosa utilizando Zn-TiO₂ como catalisador e CHOOH como seqüestrante de vacância. CHOOH = 450 mg L⁻¹ = 117,43 mg C L⁻¹. $\text{NO}_3^- = 4,5, 9,0, 13,5, 18,1$ e 45,2 mg N L⁻¹. Zn-TiO₂ = 1 g L⁻¹. 168

Figura 7-2: Comparação dos dados em efluente real com a simulação do modelo matemático. Razão molar CHOOH:nitrato = 2,7, 1,6 e 1,0, respectivamente para [HCOOH] = 1636, 1000 e 500 mg L⁻¹ ou 427, 261 e 130 mg C L⁻¹. Catalisador Zn-TiO₂ = 1 g L⁻¹.... 171

Figura 7-3: Comportamento de nitrito e amônia durante a redução fotocatalítica de nitrato em efluente real. Razão molar CHOOH:nitrato = (A) 2,7, (B) 1,6 e (C) 1,0, respectivamente para [HCOOH] = 1636, 1000 e 500 mg L⁻¹ ou 427, 261 e 130 mg C L⁻¹. Catalisador Zn-TiO₂ = 1 g L⁻¹. 173

Figura 7-4: Etapas para tratar o efluente secundário de um frigorífico com o objetivo de obter água de reúso com o padrão brasileiro de água potável (Portaria 518/04 do Ministério da Saúde). 174

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Características do efluente secundário antes do tratamento por POA.	81
Tabela 3-2: Características das águas residuárias descartadas da ETE e tratadas antes e após o tratamento POA.	82
Tabela 4-1: Características da eritromicina A (ERY) e seus produtos de degradação via ozonização ou POA por MS ⁿ aplicando modo CID ou HCD.	99
Tabela 4-2: Fórmulas estruturais, nomes sistemáticos, dados químicos e origem dos produtos de degradação da ERY.	100
Tabela 5-1: Qualidade media do efluente secundário do frigorífico avaliado.	124
Tabela 5-2: Média dos resultados de T1 (A – G), T2 (T1 + H), T3 (A' – E') e T4 (T3 + H') com 250 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	127
Tabela 6-1: Valores de diâmetro de cristalino médio calculado por DRX e área superficial calculada por isoterma de BET com a adsorção-desorção de N ₂	147
Tabela 6-2: Resultados das análises de XPS.	149
Tabela 6-3: Seletividade S _N e conversão C% para os catalisadores utilizados considerando tempo de reação de 120 min e de atividade (A) em 20 min.	154
Tabela 7-1: Qualidade media do efluente secundário do frigorífico avaliado.	164

1 INTRODUÇÃO

Água potável está se tornando um recurso escasso em muitas regiões. A necessidade em conservar água através de seu reúso é crucial para a natureza finita deste insumo essencial à vida e de demanda em crescimento em atividades domésticas, agrárias e industriais.

A OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*, 2008) prevê um aumento da população mundial de 6,5 bilhões para 8,2 bilhões de pessoas de 2005 a 2030, principalmente nos países em desenvolvimento. Este fato impulsiona desgastes ambientais devido ao aumento da produção e consumo podendo culminar, neste período, em 47% da população (3,9 bilhões de pessoas até 2030) vivendo em áreas com condições severas de estresse de água: falta de água, poluição, usos indevidos e abusivos, secas atípicas, longos períodos de estiagem, mudanças climáticas, entre outros.

Apesar de o Brasil ser conhecido como um dos países que tem a maior reserva de água doce disponível, devido à má distribuição deste recurso, poluição e mudanças climáticas que vêm ocorrendo ao longo do país, milhões de brasileiros já sofrem do problema de falta de água. Por conseguinte, devem-se priorizar ações que tendem a preservar a água potável proveniente de fontes naturais antes que se torne um insumo com baixa disponibilidade ou com elevado custo.

A indústria de alimentos é um setor que consome grande quantidade de água potável e com o aumento da população advém maior demanda por produtos manufaturados e, conseqüentemente, aumenta o insumo de água potável e de químicos por parte das indústrias tanto de alimentos quanto de embalagens.

Reúso de água em indústrias é uma ótima alternativa ao consumo de uma parcela da demanda de água. Contudo, ainda há grandes e consideráveis limitações para o reúso de água que são impostas pela legislação e pelas necessidades higiênicas. O reúso em indústria de alimentos tem sido limitado por muitos anos devido a estritas regulamentações. O reúso nessas indústrias geralmente se restringe ao reúso direto ou indireto para operações que a água reusada não entre em contato com o produto a ser consumido, como sistemas de resfriamento, irrigação, descargas sanitárias, entre outros.

O efluente de uma indústria de alimentos, em especial de um frigorífico (abatedouro e indústria de produtos cárneos, indústria alvo deste estudo) contem os mais diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos, mesmo após o tratamento secundário (por lodo ativado, por

exemplo). Por este motivo, os tratamentos avançados estão sendo cada vez mais estudados para fornecer água tratada como fonte de reúso indireto com ou sem características de potabilidade. Dentre estes tratamentos, os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam-se como alternativas de tratamento terciário.

Esta pesquisa tem como inovação a potabilização do efluente secundário (após tratamento secundário de lodo ativado) de uma agroindústria para reúso potável indireto para uso interno nesta indústria produtora de alimentos cárneos via combinação de tratamentos avançados de água. Para avaliar a potabilidade atingida, compararam-se os resultados dos diferentes tratamentos com os parâmetros exigidos pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004. Tal portaria “estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências” (Brasil, 2004).

1.2 JUSTIFICATIVA

Apesar de a legislação brasileira permitir apenas o uso de água potável proveniente de fontes naturais em indústrias de alimentos (Brazil, 1995, 1998, 2004), há órgãos mundiais (a exemplo do CODEX ALIMENTARIUS, (1999, 2001)) que reconhecem e incentivam a implementação de técnicas de reúso direto e indireto em indústrias de alimentos, desde que não haja riscos à integridade do produto, ao meio ambiente e nem à saúde dos manipuladores e consumidores. Nesta conjunção, decidiu-se avaliar diversos tratamentos terciários para transformar o efluente secundário de um frigorífico em água potável para reúso indireto nesta indústria em operações menos nobres e em que a água de reúso não entre em contato com o produto a ser consumido, conservando os recursos de água fresca.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi estudar combinações de processos avançados para o tratamento efluentes líquidos da indústria frigorífica visando o reúso da água.

1.3.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar efluentes tratados de uma indústria frigorífica e identificar a presença de contaminantes de difícil degradação através de técnicas de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS);
- Propor um processo combinado de tratamento incluindo coagulação, filtração avançada e processos oxidativos, sendo as combinações: (I) coagulação seguida de radiação ultravioleta (UV) ou H_2O_2/UV em escala de bancada, (II) microfiltração, ultrafiltração seguida ou não de UV em escala piloto, (III) microfiltração seguida de O_3 , H_2O_2 , H_2O_2/UV , O_3/UV ou O_3/H_2O_2 escala piloto;
- Estudar as combinações de tratamentos como processos de remoção de substâncias orgânicas de difícil degradação e de desinfecção do efluente tratado de indústria frigorífica, avaliando a eficiência na remoção e/ou a cinética de remoção de parâmetros/compostos específicos;
- Investigar a presença de contaminantes recalcitrantes em efluentes tratados de frigoríficos através de técnicas de LC-MS;
- Estudar a presença de contaminantes persistentes em efluentes tratados de frigoríficos após a utilização da combinação de cogulação seguida de processos de oxidação avançada por UV e UV/H_2O_2 através de técnicas de LC-MS;
- Selecionar um composto traço persistente detectado em efluentes tratados de frigoríficos através de técnicas de LC-MS e que não tivesse sido antes estudado, e avaliar sua degradação por diferentes processos oxidativos utilizando técnicas de LC-MS;
- Estudar tratamentos de oxidação na remoção do antibiótico eritromicina, avaliando a eficiência na remoção através de LC-MS;
- Identificar os produtos primários de oxidação da eritromicina através de técnicas de LC-MS;

- Dopar dióxido de titânio com metais (Cu II, Cr III e Zn) para a redução fotocatalítica de nitrato a nitrogênio gasoso em efluente sintético e efluente tratado de indústria frigorífica;
- Avaliar a atividade, seletividade e conversão dos catalisadores de TiO_2 modificados com metais na redução fotocatalítica de nitrato;
- Avaliar o efeito da concentração de nitrato e de sequestrante de vacância, da ausência ou presença de oxigênio dissolvido e do pH do meio na redução fotocatalítica de nitrato a nitrogênio gasoso em efluente sintético;
- Realizar modelagem matemática adequada e simulação das reações a partir de dados experimentais na redução fotocatalítica de nitrato em efluente sintético e efluente real.

1.4 METODOLOGIA GERAL

O estudo desta tese é uma continuação do estudo iniciado no mestrado da pesquisadora (Luiz, 2007) cujo objetivo principal foi o desenvolvimento de uma metodologia de gerenciamento hídrico e apresentando alternativas para a minimização do consumo de água e geração de efluentes obedecendo à legislação de um frigorífico. Nesta dissertação, caracteriza-se um frigorífico modelo com base no consumo de água e geração de efluentes nos seus diversos setores. Assim, para se ter um maior conhecimento do gasto hídrico de um frigorífico, recomenda-se a leitura prévia da referida obra. É evidente que, antes de qualquer implementação de um processo terciário de tratamento de efluentes objetivando o reúso de água para diminuir o consumo de água fresca potável, é imprescindível a minimização e otimização do consumo de água em todas as etapas de uma indústria, para tanto é indispensável conhecê-la em detalhes.

Esta tese foi dividida em capítulos sendo cada capítulo a apresentação de um artigo escrito para publicação em revistas nacionais ou internacionais estando estes artigos em processo de submissão, revisão, publicação ou já publicados. Para enriquecer a apresentação dos dados, mais informações foram adicionadas ao texto original. Para facilitar a compreensão dos capítulos apresentados e das metodologias abordadas o fluxograma da Figura 1-1 descreve as etapas deste trabalho. Em cada capítulo, uma breve introdução e a descrição detalhada da metodologia experimental são apresentadas.

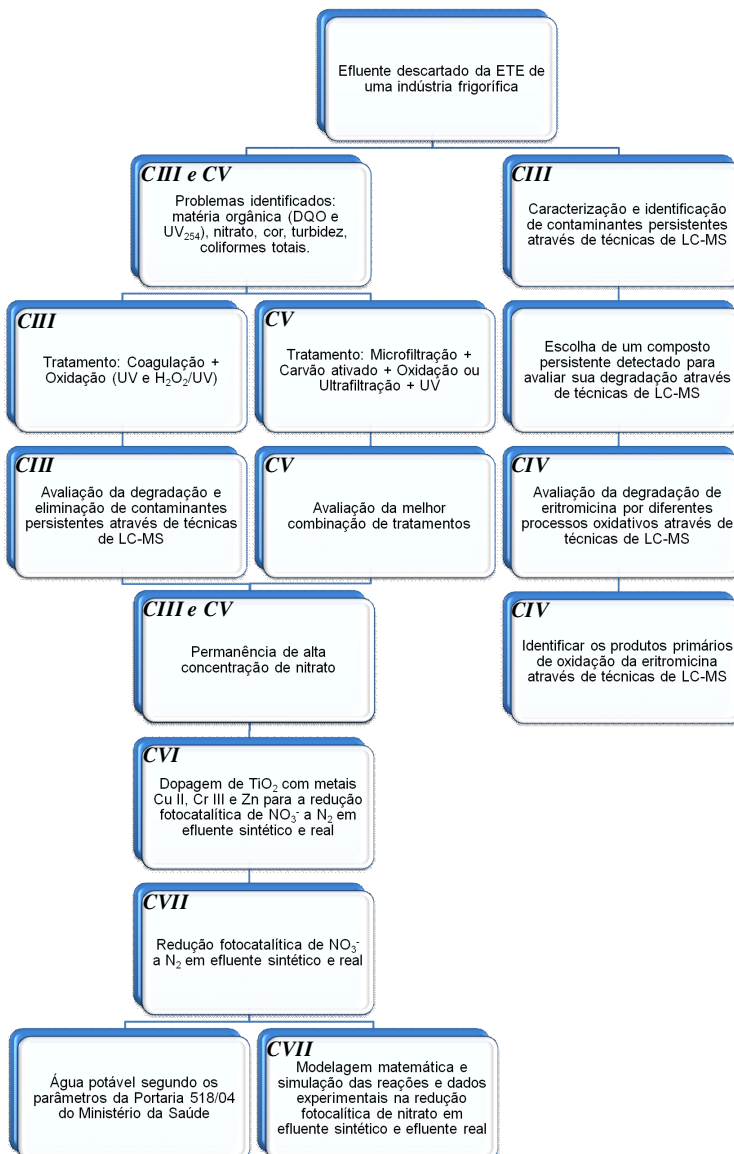


Figura 1-1: Fluxograma das etapas da tese. Legenda: DQO = demanda química de oxigênio; LC-MS = cromatografia líquida com espectrometria de massa; UV = ultravioleta; UV₂₅₄ = absorvância em 254 nm. **CIII**, **CIV**, **CV**, **CVI** e **CVII** = etapas descritas nos Capítulos 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente.

Foram testados diversos tratamentos sendo avaliada a porcentagem de remoção dos contaminantes e realizado o estudo cinético desta remoção/degradação. Assim, o Capítulo 2 apresenta uma explicação dos principais métodos experimentais para determinar os dados cinéticos de uma reação de oxidação de matéria orgânica, possíveis inviabilidades e alguns cuidados metodológicos a serem atendidos, como realização de testes preliminares e determinação dos tempos de amostragem. Para complementar o capítulo, há uma revisão.

No Capítulo 3, testes em escala de bancada foram realizados para avaliar principalmente a remoção de cor, turbidez, ferro, coliformes totais e concentração de matéria orgânica (conteúdo aromático pela absorbância UV_{254}), avaliando-se a seguinte combinação de tratamentos para tratar o efluente alvo: coagulação (sulfato férrico ou sulfato de alumínio) + decantação + tratamento com radiação ultravioleta (UV) com e sem adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os dados com a coagulação com sulfato de alumínio não são apresentados nesta tese por não terem obtido resultados satisfatórios.

Ainda no Capítulo 3, para aprofundar o estudo dos principais tipos de contaminantes orgânicos presentes no efluente alvo foi feita uma varredura nas amostras utilizando cromatografia líquida acoplada com espectrômetro de massa (“*liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy mass spectrometry*” (LC(HR)–MS)). Diversos compostos persistentes foram encontrados, dentre eles o antibiótico eritromicina. A revisão da literatura mostrou que o estudo da oxidação deste composto é muito pouco explorado. Assim, o Capítulo 4 apresenta o estudo da degradação da eritromicina em solução aquosa por diferentes tratamentos avançados: O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 e UV/H_2O_2 .

Os tratamentos avaliados na degradação da eritromicina em solução aquosa foram os mesmos posteriormente avaliados em escala piloto no tratamento do efluente alvo real (Capítulo 5). Assim, para avaliar principalmente a remoção de coliformes totais, cor, turbidez e UV_{254} , avaliou-se a seguinte combinação de tratamentos para tratar o efluente alvo:

- Pré-filtração (PF) (50 e 10 μm + carvão ativado com partículas de 0,9 mm) + filtração (FC) (filtro cerâmico de 5 μm) + ultrafiltração (UF) seguido ou não de UV;
- PF + ozonização + FC + UF seguido ou não de UV;
- PF + ozonização/ H_2O_2 com e sem UV;
- PF + H_2O_2 com e sem UV.

Os resultados com os experimentos com ozonização não foram satisfatórios, por isso não foram apresentados nesta tese.

Não era esperado que os processos oxidativos acima citados fossem suficientes para a efetiva remoção de íons nitrato, um dos contaminantes inorgânicos que está presente em grandes concentrações em abatedouros e processadores de carnes. Para este fim, no Capítulo 6, avaliou-se a redução fotocatalítica de nitrato e nitrito a nitrogênio gasoso em efluente sintético (água + sequestrante de vacâncias + nitrato). Os catalisadores utilizados foram o dióxido de titânio (TiO_2) e suas modificações pela dopagem com metal (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn). Várias análises de caracterização e experimentos foram feitos para verificar qual seria o catalisador com os melhores resultados de atividade, seletividade e conversão.

No Capítulo 7, diante do bom resultado de redução de nitrato em solução aquosa, um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood foi proposto para descrever a cinética de fotoredução de nitrato na presença de ácido fórmico em solução aquosa. Para concluir o estudo e atingir o objetivo principal e final (obter efluente com qualidade de água potável), foram feitos testes de redução fotocatalítica de nitrato e nitrito em efluente real do frigorífico modelo para verificar se removeria tais compostos nitrogenados e se alcançaria limites inferiores aos especificados pela Portaria 518/04 do Ministério da Saúde que estabelece os parâmetros de potabilidade para o consumo humano.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria n°. 711, de 1º de novembro de 1995. Normas técnicas de instalações e equipamentos para abate e industrialização de suínos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1º nov. 1995. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao>>. Acesso em: 20 nov. 2006

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria n° 210 de 10 de novembro de 1998. Regulamento Técnico da Inspeção Tecnológica e Higiênico-sanitária de Carne de Aves. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 nov. 1998. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao>>. Acesso em: 20 nov. 2006

BRASIL. Ministério de Estado da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. D.O.U. - **Diário Oficial da União**; Brasília, 26 mar. 2004. Disponível em: < <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php>>. Acesso em: 20 nov. 2006.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Alimentarius Commission: Codex Committee on Food Hygiene. Discussion Paper on Proposed Draft Guidelines for the Hygienic Reuse of Processing Water in Food Plants. **Joint FAO/WHO Food Standards Programme**, 32nd Session, Washington, DC, USA, 1999.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Alimentarius Commission: Codex Committee on Food Hygiene. Proposed Draft Guidelines for the Hygienic Reuse of Processing Water in Food Plants. **Joint FAO/WHO Food Standards Programme**, 34th Session, Bangkok, Thailand, 2001.

LUIZ, D. B. **Gerenciamento Hídrico em Frigoríficos**. 2007. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

OECD (2008). Organisation for Economic Co-operation and Development. **Environmental Outlook to 2030**. OECD Publishing. ISBN: 9789264040489.

2 CINÉTICA E MECANISMOS DE TRATAMENTOS AVANÇADOS DE ÁGUA VIA OXIDAÇÃO PARA ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES

2.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES

Na natureza, a maioria dos compostos recalcitrantes são xenobióticos dentre outros que são naturais, como a lignina (Knapp; Bromley-Challoner, 2003).

Xenobiótico significa “estranho a vida”. Compostos xenobióticos são aqueles encontrados em um organismo ou em um ecossistema, mas, por serem compostos sintéticos, não são produzidos pelo organismo nem é esperado existir no ecossistema ou ser produzido por algum ser vivo deste ecossistema. Os compostos xenobióticos contêm elementos estruturais que são desconhecidos ou raros na natureza como: ácidos sulfônicos aromáticos (encontrado no surfactante alquilbenzeno sulfonato linear e muitos corantes), policloração de um alcano ou composto aromático (PCB: bifenol policlorinado, usado em transformadores elétricos), ligação diazo (tartrazina, um corante alimentício), entre outros (Knapp; Bromley-Challoner, 2003).

2.2 TRATAMENTOS AVANÇADOS DE ÁGUA

O tratamento de efluentes consiste num processo no qual sólidos em suspensão, compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos (quantificados normalmente pela demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO)) além de microrganismos são parcialmente removidos e transformados em compostos gasosos, minerais e sólidos orgânicos complexos mais estáveis (de difícil biodegradação). Os tratamentos primário e secundário removem a maioria da matéria orgânica solúvel e sólidos suspensos. Entretanto, em muitos casos estes tratamentos têm sido insuficientes para proteger os corpos de água receptores de efluente tratado ou para fornecer água para reúso ou reciclo industrial ou doméstico. Por conseguinte, tratamentos adicionais (ou terciários) tem sido propostos para promover melhor remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (podendo ser complexos tóxicos), além de outros nutrientes (Sonune; Gate, 2004).

Dentre os processos físico-químicos, a filtração com membranas e os processos oxidativos avançados são classificados como processos avançados de tratamento de água. As membranas podem separar seletivamente componentes através de uma ampla variedade de tamanhos e pesos moleculares (Sonune; Gate, 2004). Geralmente os processos de tratamento avançado apenas transferem os contaminantes de fase, ou seja, no final do tratamento, há água tratada representando uma fase e a outra fase é composta pelos poluentes em alta concentração, como no caso da filtração avançada (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa). Por conseguinte, as membranas retiram do efluente os poluentes de acordo com o tamanho dos seus poros, podendo extrair em outra fase: compostos iônicos dissolvidos, partículas sólidas de diâmetros pequenos, moléculas de gorduras e de proteínas, e bactérias.

Há processos avançados que degradam, via oxidação, os compostos orgânicos poluentes durante o tratamento. Tais processos são denominados de processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs podem também ser utilizados no tratamento terciário de efluentes industriais, mas a formação de subprodutos parcialmente oxidados deve ser avaliada de forma a garantir a completa mineralização dos compostos orgânicos.

2.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs se “caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)” (Teixeira; Jardim, 2004).

Os POAs são processos limpos, pois geralmente não precisam de pós-tratamento nem de disposição final de possíveis resíduos. São também não seletivos, podendo ser aplicados indistintamente para a degradação de inúmeros compostos orgânicos ou inorgânicos. Os radicais $\bullet\text{OH}$ têm a capacidade de degradar todas as substâncias orgânicas presentes nos efluentes líquidos ou gasosos a serem tratados. Os encurtamentos das cadeias de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos são as principais vias de degradação decorrentes da abstração de H durante a reação de $\bullet\text{OH}$ e compostos orgânicos saturados na presença de oxigênio (Mellouki et al., 2003).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações que envolvem oxidantes fortes (ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio

(H₂O₂) combinando ou não com radiação ultravioleta (UV), semicondutores ou fotocatalisadores (dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO)) com UV e via aplicação de ultrassom de alta potência (15 kHz a 1 MHz) (Teixeira; Jardim, 2004).

Os radicais [•]OH podem iniciar uma série de reações em cadeia de compostos orgânicos de alto peso molecular (APM), gerando compostos de baixo peso molecular, ainda que a completa mineralização não seja alcançada. Muitos trabalhos mostram essa característica como uma vantagem adicional dos POAs, pois esses compostos intermediários de baixo peso molecular (BPM) podem ser biodegradáveis, permitindo assim a combinação com um posterior processo de tratamento biológico (Bijan; Mohseni, 2005). Contudo, ao promover a transformação para compostos mais biodegradáveis, pode promover o recrescimento bacteriano no sistema de distribuição se a matéria orgânica biodegradável formada não for removida por subsequente tratamento (Huang *et al.*, 2005).

Através dos POAs os compostos orgânicos podem ser mineralizados integral ou parcialmente a CO₂, água e sais (caso haja heteroátomos). Entretanto, tem sido relatado que a oxidação completa não é economicamente viável por demandar grande quantidade de energia e de produtos químicos (Bijan; Mohseni, 2005). Alguns trabalhos recentes abordam a formação de compostos secundários carcinogênicos a partir da degradação de compostos persistentes por POAs (Ashbolt, 2004; Huang *et al.*, 2005; Ward *et al.*, 2005) e esta tem sido considerada uma das desvantagens destes processos, mesmo porque isto tem sido explorado somente recentemente e é tema interessante de pesquisa.

Os produtos secundários (sub-produtos) resultantes de desinfecção são conhecidos como *disinfection by-products* (DBPs). Os primeiros DBPs reportados em água tratada são os trihalometanos produzidos pelas reações de cloração de matéria orgânica naturalmente encontrada em água, como ácidos húmicos e fúlvicos. Quanto aos DBPs produzidos pelos POAs no tratamento de água potável, o bromato (BrO₃⁻) é considerado o mais importante. Os bromatos podem ser formados, principalmente, durante a ozonização para desinfecção de águas que contém brometos. Tem sido reportado que bromato induz tumores em rins de ratos e tireóide (Ashbolt, 2004). Outros DBPs resultantes são compostos orgânicos alifáticos de baixo peso molecular como aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas (Huang *et al.*, 2005).

2.3 ESTUDO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO

Considere a seguinte reação (Equação 2-1) como uma reação de oxidação de um composto orgânico.



Onde η representa o coeficiente estequiométrico, k_C é o coeficiente de velocidade da reação ou constante de velocidade correspondente ao consumo de C por um oxidante Ox , k_{Ox} é a constante de velocidade correspondente a perda de oxidante Ox .

A constante k (ou velocidade específica de reação) não é realmente uma constante, mas é independente das concentrações de reagentes. Assim, k inclui todos os parâmetros que afetam a velocidade de reação, sendo a temperatura normalmente o mais importante (Fogler, 1999; Yao; Haag, 1991) ou a intensidade de radiação (no caso das reações fotoquímicas).

Para esta reação de oxidação (Equação 2-1), a equação de velocidade ou lei de velocidade é (Equação 2-2 e 2-3):

$$-r_C = k_C [C]^{\alpha} [Ox]^{\beta} \quad \text{Equação 2-2}$$

Sendo:

$$-r_{Ox} = \eta(-r_C) \therefore k_{Ox} = \eta k_C \quad \text{Equação 2-3}$$

Onde $-r_C$ é a velocidade de reação do consumo de C por um oxidante Ox ; $-r_{Ox}$ é a velocidade de reação correspondente a perda de Ox ; α e β são as ordens de reação e dependem do mecanismo de reação.

Quando a velocidade de reação $-r_C$ é a mesma em todos os pontos e a reação ocorre em um reator em batelada (sistema fechado) com volume constante e combinando a lei de velocidade com um balanço molar, obtém-se a velocidade de mudança de concentração (Equação 2-4 e 2-5):

$$\frac{dC}{dt} = r_C \quad \text{Equação 2-4}$$

Portanto:

$$\frac{dC}{dt} = -k_C [C]^\alpha [Ox]^\beta \quad \text{Equação 2-5}$$

Onde C é a concentração do composto orgânico C ; t é o tempo.

Se os experimentos forem realizados medindo Ox , as seguintes equações devem ser usadas (Equação 2-6 e 2-7):

$$\frac{dOx}{dt} = -k_{Ox} [C]^\alpha [Ox]^\beta \quad \text{Equação 2-6}$$

$$\frac{dOx}{dt} = -\eta k_C [C]^\alpha [Ox]^\beta \quad \text{Equação 2-7}$$

2.3.1 Métodos para Determinação de k_C e k_{Ox}

Huber *et al.* (2003) descreveram que condições de pseudo-primeira ordem são mais apropriadas se a constante $k \leq 10^3$ - $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estes experimentos deveriam ser feitos tomando o composto orgânico alvo C ou o oxidante Ox em excesso. Se os resultados indicarem que a reação é rápida ($k > 10^3$ - $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), por ser de difícil monitoramento, a cinética de competição é uma alternativa simples para a determinação de k . Nas equações utilizadas a seguir: i = inicial e f = final da reação.

2.3.1.1 Determinação de k_C : Métodos de Monitoramento do Composto Orgânico

2.3.1.1.1 Método 1: Oxidante em Excesso

De acordo com Fogler (1999), é possível determinar a constante de velocidade correspondente ao consumo do composto orgânico C (k_C) realizando-se primeiramente um experimento com oxidante em excesso,

e medindo C . Assim, a concentração de Ox permaneceria essencialmente constante durante o experimento, ou seja, concentração de oxidante no final ($[Ox]_f$) da reação deve ser consideravelmente a mesma no tempo inicial ($[Ox]_i$) (Equação 2-8). Yao e Haag (1991) recomendam que a concentração molar em excesso deve ser, no mínimo, 5 vezes a concentração molar do outro reagente.

$$[Ox] \gg [C] \therefore [Ox]_f \approx [Ox]_i \quad \text{Equação 2-8}$$

Usando a simplificação apresentada na Equação 2-8, a lei de velocidade (Equação 2-5) torna-se aproximadamente na Equação 2-9:

$$\frac{dC}{dt} = -k_c [C]^\alpha [Ox]^\beta \cong -k' [C]^\alpha \quad \text{Equação 2-9}$$

Onde k' é a constante de velocidade observada, sendo:

$$k' = k_c [Ox]_i^\beta \quad \text{Equação 2-10}$$

Integrando a Equação 2-9, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = -k't, \text{ se } \alpha = 1 \quad \text{Equação 2-11}$$

Ou:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + k't, \text{ se } \alpha = 2 \quad \text{Equação 2-12}$$

Graficando-se os dados de $\ln(C/C_i)$ ou $1/C$ versus tempo t , deve resultar uma linha reta (Equação 2-13) que irá definir se α é 1 ou 2 e a inclinação da reta será a constante de velocidade observada k' (ou k_{obs}).

$$y = a_0 + a_1 x \quad \text{Equação 2-13}$$

Após calcular k' , pode-se determinar o k_C pela Equação 2-10. Yao e Haag (1991) consideraram a reação de oxidação via ozonização (O_3) uma cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 2-11) e k_C uma constante de velocidade de segunda ordem. Portanto, os autores assumiram α e β de ordem um, e ordem global de reação dois, tendo utilizado a seguinte consideração:

$$k' = k_C [Ox]_{media} \therefore k_C = k' / [Ox]_{media}, \text{ se } \beta = 1 \quad \text{Equação 2-14}$$

Onde $[Ox]_{media}$ = média da concentração inicial e final de oxidante.

Yao e Haag (1991) indicaram que a variação da concentração inicial de ozônio foi $\leq 20\%$ no final do experimento.

2.3.1.1.2 Método 2: Oxidante e Reagente em Excesso

Após a determinação de α pelo *Método 1* (Equação 2-9), β deve ser determinado. Uma maneira de avaliar o β é realizando um experimento com o composto orgânico C em excesso ($[C] \geq 5.[Ox]$) (Fogler, 1999; Yao; Haag, 1991). Portanto:

$$[C] \gg [Ox] \therefore [C]_f \approx [C]_i \quad \text{Equação 2-15}$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_C [C]^\alpha [Ox]^\beta \cong -k'' [Ox]^\beta \quad \text{Equação 2-16}$$

Onde k'' é a constante de velocidade observada com excesso de composto a ser oxidado.

A integração da Eq 2.16 produz a Equação 2-17.

$$\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \ln(-r_C) = \ln k'' + \beta \ln [Ox]_i \quad \text{Equação 2-17}$$

Graficando-se os dados de $\ln(-dC/dt)$ versus $\ln(Ox)$, se o gráfico resultar numa reta seguindo a equação linear (Equação 2-13), a inclinação será β e o coeficiente linear $\ln k'$.

Após determinação de α e β , é possível calcular k_C pela Equação 2-18:

$$k_C = \frac{-r_C}{[C]_f^\alpha [Ox]_f^\beta} \quad \text{Equação 2-18}$$

A velocidade de reação r_C pode ser determinada por três métodos diferentes: graficamente, polinômio e numérico (Fogler, 1999).

2.3.1.1.3 Método 3: Variando a concentração de Ox em excesso e de C

É um outro método para determinar β e k_C após determinação de α e k' (ou k_{obs}) pelo *Método 1* (Equação 2-8 a 2-14). Para esta metodologia, outras reações variando C e Ox em excesso ($[Ox] \geq 5.[C]$) são necessárias de modo que ao linearizar a Equação 2-10 obtém-se a Equação 2-19: vários valores de k' (obtidos pelas Equação 2-11 ou Equação 2-12, caso seja primeira ou segunda ordem em relação a C , respectivamente) em função de várias concentrações de Ox . Ou seja, $\ln k'$ versus $\ln[Ox]_i$ (concentração inicial de oxidante). O coeficiente angular será o valor de β e o coeficiente linear o $\ln k_C$. Após integração da Equação 2-10, obtém-se a Equação 2-19:

$$\ln k' = \ln k_C + \beta \ln [Ox]_i \quad \text{Equação 2-19}$$

Os métodos propostos de monitoramento de composto orgânico não poderão ser utilizados se:

- Não houver veracidade na Equação 2-8 e na Equação 2-15: as concentrações finais não poderem ser consideradas aproximadamente iguais às concentrações iniciais, ou seja, se a concentração final for < 80% da concentração inicial;
- Quando a concentração de oxidante não puder ser medida com precisão. Por exemplo, nos experimentos com excesso de C , há dificuldade de medir baixas concentrações de ozônio, caso seja este o oxidante.

2.3.1.2 Determinação de k_{Ox} : Método de Monitoramento do Oxidante

Neste método k_{Ox} pode ser determinado apenas se o oxidante puder ser monitorado. Assim, em experimentos cujo oxidante é o ozônio, há dificuldades de medições quando a sua concentração é baixa. Outro caso são experimentos de processos oxidativos avançados, pois não há métodos analíticos diretos para determinação da concentração de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) impossibilitando o monitoramento do decaimento deste oxidante. Os princípios utilizados são os mesmos dos métodos de monitoramento do composto orgânico, contudo, as equações são variações de Equação 2-3, 2-6 e 2-7.

2.3.1.3 Método dos Mínimos Quadrados

De acordo com Fogler (1999), quando a lei de velocidade depende da concentração de ambos composto orgânico C e oxidante Ox , é possível calcular k_C , α e β pelo método dos mínimos quadrados. Aplicando o método da velocidade inicial, a Equação 2-5 resulta em:

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)_i = k[C]_i^\alpha [Ox]_i^\beta \quad \text{Equação 2-20}$$

Fazendo-se a regressão linear, obtém-se:

$$\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right)_i = \ln k_C + \alpha \ln[C]_i + \beta \ln[Ox]_i \quad \text{Equação 2-21}$$

Comparando-se a Equação 2-21 com a equação geral do modelo linear de mínimos quadrados (Equação 2-22).

$$Y_j = a_0 + a_1 X_{1,j} + a_2 X_{2,j}, (i = 0, 1, 2; j = 1, \dots, N) \quad \text{Equação 2-22}$$

Onde $Y_j = \ln(-dC/dt)_i$, $a_0 = \ln k_C$, $a_1 = \alpha$, $X_{1,j} = \ln[C]_i$, $a_2 = \beta$, $X_{2,j} = \ln[Ox]_i$ e N é o número de testes experimentais com diferentes concentrações iniciais de C e Ox . a_0, \dots, a_n são parâmetros de regressão para um conjunto de N valores de X_n (variável independente) versus Y

(variável dependente), sendo $N \geq i+1$ ($= 2+1 = 3$). Equação 2-22 pode ser resolvida por softwares que calculam os parâmetros de regressão minimizando a soma dos quadrados dos desvios entre o Y_j calculado e o experimental. Fogler (1999) indica que os melhores valores de k_C , α e β são calculados pela solução simultânea dessas três equações:

$$\sum_{j=1}^N Y_j = N a_0 + a_1 \sum_{j=1}^N X_{1,j} + a_2 \sum_{j=1}^N X_{2,j} \quad \text{Equação 2-23}$$

$$\sum_{j=1}^N X_{1,j} Y_j = a_0 \sum_{j=1}^N X_{1,j} + a_1 \sum_{j=1}^N X_{1,j}^2 + a_2 \sum_{j=1}^N X_{1,j} X_{2,j} \quad \text{Equação 2-24}$$

$$\sum_{j=1}^N X_{2,j} Y_j = a_0 \sum_{j=1}^N X_{2,j} + a_1 \sum_{j=1}^N X_{1,j} X_{2,j} + a_2 \sum_{j=1}^N X_{2,j}^2 \quad \text{Equação 2-25}$$

Para calcular $(-dC/dt)$, Fogler indica um método pela diferenciação numérica de três pontos. De acordo com o ponto inicial, a seguinte equação é utilizada:

$$\left(-\frac{dC}{dt} \right)_{t_0} = \frac{-3C_{t_0} + 4C_{t_1} - 2C_{t_2}}{2\Delta t} \quad \text{Equação 2-26}$$

Sendo t_n o tempo: $\Delta t = t_2 - t_1 = t_1 - t_0$.

2.3.1.4 Cinética de Competição

Se a cinética for muito rápida, impedindo perfeito monitoramento e medição da concentração dos reagentes em curtos intervalos de tempo (geralmente com $k > 10^3-10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a cinética de competição é uma alternativa simples para a determinação de k (Huber et al, 2003).

Na cinética de competição, deve-se selecionar um composto de referência (R) que tenha um mecanismo de reação semelhante e constante cinética k comparável aos esperados do composto alvo/objetivo (C). Numa cinética de competição, concentrações molares iguais ou não do composto referência (R) e do composto alvo (C) são

colocados num mesmo frasco em que ocorrerá a reação com determinado oxidante (**Ox**) que deverá ser adicionado sob agitação em diferentes concentrações que sejam abaixo do nível estequiométrico (Huber et al, 2003). As amostras são coletadas em intervalo de tempos regulares (geralmente, poucos segundos) e submetidas às análises de concentrações remanescentes dos compostos **R** e **C**. Para calcular a constante cinética **k** do composto **C** (k_c), usa-se os seguintes fundamentos baseados na Equação 2-10 e 2-11.

$$t_C = t_R, \therefore \frac{\ln\left(\frac{C}{C_i}\right)}{k'_C} = \frac{\ln\left(\frac{R}{R_i}\right)}{k'_R} \quad \text{Equação 2-27}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = \ln\left(\frac{R}{R_i}\right) \cdot \frac{k'_C}{k'_R} \quad \text{Equação 2-28}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = \ln\left(\frac{R}{R_i}\right) \cdot \frac{k_C}{k_R} \quad \text{Equação 2-29}$$

Onde k_C ou k_R é o coeficiente de velocidade da reação ou constante de velocidade correspondente ao consumo de **C** ou **R** por um oxidante **Ox**, respectivamente, assim **k** é constante de segunda ordem (ordem global dois), sendo de primeira ordem para o composto (**C** ou **R**) e também de primeira ordem para o oxidante. Como o valor de k_R já é conhecido, pode-se calcular o valor de k_C plotando $\ln(C/C_i)$ versus $\ln(R/R_i)$ onde k_C/k_R é o ângulo da reta da Equação 2-29.

2.3.1.5 Cuidados na metodologia

Após escolher algum dos métodos para determinar a constante de velocidade da reação, deve-se definir a metodologia experimental a qual deverá apresentar alguns cuidados, entre eles estão, principalmente, os cuidados na agitação, tempo de amostragem e consumo do oxidante.

2.3.1.5.1 Teste preliminar

Indica-se fazer um teste preliminar seguindo um dos métodos de reagente em excesso para se ter uma idéia do valor da constante de velocidade (k) da reação a ser estudada e coletando amostras em poucos intervalos de tempo (economia de reagentes e tempo de análise) apenas para avaliar a porcentagem de redução do composto alvo ao ser oxidado por um determinado oxidante. Após este teste, deve-se optar qual método deverá ser seguido para determinar k .

Na realização deste teste, a solução com concentração inicial conhecida de composto alvo (C) é mantida sob forte agitação, e então é adicionado o oxidante com concentração inicial conhecida e inferior a concentração molar do C . Após o período inicial de agitação a velocidade de agitação é diminuída e as amostras são coletadas em intervalos de tempo de 1, 5 e 10 minutos. Se % de remoção do composto alvo for próxima da total (100%) em 1 minuto de reação, indica-se o uso do método de competição cinética.

2.3.1.5.2 Agitação

Caso o experimento seja feito em batelada, ou seja, sem alimentação constante do oxidante, a solução deverá estar sendo muito bem agitada antes de adicionar o oxidante, mas a velocidade de agitação poderá ser diminuída após a adição.

2.3.1.5.3 Amostragem

Deve-se tomar em consideração o valor da constante de velocidade para determinar o intervalo de tempo entre as amostras coletadas. Os primeiros intervalos de tempo poderão ser menores do que os últimos para garantir que os pontos coletados estejam no início da curva cinética. Caso esta seja alta ($k > 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), os tempos de amostragem poderão ser de alguns segundos, por exemplo: 0s, 10 s, 20 s, 30 s, 45 s, 60 s, 75 s, 90 s, 120 s. Enquanto que para baixos valores de k os tempos de amostragem poderão ser maiores, exemplo: 0 min, 0.5 min, 1.0 min, 1.5 min, 2.0 min, 4.0 min, 6.0 min, 8.0 min, 10.0 min, ou ainda intervalos de tempo maiores caso a constante de velocidade for muito baixa.

2.3.1.5.4 Consumo de oxidante

Logo após a coleta da amostra, deve-se parar a reação de oxidação, ou seja, colocar algum reagente para consumir o oxidante restante (sequestrante). A concentração molar do sequestrante deve ser muito maior do que a concentração teórica inicial do oxidante (concentração do início do experimento), indica-se que a concentração do primeiro deva ser no mínimo 500 vezes superior do que a do segundo para que as moléculas de oxidante sejam instantaneamente consumidas. Exemplos de sequestrantes: sulfito de sódio (Na_2SO_3) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para consumir o ozônio restante (Huber *et al.*, 2003; Luiz *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2008); terc-butanol (t-BuOH) para ser sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$ em reações de ozonização para avaliar o valor de k devido a ação do O_3 sem interferência de tais radicais e para parar o processo de oxidação destes mesmos radicais $\bullet\text{OH}$ após coletar amostras de experimentos de processos de oxidação avançada (POA) (Hoigné; Bader, 1983; Huber *et al.*, 2003; Luiz *et al.*, 2010).

2.4 PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

2.4.1 UV

A radiação UV pode degradar um composto orgânico em duas rotas: fotólise direta e foto-oxidação via geração de radicais.

A primeira rota, fotólise direta ou fotodegradação, tem a eficiência diretamente relacionada com a capacidade de absorção de radiação UV no comprimento de onda utilizado (λ) pelo(s) composto(s) orgânico(s) alvo(s) (Beltrán *et al.*, 1993). A absorção de UV leva a excitação direta e quebra de poluentes orgânicos (Rincón; Pulgarin, 2006). Lau *et al.* (2007) indicaram a formação de radicais excitados (R^*) através da excitação de compostos orgânicos (RH) pelo UV. Esses radicais podem ser convertidos em moléculas estáveis (dímeros) via processo de dimerização (Equações 2-30 a 2-35) que é favorecido pela presença de O_2 na água. Se a cadeia de radicais livres é interferida (reações de terminação, Equações 2-33 a 2-35), o tratamento por UV pode ser menos eficaz (Lau *et al.*, 2007).

Iniciação:



Propagação:



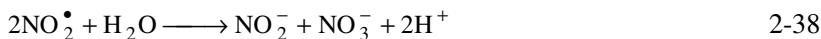
Terminação:



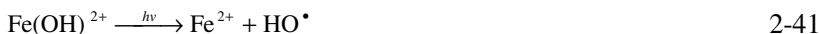
De acordo com Beltran-Heredia *et al.* (2001), para $\text{pH} < 7,0$, a velocidade de fotodecomposição aumenta com aumento de pH , podendo ser devido a uma maior facilidade de geração de radicais livres R^\bullet com o aumento de pH (Equações 2-30 a 2-32).

A segunda rota é a foto-oxidação por processos oxidativos via geração de radicais. Quando matrizes de água natural são utilizadas, a presença de nitrato, ferro (III) e/ou matéria orgânica pode fornecer $\bullet\text{OH}$ devido a foto-oxidação desses compostos por tratamento simples de UV ou outro POA em combinação com UV, como: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

Íons nitrato absorvem radiação UV agindo como um filtro interno à luz UV e, em paralelo, pode formar $\bullet\text{OH}$ pelo mecanismo abaixo (Equações 2-36 - 2-40) (Neamtu e Frimmel, 2006).



Para comprimentos de onda maiores que 300 nm, complexos aquosos de íon férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) podem gerar íons ferrosos e radicais $\bullet\text{OH}$ por sofrer fotólise via transferência interna de elétrons (Equação 2-41) (Espinoza *et al.*, 2007).



Matéria orgânica dissolvida absorve luz UV e pode gerar radicais reativos como o oxigênio singlete (*singlet oxygen*), ânions superóxidos (*superoxide anions*, $\bullet\text{O}_2^-$), radicais $\bullet\text{OH}$ e peroxil ($\text{ROO}\bullet$). Estes transientes reativos podem degradar os poluentes orgânicos seguindo diferentes caminhos; conseqüentemente, eles não iriam ser degradados apenas por fotólise direta (Chin *et al.*, 2004; Neamtu e Frimmel, 2006).

2.4.1.1 Cinética de degradação por UV

Para determinar a eficiência de um composto orgânico em absorver radiação UV, o rendimento quântico (*quantum yield*, Φ_λ) é o principal parâmetro cinético a ser determinado (Beltrán *et al.*, 1995). O rendimento quântico de uma reação fotoquímica é o número de eventos dividido pelo número de fótons absorvidos de um comprimento de onda particular no mesmo período de tempo. Neste caso, o número de eventos é o número de moléculas orgânicas fotodegradadas, mudadas, formadas ou destruídas (Khun *et al.*, 2004).

O coeficiente de extinção molar ou coeficiente de absorção molar em comprimento de onda específico (*extinction coefficient, molar absorptivity* ou *molar absorption coefficient*, ϵ_λ) também é um parâmetro que influencia o tratamento por radiação UV. O coeficiente de extinção molar indica o quanto uma substância química absorve radiação UV em determinado comprimento de onda (λ) (Song et al, 2008). Como indicado pela Lei Beer-Lambert, a absorbância (também chamada de absorvância ou absorvência) em determinado λ pode ser definida pela Equação 2-42.

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad 2-42$$

Onde A_λ = absorbância no comprimento de onda λ , ϵ_λ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = coeficiente de extinção molar em λ , c = concentração molar, l = caminho percorrido pela luz. Portanto, um composto com alto coeficiente de extinção em um determinado λ é mais suscetível a fotólise do que outro composto com menor ϵ no mesmo λ . Song *et al.* (2008) indicaram que compostos com alto ϵ_{254} (ϵ a $\lambda = 254 \text{ nm}$) são mais suscetíveis a decomposição fotolítica.

A equação da velocidade da fotólise direta de desaparecimento de um determinado composto orgânico C (Equações 2-43 e 2-44) é baseada na lei de Beer-Lambert (Beltrán et al, 1993, 1995; Song et al, 2008):

$$-\frac{dC_n}{dt} = I_{0,\lambda} \Phi_{n,\lambda} f_n \left(1 - e^{-2.303 L \sum_{n=1}^{N_c} \epsilon_{n,\lambda} C_n} \right) \quad 2-43$$

$$f_n = \frac{\epsilon_n C_n}{\sum_{n=1}^{N_c} \epsilon_n C_n} \quad 2-44$$

Onde:

$C_n(M)$ = concentração de um determinado composto orgânico C_n ;

$t(s)$ = tempo;

$I_{0,\lambda}$ ($\text{einstein } L^{-1} \text{ s}^{-1}$) = intensidade de incidência de radiação em um determinado λ ;

λ (nm) = determinado comprimento de onda emitido pela lâmpada UV usada no sistema;

$\Phi_{n,\lambda}$ (mol Einstein⁻¹) = rendimento quântico (quantum yield, Φ) em um determinado λ para dado composto C_n ;

f_n = fração de luz total absorvida pelo composto orgânico C_n ;

L (cm) = caminho efetivo da radiação através do reator;

N_c = número de compostos químicos presentes no sistema irradiado;

$\varepsilon_{n,\lambda}$ (M⁻¹ cm⁻¹) = coeficiente de extinção molar em determinado comprimento de onda λ para dado composto C_n .

Se $2,303L\Sigma\varepsilon_{n,\lambda}C_n > 2$, a equação 2-43 resulta em cinética de ordem zero para C_n (Equações 2-45 e 2-46, Beltrán et al, 1995):

$$-\frac{dC_n}{dt} = I_0\Phi_{i,n} \quad 2-45$$

$$k_n = I_0\Phi_{i,n} \quad 2-46$$

Se $2,303L\Sigma\varepsilon_{n,\lambda}C_n < 0,2$, a equação 2-43 resulta em cinética de primeira ordem para C_n (Equações 2-47 e 2-48, Beltrán et al, 1995).

$$-\frac{dC_n}{dt} = 2.303LI_0\Phi_{i,n}\varepsilon_{i,n}C_n \quad 2-47$$

$$k_n = 2.303LI_0\Phi_{n,\lambda}\varepsilon_{n,\lambda} \quad 2-48$$

Entretanto, se a lâmpada UV usada emite radiação em uma faixa de comprimento de onda, um rendimento quântico médio pode ser determinado e a constante cinética na faixa do comprimento de onda ($k_{n,(\Delta\lambda)}$) (Equação 2-49) é diferente da Equação 2-48.

$$k_{n,(\Delta\lambda)} = 2.303\Phi_n \sum_{\lambda=\lambda_{inicial}}^{\lambda_{final}} L_\lambda I_{0,\lambda} \varepsilon_{n,\lambda} \quad 2-49$$

Onde $\Delta\lambda$ (nm) = faixa de comprimento de onda emitido pela lâmpada UV usada no sistema.

Se há apenas um composto químico C no sistema a ser irradiado, a Equação 2-43 resulta na Equação 2-50.

$$\frac{dC}{dt} = I_0 \Phi_{C,\lambda} \left(1 - e^{-2,303L\epsilon_{C,\lambda}C} \right) \quad 2-50$$

2.4.1.2 Actinometria Química

Em tratamentos fotoquímicos, é necessário caracterizar o sistema do reator fotoquímico, por exemplo, medir a radiação ou intensidade luminosa no reator utilizado. Um método preciso para obter esta caracterização é a actinometria química (Shen *et al.*, 2005).

Khun *et al.* (2004) definiram actinômetro química ou dosímetro como um sistema químico (fluido, gás, sólido ou em meio micro-heterogêneo) que sofre uma reação induzida pela luz em um determinado comprimento de onda (λ) e para o qual o rendimento quântico neste determinado comprimento de onda (Φ_λ) é precisamente conhecido.

Φ_λ é adimensional, mas pode ser expresso em *mol Einstein⁻¹* ou *mol fóton⁻¹*. Usualmente, Φ_λ é menor que 1, porque em muitos sistemas nem todos os fótons irradiados são eficientemente absorvidos. Entretanto, para alguns actinômetros químicos Φ_λ é próximo de 1. Ferroxalato de potássio ($K_3[Fe(C_2O_4)]$) é um actinômetro largamente utilizado e o Φ_{254} (Φ a 254 nm) para produção de íons ferrosos é 1,26 mol Einstein⁻¹ (Hatchard, Parker, 1956 *apud* Murov *et al.*, 1993). Baixos valores de Φ_λ podem ser consequência de baixa absorção em determinado comprimento de onda (baixo ϵ_λ) assim como baixa taxa de foto-transformação direta como os valores reportados por Beltrán *et al.* (1995) e Sánchez-Polo *et al.* (2007) para a fotólise direta de diferentes hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (*polynuclear aromatic hydrocarbons*, PAHs, $6,9 \times 10^{-3} < \Phi_{254} < 52 \times 10^{-3}$) e de diferentes naftalenossulfônico $(6(\pm 5) \times 10^{-4} < \Phi_{254} < 2,7(\pm 0,5) \times 10^{-3})$, respectivamente.

Murov *et al.* (1993) propuseram diferentes procedimentos para calcular a intensidade de incidência de radiação em um determinado λ ($I_{0,\lambda}$) utilizando diferentes actinômetros entre eles ferroxalato de potássio, oxalato de uranila, e 2-hexanona. Alternativamente, Beltrán *et al.* (1993, 1995) propuseram peróxido de hidrogênio como actinômetro. Mas, sem dúvida, o ferroxalato de potássio e o oxalato de uranila são os actinômetros químicos preferidos pela grande maioria dos pesquisadores.

2.4.1.3 Desinfecção

A radiação por UV também é utilizada para a desinfecção, principalmente de água para reúso. A radiação ultravioleta é bactericida por causar danos aos ácidos nucleicos (DNA e RNA) de micro-organismos (bactérias e vírus), inativando-os. Conseqüentemente, a radiação UV inativa os micro-organismos, impedindo-os de se multiplicar porque os fotoprodutos formados dos ácidos nucleicos (exemplo: dímeros de pirimidina) inibem a replicação e transcrição (Achilleos *et al.*, 2005). O pico de absorvância do ácido nucleico é em torno de 260 nm, mas abaixo de 230 nm a absorvância também é alta. As lâmpadas UV com a maioria dos comprimentos de onda emitidos a 254 nm (lâmpadas de baixa pressão de mercúrio) são as mais usadas nos estudos de desinfecção de matrizes aquosas, mas as lâmpadas UV policromáticas podem também ser eficientes em inativar alguns microorganismos (Hijnen *et al.*, 2006).

O uso do UV para desinfecção está aumentando principalmente devido aos fatos de o UV ser menos caro do que a desinfecção por cloro, ser mais seguro do que o gás cloro, não formar organoclorados e ser efetivo contra *Cryptosporidium* e *Giardia*, enquanto o cloro não é. Complementando, a desinfecção por UV não forma sub-produtos nem toxicidade residual, e apresenta baixo recrescimento de bactérias. Contudo, a radiação UV requer água com baixa turbidez para permitir que a radiação tenha um efeito ótimo (Achilleos *et al.*, 2005).

Como a radiação solar é composta por aproximadamente 4% de radiação UVA/UVB (295-400 nm), além de luz visível (400-800 nm) e radiação de infravermelho, esta radiação natural tem sido usada na desinfecção, redução de cor e de matéria orgânica dissolvida em águas superficiais (Kulovaara *et al.*, 1995; Martín-Domínguez *et al.*, 2005; Davies *et al.*, 2009).

2.4.2 Ozônio (O₃)

Ozônio é um gás altamente reativo (poderoso químico oxidante em ambas reações inorgânicas e orgânicas), muito instável e não pode ser estocado ou transportado por longas distâncias. Portanto, ozônio deve ser gerado *onsite*, uma das formas é por descargas elétricas em correntes de ar seco ou de outro gás com oxigênio ou de puro oxigênio (Achilleos *et al.*, 2005).

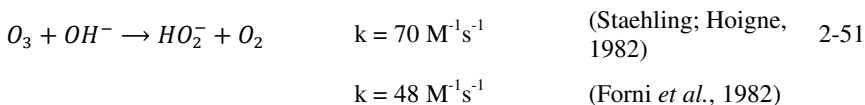
Os principais parâmetros que interferem na estabilidade do ozônio em soluções aquosas são pH, alcalinidade, tipo e conteúdo do

carbono orgânico dissolvido (COD) ou matéria orgânica natural (MON). A decomposição de ozônio em matrizes de água natural é inicialmente rápida (primeira fase), a segunda fase segue cinética de primeira ordem (von Gunten, 2003a).

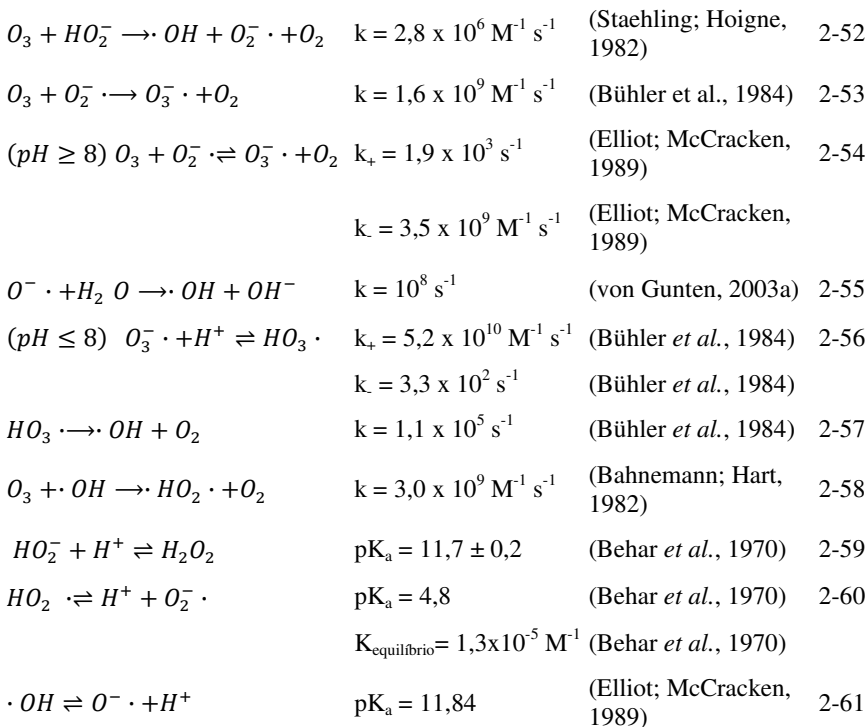
2.4.2.1 Reações de decomposição de ozônio

As principais reações de decomposição do ozônio em água pura e temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) são (Equações 2-51 a 2-61).

Iniciação:



Propagação:



Onde pK_a = constante de dissociação ácida. As reações de terminação são todas e quaisquer reações entre $\bullet O_2^-$, $\bullet O_3^-$, HO_2^- , $HO_2\bullet$ e $\bullet OH$ (Bühler *et al.*, 1984; Nadezhdin, 1988).

Analisando o mecanismo descrito acima (Equações 2-51 a 2-61), verifica-se que a decomposição do ozônio pode ser acelerada com aumento de pH, pois íons hidroxila (OH^-) (Equação 2-51) iniciam este processo e a concentração de HO_2^- é dependente do pH (Equação 2-59) (Andreozzi *et al.*, 1999). Como a decomposição de ozônio leva a formação de H_2O_2 (Equação 2-59), a adição de peróxido de hidrogênio irá acelerar a decomposição de ozônio assim como aumentar a formação de $\bullet OH$, como é descrito no item “2.4.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)”. Portanto, a combinação de O_3/H_2O_2 torna-se um processo oxidativo avançado (POA) O_3/H_2O_2 ou H_2O_2/O_3 .

Quanto às reações de decomposição (reações que ocorrem oxidação de matéria orgânica), há dois mecanismos: ataque direto do ozônio e ataque radicalar. O ataque direto de ozônio é seletivo e ocorre geralmente com compostos insaturados (ligações carbono – carbono duplas ou triplas - ligações π), anéis aromáticos, aminas e sulfetos (von Gunten, 2003a). A reação primária do ozônio com um determinado composto (C) dá-se pela adição eletrofílica gerando um composto intermediário (C- O_3) o qual se decompõe através de reações consecutivas até formar compostos estáveis (von Gunten, 2003a). Exemplificando, no ataque direto de ozônio em aminas terciárias ocorre hidrólise pela demetilação gerando os correspondentes aldeído e amina secundária, sendo esta o composto mais estável que contém o átomo de nitrogênio (Muñoz e von Sonntag, 2000; Lange *et al.*, 2006, Luiz *et al.*, 2010).

Quanto a compostos nitrogenados, a oxidação de amônia por ataque direto de ozônio é muito lento, mas gera o mesmo produto que o ataque radicalar: NO_3^- . Outro fato interessante é que a substituição de átomos de hidrogênio por grupos alquila (C_nH_{2n+1}) no nitrogênio de aminas aumenta a constante de velocidade da oxidação via ozônio (k): k de oxidação via ozonização da amônia (NH_3) é de $20 M^{-1} s^{-1}$, da dietilamina é de $9,1 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ e da trietilamina $4,1 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ (von Gunten, 2003a).

Quanto ao ataque radicalar, os íons radicais oxidantes são formados durante a degradação do ozônio em água, sendo os principais: oxigênio radicalar livre ($O\bullet$), radical superóxido ($O_2\bullet^-$) e radical hidroxila ($\bullet OH$). Este último não estará presente se tiver sido adicionado

na solução um sequestrante deste radical, como o terc-butanol (Hoigné; Bader, 1983; Luiz *et al.*, 2010).

Normalmente o ataque radicalar é mais rápido do que o ataque direto do ozônio. Contudo, em um processo de ozonização, o ozônio prevalece em quantidade perante os radicais, assim a oxidação deve-se principalmente ao ataque molecular. Há moléculas que são lentamente degradadas em tratamentos por ozônio (ataque seletivo) e rapidamente degradadas em processos oxidativos avançados nos quais predomina o ataque via radicais $\bullet\text{OH}$ (ataque não seletivo, maior eficiência de remoção e de mineralização dos compostos orgânicos) (Lau *et al.*, 2007).

2.4.2.2 Metodologias experimentais

Espuglas *et al.* (2007) ressaltaram que ozonização é o método não fotolítico (sem radiação UV) mais utilizado para degradar os compostos orgânicos emergentes (desreguladores endócrinos e produtos de cuidados pessoais).

Huber *et al.*, 2003 avaliaram os valores da constante cinética de segunda ordem da ozonização de vários compostos farmacêuticos por três metodologias de acordo com as características e o esperado para cada composto. Em todas as metodologias utilizadas, terc-butanol foi utilizado como sequestrante de $\bullet\text{OH}$ durante os experimentos e sulfito de sódio foi utilizado ao coletar cada amostra para parar a oxidação via ozônio o qual era adicionado de uma única vez, ou seja, não era continuamente fornecido para manter sua concentração constante. Por cinética de competição tendo o fenol como composto de referência ($k = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{p}k_a$ 9,9), os autores avaliaram 17 compostos, entre eles: α -etinilestradiol ($k = \sim 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{p}k_a$ 10,4), diclofenaco ($k = 1,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{p}k_a$ 4,2) e sulfametoxazol ($k = \sim 2,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{p}k_a$ 5,7). Pelo método do composto alvo em excesso: iopromida ($<0,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e roxitromicina ($4,5 \pm 0,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Pelo método de oxidante (ozônio) em excesso: bazafibrato ($590 \pm 50 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), diazepam ($0,75 \pm 0,15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e ibuprofen ($9,6 \pm 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Shen *et al.*, 2008 avaliaram por competição cinética a constante de segunda ordem do p-cloronitrobenzeno utilizando como composto referência o nitrobenzeno. Os autores avaliaram a reação de ozonização com fluxo semicontínuo, ou seja, ozônio era alimentado continuamente no reator para que se atingisse uma concentração constante durante a reação (ozônio em excesso), contudo os compostos alvos eram adicionados de uma única vez em concentração muito inferior a relação

ozônio/água, garantindo a avaliação cinética da ozonização dos compostos alvos e minimizando a interferência da competição cinética dos seus próprios produtos de degradação que “competem” pelo ozônio com os compostos alvos. A concentração dos compostos alvos também foi inferior a concentração de t-BuOH usado como sequestrante de $\bullet\text{OH}$, garantindo que o valor da constante de velocidade avaliada seria apenas devido à ação do O_3 . O valor da constante cinética de segunda ordem avaliada para a decomposição do p-cloronitrobenzeno pela ação do ozônio foi $1,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.4.2.3 Desinfecção

Ozônio é um poderoso desinfetante por causar inativação celular por dano direto à membrana e parede celulares, interrupção de reações enzimáticas e dano ao DNA inclusive de patogênicos muito resistentes como o protozoário *Cryptosporidium parvum* enquanto que desinfetantes convencionais falham (cloro e dióxido de cloro) (EPA, 2004, von Gunten, 2003b). Em comparação com a cloração, desinfecção com ozônio é melhor para os corpos de águas receptores por não formar organoclorados e seu excedente poder ser facilmente disseminado (Achilleos *et al.*, 2005; EPA, 2004).

Entre as desvantagens do seu uso, estão: ser relativamente caro com consumo intenso de energia; ser mais complexo para operar e manter do que sistemas que usam cloro; não manter concentração residual na água (prevenção de contaminação posterior); requer efluente tratado com boa qualidade (baixa concentração de sólidos em suspensão) para ser mais efetivo (Achilleos *et al.*, 2005; EPA, 2004). Como a concentração para inativar os organismos mais resistentes é muito alta, pode haver a formação de sub-produtos de desinfecção (*disinfection by-products*) não desejáveis, principalmente, bromatos com potencial carcinogênico. Quanto a formação de subprodutos halogenados (bromatos, iodatos, cloratos) em presença de brometos, iodetos e cloro, von Gunten (2003b) descreve cinéticas e mecanismos de formação de sub-produtos de desinfecção e oxidação via ozônio e demais processos oxidativos.

Wert *et al.* (2007) avaliam a formação de produtos indesejáveis em processos de desinfecção no tratamento terciário de água sob o tratamento de dois processos de oxidação: ozonização e ozonização com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). O objetivo deste estudo visa à quantificação de produtos orgânicos e inorgânicos indesejáveis para diferentes dosagens requeridas para a desinfecção de coliformes e

destruição de agentes contaminantes. Após subsequente cloração, foi avaliado o impacto dos tratamentos na formação de haletos orgânicos. Os testes avaliados permitiram a conclusão de que a desinfecção de coliformes é mais efetiva usando-se O_3 quando comparada com a desinfecção realizada por O_3/H_2O_2 . A desinfecção promovida por ozônio e peróxido de hidrogênio produziu maiores concentrações de carbono orgânico assimilável, aldeídos e ácidos carboxílicos para dosagens similares de agentes desinfectantes, o que indica que a formação destes subprodutos é altamente dependente da exposição ao radical $\bullet OH$. O teor de haletos orgânicos foi reduzido pelo ozônio em 20% depois da cloração, essa redução pode beneficiar sistemas que objetivam o reúso de água pela diminuição na formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos. Portanto, o ozônio promove uma efetiva desinfecção de coliformes e remoção de traços de contaminantes, e minimiza a formação de produtos indesejáveis no processo.

2.4.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

2.4.3.1 H_2O_2/UV

O tratamento por radiação ultravioleta (UV) promove a fotólise (ou foto-oxidação) dos compostos orgânicos. Para haver uma melhor degradação, há processos que combinam radiação UV com outros agentes químicos, como O_3 e H_2O_2 (Parkinson *et al.*, 2001).

Dentre a variedade de POAs e suas combinações, ressalta-se o uso de H_2O_2 por ser um reagente estável para o transporte e estocagem, ter quase infinita solubilidade em água, não conter halogêneos e metais e o custo de instalação e operação não ser alto se comparado a outros processos, como a aplicação de O_3 (Alfano *et al.*, 2001).

No tratamento por UV/ H_2O_2 , a radiação com comprimento de onda menor de 300 nm decompõe H_2O_2 em radicais $\bullet OH$ que age nos compostos orgânicos promovendo a fotólise. Há a possibilidade de haver a ativação de moléculas orgânicas promovendo a formação de radicais orgânicos ou outros compostos intermediários. Assim, para que a maioria dos compostos se degrade em CO_2 e H_2O , indica-se adicionar H_2O_2 numa concentração acima da demanda estequiométrica e com um tempo de reação sob radiação UV necessário e previamente determinado experimentalmente (Alfano *et al.*, 2001).

A formação dos radicais hidroxila ($\bullet OH$) pela radiação UV é proveniente da fotólise da água segundo a Equação 2-62 (Teixeira; Jardim, 2004).

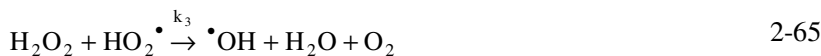


Os mecanismos de reação da fotólise do peróxido de hidrogênio pela radiação UV e da degradação dos compostos orgânicos (RH) pela ação do radical hidroxila são divididos em quatro etapas de reações de iniciação, propagação, terminação e decomposição (Equações 2-64 a 2-69) (Alfano *et al.*, 2001).

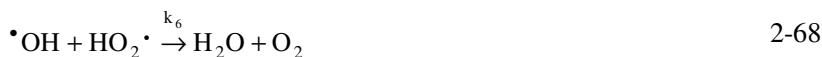
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



Decomposição:



As reações de propagação (Equações 2-64 e 2-65) e as de terminação (Equações 2-66 a 2-68) indicam que quando há excesso de H_2O_2 e, subsequentemente, excesso de radicais $\bullet\text{OH}$, há o favorecimento de recombinação destes radicais (Equação 2-66) revertendo a reação de iniciação (Equação 2-63) e inibindo as reações de oxidação dos compostos orgânicos (Equações 2-69 e 2-70).

Yang et al. (2005) verificaram que não há efeito significativo do pH na eficiência de degradação quando o tratamento é apenas por fotodegradação via radiação UV (Yang *et al.*, 2005). Entretanto, numa reação UV/H₂O₂, a geração de radicais hidroxila (\bullet OH) pode ser afetada pela presença em altas concentrações de íons H⁺ e OH⁻. Muitos autores observaram maiores velocidades de decomposição de contaminantes orgânicos a baixo pH (Song et al., 2008). Contudo, Yang et al. (2005) constataram que a eficiência de mineralização do complexo sódio ácido etilenodiamino tetra-acético (Na-EDTA) diminuiu de 98% (em água ultra-pura e sem correção de pH) para cerca de 70% com pH inicial de 2,3 e de 11,6.

A aplicação comercial e industrial dos processos UV/H₂O₂ necessita da determinação das dosagens ótimas de oxidante e irradiação. Portanto, o desenvolvimento de um modelo matemático para estes processos pode ajudar a determinar tais variáveis (Crittenden *et al.*, 1999).

Yang *et al.* (2005) avaliaram o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na reação fotoquímica de Na-EDTA (sódio ácido etilenodiamino tetra-acético de sódio). A eficiência da mineralização de compostos orgânicos aumentou de 77% para reação usando apenas radiação UV para aproximadamente 90% para as reações UV/H₂O₂ devido a reação do Na-EDTA com os radicais \bullet OH. Para comparar as constantes de velocidades de decomposição, quantificou-se o carbono orgânico total referente ao Na-EDTA. Os autores relatam que a menor constante de velocidade *k* foi a da reação apenas sob radiação UV. Quanto às reações de UV/H₂O₂, as constantes de velocidade variaram de acordo com a concentração molar de H₂O₂ adicionada. O maior *k* foi da reação com H₂O₂:Na-EDTA = 40:1, a segunda maior foi com H₂O₂:Na-EDTA = 110:1 e o menor *k* foi com Na-H₂O₂:Na-EDTA = 10:1. Tal resultado comprova que, em excesso de H₂O₂, substâncias provenientes do peróxido de hidrogênio podem impedir a formação de novos radicais hidroxila e impedir a decomposição de EDTA.

Usualmente, o modelo cinético usado para poluentes comuns em soluções aquosas é pseudo-primeira ordem por fotodegradação (Radiação UV) e também por POA H₂O₂/UV (Chen *et al.* 2007; Song *et al.* 2008; Luiz *et al.*, 2009). Luiz *et al.* (2009) avaliaram que radiação UV sozinha foi efetiva em degradar compostos orgânicos contidos em efluente tratado de um frigorífico, contudo, o tratamento com adição de H₂O₂ (concentração duas vezes maior do que o valor da demanda química de oxigênio (DQO) inicial) foi 5,2 vezes mais rápido; os valores de *k* na remoção de compostos aromáticos (parâmetro avaliado

pela análise de UV₂₅₄, absorvância no $\lambda = 254$ nm) obtidos foram $k'_{UV_{254}} = 0,0306 \text{ min}^{-1}$ e $k'_{UV_{254}} = 0,0056 \text{ min}^{-1}$, respectivamente para H₂O₂/UV e UV.

Dosagens inferiores a 15 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio não têm um efeito tóxico significante em bactérias quando o sistema não é exposto a luz (no escuro) (Rincón; Pulgarin, 2006; Sciacca *et al.*, 2010). No entanto, peróxido de hidrogênio na região extracelular enfraquece as paredes celulares, tornando as bactérias mais sensíveis ao estresse oxidativo e poderia explicar a inativação observada em concentrações mais baixas. Por conseguinte, não é o H₂O₂ diretamente tóxico para as bactérias, mas sim seus produtos de dissociação como os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) e superóxidos ($\text{HO}_2\bullet$ e $\bullet\text{O}_2^-$) gerados pela adição de outro agente no sistema, como UV, O₃ ou íons férrico e ferroso (indução de reações Fenton) (Sciacca *et al.*, 2010). Tais espécies podem induzir reações nos lipídeos, proteínas e DNA inativando as células.

2.4.3.2 O₃/H₂O₂, O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV

Os POAs O₃/H₂O₂, O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV têm sido desenvolvidos para tratar águas residuais extremamente contaminadas tanto por matéria orgânica quanto por micro-organismos. A eficiência destes tratamentos deve-se a interação sinérgica dos efeitos positivos de três reações: ozonização direta (molecular), fotólise e oxidação via ação dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (Lau *et al.*, 2007; Luiz *et al.*, 2010). Alguns problemas como quantificar a velocidade dos fótons absorvidos em meio heterogêneo (gás (ozônio)/líquido) e avaliar o grau de reatividade do ozônio com compostos orgânicos insaturados são itens que ainda devem ser melhor avaliados (Legrini *et al.*, 1993).

O mecanismo de ação dos POAs O₃/H₂O₂, O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV são muito parecidos entre si e todas apresentam os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) como os compostos intermediários mais importantes (Beltrán *et al.*, 1995; Legrini *et al.*, 1993). No POA O₃/H₂O₂, além da reação de inicialização de decomposição do ozônio, há outra de inicialização que é a de decomposição do peróxido de hidrogênio pela ação do ozônio em radicais hidroxilas (Equação 2-71), contudo esta reação é muito lenta (Legrini *et al.*, 1993), mas beneficia as demais reações de decomposição do O₃ para a geração de mais radicais $\bullet\text{OH}$ (Equações 2-51 a 2-61). Portanto a velocidade de reação pode ser aumentada com o aumento do pH, pois a forma iônica do H₂O₂ (HO₂⁻) reage com O₃ (Staelin;

Hoigné, 1982) (Equação 2-52) seguida pelas demais reações de propagação, terminação e decomposição.



Quanto ao POA O_3/UV , o espectro de absorbância do ozônio indica que possui uma absorção muito maior a 254 nm do que o H_2O_2 , assim como a influência de efeitos internos do sistema é menor, como o efeito da presença de sólidos em suspensão e aromáticos podendo agir como um filtro a radiação UV poder ser menor no POA O_3/UV do que no POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A absorção da luz UV em meio aquoso pelo O_3 implica, primeiramente, na geração de H_2O_2 (Equação 2-72), ou seja, o peróxido de hidrogênio é o primeiro produto da fotólise do ozônio (Legrini *et al.*, 1993). Conseqüentemente, as demais reações de propagação, terminação e decomposição são todas as reações citadas para os tratamentos por O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Equações 2-52 a 2-71).



Para potencializar (mais rápido e maior quantidade) a geração de radicais hidroxilas, usa-se o POA $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no qual as reações de iniciação são as mesmas dos tratamentos por ozônio, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_3/UV : Equação 2-51, 2-62, 2-71 e 2-72, respectivamente. Todas as demais reações são de propagação, terminação e decomposição: Equações 2-52 a 2-70.

POAs promovem um alto grau de mineralização comparados aos demais tratamentos oxidativos terciários (como a ozonização) garantindo diminuição ou ausência (caso a mineralização seja total) de produtos intermediários oxidados diminuindo, normalmente, a toxicidade inicial (Rosal *et al.*, 2008).

Como os radicais $\bullet\text{OH}$ são não-seletivos a capacidade oxidativa dos POA é muito maior quando comparada a da ozonização. Assim, há estudos que ao comparar tratamentos de ozonização e de POAs verificou-se que os valores das constantes de velocidade ou a porcentagem de remoção de um determinado composto alvo foram similares entre os dois tipos de tratamentos (O_3 e POA com O_3), ou muito divergentes ao esperado. Lau et al (2007) investigaram a degradação do butil-hidroxianisolo (BHA), um desregulador endócrino,

por radiação ultravioleta (UV), ozonização (O_3) e a combinação destes dois tratamentos (POA O_3/UV). O processo O_3/UV apresentou várias vantagens com relação aos demais tratamentos utilizados: maior porcentagem de mineralização e remoção com relação ao balanço molar do composto alvo e dos produtos de degradação identificados. Entretanto, em determinadas condições (pH muito baixo ou muito alto), os autores constaram que as constantes de velocidade de remoção do composto alvo pelo tratamento com O_3/UV eram ligeiramente superiores as do tratamento de ozonização (Lau *et al.*, 2007).

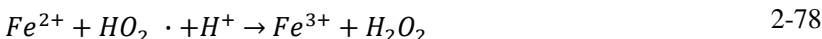
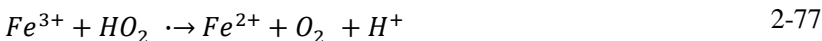
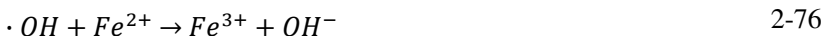
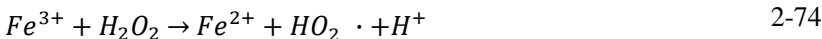
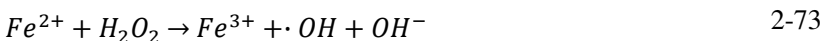
A potencialização da luz UV na geração de radical hidroxila pode ser verificada pelos resultados obtidos por Wu (2008) ao avaliar a descolorização do corante reativo vermelho 2 (*C.I. Reactive Red 2*) em água bidestilada a pH 7, os valores das constantes de primeira ordem obtidas foram: $O_3/H_2O_2/UV$ ($5,33 \text{ h}^{-1}$) > H_2O_2/UV ($4,08 \text{ h}^{-1}$) > UV/O_3 ($2,91 \text{ h}^{-1}$) = O_3 ($2,91 \text{ h}^{-1}$) > O_3/H_2O_2 ($1,42 \text{ h}^{-1}$), utilizando lâmpada UV de 8 W e emissão predominante de 254 nm (230 e 320 nm). Estes resultados confirmam que a velocidade específica das reações sem UV são menores, mesmo sendo os demais (exceto O_3) considerados também processos oxidativos avançados. Com estes resultados pode-se conferir a eficiência do tratamento $O_3/H_2O_2/UV$; pois, por possuir as quatro etapas de iniciação dos tratamentos por ozônio, H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 e O_3/UV quando estes são executados em separados, potencializa a geração de radicais hidroxilas.

Quanto à ordem de eficiência de remoção (em determinado tempo de reação) do antibiótico eritromicina por diferentes tratamentos, Luiz *et al.* (2010) constataram que a ordem não ficou como o esperado: $O_3 > H_2O_2/UV > UV/O_3 > O_3/H_2O_2$. A ordem ficou semelhante à do Wu (2008) descrita acima, exceto pelo fato de que na remoção de eritromicina, O_3 foi mais eficaz no trabalho mais recente. Os autores explicaram com as evidências do mecanismo de decomposição dos oxidantes por cada tratamento: (1) H_2O_2/UV : a produção de radicais $\bullet OH$ dá-se na rápida etapa de iniciação da decomposição do peróxido de hidrogênio pela luz UV (Equação 2-62) por isso é o POA com maior porcentagem de remoção em um dado tempo; (2) UV/O_3 : não há a formação de radicais $\bullet OH$ na etapa de iniciação mas de H_2O_2 (Equação 2-72), o qual é decomposto numa etapa posterior (propagação) em radicais hidroxilas pela ação da luz UV (Equação 2-62); (3) O_3/H_2O_2 : há a formação de radicais $\bullet OH$ logo na primeira reação que compões a etapa de iniciação da decomposição dos agentes oxidantes (Equação 2-71), contudo é uma reação muito lenta. Outra possível explicação para a baixa degradação da eritromicina por POA O_3/H_2O_2 citada pelos

autores é: a proporção de H_2O_2 com relação ao O_3 (H_2O_2/O_3) não é a dose ótima para a oxidação deste composto alvo (Luiz *et al.*, 2010). Glaze e Kang (1989) indicaram a relação ótima de $H_2O_2/O_3 = \sim 0,9$ para a degradação de tetracloretileno por POA O_3/H_2O_2 evidenciando que, abaixo e além deste ponto, a taxa de remoção diminui.

2.4.3.3 Processo Fenton homogêneo e tipo-Fenton

Um POA bastante difundido é o processo Fenton homogêneo que envolve a reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o catalisador Fenton (íon ferroso - Fe(II) - dissolvido em meio ácido) gerando radicais hidroxilas ($\bullet OH$) e íons férricos (Fe(III)) os quais ao sofrerem redução a Fe(II) pela ação oxidante principalmente do H_2O_2 garantem a propagação da reação catalítica. As principais reações do processo Fenton estão representadas pelas Equações 2-72 a 2-79 (Garrido-Ramírez *et al.*, 2010; Herney-Ramirez *et al.*, 2010; Navalon *et al.*, 2010; Umar *et al.*, 2010).

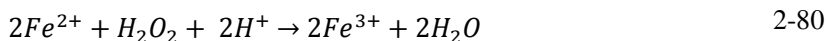


Há várias variações do processo Fenton homogêneo, sendo as principais:

- Fenton modificado ou pseudo-Fenton (“Fenton-like reaction”): utilizando íon férrico ou outro metal de transição (como o cobre) como o catalisador no lugar do íon ferroso (Herney-Ramirez *et al.*, 2010);
- Fenton heterogêneo: utilizando catalisador suportado numa matriz sólida (sistema heterogêneo);

- c) Foto-Fenton: no qual a regeneração de Fe(II) é acelerada devido a fotoredução de Fe(III), além de a geração de radicais hidroxilas ser beneficiada pela fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 2-63) (Umar *et al.*, 2010);
- d) Eletro-Fenton: consiste na geração contínua de H₂O₂ em solução ácida pela redução do O₂ gasoso em cátodos de carbono (Sirés *et al.*, 2007);
- e) E outras variações: pseudo-Fenton heterogêneo, foto-Fenton heterogêneo, pseudo-foto-Fenton, pseudo-foto-Fenton heterogêneo.

A Equação 2-80 indica que a reação Fenton ou suas variações devem ocorrer em pH ácido para que ocorra a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do catalisador íon ferroso (Umar *et al.*, 2010).



O processo Fenton homogêneo é realizado em quatro etapas: (1) ajuste de pH (pH ideal é próximo de 2,8), (2) reação de oxidação pela ação dos radicais oxidantes formados (principalmente, •OH), (3) neutralização seguida por coagulação (formação de complexos de hidróxidos férricos), e (4) precipitação (Umar *et al.*, 2010). Por conseguinte, as substâncias orgânicas são removidas tanto por oxidação quanto por coagulação. Assim o processo Fenton homogêneo apresenta a grande desvantagem de produzir, no final do processo, resíduo sólido (lodo) com alta concentração de metal apresentando riscos ambientais e custos extras, devido principalmente ao pós-tratamento do lodo para recuperar parte do catalisador (Herney-Ramirez *et al.*, 2010; Umar *et al.*, 2010). Assim sendo, o processo Fenton utilizando suportes ou sistemas heterogêneos (matriz sólida) para o catalisador elimina a etapa de precipitação e conseqüentemente remoção do catalisador no final do processo (Garrido-Ramírez *et al.*, 2010; Herney-Ramirez *et al.*, 2010; Navalon *et al.*, 2010).

Dentre os vários fatores que afetam a eficiência do processo Fenton, o pH e a razão H₂O₂/Fe(II) estão entre os mais importantes. Nas reações com baixa razão H₂O₂/Fe(II), a coagulação química é predominante na remoção de matéria orgânica, enquanto que com altas razões a oxidação química é dominante (Umar *et al.*, 2010).

2.4.3.4 POAs heterogêneos

Os POAs heterogêneos utilizando um semicondutor como catalisador e sob radiação ultravioleta têm a vantagem de não necessitar adição de um oxidante forte para a produção de radicais hidroxilas, como o processo de fotocatalise (exemplo, POA TiO_2/UV). Contudo a adição de um oxidante pode acelerar a produção destes radicais oxidantes e aumentar a velocidade de remoção de matéria orgânica, como o POA $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Fotocatalise é a catalise de uma reação fotoquímica na superfície do sólido, usualmente um semicondutor, sendo o TiO_2 o mais usado (Fujishima et al., 2008). Esta reação é a oxidação de poluentes orgânicos na presença de um agente oxidante e após a ativação de um semicondutor por energia luminosa (Ahmed et al., 2010) com comprimentos de onda ≤ 400 nm (Malato et al., 2009).

A ação do catalisador é iniciada quando este absorve fótons com energia maior do que o valor da sua energia de “band gap” resultando na excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução formando uma vacância (h^+) na banda de valência. Esta vacância oxida o poluente (no caso de foto-oxidação catalítica de compostos orgânicos poluentes) ou a água para produzir radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), e o elétron (e^-) da banda de condução reduz o oxigênio ou outro agente oxidativo caso o O_2 não esteja presente (Ahmed et al., 2010). Em suma, o agente oxidante liga-se a banda de condução, onde ocorre a redução, recepção de elétrons (e^-). Enquanto que o composto orgânico a ser degradado liga-se na banda de valência, onde ocorre a oxidação, doação de e^- via recepção de lacuna (h^+ , *hole*, em inglês). Assim o composto orgânico é o agente redutor ou doador de elétrons, chamado em inglês de *hole scavenger* (seqüestrante de vacância) (Malato et al., 2009). A Figura 2-1 apresenta um diagrama das reações que ocorrem na superfície do catalisador durante a fotocatalise e que considera a energia eletrônica em função da distância a partir da superfície para o centro da partícula do catalisador.

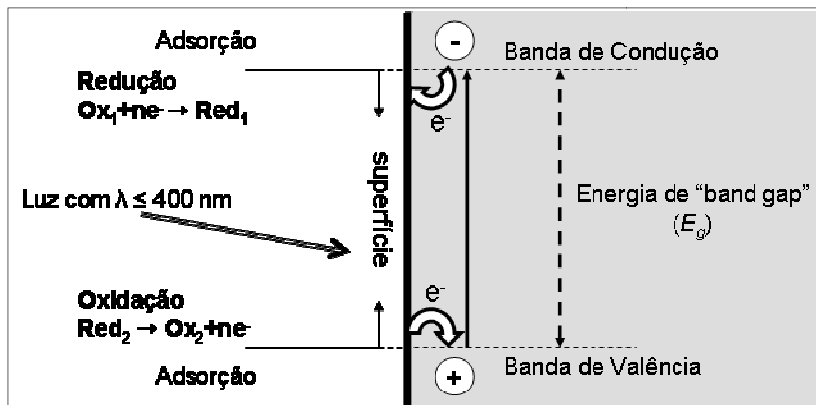


Figura 2-1: Diagrama da energia eletrônica em função da distância desde superfície para o centro da partícula do catalisador.

Fonte: Hermann, 2010a, b.

Fotocatálise é um POA porque durante as reações fotoquímicas e a ativação do catalisador radicais hidroxilas são produzidos (Malato et al., 2009; Hermann, 2010) podendo reduzir a toxicidade de efluentes sintéticos pela mineralização total de compostos orgânicos sintéticos ou parcial transformando-os em substâncias mais biodegradáveis.

Há processos fotocatalíticos que utilizam a energia solar, aproximando-se de uma tecnologia de Química Verde (*Green Chemistry*) (Hermann, 2010a) com os seguintes benefícios: 1) processo a temperatura e pressão ambientes; 2) o agente oxidante pode ser o oxigênio obtido da atmosfera; 3) muitos catalisadores são baratos, inócuos e reutilizáveis; 4) uso da energia solar como fonte de energia (Malato et al., 2009).

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•OH ou HO•: Radical hidroxila

•O²⁻: Ânion superóxido

APM: Compostos de alto peso molecular

A_λ: Absorbância no comprimento de onda λ

BPM: Compostos de baixo peso molecular

c : Concentração molar

C : Composto orgânico, concentração do composto orgânico C

COD: Carbono orgânico dissolvido

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

f_n : Fração de luz total absorvida que absorvida pelo composto orgânico C_n

$I_{0,\lambda}$: Intensidade de incidência de radiação em um determinado λ

k : Constante de velocidade ou velocidade específica de reação

k' : Constante de velocidade observada

$k_{obs} = k'$

l : Caminho percorrido pela luz

L : Caminho efetivo da radiação através do reator

MON: Matéria orgânica natural

Na-EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético de sódio

N_c : Número de compostos químicos presentes no sistema irradiado

Ox: Oxidante, concentração do oxidante Ox

POA: Processo oxidativo avançado

ROO•: Radical peroxil

t : Tempo

UV: Radiação ultravioleta

$\Delta\lambda$: Faixa de comprimento de onda emitido pela lâmpada UV usada no sistema

ϵ_λ : Coeficiente de extinção molar ou coeficiente de absorção molar

η : Coeficiente estequiométrico

λ : Comprimento de onda

Φ_λ : Rendimento quântico

REFERÊNCIAS

Achilleos, A.; Kythreotou, N.; Fatta, D.. Development of tools e guidelines for the promotion of sustainable urban wastewater treatment e reuse in the agricultural production in the Mediterranean countries: Task 5 - **Technical Guidelines on Wastewater Utilisation. European Commission** - Euro Mediterranean Partnership, 2005.

Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, 261 (1-2), 3-18, 2010.

Alfano, O. M.; Brandi, R. J.; Cassano, A. E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide e UV radiation. **Chem. Eng. J.**, 82, 209-218, 2001.

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification e recovery. **Catal. Today**, 53, 51-59, 1999.

Ashbolt, N. J. Risk analysis of drinking water microbial contamination versus disinfection by-products (DBPs). **Toxicology**, 198, 255-262, 2004.

Bahnemann, D.; Hart, E. J. Rate Constants of the Reaction of the Hydrated Electron e Hydroxyl Radical with Ozone In Aqueous Solution. **J. Phys. Chem.**, 86, 252-255, 1982.

Behar, C.; Czapski, G.; Duchovny, I. Carbonate radical in flash photolysis e pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions. **J. Phys. Chem.**, 74 (10), 2206-2210, 1970.

Beltrán, F. J.; Ovejero, G.; Acedo, B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. **Water Res.**, 27 (6), 1013-1021, 1993.

Beltrán, F. J.; Ovejero, G.; Garcia-Araya, J. F.; Rivas, J. Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 2. UV Radiation e Ozonation in the Presence of UV Radiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 34, 1607-1615, 1995.

Beltran-Heredia, J.; Torregrosa, J.; Dominguez, J. R.; Peres, J. A. Kinetics of the Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by the H₂O₂/UV System. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40, 3104-3108, 2001.

Bijan, L.; Mohseni, M. Integrated ozone e biotreatment of pulp mill effluent e changes in biodegradability e molecular weight distribution of organic compounds. **Water Res.**, 39, 3763-3772, 2005.

Bühler, R. E.; Staehlin, J.; Hoigné, J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO₂/O₂⁻ e HO₃/O₃⁻ as intermediates. **J. Phys. Chem.**, 88, 2560-2564, 1984.

Chen, L.; Zhou, H.-Y.; Deng, Q.-Y. Photolysis of nonylphenol ethoxylates: the determination of the degradation kinetics e the intermediate products. **Chemosphere**, 68 (2), 354-359, 2007.

Chin, Y.-P.; Miller, P. L.; Zeng, L.; Cawley, K.; Weavers, L. K. Photosensitized degradation of bisphenol A by dissolved organic matter. **Envir. Sci. Tech.**, 38 (22), 5888-5894, 2004.

Crittenden, J. C.; Hu, S.; Hand, D. W.; Green, S. A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. **Water Res.**, 33 (10), 2315-2328, 1999.

Davies, C. M.; Roser, D. J.; Feitz, A. J.; Ashbolt, N. J. Solar radiation disinfection of drinking water at temperate latitudes: Inactivation rates for an optimised reactor configuration. **Water Res.**, 43 (3), 643-652, 2009.

Elliot, A. J.; McCracken, D. R. Effect of temperature on O⁻ reactions e equilibria: a pulse radiolysis study. **Radiat. Phys. Chem.**, 33 (1), 69-74, 1989.

EPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2004.

Espinoza, L. A.; Neamtu, M.; Frimmel, F. H. The effect of nitrate, Fe(III) e bicarbonate on the degradation of bisphenol A by simulated solar UV-irradiation. **Water Res.**, 41 (19), 4479-4487, 2007.

Espuglas, S.; Bila, M. D.; Krause, L. G.; Dezotti, M. Ozonation e advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) e pharmaceuticals e personal care products (PPCPs) in water effluents. **J. Hazard. Mater.**, 149, 631-642, 2007.

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surf. Sci. Rep.**, 63, 515-582, 2008.

Garrido-Ramírez, E.G.; Theng, B.K.G.; Mora, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. **Applied Clay Science**, 47, 182-192, 2010.

Glaze, W. H.; Kang, J.-W. Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone e Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 28, 1573-1580, 1989.

Herney-Ramirez, J.; Vicente, M. A.; Madeira, L.M. Heterogeneous photoFenton oxidation with pillared claybased catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 98, 10-26, 2010.

Herrmann, J.-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **J. Photoch. Photobio. A**. In press, 2010a.

Herrmann, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 99, 461-468, 2010b.

Hijnen, W. A.; Beerendonk, E. F.; Medema, G. J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria e protozoan (oo)cysts in water: A review. **Water. Res.**, 40 (1), 3-22, 2006.

Hoigné, J.; Bader, H. Rate constants of reactions of ozone with organic e inorganic compounds in water – I: Non-dissociating organic compounds. **Water Res.**, 17, 173-183, 1983.

Huang, W.-J.; Fang, G.-C.; Wang, C.-C. The determination e fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. **Sci. Total Environ.**, 345, 261-272, 2005.

Huber, M. M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U. Oxidation of pharmaceutical during ozonation e advanced oxidation processes. **Environ. Sci. Technol.** , 37, 1016-1024, 2003.

Khun, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.** , 76 (12), 2105-2146, 2004.

Knapp, J. S.; Bromley-Challoner, K. C. Recalcitrant organic compounds. In: N. J. Horan, M. Duncan, **Handbook of water and wastewater microbiology**. Londres: Academic Press, 2003. Cap. 3, p. 559 – 596, 2003.

Kulovaara, M.; Backlund, P.; Corin, N. Light-induced degradation of DDT in humic water. **Sci. Total Environ.** , 170, 185-191, 1995.

Lange, F.; Cornelissen, S.; Kubac, D.; Sein, M. M.; von Sonntag, J.; Hannich, C. B.; et al. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. **Chemosphere** , 65, 17-23, 2006.

Lau, T. K.; Chu, W.; Graham, N. Reaction pathways e kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation e UV/O₃ processes. **Water Res.**, 41, 765-774, (2007)..

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. **Chem. Rev.**, 93, 671-678.

Luiz, D. B.; Genena, A. K.; José, H. J.; Moreira, R. F.; Schröder, H. F. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. **Water Sci. Technol.**, 60 (7), 1869-1874, 2009.

Luiz, D. B.; Genena, A. K.; Virmond, E.; José, H. J.; Moreira, R. F.; Gebhardt, W., Schröder, H. F. Identification of degradation products of erythromycin A arising from ozone e AOP treatment. **Water Environ. Res.**, 82, 797-805, 2010.

Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, 147, 1–59, 2009.

Martín-Domínguez, A.; Alarcón-Herrera, M. T.; Martín-Domínguez, I. R.; González-Herrera, A. Efficiency in the disinfection of water for human consumption in rural communities using solar radiation. **Sol. Energy**, 78 (1), 31-40, 2005.

Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. **Chem. Rev.**, 103, 5077–5096, 2003.

Muñoz, F.; von Sonntag, C. The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) e ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, 2, 2029-2033, 2000.

Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. **Handbook of Photochemistry**. 2 ed. New York: M. Dekker, 1993.

Nadezhdin, A. D. Mechanism of Ozone Decomposition in Water. The Role of Termination. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 27 (4), 548-550, 1988.

Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H.. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, 99, 1–26, 2010.

Neamtu, M.; Frimmel, F. H. (2006). Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. **Sci. Total Environ.**, 369 (1-3), 295-306.

Parkinson, A.; Barry, M. J.; Roddick, F. A.; Hobday, M. D. Preliminary toxicity assessment of water after treatment with uv-irradiation e UVC/H₂O₂. **Water Res.**, 35 (15), 3656-3664, 2001.

Rincón, A. G.; Pulgarin, C. Comparative evaluation of Fe³⁺ e TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic of water. **Appl. Catal. B-Environ.**, 63, 222-231, 2006.

Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J. A.; Mezcuca, M.; Hernando, M. D.; Léton, P.; et al. Removal of pharmaceuticals e kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. **Water Res.**, 42, 3719-3728, 2008.

Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Méndez-Díaz, J.D.; Canonica, S.; von Gunten, U. Photooxidation of naphthalenesulfonic acids: Comparison between processes based on O₃, O₃/activated carbon and UV/H₂O₂. *Chemosphere* 68, 1814–1820, 2007.

Sciacca, F.; Rengifo-Herrera, J. A.; Wéthé, J.; Pulgarin, C. Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild *Salmonella* sp. in PET bottles by H₂O₂ addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron. *Chemosphere*, 78 (9), 1186-1191, 2010.

Shen, C.; Fang, S.; Bergstrom, D.E.; Blatchley, E.R. (*E*)-5-[2-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-cytidine as a Chemical Actinometer for Germicidal UV Radiation. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3826-3832, 2005.

Shen, J.-M.; Chen, Z.-L.; Xu, Z.-Z.; Li, X.-Y.; Xu, B.-B.; Qi, F. Kinetics e mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation. *J. Hazard. Mater.*, 152, 1325-1331, 2008.

Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Rodríguez, R.M.; Garrido, J.A.; Brillas, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*, 52, 5493–5503, 2007.

Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. Process optimization using a kinetics model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural e synthetic organic compounds in groundwater. *Chem. Eng. Sci.*, 63, 3249-3270, 2008.

Sonune, A.; Ghate, R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55-63, 2004.

Staelin, J.; Hoigne, J. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676–681, 1982.

Teixeira, C. P.; Jardim, W. F. **Caderno Temático:** Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos. Campinas, São Paulo, Brasil: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, 2004. v. 3, 83 p.

Umar, M.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. S.. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, in press, 2010.

von Gunten, U. Ozonation of drinkingwater: Part I. Oxidation kinetics e product formation. **Water Res.**, 37, 1443-1467, 2003.

von Gunten, U. Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection e by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Res.**, 37, 1469-1487, 2003.

Ward, D. B.; Tizaoui, C.; Slater, M. J. Continuous extraction e destruction of chloro-organics in wastewater using ozone-loaded VolasilTM 245 solvent. **J. Haz. Mat.**, 125 (1-3), 65-79, 2005.

Wert, E. C.; Ortiz, F. L.; Drury, D. D.; Snyder, S. A. Formation of oxidation by products from ozonation of wastewater. **Water Res.** , 41 (7), 1481-1490, 2007.

Wu, C.-H. Decolorization of C.I. Reactive Red 2 in O₃, Fenton-like e O₃/Fenton-like hybrid systems. **Dyes Pigments** , 77, 24-30, 2008.

Yang, C.; Xu, Y. R.; Teo, K. C.; Goh, N. K.; Chia, L. S.; Xie, R. J. Destruction of organic pollutants in reusable wastewater using advanced oxidation technology. **Chemosphere** , 59 (3), 441-445, 2005.

3 TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTE FRIGORÍFICO: CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO APLICANDO RADIAÇÃO UV OU UV/H₂O₂

Luiz, D. B.; Genena, A. K.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M.; Schröder, H. F. (2009). Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. *Water Science & Technology*, 60 (7), 1869-1874.

RESUMO

Em algumas regiões do Brasil, especialmente nas regiões de clima semi-árido e áreas densamente povoadas e industrializadas, tem sido reportada a escassez de água de qualidade para consumo humano ou industrial. Processos oxidativos avançados (POAs) fornecem água tratada como fonte de água de reúso, mesmo com características de potabilidade, permitindo práticas de reúso de água industrial, até mesmo em indústrias de alimentos. Neste trabalho, águas residuárias de um frigorífico, tratadas por flotação seguida por processo de lodos ativados, foram a fonte de água para um estudo de tratamento terciário avaliando a cinética da degradação fotoinduzida de remoção de cor e de compostos aromáticos sob radiação UV com e sem adição de H₂O₂. A proximidade dos valores das constantes de velocidade de remoção de cor e do parâmetro UV₂₅₄ no tratamento com irradiação UV indica que os compostos responsáveis pela cor podem também contribuir no parâmetro UV₂₅₄. O tratamento UV/H₂O₂ foi 5,2 vezes mais rápido do que por simples irradiação UV na remoção de compostos aromáticos. A cinética de degradação de compostos aromáticos por ambos os tratamentos segue uma lei de pseudo-primeira ordem. As constantes de pseudo-primeira ordem para os tratamentos UV/H₂O₂ e UV foram $k'_{UV_{254}} = 0,0306 \text{ min}^{-1}$ e $k'_{UV_{254}} = 0,0056 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: Cinética. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Processo oxidativo avançado (POA). UV.

3.1 INTRODUÇÃO

A abundância de água superficial no Brasil é amplamente reconhecida, mas sua oferta tem sido erroneamente considerada como uma fonte infinita pela população e indústrias. Além disto, os recursos hídricos brasileiros não estão uniformemente distribuídos. Em algumas regiões, a água superficial é escassa, como resultado do clima semi-árido em áreas do interior do nordeste e do uso sem controle de água e/ou poluição fluvial em áreas industriais e densamente povoadas (Clevelario et al., 2005). Além disso, a demanda por água é crescente para uso doméstico e para atividades agrárias e industriais em paralelo com o crescimento da população humana. Portanto, órgãos mundiais reconhecem e estimulam a implementação de técnicas de reúso diretos e indiretos de efluentes, na medida em que não causem riscos para a integridade do produto, do ambiente e da saúde dos manipuladores e consumidores (Codex Alimentarius, 2001, 2007). Os recursos de água fresca e potável do mundo podem ser preservados em função da melhoria das operações e dos equipamentos, que consomem menos água, e também a substituição de água fresca por água reutilizada, em processos em que a qualidade da água potável não é requerida e a saúde pública não será comprometida.

As indústrias de alimentos são grandes consumidores de água fresca. Devido à grande variedade de processos e produtos alimentares, as águas residuárias de uma indústria de processamento de alimentos podem conter uma mistura complexa de poluentes, e isso deve ser levado em conta quando o recondicionamento é necessário para reciclar e/ou reutilizar água (Casani et al., 2005). Processos de oxidação avançada (POA) são cada vez mais estudados e provam fornecer água tratada como uma fonte de reúso indireto, mesmo com características da água potável.

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o tratamento terciário de efluente de um frigorífico avaliando a cinética da degradação fotoinduzida (radiação ultravioleta – UV) de cor e de teor de compostos aromáticos (UV₂₅₄) sem ou em combinação com H₂O₂, a fim de alcançar as características de reúso de água em processos sem contato direto com produtos alimentares.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Quatro amostras das águas descartadas de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de um frigorífico de aves e suínos no

Brasil foram coletadas. O efluente líquido do frigorífico era tratado pelo tratamento primário (coagulação e floculação) e secundário (lodo ativado) na ETE, sendo neste trabalho definido o ponto de coleta, aquele localizado imediatamente à saída do decantador secundário. As amostras foram coletadas em diferentes dias e em um horário específico, ou seja, eram amostras simples.

Os parâmetros de caracterização da água residuária descartada na ETE foram: demanda química de oxigênio (DQO), cloreto, nitrato, cor real, coliformes totais, ferro total, turbidez, absorvância UV_{254} (compostos aromáticos, lignina, taninos e substâncias húmicas) e pH. Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de pureza analítica e adquiridos da Sigma-Aldrich ou Fluka. Para as medições de cloreto, ferro total e nitrato, os reagentes foram adquiridos da HACH (Permachem Reagentes). ColiGel™ Test foi utilizado para a presença/ausência e quantificação de coliformes totais por um período de incubação de 28h a 35°C.

A água residuária descartada na ETE foi concentrada por extração em fase sólida (*solid fase extraction*, SPE) em dois cartuchos diferentes (Isolute ENV+ e C18 Polar Plus) para uma posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrometria de massa de alta resolução e alta precisão mássica (“*high-performance liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy mass spectrometry*”, HPLC(HR)-MS).

A água residuária descartada na ETE foi tratada através dos seguintes processos:

- Coagulação com sulfato férrico (FSC) seguido por tratamento UV – FSC+UV;
- Coagulação com sulfato férrico seguido POA UV/H₂O₂ – FSC + UV/H₂O₂.

Experimentos de FSC foram realizados em testes de jarros aplicando concentração de Fe(III) no intervalo de 5-25 mg L⁻¹ em combinação com um pH na faixa de 4,5-7,0, ajustado pela adição de NaOH ou H₂SO₄. Os parâmetros ótimos, para máxima remoção de turbidez, da coagulação com sulfato férrico (FSC) foram: concentração de Fe(III) de 16 mg L⁻¹ e pH neutro (≈ 7,0).

Experimentos de fotólise por radiação UV foram realizados em reciclo fechado, utilizando um reator UV contínuo (Trojan UV Max™, Modelo E) de volume de 3,0 L. Para os experimentos com UV, uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão que emite radiação de

comprimento de onda de 254 nm e potência de 17 W foi utilizada, sendo a taxa de fluxo de fótons de $2,64 \times 10^{-3}$ einstein.min⁻¹. Resultados de fotólise por UV foram avaliados tomando absorvância UV₂₅₄ e redução de cor a pH inicial de $7,0 \pm 0,2$ após o tratamento FSC e temperatura ambiente. Para o tratamento UV/H₂O₂, a concentração inicial de H₂O₂ foi dada pelo número Cruncher (H₂O₂/DQO = 2), sendo o H₂O₂ adicionado antes da radiação UV. A reação foi interrompida adicionando tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) em concentração equimolar a concentração inicial H₂O₂ antes das análises (Zwiener; Frimmel, 2000). Os experimentos de FSC+UV e FSC+UV/H₂O₂ foram realizados em triplicata.

Os parâmetros cor real e DQO foram analisados de acordo com o *Standard Methods* (1998). A cor real foi medida após a remoção do material em suspensão por filtração segundo o método indicado no *Standard Methods* (1998). A DQO foi determinada por método colorimétrico - refluxo fechado. A cor e absorvância UV₂₅₄ foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV em comprimento de onda de 455 nm e 254 nm, respectivamente (Shimadzu UV 1650C). As concentrações de íons cloreto, nitrato e ferro total foram determinadas pelos métodos indicados do espectrofotômetro HACH DR 2000, denominados método do tiocianato de mercúrio, método de redução de cádmio e método colorimétrico da fenantrolina, respectivamente. A turbidez e o pH foram medidos por um turbidímetro (Instrutherm TD-200) e medidor de pH (Micronal B474 e Lutron PH-206), respectivamente. Um espectrômetro de massa híbrido LTQ Orbitrap (Thermo Electron, Bremen, Alemanha) em modo de ionização química positiva e negativa a pressão atmosférica (“*positive and negative atmospheric pressure chemical ionization mode*” (APCI-MS (±)) foi usado neste trabalho. O controle do instrumento, aquisição de dados e processamento de dados foram realizadas utilizando software Xcalibur (Thermo Electron, San Jose, CA, E.U.A.).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das 4 amostras da água residuária descartada da ETE é mostrada na Tabela 3-1. Uma vez que o afluente da ETE continha a mistura de águas residuais do processamento de carne e de esgoto sanitário, a água residuária descartada da ETE ainda continha poluentes persistentes decorrentes de produtos de uso humano e animal, por exemplo, medicamentos e produtos para higiene pessoal.

Tabela 3-1: Características do efluente secundário antes do tratamento por POA.

	Faixa
Demanda química de oxigênio (DQO) [mg L ⁻¹]	18,9-95,0
Cloreto [mg L ⁻¹]	120,0-150,0
Nitrato [mg N L ⁻¹]	10,2-17,4
pH a 25°C	7,3-7,6
Cor real [mg L ⁻¹ Pt-Co]	33,5-62,2
Coliformes totais [UFC/100 mL]	1000-58000
Ferro total [mg L ⁻¹]	3,5-7,0
Turbidez [FTU]	3,8-30,0
Absorbância UV ₂₅₄ [m ⁻¹]	15,2-18,4

Os compostos nonilfenol (NP) e octilfenol (OP), sulfonatos de alquilbenzeno lineares (LAS), triclosan e ibuprofeno foram detectados e confirmados com a aplicação do espectrômetro de massa LTQ Orbitrap nas amostras concentradas por SPE após análises de HPLC-(HR)MS. Além destes poluentes etoxilato de octilfenol (OPEO) e etoxilato de nonilfenol (NPEO), polietileno glicol (PEG), eritromicina, sulfametoxazol e sulfadimidina também foram encontrados.

Os valores médios dos parâmetros analisados do efluente após o tratamento FSC e após POA (UV ou UV/H₂O₂) são apresentados na Tabela 3-2. O tempo de reação ou tempo de exposição ao UV (t_r) foi o tempo necessário para atingir UV₂₅₄ = 1,0 m⁻¹ durante o processo de POA (UV ou UV/H₂O₂). O efluente tratado pelo FSC seguido pelo tratamento UV apresentou um t_r = 600-840 min de exposição UV. O tratamento POA UV/H₂O₂ POA apresentou um t_r muito inferior (100 min de exposição à radiação UV).

Tabela 3-2: Características das águas residuárias descartadas da ETE e tratadas antes e após o tratamento POA.

	FSC	FSC+UV ¹⁾	FSC	FSC+UV/H ₂ O ₂ ²⁾
Demanda química de oxigênio (DQO) [mg L ⁻¹]	15,6	10,7	15,1	7,8
Cloreto [mg L ⁻¹]	97,5	97,5	109,0	109,0
Nitrato [mg N L ⁻¹]	13,0	17,1	12,7	14,4
pH a 25°C	7,3	7,9	7,1	7,4
Cor real [mg L ⁻¹ Pt-Co]	26,3	0	23,5	0
Coliformes totais [UFC/100 mL]	18	0	20	0
Ferro total [mg L ⁻¹]	0,7	0,7	0,6	0,6
Turbidez [FTU]	4,3	1,9	2,8	1,9
Absorbância UV ₂₅₄ [m ⁻¹]	10,7	1,0	10,8	0,9

* resultados apresentados como valores médios.

1) Tempo de reação = 600 a 840 min. 2) Tempo de reação ≈ 100 min.

O tratamento FSC resultou em altas taxas de remoção de DQO, mas não foi tão eficiente na remoção de compostos aromáticos detectados por absorbância UV₂₅₄. Assim, a radiação UV com comprimento de onda de 254 nm removeu compostos aromáticos e turbidez, sendo que a radiação UV degrada a matéria orgânica por clivagem de ligações duplas (Benitez et al., 2003). Esta degradação pode ser também devido à formação de radicais hidroxila (•OH) de compostos naturais encontrados na água e também presentes nos efluentes tratados por fotólise via UV, tais como o nitrato e matéria orgânica dissolvida. Nitrato absorve a luz UV, atuando como um filtro interno para a luz ultravioleta e pode formar radicais hidroxila (•OH) (Neamtu; Frimmel, 2006). A matéria orgânica dissolvida absorve a luz e pode gerar radicais reativos, como o oxigênio singlete, radical superóxido (•O₂⁻), radicais •OH, bem como os radicais peroxil (ROO•). Estes radicais transientes reativos também podem decompor os poluentes orgânicos (Chin et al. 2004, Neamtu; Frimmel, 2006).

O aumento da concentração de nitrato durante os tratamentos FSC+UV e FSC+UV/H₂O₂ pode ser devido a oxidação de matéria orgânica nitrogenada cujos agrupamentos nitrogenados também sofrerão oxidação até a forma estável de nitrato.

No tratamento FSC, a remoção de coliformes totais foi devido à sedimentação direta de microorganismos e adsorção de bactérias de superfície nos flocos férricos formados (Achilleos et al., 2005). Depois do tratamento UV ou do UV/H₂O₂, a destruição completa de coliformes totais pode não ser apenas devido à ação bactericida da luz UV em 254 nm, mas também devido a presença de íons férricos adicionados no tratamento de coagulação. Processos de oxidação intracelulares de Fenton e Foto-Fenton podem ter sido promovidos. Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o ânion superóxido e o peróxido de hidrogênio causam estresse oxidativo com danos às proteínas, aos ácidos nucleicos e às membranas celulares (Rincón; Pulgarin, 2006).

O pH do efluente não tratado e tratado através da aplicação de UV/H₂O₂ foi monitorado. O pH foi quase constante durante o tratamento, 7,1 (antes do tratamento) - 7,4 (após tratamento), apesar de uma diminuição do pH ser esperada devido à formação de dióxido de carbono, intermediários ácidos oxigenados e ácidos minerais durante o processo de mineralização (Andreozzi et al., 1999; De et al., 1999; Li et al., 2007; Song et al. 2008). Entretanto, esse comportamento não foi observado, provavelmente devido à baixa concentração de matéria orgânica ou a capacidade tamponante do líquido.

Normalmente, o modelo cinético de degradação de poluentes gerais em soluções aquosas por fotodegradação ou UV/H₂O₂ é de pseudo-primeira ordem (Chen et al. 2007; Song et al., 2008). Considerando a seguinte reação como uma reação de oxidação de um composto orgânico C por um oxidante Ox :



Onde η representa o coeficiente estequiométrico, k é a coeficiente de velocidade de reação ou constante de velocidade correspondente ao consumo de C por um oxidante Ox . A equação ou lei de velocidade é:

$$\frac{dC}{dt} = -k[C]^\alpha [Ox]^\beta \quad 3-2$$

Onde α e β são as ordens de reação e dependem do mecanismo da reação. α e β são apenas iguais aos coeficientes estequiométricos ou molecularidade se a reação é elementar que ocorre em uma única etapa. Molecularidade é o número de átomos, moléculas ou íons colidindo e envolvidos na etapa limitante da velocidade da reação. Neste caso (reagentes: $C + \eta Ox$), molecularidade seria $1 + \eta$, $\alpha = 1$ e $\beta = \eta$.

E a equação da velocidade de pseudo-primeira ordem monitorando o decaimento de C é:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k't, \text{ se } \alpha = 1 \quad 3-3$$

Como visto no Capítulo 2, $k' = k[Ox]^{\beta}$, portanto k' é uma constante de pseudo-primeira ordem. Plotando os dados experimentais, $\ln(C/C_0)$ versus tempo t , é obtida uma linha e a inclinação é a constante de pseudo-primeira ordem.

As constantes de pseudo-primeira ordem (k') e o tempo necessário para reduzir a concentração à metade do conteúdo original (meia-vida, $t_{1/2}$) foram calculados (Figura 3.1). A similaridade dos valores das constantes de pseudo-primeira ordem para a remoção de cor e UV₂₅₄ por UV ($k'_{cor} = 0,0057 \text{ min}^{-1}$ e $k'_{UV_{254}} = 0,0056 \text{ min}^{-1}$, Figura 3-1) indicam que os compostos responsáveis pela cor podem ser os mesmos compostos aromáticos medidos por meio da análise de UV₂₅₄. Após o tratamento FSC, apesar da baixa velocidade de remoção de cor e UV₂₅₄ ($t_{1/2,cor} = 121,6 \text{ min}$ e $t_{1/2,UV_{254}} = 123,8 \text{ min}$), apenas a radiação UV foi capaz de promover a eliminação (destruição) de compostos contendo duplas ligações, tais como os compostos aromáticos, como discutido anteriormente. No entanto, o período de radiação necessário para ultrapassar a 95% de eliminação foi muito longo (600-840 min).

Muito diferente da radiação UV, o tratamento FSC seguido pelo tratamento UV/H₂O₂ resultou em uma eliminação de 94,3% de UV₂₅₄ em 100 min (UV₂₅₄ $\approx 1,0 \text{ m}^{-1}$), devido à maior contribuição da oxidação pelos radicais •OH. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem do tratamento UV/H₂O₂ resultou $k'_{UV_{254}} = 0,0306 \text{ min}^{-1}$ e o tempo de meia-vida $t_{1/2, UV_{254}} = 22,6 \text{ min}$ (Figura 3-2). A eliminação de cor não pôde ser determinada, pois a reação foi extremamente rápida e, portanto, o comportamento cinético não é mostrado na Figura 3.2. O tratamento UV/H₂O₂ foi 5,4 vezes mais rápido na degradação de compostos aromáticos do que a simples irradiação UV, ambos após o tratamento FSC. O aumento esperado da cinética de degradação UV₂₅₄ pela adição de H₂O₂ não pôde ser observado. Uma explicação pode ser devido à redução de radicais •OH no estado estacionário, devido ao efeito seqüestrante de compostos naturais encontrados em águas residuais e também presentes em efluentes de estação de tratamento de esgoto.

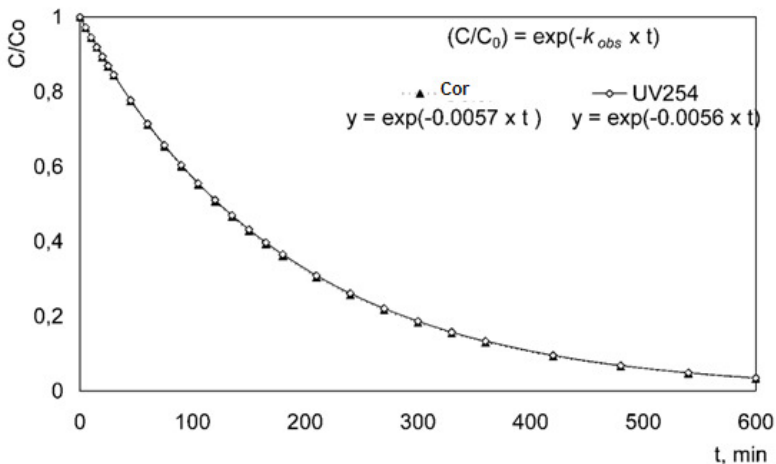


Figura 3-1: Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem do tratamento FSC seguido por UV.

Tem sido relatado que a eficácia do tratamento por UV/H₂O₂ é altamente dependente dos parâmetros da qualidade da água. A alta concentração de sequestrantes de radicais livres (exemplo: espécies de carbonato, matéria orgânica natural) diminui as constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem (k' ou k_{obs}) e a porcentagem de remoção de carga orgânica devido à ação destes radicais. Os radicais \bullet OH são não-seletivo e podem reagir com qualquer substância orgânica ou inorgânica em matriz aquosa (Wu et al., 2007). Chen et al. (2007) indicaram que carbono orgânico total presente em efluentes consumiram $\geq 70\%$ de radicais \bullet OH gerados em água natural.

O POA UV/H₂O₂ também foi muito eficaz para remover os micropoluentes presentes no efluente secundário do frigorífico. Entre todos os compostos encontrados por LC-MS nas amostras das águas residuárias descartadas da ETE, apenas NP, NPEO e PEG foram ainda observados nas amostras após o tratamento terciário (FSC + UV/H₂O₂), porém, em menor quantidade. Para eliminação completa e mineralização destes compostos maiores quantidades de H₂O₂ são necessárias.

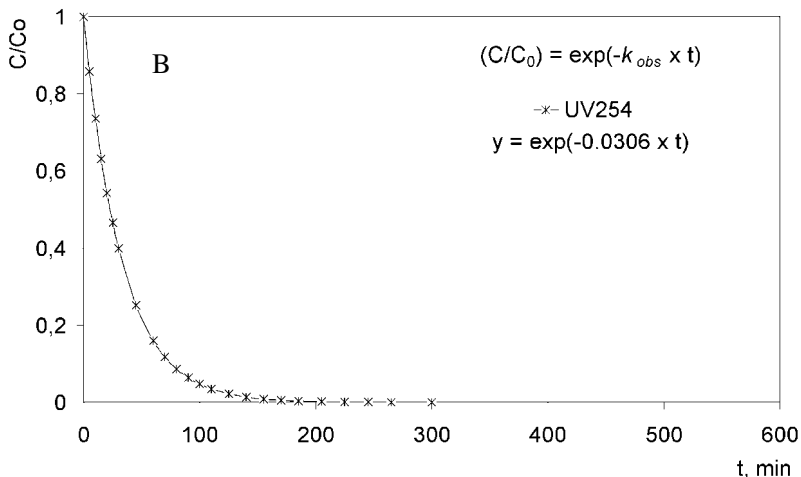


Figura 3-2: Cinética de degradação de pseudo-primeira ordem do tratamento UV/H₂O₂ após a coagulação férrica.

3.4 CONCLUSÕES

A aplicação da radiação UV foi efetiva para degradar compostos orgânicos presentes em efluentes secundários de frigorífico. No entanto, o período de radiação necessária para ultrapassar 95% de eliminação de compostos que mostram uma absorbância em 254 nm (UV₂₅₄, compostos aromáticos) foi considerado muito longo. Portanto POA UV/H₂O₂ pode ser considerado como uma alternativa mais rápida, eficiente e econômica para o tratamento de efluente de abatedouros com o intuito de atingir os parâmetros de potabilidade de água, permitindo o reúso de água nesta indústria de alimentos.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•O₂⁻: Radical superóxido

•OH: Radical hidroxila

APCI-MS (±): “positive and negative atmospheric pressure chemical ionization mode”

C: Composto orgânico, concentração do composto orgânico

C₀: Concentração inicial do composto orgânico C

DQO: Demanda química de oxigênio

ETE: Estação de tratamento de efluentes

FSC: Coagulação por sulfato férrico

HPLC(HR)-MS: "high-performance liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy mass spectrometry"

k : Coeficiente de velocidade de reação ou constante de velocidade

k' : Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

LAS: Sulfonatos de alquilbenzeno lineares

NP: Nonilfenol

NPEO: Etoxilato de nonilfenol

OP: Octilfenol

OPEO: Etoxilato de octilfenol

Ox : Oxidante, concentração do oxidante

PEG: Glicóis de polietileno

POA: Processo de oxidação avançada

ROO•: Radical peroxil

SPE: "solid phase extraction" (extração em fase sólida)

$t_{1/2}$: Tempo de meia vida

UV: Radiação ultravioleta

UV_{254} : Absorbância em 254 nm (mede teor de compostos aromáticos)

α : Ordem de reação em relação a C

β : Ordem de reação em relação ao Ox

η : Coeficiente estequiométrico

AGRADECIMENTOS

D. B. Luiz e A. K. Genena receberam subsídios do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) no Brasil e da CAPES (Conselho de Educação do Brasil) na Alemanha. O suporte para este trabalho também foi fornecido por concessões do DAAD PROBRAL/CAPES programa de intercâmbio acadêmico (Alemanha / Brasil).

REFERÊNCIAS

Achilleos, A.; Kythreotou, N.; Fatta, D. Development of Tools and Guidelines for the Promotion of the Sustainable Urban Wastewater Treatment and Reuse in the Agricultural Production in the Mediterranean Countries - Task 5: **Technical Guidelines on Wastewater Utilization**. European Commission - Euro-Mediterranean Partnership, 2005.

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catal. Today**, 53, 51-59, 1999.

Benitez, F.J.; Acero, J.L.; Real, F.J.; García, J. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol. **Chemosphere**, 51 (8), 651-662, 2003.

Casani, S.; Rouhany, M.; Knøchel, S. A Discussion Paper on Challenges and Limitations to Water Reuse and Hygiene in the Food Industry. **Water Res.**, 39, 1134 – 1146, 2005.

Chen, L.; Zhou, H.-Y.; Deng, Q.-Y. Photolysis of nonylphenol ethoxylates: The determination of the degradation kinetics and the intermediate products. **Chemosphere**, 68 (2), 354-359, 2007.

Chin, Y.-P.; Miller, P. L.; Zeng, L.; Cawley, K.; Weavers, L. K. Photosensitized Degradation of Bisphenol A by Dissolved Organic Matter. **Environ. Sci. Technol.**, 38 (22), 5888-5894, 2004.

Clevelario, J.; Neves, V.; Oliveira, P. T. T. M.; Costa, V. G.; Amendola, P.; Rocha, R. M.; Costa, J. J. G. **Water Statistics in Brazil: An Overview**. IWG-Env, International Work Session on Water Statistics, Vienna, June 20-22 2005.

Codex Alimentarius. **Proposed Draft Guidelines for the Hygienic Reuse of Processing Water in Food Plants**; CX/FH 01/9. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 34th Session, Bangkok, Thailand, 2001.

Codex Alimentarius. **Report of the Thirty-Eighth Session of the Codex Committee on Food Hygiene**, Alinorm 07/30/13. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 38th Session, Rome, Ital, 2007.

De, A. K.; Chaudhuri, B.; Bhattacharjee, S.; Dutta, B. K. Estimation of •OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation. **J. Hazard. Mater. B**, 64, 91-104, 1999.

Li, K.; Stefan, M.; Crittenden, J. Trichloroethene Degradation by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process: Product Study and Kinetic Modeling. **Environ. Sci. Technol.**, 41, 1696-170, 2007.

Neamtu, M.; Frimmel, F.H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. **Sci. Total Environ.**, 369 (1-3), 295-306, 2006.

Rincón, A.G.; Pulgarin, C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic of water. **Appl. Catal. B-Environ.**, 63, 222-231, 2006.

Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. Process optimization using a kinetics model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. **Chem. Eng. Sci.**, 63, 3249-3270, 2008.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 1998.

Wu, C.; Shemer, H.; Linden K.G. Photodegradation of Metolachlor Applying UV and UV/H₂O₂. **J. Agric. Food Chem.**, 55, 4059-4065, 2007.

Zwiener, C.; Frimmel, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Res.**, 34 (6), 1881-1885, 2000.

4 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO ERITROMICINA RESULTANTES DA OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Luiz, D. B., Genena, A. K., Virmond, E., José, H. J., Moreira, R. F., Gebhardt, W., Schröder, H. F. Identification of degradation products of erythromycin A arising from ozone e AOP treatment. **Water Environment Research**, 82, 797-805, 2010. DOI: 10.2175/106143010X12609736966928.

RESUMO

Os produtos de degradação do antibiótico macrolídeo eritromicina A (ERY) resultantes de ataque direto de ozônio e do ataque de radicais hidroxilas são apresentados pela primeira vez neste trabalho. O tratamento com ozônio foi realizado pela adição de ozônio a soluções contendo ERY – ERY:O₃ = 1:5 e 1:10 (M:M) – enquanto, paralelamente, terc-butanol foi usado como um sequestrante de radical hidroxila (•OH). Os processos oxidativos avançados (POAs) O₃/UV, O₃/H₂O₂ e UV/H₂O₂ foram realizados para reconhecer e verificar possíveis diferenças entre os seus produtos primários de degradação, utilizando as razões molares ERY:O₃ = 1:5 (M:M), ERY:O₃:H₂O₂ = 1:5:5 (M:M:M) e ERY:H₂O₂ = 1:5 (M:M), respectivamente. Seis produtos de degradação foram identificados resultantes da ozonização, um proveniente de ataque direto de ozônio no grupo amina terciária, enquanto os outros de um ataque de íons radicais, que podem ser formados durante a degradação do O₃ em água. Um menor número de produtos primários de degradação foi observado decorrente de tratamentos baseados em radicais •OH (POA) do que os formados por ozonização, possivelmente porque a reação de radicais •OH é mais rápida, normalmente controlada por difusão, e não ser seletiva. Quatro produtos de degradação foram detectados pela reação com os radicais •OH, sendo que dois deles foram observados também durante a ozonização, um sendo uma molécula de ERY oxidada e o outro como um fragmento não-oxidado da molécula de ERY.

Palavras-chave: Cromatografia líquida com espectrometria de massa. Dealquilação. Farmacêutico. Macrolídeo. Ozonização. Radical hidroxila.

4.1 INTRODUÇÃO

A eritromicina (ERY, número CAS 114-07-8) é um antibiótico macrolídeo, ativo contra bactérias Gram-positivas, especialmente *Staphylococcus spp* (Kanfer et al., 1998; Khan et al., 1999). O termo macrolídeo está relacionado com a estrutura – um anel de lactona, de vários membros, ao qual se ligam um ou mais desoxi-glicóis, sendo que a eritromicina era o único representante de uso clínico geral por 40 anos. A ERY foi originalmente isolada a partir de produtos de fermentação de *Streptomyces erythreus* (Pal, 2006). Sua síntese é difícil devido à sua estrutura complexa, com um anel de lactona de 14 membros, cladinose e desosamine desoxi-açúcares (Figura 4-1), resultando na fórmula molecular $C_{37}H_{67}O_{13}N$ soma e peso molecular de $733,9454 \text{ g mol}^{-1}$. A ERY é um antibiótico alternativo para pacientes que são alérgicos à penicilina, usado na alimentação de bovinos, suínos e aves para promover o crescimento dos animais produtores de alimentos e prevenção de infecções bacterianas (Kim et al., 2004a). Este antibiótico foi lançado comercialmente em 1952, seu uso indiscriminado aumentou, resultando no desenvolvimento de bactérias resistentes e levantando preocupações sobre a saúde humana e meio-ambiente (Nawaz et al., 2000; Pal, 2006). Este macrolídeo e seus derivados pertencem à terceira classe mais utilizada de antibióticos na terapia humana e animal. Como resultado, estes compostos podem ser detectados com frequência em águas residuais urbanas e industriais da indústria farmacêutica (Kim et al. 2004a,b).

Os tratamentos primários e secundários de uma estação de tratamento de efluentes municipal ou industrial não são eficazes para eliminar essas drogas completamente (Lange et al., 2006). Embora a molécula macrolídea não tenha anéis aromáticos ou ligações duplas carbono-carbono (C-C) com alta densidade de elétrons, foi demonstrado que ERY pode ser oxidado pelo ozônio (Nakada et al., 2007; Westerhoff et al. 2005) durante tratamento de efluentes, para reduzir a sua descarga evitando problemas ambientais e de saúde em humanos e animais. Todavia, os produtos de degradação de ERY por ozonização (O_3) e processos oxidativos avançados (POAs) ainda não foram detectados ou identificados. O objetivo deste estudo foi identificar os produtos primários de degradação de ERY resultantes de ozonização e POAs em água pura, utilizando cromatografia líquida (LC) acoplada a espectrometria de massa (MS) para análise qualitativa. Portanto, as diferenças entre a oxidação do ERY por ataque direto de ozônio e por ataque radicalar foram observadas. Radicais hidroxilas ($\bullet OH$) foram

gerados pela aplicação de três diferentes POAs – O_3/UV , O_3/H_2O_2 e UV/H_2O_2 – para verificar se haveria diferenças entre os seus principais produtos de degradação.

Eritromicina A
 Fórmula molecular: C₃₇ H₆₇ O₁₃ N
 Massa molar: 733,9454 g.mol⁻¹
 Número CAS: 114-07-8

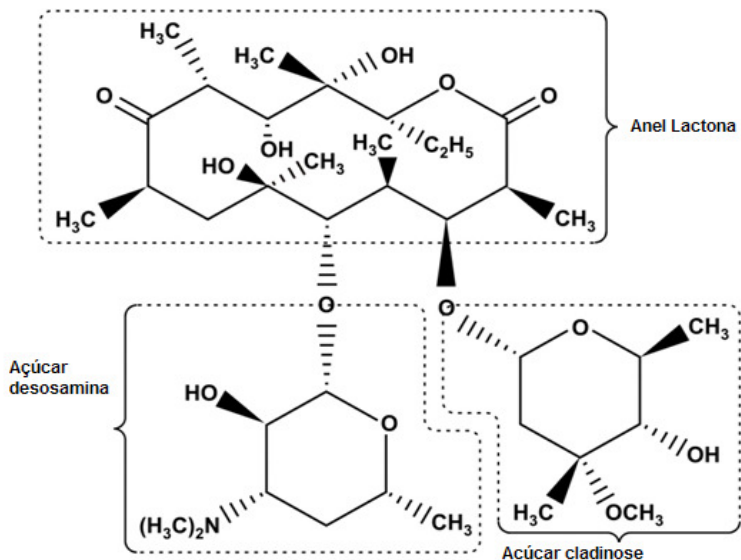


Figura 4-1: Fórmula molecular e estrutural, peso molecular e número CAS da ERY.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais

O macrolídeo eritromicina (eritromicina A) (ERY) (CAS 114-07-8) foi comprado da Flagron (Barsbüttel, Alemanha) com pureza mínima de 95,5%. Terc-butanol (t-BuOH) (CAS 75-65-0) foi adquirido da Aldrich-Aldrich (Steinheim, Alemanha) e utilizado sem diluição. Sulfito de sódio anidro (SS) (CAS 7757-83-7) foi adquirido da Fluka (Buchs, Suíça). Água oxigenada (H_2O_2) em solução de 30% (w/w) (CAS 7722-84-1) foi adquirida da Merck (Darmstadt, Alemanha). Oxigênio para a

geração de ozônio foi de "classe medicinal" e comprado da Linde (Alemanha). Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura produzida por um sistema Milli-Q (Milli-Q Water Purification System, Millipore, Milford, Massachusetts). Ozônio foi gerado por um gerador de ozônio em escala de laboratório (Sander, Uetze-Uelze, Alemanha). Os tratamentos combinados com radiação UV foram realizados em um reator de vidro cilíndrico com três aberturas superiores, com capacidade de 2000 mL, com uma lâmpada de 15 W de média pressão de mercúrio (Heraeus GmbH, Hanau, Alemanha). A lâmpada UV, com emissão máxima em $\lambda = 254$ nm, foi colocada em um reator de quartzo de parede dupla. Água foi usada em um circuito de refrigeração durante as reações com uso de radiação UV, para manter a temperatura constante (20°C). Todos os experimentos foram realizados sem ajuste de pH. O pKa da ERY é $8,9 \pm 0,15$, que pode ser atribuído ao grupo dimetilamina [-N(CH₃)₂] grupo que é capaz de ganhar um próton (Qiang; Adams, 2004). Para o cálculo das massas moleculares mono-isotópicas, as massas isotópicas de ¹²C, ¹H, ¹⁶O e ¹⁴N foram utilizadas.

4.2.2 Tratamento por ozônio

Foram preparadas soluções-mãe de ozônio injetando a mistura gasosa gerada de ozônio/oxigênio em água Milli-Q resfriada a 2-4 °C. Ozônio dissolvido era determinado por espectrofotometria (espectrofotômetro UV-DU-64, Beckman, Fullerton, CA, E.U.A.) usando o coeficiente de extinção molar $\epsilon = 2950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 258 nm (APHA et al., 1998). A concentração de ozônio da solução mãe era de aproximadamente 50 mg L^{-1} . Os experimentos de ozonização foram realizados pela adição da solução-mãe de ozônio nas soluções de ERY para geração e reconhecimento dos produtos de degradação. Para a reação, as concentrações iniciais para ERY:O₃ = 1:5 e 1:10 (M:M), respectivamente, foram ERY = 0,68 μM e O₃ = 3,40 e 6,80 μM . Durante a adição, a solução era fortemente agitada por pelo menos 5 segundos antes de a velocidade de agitação ser reduzida. Para os experimentos de ozonização, t-BuOH foi usado como um seqüestrante de •OH (Hoigne; Bader, 1983), enquanto o sulfito de sódio anidro foi usado para consumir os resíduos de O₃ e parar a reação de oxidação das amostras coletadas (Huber et al., 2003). As concentrações iniciais de t-BuOH:O₃ = >1000:1 (M:M) e SS:O₃ = >500:1 (M:M) foram utilizadas. As amostras foram colhidas em intervalos de tempo fixo, variando de 10 a 120 segundos, resultando em, pelo menos, 70% de degradação da ERY.

4.2.3 Processos oxidativos avançados

Os tratamentos oxidativos através dos POAs O_3/UV e O_3/H_2O_2 foram realizados como descrito no procedimento para o tratamento de ozonização. Além disso, radiação UV ou H_2O_2 era adicionado, enquanto seqüestrante de $\bullet OH$ não foi utilizado. As concentrações iniciais de reação foram $ERY:O_3 = 1:5$ (M:M) para O_3/UV e $ERY:O_3:H_2O_2 = 1:5:5$ (M:M:M) para O_3/H_2O_2 . O POA UV/H_2O_2 foi realizado com concentração inicial de $ERY:H_2O_2 = 1:5$ (M:M). Para todos os POAs, a concentração inicial de ERY foi de $0,68 \mu M$, a solução era agitada fortemente e, após as amostras serem colhidas, t-BuOH foi usado para consumir qualquer resíduo de $\bullet OH$ e sulfito de sódio anidro foi usado para interromper a reação de oxidação nos POAs baseados em O_3 . A concentração inicial de t-BuOH foi t-BuOH:oxidante $>1000:1$ (M:M) quando O_3 , $H_2O_2 + O_3$, ou H_2O_2 foram usados como agentes oxidantes. As amostras foram colhidas durante período que garantisse degradação de ERY de pelo menos 70%.

4.2.4 Análises de infusão

Para análise por injeção em fluxo (*flow-injection analysis* (FIA), análise de infusão) com detecção por espectrometria de massa (*mass spectrometric detection*, FIA-MS) para efeitos de rastreamento, o instrumento LTQ Orbitrap FTMS (Thermo Electron Corporation, Waltham, Massachusetts) foi operado no modo varredura completa (*full-scan*) para os precursores e produtos iônicos (*product-ions*). Aplicando espectrometria de massa múltipla (*multiple tandem mass spectrometry*, MS^n), o instrumento foi operado no modo de dissociação por colisão induzida (*collision-induced dissociation mode*, CID) ou no modo de dissociação com maior energia de colisão (*higher energy collision dissociation mode*, HCD), obtendo alta resolução (*high-resolution*), alta precisão mássica (*high-mass-accuracy*) e varredura completa (*full-scan*) dos espectros de massa MS^n . Resolução de 15000 com razão massa carga m/z de 400.

Para ionização por *electrospray* (ESI) e ionização química à pressão atmosférica (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI), interfaces Thermo Electron (Thermo Electron Corporation, San Jose, Califórnia) foram utilizadas em modo de ionização positiva (+) e negativa (-). A vazão da amostra para o instrumento de espectrometria de massa foi $10 \mu L \text{ min}^{-1}$. As condições aplicadas no modo de infusão

FIA-MSⁿ eram idênticas em modo de ionização positiva ou negativa ou foram especificadas separadamente, como segue:

- Vazão de “gás bainha” (*sheath gas*) = 10 (arbitrária);
- Vazão de gás auxiliar = 0,0;
- Vazão de gás de varredura = 0,0;
- Voltagem da fonte = 5,0 kV (+) ou 2,5 kV (-);
- Voltagem do capilar = 44 V (+) e -44 V (-);
- Voltagem das lentes do tubo = 120 V (+) e -120 V (-), e
- Temperatura capilar = 150 ° C.

4.2.5 Condições da cromatografia líquida

Para as separações na cromatografia líquida de alta eficiência (*high-performance liquid chromatography*, HPLC) antes da detecção por espectrometria de massa no detector LTQ MS Orbitrap, uma bomba Surveyor MS Plus (Thermo Electron Corporation) foi usada juntamente com um amostrador automático (HTC-PAL LC, CTC Analytics, Zwingen, Suíça). As separações na cromatografia líquida foram efetuadas em uma coluna Hypersil Gold aQ 150 × 2,1 mm de diâmetro interno da Thermo Electron Corporation, preenchida com partículas esféricas de RP-C18 de 5 µm. O gradiente de eluição com (A) metanol em combinação com (B) água Milli-Q-purificada foi aplicado, ambos contendo 0,1% de ácido acético e acetato de amônio 2 mM. O gradiente foi programado da seguinte forma: começando com (20% A)/(80% B), a concentração foi aumentada linearmente com (90% A)/(10% B) dentro de 12 minutos e manteve-se constante até 22 minutos. Após esse tempo, a condição inicial foi estabelecida e foi mantida constante para re-equilibrar a coluna. A vazão total foi de 0,2 mL min⁻¹. O volume de amostra injetado era 10 µL.

4.2.6 Sistemas de espectrometria de massa e de massas múltiplas

No início dos experimentos, um espectrômetro híbrido de massa (LTQ Orbitrap, Thermo Electron Corporation) foi usado para trabalhos de investigação em modo de ionização positiva e negativa [ESI ou APCI-MS (±)]. Como os produtos de oxidação da ERY não eram detectáveis por APCI, todas as análises dos produtos de oxidação e da ERY foram realizadas utilizando ESI. O instrumento de controle,

aquisição de dados e processamento de dados foram realizados utilizando software Xcalibur (Thermo Electron Corporation). Para as análises de HPLC-MS, as interfaces APCI ou ESI foram operadas em modo de ionização idêntica (+/-) ou foram especificadas separadamente, sob as seguintes condições:

- Vazão de gás (*sheath gas*) = 50 (arbitrário);
- Vazão de gás auxiliar = 10 (arbitrário);
- Vazão de gás de varredura = 0,0;
- Voltagem da fonte = 3,7 kV (+) ou 2,1 kV (-);
- Voltagem do capilar = 30 V (+) e -49 V (-);
- Voltagem das lentes do tubo = 90 V (+) e -114 V (-);
- Temperatura capilar = 210 °C, e
- Temperatura do vaporizador: 300 °C.

O instrumento LTQ Orbitrap (Thermo Electron Corporation) foi operado no modo varredura completa (*full-scan*) com uma resolução de 15000 a 400 m/z e de alta precisão mássica, como relatado para o modo de FIA-MS.

Aplicando LC-MSⁿ no modo de produto iônico, o instrumento de espectrometria de massa foi operado no modo CID ou no HCD, atingindo alta resolução e alta precisão mássica dos espectros MSⁿ da varredura completa do produto iônico. O intervalo da varredura de massa do Orbitrap foi fixado dependente da razão massa/carga (m/z) dos íons precursores. Não foi feita calibração interna de massas. A largura de isolamento foi ajustada para 1000 mmu, a ativação do Q-valor (*activation Q-value*) foi de 0,25, tempo de ativação foi 30 ms, e o tempo máximo de preenchimento foi de 100 ms. A energia de colisão foi otimizada no produto iônico mais abundante.

A identificação por FIA ou LC-MSⁿ da ERY e dos seus produtos de oxidação via ozonização ou POA foi realizada após a fragmentação dos componentes reconhecidos.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Oito sinais foram identificados como produtos de degradação resultantes do tratamento por POA e ozônio (Tabela 4-1). Estes oito compostos foram atribuídos à degradação da ERY porque as áreas dos picos aumentaram enquanto área do pico de ERY diminuía. As

estruturas químicas destes compostos foram elucidadas por interpretação do comportamento da fragmentação usando seus produtos-iônicos após infusão por análises via FIA-MSⁿ ou HPLC-MSⁿ (dados m/z na Tabela 4-1) e os dados de massa exata usados para o cálculo da composição elementar. Considerando estes dados e tomando os valores equivalentes de ligações duplas e de anéis aromáticos (*double bounds and ring equivalents*, RDBE) foram calculadas as fórmulas moleculares mais prováveis e as respectivas estruturas dos produtos de degradação da ERY. O RDBE (equivalente de ligações duplas e de anéis), o nome IUPAC, a estrutura molecular, a massa molecular, a fórmula química e a origem dos produtos de degradação da ERY são apresentados na Tabela 4-2. O RDBE é calculado pela Equação 4-1, que especifica o número de ligações insaturadas em um composto e permite determinar a estrutura exata e calcular a fórmula molecular usando os resultados de espectrometria de massa de alta resolução.

$$RDBE = 1 + \frac{\left[\sum_i^{i_{\max}} N_i (V_i - 2) \right]}{2} \quad 4-1$$

Onde i_{\max} = número total de diferentes elementos na composição da fórmula molecular, N_i = número de átomos do elemento i , e V_i = valência do átomo i .

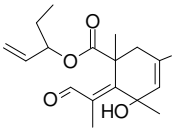
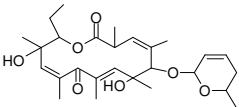
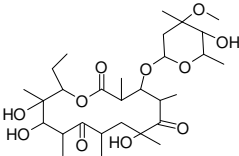
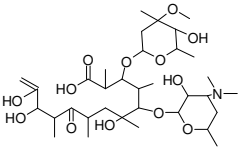
A perda ou o ganho de uma partícula carregada muda o valor RDBE. O RDBE de hidrogênio é -0,5, então, um composto protonado tem um átomo de hidrogênio extra (H), e assim seu RDBE é 0,5 menor do que o RDBE da molécula a partir da qual este íon é gerado, e vice-versa. O valor RDBE de um composto desprotonado é 0,5 maior do que o do composto precursor. Este conhecimento é necessário para evitar erros na determinação das estruturas dos compostos degradados. Para determinar a massa de um composto por LC-MS, em primeiro lugar é necessário gerar e documentar um íon deste composto. Com a informação sobre a razão massa-carga (m/z) do íon gerado (produto iônico), o cálculo para a identificação pode ser realizado, tendo em conta que os íons gerados foram gerados pela perda ou ganho de um próton ($[H]^+$).

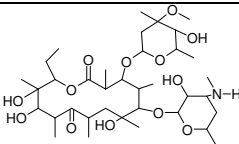
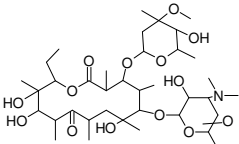
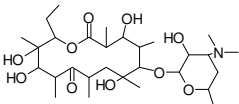
Tabela 4-1: Características da eritromicina A (ERY) e seus produtos de degradação via ozonização ou POA por MSⁿ aplicando modo CID ou HCD.

Código	Modo ESI aplicado	Íons precursores característicos (massas iônicas ¹⁾ (m/z) e tipo de íons)	FIA-MS ⁿ e produtos iônicos resultantes ¹⁾²⁾ (m/z)		
			MS ² Precursor / produtos iônicos	MS ³ Precursor / produtos iônicos	MS ⁴ Precursor / produtos iônicos
ERY	+	734,4628 [M+H] ⁺	734 / 158, 540, 558, 576	576 / 158, 233, 408, 522, 540, 558 158 / 72, 87, 98, 116	-
A	+	307,1880 [M+H] ⁺	307 / 123, 193, 205, 289	-	-
B	+	477,2813 [M+H] ⁺	477 / 123, 143, 233, 363	-	-
C	-	573,3297 [M-H] ⁻	573 / 267, 397	397 / 267 267 / 125, 141	-
D	+	692,4158 [M+H] ⁺	692 / 516, 534, 674	674 / 534, 516	516 / 149, 158, 251
E	+	720,4459 [M+H] ⁺	720 / 144, 302, 508, 526, 544, 562, 588, 702	-	-
F	+	750,4565 [M+H] ⁺	750 / 556, 574, 592	592 / 123, 289, 365, 393, 556, 574	-
H	+	576,3742 [M+H] ⁺	576 / 158, 233, 408, 522, 540, 558	522 / 233, 342, 408, 464	-

¹⁾ Massas iônicas mono-isotópicas calculadas utilizando ¹H, ¹²C, ¹⁴N and ¹⁶O; ²⁾ Intensidade do produto iônico: ≥ 15 %.

Tabela 4-2: Fórmulas estruturais, nomes sistemáticos, dados químicos e origem dos produtos de degradação da ERY.

Código	Estrutura química, Nome IUPAC	SF ⁽¹⁾ , MW ⁽²⁾ , RDBE ⁽³⁾	Gerado por
A	 <p>(E)-pent-1-en-3-yl 5-hydroxy-1,3,5-trimethyl-6-(1-oxopropan-2-ylidene)cyclohex-3-enecarboxylate</p>	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ 306,18311 6,0 RDBE	Ozonização
B	 <p>(4Z,8E,11Z)-14-ethyl-7,13-dihydroxy-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-6-(6-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-yloxy)oxacyclotetradeca-4,8,11-triene-2,10-dione</p>	C ₂₇ H ₄₀ O ₇ 476,27740 8,0 RDBE	Ozonização
C	 <p>14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-(5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyltetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-3,5,7,9,11,13-hexamethyloxacyclotetradecane-2,6,10-trione</p>	C ₂₉ H ₅₀ O ₁₁ 574,33531 5,0 RDBE	Ozonização
D	 <p>5-(4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyltetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-6,11,12-trihydroxy-3-(5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyltetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-2,4,6,8,10-pentamethyl-9-oxotridec-12-enoic acid</p>	C ₃₄ H ₆₁ O ₁₃ N 691,41429 5,0 RDBE	Ozonização

Códi- -go	Estrutura química, Nome IUPAC	SF ¹⁾ , MW ²⁾ , RDBE ³⁾	Gerado por
E	 14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-(5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyltetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-(3-hydroxy-6-methyl-4-(methylamino)tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-3,5,7,9,11,13-hexamethyloxacyclotetradecane-2,10-dione	C ₃₆ H ₆₅ O ₁₃ N 719,44559 5,0 RDBE	Ozonização POA
F	 ERY Oxygenado ⁴⁾ (ERY + O)	C ₃₇ H ₆₇ O ₁₄ N 749,45616 5,0 RDBE	Ozonização e POA baseado em O ₃
G	Isomer of F ⁵⁾	ERY Oxygenado ⁴⁾ (ERY + O) C ₃₇ H ₆₇ O ₁₄ N 749,45616 5,0 RDBE	POA
H	 6-(4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyltetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-14-ethyl-4,7,12,13-tetrahydroxy-3,5,7,9,11,13-hexamethyloxacyclotetradecane-2,10-dione	C ₂₉ H ₅₃ O ₁₀ N 575,36695 4,0 RDBE	POA

SF = fórmula molecular; ²⁾ MW = Mono-isotópico peso molecular (g/mol) calculado usando ¹H, ¹²C, ¹⁴N and ¹⁶O; ³⁾ RDBE: equivalente de ligações duplas e de anéis; ⁴⁾ O nome IUPAC exato não disponível, porque a localização do oxigênio extra não pôde ser determinada; ⁵⁾ Estruturas diferentes mas com a mesma fórmula química (compostos isoméricos).

4.3.1 Produtos de degradação após tratamento com ozônio

O tratamento com ozônio resultou em seis produtos de degradação reconhecíveis por HPLC-MS (Tabela 4-2). Como a reatividade de compostos saturados com ozônio normalmente é muito baixa (von Gunten, 2003) e ERY não tem ligações duplas (C=C) ou triplas (C≡C), apenas um produto de degradação primária foi identificado decorrente do ataque direto de ozônio. A ERY tem um grupo funcional com um par de elétrons livres onde pode ocorrer reação de adição eletrofílica do ozônio. Esse grupo é a amina terciária que, como amina desprotonada, reage mais rapidamente com o ozônio do que a sua forma protonada (von Gunten, 2003). O mecanismo do ataque direto de ozônio promove hidrólise por desmetilação da amina terciária gerando o produto primário de degradação "E" (Figura 4-2). Este mecanismo foi observado e discutido por Lange et al. (2006), que também encontrou a claritromicina desmetilada como um produto de degradação do macrolídeo claritromicina pelo ataque direto de ozônio. Assim, o ataque direto de ozônio em aminas terciárias parece gerar aminas secundárias e o correspondente aldeído (Muñoz; von Sonntag, 2000). O aldeído, correspondente ao composto "E" é o metanal (formaldeído).

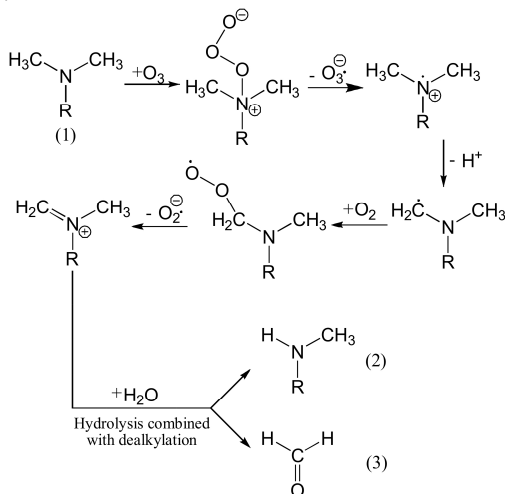


Figura 4-2: Esquema da reação do ataque direto de ozônio ao grupo dimetil-amino-ERY (1) ($R = C_{35}H_{61}O_{13}$), resultando na formação do ERY demetilados (2) (produto de degradação "E") e formaldeído (3).

Obs.: *Hydrolysis combined with dealkylation* = hidrólise combinada com dealquilação.

Cinco produtos de degradação da ERY ("A", "B", "C", "D" e "F") foram gerados pelo ataque de radicais iônicos. Esses radicais iônicos foram formados durante a degradação do ozônio na água (por exemplo, radicais livres de oxigênio [$O\cdot$] e o radical superóxido [$O_2\cdot$]), enquanto nenhum radical $\bullet OH$ estava presente porque t-BuOH foi usado como um sequestrante de $\bullet OH$.

As estruturas de "A", "B", "C", "D" e "E" foram determinadas utilizando os dados dos produtos iônicos das infusões MS^n e análises de HPLC- MS^n (Tabela 4-2). No entanto, para o esclarecimento da estrutura do composto "F", foi necessário analisar e comparar os espectros de MS^3 da ERY e de seu produto de oxidação "F" (Figs. 4-3a e 4-3b). As diferenças de m/z entre os íons em m/z 734,46 e 576,37 para ERY e seu produto iônico MS^2 , respectivamente, e entre os íons em m/z 750,46 ou 592,36 da ERY oxidada ("F") e de seu produto iônico, respectivamente, são idênticos ($158,09 = C_8H_{14}O_3$). Por um lado, essa fragmentação indica uma clivagem da ligação entre o anel de lactona e o anel de açúcar cladinose ($C_8H_{16}O_4$) em condições do modo CID. Por outro lado, também demonstra que o oxigênio na molécula de ERY oxidada ("F") não estava ligado ao anel de açúcar cladinose.

A análise MS^3 adicional do produto iônico em m/z 576,37 na Figura 4-3a em modo HCD indica a clivagem do grupo funcional do açúcar desosamina, resultando em um fragmento em m/z 158 com abundância relativa alta. A questão se o "oxigênio extra de F" estaria localizado no grupo funcional do açúcar desosamine ou não, pôde ser respondida após o MS^3 do produto iônico da ERY oxidada. Este fragmento iônico aparece em m/z 174,11275 na Figura 4-3b e contém o átomo de oxigênio, enquanto um fragmento iônico em m/z 158 formado pela clivagem de um grupo desosamine que não contém oxigênio não aparece. Esta informação foi fornecida pelos espectros MS^n ($n = 2$ ou 3) dos produtos iônicos registrados em condições de alta resolução.

Embora o "oxigênio extra" definitivamente deva estar no anel do açúcar desosamine, não foi possível determinar a posição de substituição no anel por espectrometria de massa ou de análises MS^n . Para este propósito, seria necessário aplicar ressonância magnética nuclear, após o isolamento e concentração de "F". No entanto, como o valor RDBE de "F", obtido através dos resultados de alta resolução e cálculos da fórmula molecular, é o mesmo que o RDBE da ERY (= 5,0), indicando que "F" pode ter o seu oxigênio extra como um grupo hidroxila (OH). A elaboração de seu nome IUPAC não foi possível, porque a localização do oxigênio extra no anel do açúcar desosamine não pode ser determinada (Tabela 4-1).

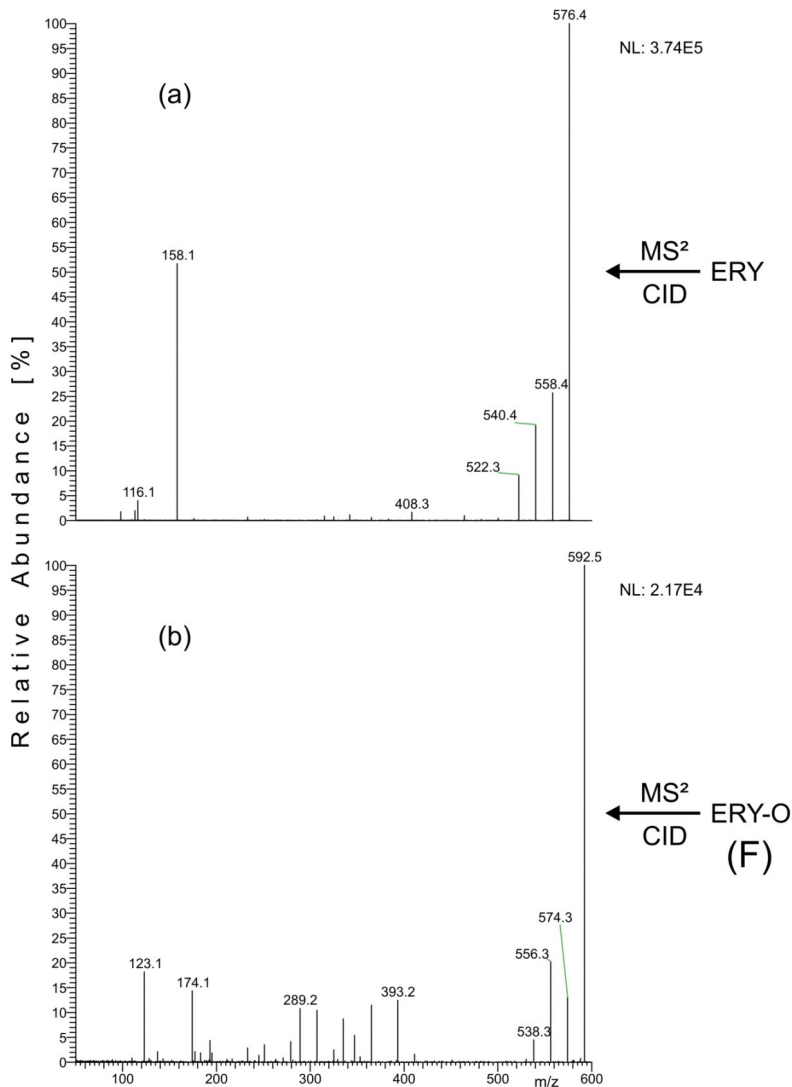


Figura 4-3: Espectros de massa MS³-produto-iônico de ERY (a) e produto de oxidação de ERY (composto "F") (b) aplicando análise de infusão de ESI-MS(+). (a) MS²: ERY íon em m/z 734 no modo CID resultou no produto iônico de m/z 576,4 que novamente foi fragmentado em modo HCD MS³. (B) MS² de "F" em m/z 750 no modo CID resultou no produto iônico de m/z 592,5 que novamente foi fragmentado em modo HCD MS³.

4.3.2 Produtos de degradação por processos oxidativos avançados

Testes iniciais foram realizados para analisar a degradação da ERY sob radiação UV. No entanto, como ERY tem uma baixa absorção de UV (Wang et al., 1998), nenhum produto de degradação pôde ser detectado, mesmo após a aplicação por 30 minutos de luz UV com um máximo de emissão em $\lambda = 254$ nm.

Quatro produtos de degradação decorrentes de degradação por POAs foram identificados pelas análises de HPLC-MS (Tabela 4-2). Como ERY é um composto saturado, a degradação por radicais $\bullet\text{OH}$ começa através da abstração de um átomo de hidrogênio. O ERY é um composto orgânico saturado contendo 13 átomos de oxigênio localizados dentro dos seguintes grupos funcionais: um éster, uma carbonila (classe cetona), cinco de éter, e cinco grupos hidroxila (classe álcool). Os encurtamentos das cadeias de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos são as principais vias de degradação decorrentes da abstração de H durante a reação de $\bullet\text{OH}$ e compostos orgânicos saturados na presença de oxigênio (Mellouki *et al.*, 2003).

As reações dos radicais $\bullet\text{OH}$ são não-seletivas e, com a maioria dos compostos orgânicos, é controlada por difusão (von Gunten, 2003). Devido à alta velocidade de reação do POA, uma menor quantidade de produtos primários de degradação foi detectada nos experimentos deste estudo em comparação com a degradação por ozônio. Comportamento semelhante foi relatado por Acero et al. (2000). A confirmação dos ataques não-seletivos e rápidos dos radicais $\bullet\text{OH}$ é observado na Figura 4-4. Pelas análises das massas de rastreamento selecionadas (*mass trace analysis*) (m/z 734,46192-734,47192 e 750,45551-750,46551) e considerando a intensidade de corrente iônica (*ion current intensities*), em paralelo com a transformação e a degradação da ERY, a geração da mistura de produtos de oxidação "G" pôde ser observada (Figuras 4-4b, 4-4c, 4-4d e 4-4f).

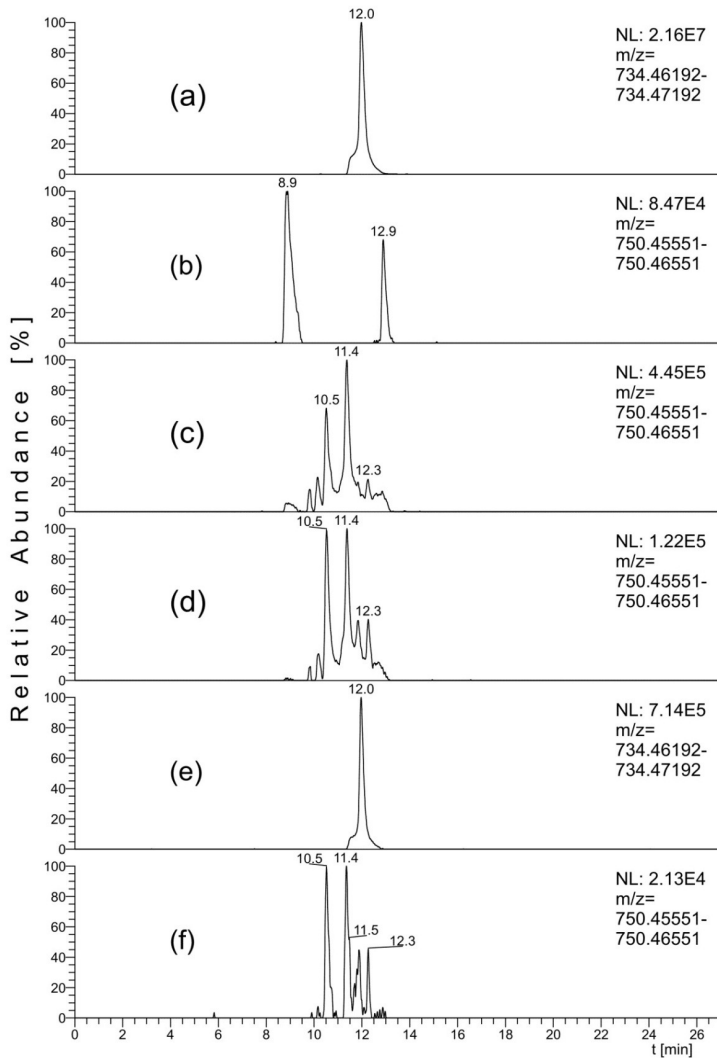


Figura 4-4: Massas de rastreamento selecionadas e intensidade da corrente iônica de ERY (Figuras 4a e 4e) e mistura dos compostos "G" (Figuras 4b, 4c, 4d e 4f) após tratamento POA (H_2O_2/UV), registrando a razão m/z nos intervalos de 734,46192-734,47192 e de 750,45551-750,46551 para ERY e mistura "G", respectivamente. As amostras foram colhidas em 0,0 min (sem tratamento) (Figuras 4a e 4b), 1,0 min (Figura 4c), 2,0 min (Figura 4d) e 5,0 min (Figuras 4e e 4f) de tratamento POA.

De fato, os componentes da mistura "G" podem ter várias estruturas químicas diferentes, porém, eles têm a mesma composição elementar e, por conseguinte, a mesma fórmula molecular $C_{37}H_{67}O_{14}N$. Ou seja, todos os componentes da mistura "G" continham um átomo de oxigênio a mais do que ERY, que tem fórmula molecular de $C_{37}H_{67}O_{13}N$, resultando no mesmo de RBDE da ERY, $RDDE = 5,0$. Estas características indicam que as moléculas de ERY presentes na massa de rastreamento selecionada (m/z 734,46192-734,47192) na Figura 4-4a, antes do tratamento foram oxidadas pelos radicais $\bullet OH$ não-seletivos, em diferentes posições. A mistura dos produtos de oxidação "G" (diferentes estruturas, mas com mesma composição química) nas amostras ao longo do período do POA foi separada por HPLC, resultando em sinais com diferentes tempos de retenção (r_T) (10,5 a 12,3 min) (Figuras 4-4c, 4-4d e 4-4f).

Assim, na massa de rastreamento da Figura 4-4a, antes de qualquer tratamento com $\bullet OH$, o sinal de ERY é mostrado nitidamente, enquanto, paralelamente, nenhum produto de oxidação foi reconhecido na região r_T de 10,5 min a 12,3 min (Figura 4-4b). Portanto, durante o tratamento por POA, com duração total de 5 min, verificou-se que os compostos "G" apresentaram um comportamento típico de produtos primários de oxidação.

Ao verificar as intensidades das correntes iônicas das respectivas massas de rastreamento selecionadas temos na Figura 4-4: 4-4a, a intensidade inicial (antes do tratamento, 10^7) da concentração de ERY; 4-4b, indicação que compostos "G" não estavam presentes no início do tratamento; 4-4c (um minuto de tratamento), devido a alta velocidade da reação de decomposição de ERY (reação com os radicais $\bullet OH$), houve o surgimento dos compostos "G", tendo em vista o aumento da intensidade iônica verificada na região r_T de 10,5 min a 12,3 min; Figuras 4-4d e 4-4f, a intensidade iônica dos compostos "G" começa a decair, indicando que estes compostos também são oxidados pelos radicais $\bullet OH$, paralelamente à oxidação ininterrupta de ERY (intensidade do sinal diminuiu de 10^7 para 10^5 , Figuras 4-4a e 4-4e, respectivamente). Portanto, a ERY e seus respectivos produtos de oxidação competem pelos radicais $\bullet OH$ durante os POAs. Ou seja, os produtos de oxidação de um precursor agem como seqüestramentos de radicais $\bullet OH$ durante os POAs, até a mineralização.

Portanto, "G" pode ser o primeiro produto de degradação decorrente do ataque de $\bullet OH$. O ataque seguinte seria a adição de mais um substituinte hidroxila em qualquer posição da estrutura, e, após isso, pode haver rearranjos moleculares e rupturas, resultando em várias e

diferentes moléculas menores. Um fator que confirma esta hipótese é o fato de que quando os POAs baseados em O_3 (O_3/UV e O_3/H_2O_2) foram aplicados, o produto "F" (também formado durante o tratamento com simples O_3) foi formado em maior intensidade do que o "G".

O produto de degradação "E" também foi formado por ozonização e POA (Tabela 4-2). O "E" decorrente da ozonização e "E" de POA têm idênticas composição elementar e estruturas, porque os espectros MS^n da Figura 4-5 estão em boa concordância: eles demonstram ter os mesmos produtos iônicos da infusão MS^n (Figuras 4-5a e 4-5b e Tabela 4-1).

O produto iônico de ERY em m/z 576 e o produto de degradação "H" têm composição elementar e estruturas moleculares idênticas, como observado a partir do espectro dos produtos iônicos gerados por infusão- MS^3 do fragmento ERY em m/z 576 e do espectro dos produtos iônicos gerados por FIA- MS^2 de "H" (Tabela 4-1). Por conseguinte, como seus produtos iônicos são os mesmos, indica que "H" é a molécula de ERY após abstração do anel do açúcar cladinose.

A Figura 4-6 mostra o aumento da conversão de ERY com o tempo de reação durante O_3 e os tratamentos de POAs. No entanto, devido à baixa concentração de ERY utilizada neste estudo, não foi possível fazer balanço de massa de carbono. Além disso, foram detectados produtos de degradação com menores áreas de pico do que as dos compostos de "A" ao "H". No entanto, suas estruturas químicas não foram resolvidas.

A Figura 4-6 indica que os tratamentos de O_3 ($5\times ERY$), O_3 ($10\times ERY$) e UV/H_2O_2 foram os tratamentos aplicados com maiores velocidades de degradação da ERY, com taxas de decaimento similares entre si. Isso indica que ERY é suscetível ao ataque eletrofílico do O_3 , levando a um composto intermediário que então se decompõe, gerando os produtos primários de "A" ao "G" (von Gunten, 2003), mas, principalmente, "E" (Figura 4-2).

A contribuição da radiação UV na degradação durante o POA UV/H_2O_2 é de extrema importância, porque diminui o tempo de reação e torna o ataque radicalar (principalmente $\bullet OH$) o principal meio para se decompor compostos orgânicos. Os demais POAs (O_3/UV e O_3/H_2O_2) não foram mais rápidos do que o POA UV/H_2O_2 , principalmente porque a formação de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) naqueles tratamentos (POAs baseados em O_3) é mais lenta por não ser feita em uma única etapa, mas em uma seqüência de reações químicas.

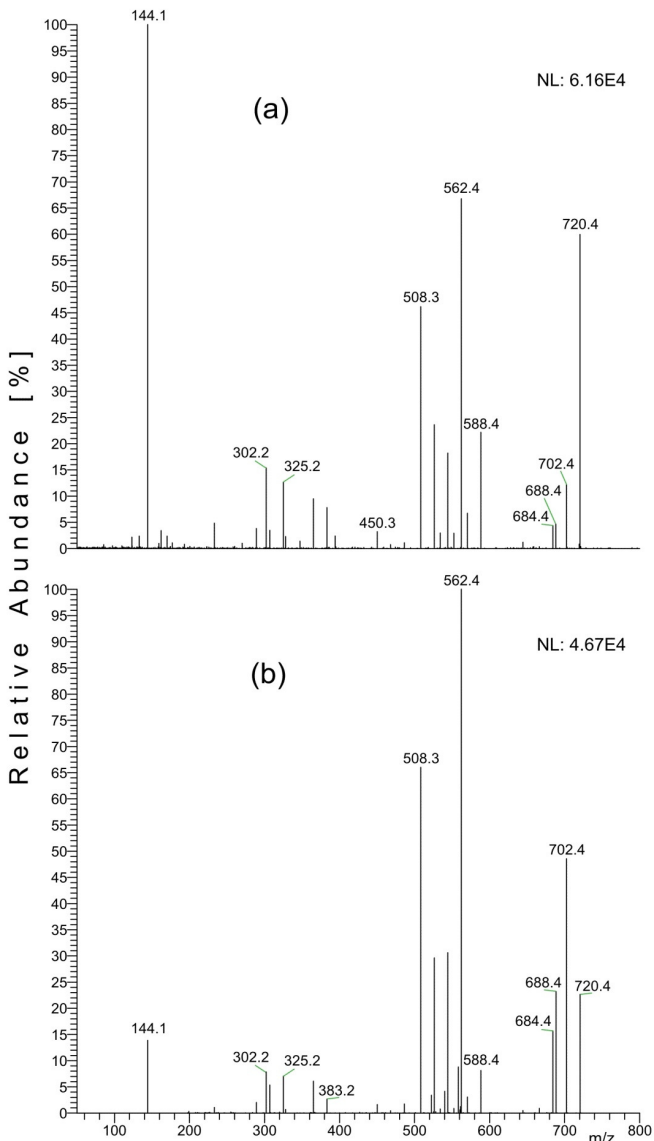


Figura 4-5: Espectro de massa do produto iônico do produto de degradação "E" (m/z 720) decorrentes de ozonização (a) e POA (b). Os espectros das infusões FIA-MS² dos produtos iônicos foram gerados após a ionização com interface APCI e aplicando a CID ao íon origem em m/z 720 (a) no modo HCD e (b) no modo de CID.

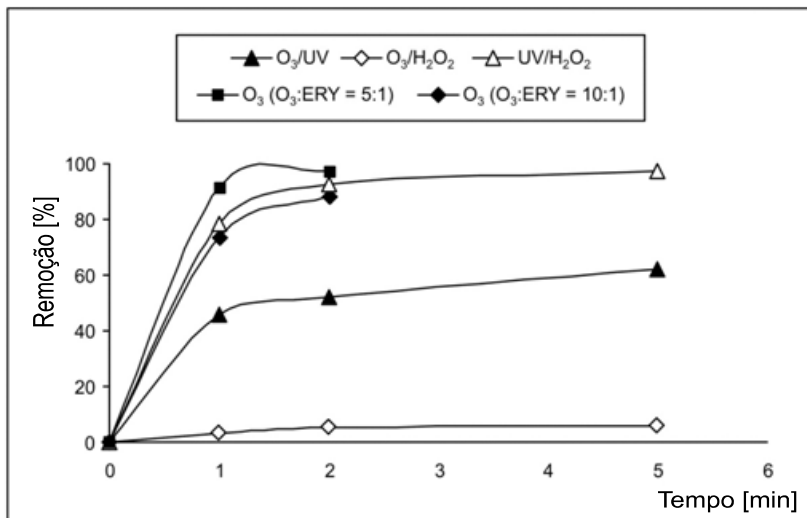


Figura 4-6: Porcentagem de remoção de ERY por O₃/UV, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂ e O₃. As concentrações aplicadas: ERY = 0,68 μM; razão das concentrações molares: ERY:O₃ = 1:5 para O₃/UV, ERY:O₃:H₂O₂ = 01:5:5 para O₃/H₂O₂, ERY:H₂O₂ = 1:5 para UV/H₂O₂, e ERY:O₃ = 1:5 ou 1:10, respectivamente, para O₃.

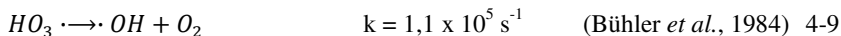
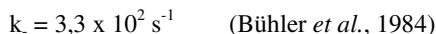
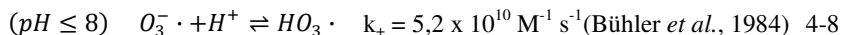
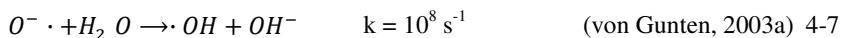
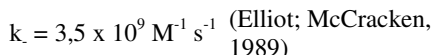
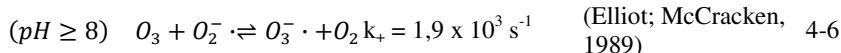
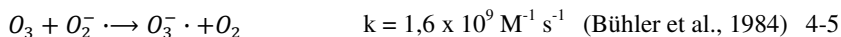
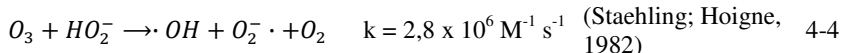
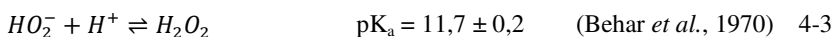
Para gerar radicais •OH a partir de H₂O₂, apenas uma reação de iniciação é necessária, a fotólise de H₂O₂ em •OH (Alfano et al., 2001; Song et al., 2008). O POA O₃/UV produz um mecanismo complexo, com duas reações de iniciação sem gerar radicais •OH, seguidas de duas reações principais de propagação com geração desses radicais:

- Iniciação: fotólise direta do ozônio e ação direta entre o ozônio e o íon hidroxila;
- Propagação: fotólise direta do peróxido de hidrogênio e ação direta entre o ozônio e a forma iônica de peróxido de hidrogênio (Beltrán et al., 1995).

A reação entre O₃ e H₂O₂ (POA O₃/H₂O₂) é muito lenta (Legrini et al., 1993) (Equação 4-2), no entanto, a taxa de reação aumenta com o aumento do pH, indicando que a forma ionizada do H₂O₂ (HO₂⁻, Equação 4-3) reage com o O₃ (Staelin e Hoigne, 1982) (Equação 4-4), em seguida ocorre as demais reações de propagação (Equações 4-5 a 4-9).

Para estes dois POAs baseados em ozônio (O_3/UV e O_3/H_2O_2), as reações de terminação são quaisquer reações entre $\bullet O_2^-$, $\bullet O_3^-$, HO_2^- , $\bullet O_2H$ e $\bullet OH$ (Bühler et al., 1984; Nadezhdin, 1988). Estas reações induzem a diminuição do número de radicais livres, estando esses reagentes como seqüestrantes de radicais principalmente de radicais hidroxilas. Assim, quando há seqüestrantes em excesso, a velocidade de remoção do composto orgânico alvo diminui.

Outra explicação para a degradação lenta de ERY por POA O_3/H_2O_2 pode ser porque a proporção de H_2O_2/O_3 usada nestes experimentos não seja a dose ideal para a oxidação de ERY. Glaze e Kang (1989) indicaram a dose ideal H_2O_2/O_3 para a degradação de tetracloroetileno por O_3/H_2O_2 , mostrando que, abaixo e além deste ponto, taxa de remoção decresce.



Outra razão da ozonização ser mais eficiente na remoção de eritromicina é a estrutura do composto alvo. A eritromicina tem a fórmula molecular $C_{37}H_{67}O_{13}N$ sem ligações π (carbono-carbono dupla ou tripla ligação) e apenas a presença de um átomo de nitrogênio que forma uma amina terciária, sendo esta o alvo do ataque direto do ozônio. Após o ataque direto do ozônio molecular (ataque seletivo) na amina terciária ($C_{35}H_{61}O_{13}(NC_2H_6)$), a eritromicina demetilada e o correspondente aldeído (que neste caso foi o formaldeído) são formados.

Provavelmente, este ataque na amina deve ter ocorrido até que o maior radical ($C_{35}H_{61}O_{13}^-$) torne-se o correspondente aldeído e a amina torne-se NH_3 a ser oxidada a íon nitrato (NO_3^-). O radical resultante não tem sítio a ser alvo de ataque direto do O_3 , apenas por ataque de radicais oxidantes resultantes da decomposição do ozônio no meio aquoso, porém estão em concentração muito menor. Entre eles estão o radical oxigênio livre (O^{\bullet}) e o radical superóxido (O_2^{\bullet}). O radical $\bullet OH$ seria o principal, foi utilizado t-BuOH como seqüestrante deste radical durante a ozonização. Por conseguinte, a oxidação via radicais resultantes da decomposição do ozônio não teria tanta eficiência se comparada a uma reação de ozonização sem adição de seqüestrantes de $\bullet OH$ ou POA, pois estes radicais ($\bullet OH$) têm capacidade de oxidação superior aos demais. Portanto, tendo mais moléculas de ozônio disponíveis no meio (alta relação oxidante/moléculas com possibilidade de oxidação por ozônio), a remoção de eritromicina por ozonização foi mais rápida do que os POAs testados, pois nestes tratamentos todas as moléculas podem ser oxidadas por $\bullet OH$, diminuindo a relação oxidante/moléculas a ser oxidadas.

Por outro lado, a capacidade de mineralização deve ter sido menor pela ozonização se comparada aos demais tratamentos avançados (POAs), pois nestes tratamentos as moléculas de eritromicina competiam pelos radicais com seus próprios produtos de degradação indo em direção a mineralização. Isto pode ser comprovado ao ser avaliado a Figura 4-7, que apresenta gráficos que demonstram o surgimento e, em seguida, decaimento do produto primário “E” (com amina secundária) identificado tanto na ozonização quanto nos POAs testados. Nos POAs, o decaimento deste produto de degradação primária foi quase completa, enquanto que na ozonização foi lenta ou quase imperceptível durante o tempo de reação, indicando que a molécula eritromicina (com amina terciária) era seguramente a mais suscetível ao ataque.

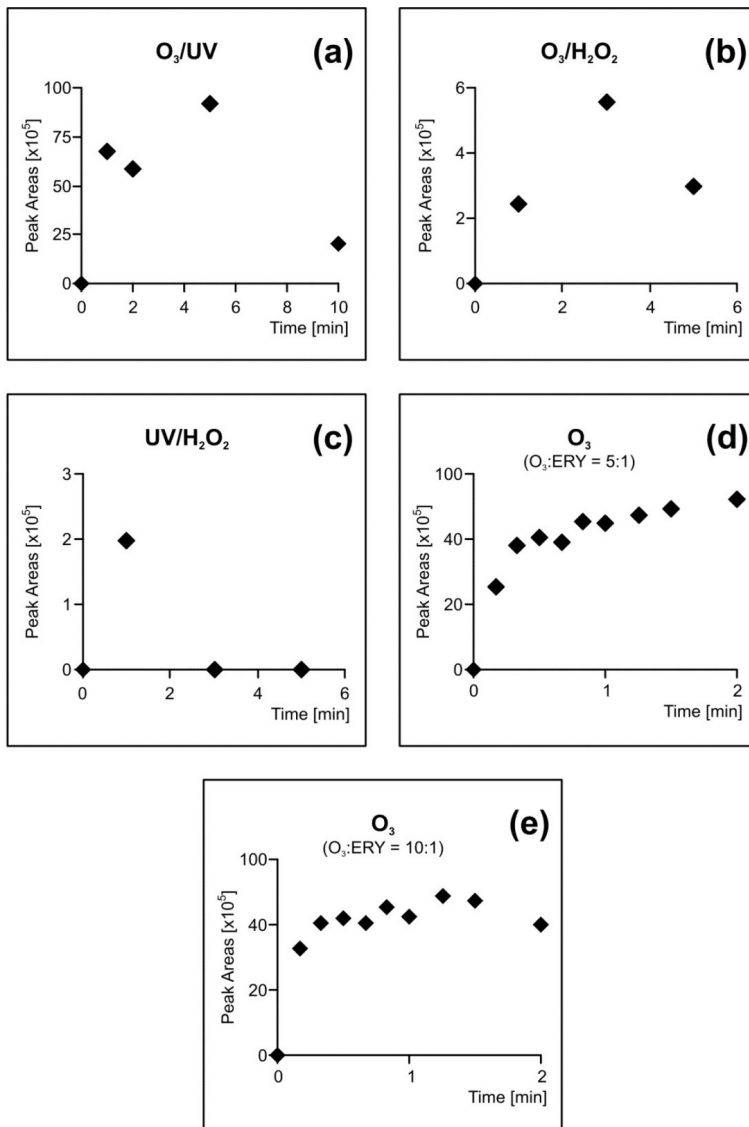


Figura 4-7: Área do pico versus tempo de degradação do produto "E" por (a) O_3/UV , (b) O_3/H_2O_2 , (c) UV/H_2O_2 , e (d, e) O_3 . As concentrações aplicadas: $ERY = 0,68 \mu M$; razões das concentrações molares: $ERY:O_3 = 1:5$ para O_3/UV , $ERY:O_3:H_2O_2 = 1:5:5$ para O_3/H_2O_2 , $ERY:H_2O_2 = 1:5$ para UV/H_2O_2 e $ERY:O_3 = 1:5$ ou $1:10$, respectivamente para (d, e) O_3 .

Neste trabalho, utilizou-se uma solução aquosa de ERY em concentração traço ($0,68 \mu\text{M} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$), que é típica para as concentrações de antibióticos em águas residuais urbanas (Nakada et al., 2007). Essa baixa concentração é menor do que a metade da concentração efetiva máxima (CE_{50}) (*Daphnia magna*: $\text{CE}_{50} = 387,70 \text{ mg L}^{-1}$ [24 horas] e $210,57 \text{ mg L}^{-1}$ [48 horas]) (Delupis al., 1992); *Vibrio fischeri*: $\text{CE}_{50} > 100 \text{ mg L}^{-1}$ (Hernando et., 2007)). CE_{50} é a concentração efetiva de um determinado agente tóxico que causa 50% de morte (redução da concentração) de determinados organismos após exposição a esse agente durante um determinado período de tempo.

As toxicidades crônicas ou agudas dos oito compostos intermediários identificados não são relatadas ainda na literatura e devem ser estudadas no futuro. Para este trabalho, os autores decidiram não medir a toxicidade durante o tratamento por duas razões principais. Primeiro, os compostos intermediários "A" até "H" ainda não tinham sido estudados ou sintetizados, portanto, a concentração relativa destes compostos não pode ser quantificada. Em segundo lugar, todos os produtos de degradação identificados tiveram as áreas dos picos atribuídas aos compostos "A" até "H", como ilustrado na Figura 4-4 para "G" e "Figura 4-7 para "E". A concentração do produto de oxidação primeiramente aumentou e, em seguida, diminuiu ao longo do tempo durante a degradação ERY, num comportamento típico de compostos intermediários, indicando que os subprodutos também podem ser oxidados durante O_3 ou tratamento POA. Contudo, a degradação dos produtos primários de oxidação foi muito mais rápida nos POAs (Figura 4-7). Durante o tratamento com ozônio ERY: $\text{O}_3 = 1:5$ (M:M) (Figura 4-7d), a concentração de ozônio foi muito baixa ou o tempo de reação foi demasiado curto para iniciar a decomposição do "E", no entanto, uma diminuição na concentração (ou seja, o início do processo de degradação) pode ser reconhecida na Figura 4-7e (ERY: $\text{O}_3 = 1:10$ [M: M]).

4.4 CONCLUSÕES

Estes resultados confirmam que POAs são muito mais eficazes na degradação de compostos orgânicos saturados, como ERY, do que a aplicação de ozônio, principalmente na presença de seqüestrantes de radicais $\bullet\text{OH}$. O número de produtos primários de degradação de ERY detectados neste estudo após os POAs foi menor do que após o tratamento com ozônio. A razão para este fenômeno é que a degradação por radicais $\bullet\text{OH}$ é não-seletiva e, predominantemente é controlada por

difusão. Assim, a degradação dos micropoluentes orgânicos por POAs pode ser mais rápida do que por ozônio, inclusive a velocidade e eficiência de mineralização é maior para os primeiros tratamentos. Quando um tratamento avançado – por ozônio ou POA – é aplicado em efluentes contendo ERY, mais pesquisas devem ser feitas sobre a mineralização do ERY ou a sua eliminação com a geração em paralelo de produtos de degradação em amostras reais de águas residuais do ambiente.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•OH: Radical hidroxila

APCI: Ionização química à pressão atmosférica ("atmospheric pressure chemical ionization")

CE50: Metade da concentração efetiva máxima

CID: Modo de dissociação por colisão induzida ("collision-induced dissociation mode")

ERY: Eritromicina A

ESI: ionização por electrospray

FIA: análise por injeção em fluxo ("flow-injection analysis")

HCD: Modo de dissociação com maior energia de colisão ("higher energy collision dissociation mode")

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência ("high-performance liquid chromatography")

imax: número total de diferentes elementos na composição da fórmula molecular

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada ("International Union of Pure and Applied Chemistry")

LC: Cromatografia líquida

m/z: Razão massa/carga

MS: Espectrometria de massa

MSn: Espectrometria de massa múltipla ("multiple tandem mass spectrometry")

MW: Mono-isotópico peso molecular (g/mol)

Ni: Número de átomos do elemento i

O-•: Radicais livres de oxigênio

O2-•: Radical superóxido

pKa: Constante de dissociação ácida

POA: Processo oxidativo avançado

RDBE: Valor equivalente de ligações duplas e de anéis ("double bounds and ring equivalents")

r_T : Tempo de retenção

SF: Fórmula molecular

SS: Sulfito de sódio

t-BuOH: Terc-butanol

UV: Radiação ultravioleta

Vi: Valência do átomo i

w/w: weight/weight (massa/massa)

ϵ : Coeficiente de extinção molar

λ : Comprimento de onda

AGRADECIMENTOS

D. B. Luiz recebeu subsídios do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) no Brasil e da CAPES (Conselho de Educação do Brasil) em Aachen (Alemanha). O suporte para este trabalho também foi fornecido por concessões do PROBRAL, programa de intercâmbio acadêmico de DAAD/CAPES (Alemanha/Brasil), e do *Institute of Environmental Engineering of Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule* (RWTH), Aachen (Alemanha).

REFERÊNCIAS

Acero, J. L.; Stemmler, K.; von Gunten, U. Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. **Environ. Sci. Technol.**, 34, 591–597, 2000.

Alfano, O. M.; Brandi, R. J.; Cassano, A. E. Degradation Kinetics of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation. **Chem. Eng. J.**, 82, 209–218, 2001.

American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation **Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed.; American Public Health Association: Washington, D.C., 1998.

Behar, D.; Czapski, G.; Duchovny, I. Carbonate Radical in Flash Photolysis and Pulse Radiolysis of Aqueous Carbonate Solutions. **J. Phys. Chem.**, 74, 2206–2210, 1970.

Beltrán, F. J.; Ovejero, G.; García-Araya, J. F.; Rivas, J. Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 2. UV Radiation and Ozonation in the Presence of UV Radiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 34, 1607–1615, 1995.

Bühler, R. E.; Staehelin, J.; Hoigne, J. Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as Intermediates. **J. Phys. Chem.**, 88, 2560–2564, 1984.

Delupis, G. D.; Macrí, A.; Civitareale, C.; Migliore, L. Antibiotics of Zootechnical Use: Effects of Acute High and Low Dose Contamination on *Daphnia Magna* Straus. **Aquat. Toxicol.**, 22 (1), 53–59, 1992.

Elliot, A. J.; McCracken, D. R. Effect of Temperature on O^\bullet Reactions and Equilibria: A Pulse Radiolysis Study. **Radiat. Phys. Chem.**, 33 (1), 69–14, 1989.

Glaze, W. H.; Kang, J-W. Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 28, 1573–1580, 1989.

Hernando, M. D.; De Vettori, S.; Bueno, M. J. M.; Fernández-Alba, A. R. Toxicity Evaluation with *Vibrio fischeri* Test of Organic Chemicals Used in Aquaculture. **Chemosphere**, 68 (4), 724–730, 2007.

Hoigne, J.; Bader, H. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water—I: Non-Dissociating Organic Compounds. **Water Res.**, 17, 173–183, 1983.

Huber, M. M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U. Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes. **Environ. Sci. Technol.**, 37, 1016–1024, 2003.

Kanfer, I.; Skinner, M. F.; Walker, R. B. Analysis of Macrolide Antibiotics. **J. Chromatogr. A**, 812, 255–286, 1998.

- Khan, M. S. N.; Khan, A. A.; Cerniglia, C. E. Simultaneous Detection of Erythromycin Resistant Methylase Genes *ermA* and *ermC* from *Staphylococcus* spp. by Multiplex-PCR. **Mol. Cell. Probe.**, 13, 381–387, 1999.
- Kim, Y.-H.; Heinze, T. M.; Beger, R.; Pothuluri, J. V.; Cerniglia, C. E. A Kinetic Study on the Degradation of Erythromycin A in Aqueous Solution. **Int. J. Pharm.**, 271, 63–76, 2004a.
- Kim, Y.-H.; Pak, K.; Pothuluri, J. V.; Cerniglia, C. E. Mineralization of Erythromycin A in Aquaculture Sediments. **FEMS Microbiol. Lett.**, 234, 169–175, 2004b.
- Lange, F.; Cornelissen, S.; Kubac, D.; Sein, M. M.; von Sonntag, J.; Hannich, C. B.; Golloch, A.; Heipieper, H. J.; Möder, M.; von Sonntag, C. Degradation of Macrolide Antibiotics by Ozone: A Mechanistic Case Study with Clarithromycin. **Chemosphere**, 65, 17–23, 2006.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chem. Rev.**, 93, 671–698, 1993.
- Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. **Chem. Rev.**, 103, 5077–5096, 2003.
- Muñoz, F.; von Sonntag, C. The Reactions of Ozone with Tertiary Amines Including the Complexing Agents Nitritotriacetic Acid (NTA) and Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) in Aqueous Solution. **J. Chem. Soc. Perk. Trans.**, 2, 2029–2033, 2000.
- Nadezhdin, A. D. Mechanism of Ozone Decomposition in Water. The Role of Termination. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 27 (4), 548–550, 1988.
- Nakada, N.; Shinohara, H.; Murata, A.; Kiri, K.; Managaki, S.; Sato, N.; Takada, H. Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) During Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant. **Water Res.**, 41, 4373–4382, 2007.

- Nawaz, M. S.; Khan, S. A.; Khan, A. A.; Khambaty, F. M.; Cerniglia, C. E. Comparative molecular analysis of erythromycin-resistance determinants in staphylococcal isolates of poultry and human origin. **Mol. Cell. Probe**, 14 (5), 311-319, 2000.
- Pal, S. A Journey Across the Sequential Development of Macrolides and Ketolides Related to Erythromycin. **Tetrahedron**, 62, 3171–3200, 2006.
- Qiang, Z.; Adams, C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. **Water Res.**, 38 (12), 2874-2890, 2004.
- Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. (2008) Process Optimization Using a Kinetics Model for the Ultraviolet Radiation-Hydrogen Peroxide Decomposition of Natural and Synthetic Organic Compounds in Groundwater. **Chem. Eng. Sci.**, 63, 3249–3270.
- Staelin, J.; Hoigne, J. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, 16, 676–681, 1982.
- von Gunten, U. Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation. **Water Res.**, 37, 1443–1467, 2003.
- Wang, R.-F.; Pothuluri, J. V.; Steele, R. S.; Paine, D. D.; Assaf, N. A.; Cerniglia, C. E. Molecular Identification of a *Stenotrophomonas* Species Used in the Bioassay for Erythromycin in Aquaculture Samples. **Mol. Cell. Probe.**, 12, 249–254, 1998.
- Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S.; Wert, E. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals During Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environ. Sci. Technol.**, 39, 6649–6663, 2005.

5 AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO HÍBRIDO PARA PRODUÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO DE ALTA QUALIDADE

Luiz, D. B.; Silva, G. S.; Vaz, E. A. C.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. Evaluation of a Hybrid Treatment Plant to Produce High Quality Reuse Water. Aceito no *IWA World Water Congress and Exhibition, Montreal, 19–24 Setembro 2010*. Submetido a *Water Science & Technology*.

RESUMO

Quatro tratamentos híbridos terciários foram avaliados para produzir água de reúso de alta qualidade a partir de efluente secundário de um frigorífico, seguindo os regulamentos de água potável no Brasil. Uma planta-piloto com capacidade de 500 L h⁻¹ foi criada e constituída por: sistema de pré-filtração (filtro cartucho de 50 µm, filtro de carvão ativado, filtro cartucho de 10 µm), oxidação (H₂O₂) ou segunda filtração (filtro de cerâmica, UF), seguido por radiação UV (90 L h⁻¹). A melhor combinação foi T4: pré-filtração, seguida pela adição de H₂O₂ e radiação UV (POA H₂O₂/UV). Cinética de desinfecção por T4 seguiu cinética de primeira ordem: $k_{T4} = 0,00943 \text{ s}^{-1}$ ou $0,00101 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$. Três zonas diferentes (A, B, C) foram observadas na cinética de degradação de UV₂₅₄ (cinética de pseudo-primeira ordem): k' diminuiu ao longo do tempo ($k'_A > k'_B > k'_C$).

Palavras-chave: Cinética. Efluente de frigoríficos. H₂O₂/UV. Planta piloto. POA. Tratamentos híbridos terciários.

5.1 INTRODUÇÃO

A escassez de água já é uma realidade em muitas regiões do mundo, especialmente nos países BRIC (Brasil, Rússia, Índia e China). Segundo a OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*, 2008), em 2030, uma estimativa de 47% da população do planeta (3,9 bilhão de pessoas, sendo 2,3 bilhões nos países BRIC) deve estar vivendo em áreas de severo estresse de água. Para piorar a

situação, existem outras razões, agravando a crise mundial da água doce fresca: a poluição das águas, mudanças climáticas e aumento da população mundial. De acordo com a OECD (2008), o aumento da população mundial (8,2 bilhões de pessoas até 2030) e, conseqüentemente, o aumento do abastecimento de água principalmente para a produção de alimentos aumenta o estresse hídrico.

Neste contexto, as práticas de gestão da água são indispensáveis para economizar água doce fresca, por exemplo, técnicas mais eficientes de irrigação, melhorias tecnológicas na produção industrial e reúso de efluentes não tratados e tratados (reúso direto e indireto). Bixio et al. (2008) apresentaram quais setores e quais principais atividades de reúso de água estão sendo realizadas no mundo. Considerando o uso e reúso da água nas indústrias de alimentos, Codex Alimentarius (2001, 2007) tem aceitado ou não restringindo a aplicação de técnicas de reúso direto e indireto de efluentes desde que a saúde pública e a integridade dos produtos não sejam comprometidas.

Mesmo que legislação brasileira permita apenas o uso de água potável de fontes naturais nas indústrias de alimentos, o objetivo deste estudo foi avaliar quatro tratamentos híbridos terciários para o tratamento de efluente secundário (efluente tratado após tratamento secundário – lodo ativado) de um frigorífico seguindo aos padrões brasileiros de água potável. Parâmetros de qualidade de água potável foram usados para determinar qual a combinação dos processos seria a mais adequada para fornecer água de reúso para reutilização no processo industrial, sem contato direto com produtos alimentares como em usos não potáveis (por exemplo, água de resfriamento, de descargas sanitárias ou de irrigação em torno da indústria) diminuindo o consumo de água potável proveniente de fontes naturais (rios, poços...). Adicionalmente, as cinéticas de desinfecção e remoção do conteúdo de medido pela absorvância em 254 nm (UV_{254} , indicação do conteúdo de compostos de dupla ligação, como os aromáticos) foram realizadas. Os parâmetros de qualidade de água potável foram fornecidos pelo Ministério da Saúde, Portaria 518/2004.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Planta piloto

Uma planta piloto (Figura 5-1) de fluxo contínuo com capacidade para tratar 500 L h⁻¹ foi dimensionada e instalada em um frigorífico de aves no sul do Brasil. Os experimentos foram realizados de fevereiro até

julho de 2009. A planta piloto era composta por: filtro cartucho de polipropileno (116x320 mm) com cartucho reutilizável de poliéster plissado de 50 μm (B11/R-50) (microfiltração (MF)); filtro de carvão ativado granulado (178x889 mm, 17 L de carvão) com tamanho médio de partícula 0,9 mm; filtro cartucho de polipropileno (116x320 mm) com cartucho de polipropileno bobinado com 10 μm (B11/TFBPA10P10) (MF); filtro cerâmico (203x1015 mm) com limpeza automática, 5 μm e meio cerâmico de 40x60 mesh (Kinetico Para-flo 60 filter); bomba de pressão (KSB-P1000 trifásica); reservatório de 1000 L; membrana de ultrafiltração (UF), diâmetro de corte 0,01 μm ; bomba de dosagem (Atenas DLX MA/A); UV reator (89x737 mm) equipado com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (comprimento de onda, $\lambda = 254 \text{ nm}$), potência 17 W e intensidade de irradiação (I) de $9,38 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$ (Trojan UV MaxTM, Modelo E).

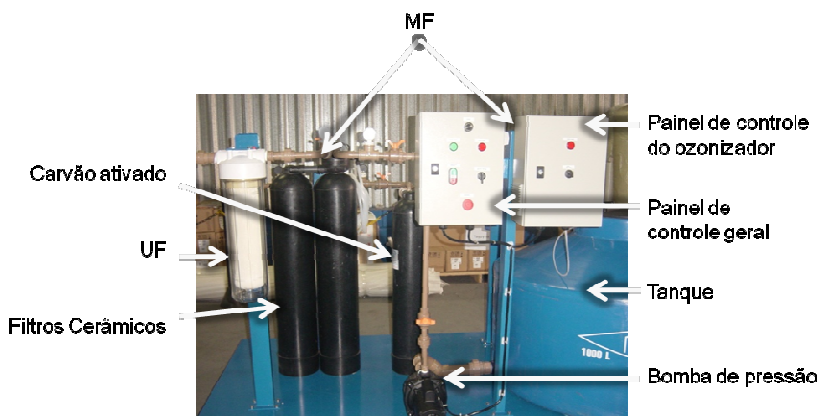


Figura 5-1: Foto da planta piloto.

5.2.2 Efluente

O afluente utilizado para a operação na planta piloto foi o efluente final de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de um frigorífico de aves. Antes do tratamento terciário em escala piloto proposto neste trabalho, o efluente do frigorífico foi tratado por tratamento primário (coagulação e floculação) e secundário (lodo ativado). Quatro amostras (coletadas em dias de amostragem diferentes) do efluente secundário foram coletadas para uma análise anterior e completa de todos os parâmetros especificados pelo padrão brasileiro de água potável (BRL)

do Ministério da Saúde, Portaria 518/2004. Três parâmetros estavam acima do limite permitido: turbidez, cor e coliformes totais. Por esta razão, foram escolhidos estes parâmetros para serem monitorados na planta piloto. Com o objetivo de ter uma caracterização mais consistente do que amostras instantâneas (coletadas para as análises completas de potabilidade), três amostras compostas (1 L de amostra por hora, por 24 horas) foram coletadas para caracterizar o efluente secundário do frigorífico (Tabela 5-1).

Tabela 5-1: Qualidade média do efluente secundário do frigorífico avaliado.

	Amostras compostas	BRL ¹⁾
pH	6,8 ± 0,6	6,0 – 9,5
Turbidez, FTU	40 ± 33	5,0
Cor aparente, unidade Pt-Co	217 ± 177	15
Carbono orgânico total, mg L ⁻¹	17,9 ± 14,1	-
Carbono inorgânico, mg L ⁻¹	11,4 ± 10,6	-
Carbono total, mg L ⁻¹	29,3 ± 8,4	-
Coliformes totais, UFC/100 mL	> 10 ⁵	ausência
Demanda Química de Oxigênio (DQO), mg L ⁻¹	~47,0 ²⁾	-

¹⁾ BRL: padrão brasileiro de água potável (BRL). ²⁾ Média dos resultados diários durante dois meses de análise (março e abril de 2009).

5.2.3 Processos híbridos

Quatro combinações híbridas dos equipamentos da planta piloto foram avaliadas coletando amostras em diferentes pontos (Figura 5-2). Turbidez, cor e coliformes totais foram os parâmetros quantificados para avaliar a eficiência do tratamento. Pelo menos três amostras foram coletadas em um dia de experimento (diferentes tempos de amostragem durante o tratamento de fluxo contínuo). Tratamentos 1 e 2 (T1 e T2) envolveram as etapas de pré-filtração (três primeiros filtros), filtração (filtro cerâmico) e UF, porém, apenas no T2, a fase final de desinfecção por radiação ultravioleta (reator UV) foi aplicada. A vazão aplicada nestes tratamentos era 500 L h⁻¹, exceto para desinfecção UV (90 L h⁻¹). O tratamento 3 (T3) era composto apenas da fase de pré-filtração (500 L h⁻¹) e oxidação via adição de H₂O₂. O tratamento 4 (T4) era equivalente a T3, com a etapa final de desinfecção por UV (90 L h⁻¹) tornando-se

um processo de oxidação avançada (POA) (POA H_2O_2/UV), devido à formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$). As concentrações de H_2O_2 foram escolhidas com base na concentração média de DQO que foi estipulada em 50 mg/L (Tabela 5-1), assim as concentrações de oxidante variaram entre 2 a 10 vezes o valor da DQO. Portanto, com o objetivo de determinar a dose ótima de H_2O_2 , os experimentos de T3 e T4 foram realizados variando a concentração de H_2O_2 : 0, 100, 150, 200, 250 e 500 mg L^{-1} .

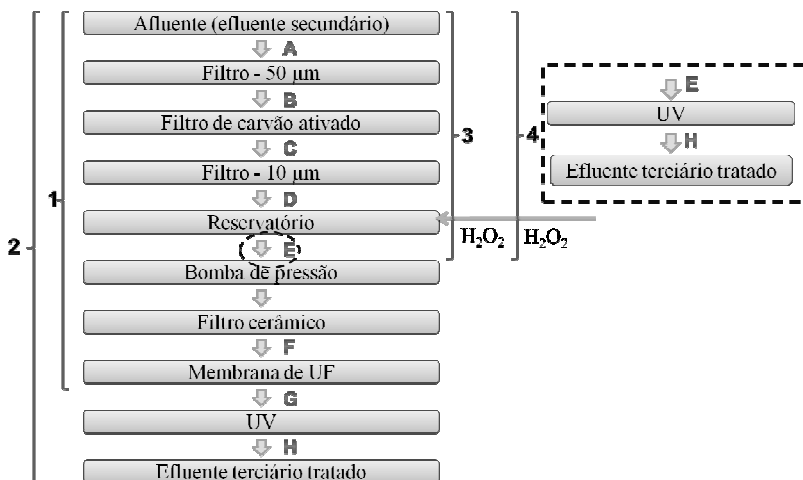


Figura 5-2: Fluxograma de T1, T2, T3 e T4. A – H: pontos de amostragem.

Além dos testes acima descritos, também foram realizados testes com o ozonização (O_3) e com os POAs O_3/UV , O_3/H_2O_2 e $O_3/H_2O_2/UV$ utilizando-se gerador de ozônio para produção de 2 g h^{-1} : NA OZTW-1000-A2-8L tratamento posterior pela passagem pelo filtro cerâmico e UF. Para os testes com H_2O_2 foram utilizadas as mesmas variações da concentração de H_2O_2 utilizadas para o T3 e T4, assim como para os testes com UV foi utilizado o mesmo reator UV descrito previamente. Os tratamentos O_3 e O_3/UV não obtiveram resultados satisfatórios, nem os POAs O_3/H_2O_2 e $O_3/H_2O_2/UV$ apresentaram resultados melhores do que os tratamentos H_2O_2 e H_2O_2/UV , por isso os resultados não foram relatados neste capítulo. Uma razão para os resultados insatisfatórios pode ser devido a baixa produção de ozônio (2 g h^{-1}) para o tratamento em escala piloto de 500 L h^{-1} .

5.2.4 Estudo cinético

Os estudos cinéticos foram realizados em batelada (20 L em refluxo fechado de 90 L h^{-1}) para avaliar a desinfecção e a redução da absorbância em UV_{254} . A cinética de desinfecção foi realizada após as etapas de: radiação UV (T2), oxidação por H_2O_2 (T3) e POA H_2O_2/UV (T4). Como um branco, um tratamento zero (T0) foi realizado para analisar a real influência da adição de H_2O_2 antes da radiação UV: T0 era o T4, sem adição de H_2O_2 . Os estudos da cinética de degradação de UV_{254} foram realizados apenas para T2 e T4. A dosagem de H_2O_2 de T3 e T4 foi a concentração ótima previamente determinada. Com o objetivo de parar a reação de oxidação após cada amostra de T3 e T4 ser retirada, terc-butanol (t-BuOH) foi utilizado como seqüestrante de $\bullet OH$ (Hoigne e Bader, 1983) e para consumir qualquer resíduo de H_2O_2 (concentração estequiométrica: $[H_2O_2 \text{ inicial}]:[t\text{-BuOH}] = 12:1$ molar). As amostras foram coletadas em intervalos fixos de tempo variando de 30 s a 4 h.

5.2.5 Métodos analíticos e reagentes

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de pureza analítica e adquiridos da Sigma-Aldrich, Fluka ou Vetec. H_2O_2 50% foi fornecido por Peróxidos do Brasil (Interox H_2O_2 50-20). ColiGel™ Tests foram utilizados para a presença/ausência e quantificação de coliformes. A cor aparente foi analisada pelo método indicado do espectrofotômetro DR 2000 HACH e medida sem remoção de material em suspensão (turbidez). A absorbância UV_{254} foi determinada de acordo com o *Standard Methods* (1998), utilizando um espectrofotômetro UV no comprimento de onda 254 nm (HACH DR 5000). A turbidez e o pH foram medidos por um turbidímetro (Instrutherm TD-200) e pHmetro (Micronal B474 e Lutron PH-206). O equipamento Total Organic Carbon Analyzer (TOC-V CPH, Shimadzu) foi utilizado para analisar o carbono orgânico total (COT), carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Processos híbridos

Para T1 e T2, turbidez estava abaixo do limite do BRL após a passagem pelo filtro cerâmico (ponto F); no entanto, a cor aparente estava acima deste limite mesmo após UF (ponto G) (Tabela 5-2). Os

altos valores de desvio-padrão obtidos provaram a grande variação da qualidade do aflente da planta piloto (efluente secundário oriundo da ETE, Tabela 5-1). Além disso, para garantir a cor aparente abaixo do limite regulamentado (BRL), nanofiltração (NF) ou osmose reversa (OR) deveria ser aplicada. Além disso, o sistema de pré-filtração da planta piloto deveria ter sido melhorado por adição de uma filtragem primária maior que 50 μm além das demais micronagens. Blöcher et al. (2002) apresentaram um sistema integrado de filtração por membranas (NF + OR) para tratar os efluentes de uma indústria de suco de fruta dentro dos limites da lei alemã de água potável. Mavrov e Béliers (2000) mostraram que efluentes provenientes de processos de baixa contaminação de diferentes indústrias de alimentos e tratados por processo de membranas (primeiro estágio NF + segundo estágio NF ou OR) também dentro dos limites da lei alemã de água potável.

Tabela 5-2: Média dos resultados de T1 (A – G), T2 (T1 + H), T3 (A' – E') e T4 (T3 + H') com 250 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Ponto de amostragem	Cor aparente (unidade PtCo)	Turbidez (FTU)	Coliformes totais (UFC/100 mL)	pH
A	169 \pm 22	27 \pm 8	$>10^5$	6,7 \pm 0,3
B	107 \pm 21	17 \pm 5	$>10^5$	6,7 \pm 0,2
C	57 \pm 30	11 \pm 4	$>10^5$	6,7 \pm 0,3
D	42 \pm 26	8 \pm 4	$>10^5$	6,8 \pm 0,2
E	37 \pm 19	8 \pm 3	$>10^5$	6,9 \pm 0,3
F	23 \pm 16	5 \pm 3	$>10^5$	6,9 \pm 0,3
G	21 \pm 17	4 \pm 4	$>10^5$	6,9 \pm 0,3
H	20 \pm 16	4 \pm 3	14 \pm 2	6,9 \pm 0,3
A'	134 \pm 4	27 \pm 1	$>10^3$	6,9 \pm 0,1
D'	13 \pm 1	3 \pm 0	$>10^3$	7,0 \pm 0,1
E'	6 \pm 0	2 \pm 0	5,50 x 10^3	7,0 \pm 0,1
H'	2 \pm 0	1 \pm 0	0	7,1 \pm 0,0
BRL	15,00	5,00	0	6,0 – 9,5

A redução de coliformes totais na fase de desinfecção (T2, ponto H, Tabela 5-2) não alcançou a eficiência necessária para a remoção completa desses organismos, devido a uma dose UV insuficiente. Dose UV (UVp) é a quantidade de energia UV a ser irradiada por unidade de volume de água contaminada (EPA, 1998). Possível interferência na dose UV ideal é devido a transmitância UV (UVT). UVT está diretamente relacionada à quantidade de sólidos orgânicos e outras substâncias coloidais em água que absorvem e dispersam luz UV quando esta passa através da água. Portanto, em um sistema de UV, a diminuição da transmitância da água impede a penetração da luz e a dose real de radiação UV é também reduzida. Como a desinfecção total não foi atingida, a dose UV real e ideal (UVp) foi calculada para o efluente a ser tratado por UV com os parâmetros físico-químicos pré-determinados (vazão, características físicas e químicas: ponto G, Tabela 5-2). A UVp ideal (UVp_{ideal}) é a dose de UV necessária para alcançar os resultados desejados (coliformes totais = 0 UFC/mL). O consumo de energia elétrica (EE/O) por ordem de magnitude de remoção dos contaminantes e o número de lâmpadas UV (n) são calculados usando as seguintes equações (EPA, 1998):

$$EE/O = I.A.Q_{real}^{-1} \quad 5-1$$

$$UVp_{ideal} = EE/O \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_{f,ideal}}\right) \quad 5-2$$

$$UVp_{real} = EE/O \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_{f,real}}\right) \quad 5-3$$

$$n = I + \frac{UVp_{ideal} - UVp_{real}}{UVp_{real}} \quad 5-4$$

Onde: EE/O (kWh m^{-3}), I (intensidade de irradiação, W cm^{-2}), A (área irradiada, cm^2), $C_{i,f}$ (concentração inicial ou final expressa em qualquer unidade), Q_{real} (vazão, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$). Portanto, para total desinfecção de 1 m^3 com vazão de 90 L h^{-1} e $9,38 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$, 1,3 lâmpadas de baixa pressão de mercúrio ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e potência de saída 17 W (Trojan UV MaxTM, Model E) são necessárias.

T3 e T4 atenderam aos limites do BRL nos parâmetros de pH, turbidez e cor para todas as concentrações de H_2O_2 testadas. No entanto, 250 mg L^{-1} de H_2O_2 foi a concentração capaz de desinfetar completamente quando combinado com a radiação UV (ponto H', T4, Tabela 5-2). Por isso, H_2O_2 foi eficiente na redução de cor, mas a

remoção foi maior quando UV também foi aplicado concomitantemente. POA H₂O₂/UV é altamente eficiente devido à decomposição do H₂O₂ sob radiação UV gerando •OH (Alfano et al. 2001, Song et al., 2008). Os radicais •OH são não seletivos e podem reagir com qualquer substância orgânica ou inorgânica em matrizes aquosas (Wu et al., 2007). Pode-se observar na Tabela 5-2 que o ponto de amostragem D (ponto final do pré-tratamento) é comum a todos os tratamentos e algumas diferenças de cor e turbidez são observadas. Esse resultado está relacionado com a variabilidade da qualidade do efluente da ETE durante o período de testes.

5.3.2 Estudo cinético

Hijnen et al. (2006) apresentaram muitos estudos sobre a cinética de desinfecção por UV seguindo cinética de primeira ordem, no entanto, com um desvio. O mesmo desvio também foi observado na cinética deste estudo: O valor b (Equação 5-5).

$$\log\left(\frac{N_t}{N}\right) = -k.t - b \quad 5-5$$

Onde N_t é a concentração microbiana após o tempo de contato (t), N é a concentração microbiana inicial, b é um valor negativo onde a relação log-linear inicia, k (s⁻¹) é constante de velocidade da reação, t (s) é o tempo de exposição.

A Figura 5-3 compara a cinética de desinfecção por diferentes tratamentos. O valor k_{T4} (0,00943 s⁻¹) é quase duas ordens de magnitude maior do que o k_{T3} (0,00035 s⁻¹), mas a diferença é menor quando comparado ao k_{T0} (0,00655 s⁻¹), indicando que a eficácia da desinfecção UV foi melhorada com a adição de um oxidante forte (para ser decomposto em •OH) (T4) e o papel do H₂O₂ não foi tão eficiente quando aplicado isoladamente (T3).

Além disso, a eficiência do POA H₂O₂/UV foi confirmada com a eliminação quase total da absorbância UV₂₅₄ (UV_{254,T4-final} = 0,004 cm⁻¹). A radiação UV em 254 nm isolada também remove conteúdo aromático por clivagem de ligações duplas (Benitez et al., 2003; Luiz et al. 2009), porém, mais lentamente do que um POA.

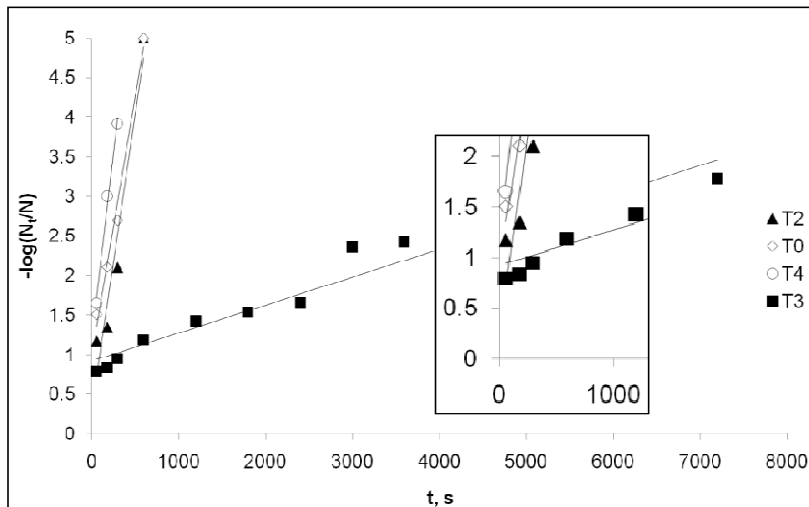


Figura 5-3: Cinética de desinfecção de primeira ordem. Para T3 e T4: $[H_2O_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$. $k [10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ (R^2): 6,55 (0,99) para T0, 7,45 (0,95) para T2, 0,35 (0,94) para T3, 9,43 (0,99) para T4. R^2 : coeficiente de determinação.

Apenas cerca de 51% de UV_{254} diminuiu em T2 ($UV_{254, T4\text{-final}} = 0,039 \text{ cm}^{-1}$). A remoção de UV_{254} seguiu cinética de pseudo-primeira ordem. Três zonas diferentes (A, B e C) com constantes de pseudo-primeira ordem (k') diferentes para T2 e T4 podem ser observadas na Figura 5-4. Os valores de k' diminuíram ao longo do tempo ($k'_A > k'_B > k'_C$). Para o tratamento T2, cada redução foi de uma ordem de grandeza: $k'_{A, T2} = 1,98 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k'_{B, T2} = 0,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k'_{C, T2} = 0,03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. k' do T4 foram superiores aos do T2, de modo que o aumento esperado da velocidade de degradação de UV_{254} por POA H_2O_2/UV pôde ser observado.

Rosal et al. (2008) também descreveram a cinética remoção de COT em três diferentes zonas quando estudaram a degradação de esgoto doméstico, previamente tratado por processo biológico, por O_3/H_2O_2 . Os autores também confirmaram uma rápida diminuição inicial no COT (zona A), devido à alta concentração inicial de ozônio dissolvido. Após esta etapa, uma mais completa remoção de COT ocorreu devido a reações radiculares indiretas. Eles indicaram que a maior parte do carbono dissolvido poderia ser atribuída à presença de ácidos carboxílicos de menor peso molecular (ácido fórmico, ácido acético e

ácido oxálico) após a primeira fase de mineralização (transição das zonas A-B), aos carboxilatos na segunda fase de mineralização e aos compostos carboxílicos na etapa final. Compostos carboxílicos são resistentes à oxidação pelos radicais $\bullet\text{OH}$ (Rosal et al., 2008), portanto, o terceiro estágio é o mais lento (menor k'). Portanto, a observação de três períodos durante a cinética de degradação de UV_{254} pode ser devido à dificuldade em remover diferentes compostos orgânicos persistentes.

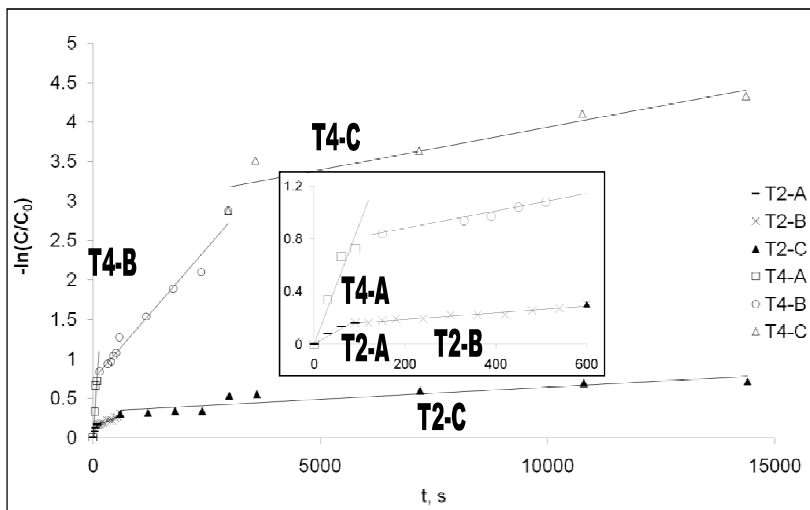


Figura 5-4: Cinética de degradação de UV_{254} de pseudo-primeira ordem. Para T4: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$. $k'_{A, B, C} [10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] (R^2)$: 1,98 (0,95), 0,25 (0,95) e 0,03 (0,81) para T₂; 9,12 (0,92), 0,66 (0,97) e 0,11 (0,86) para T₄. R^2 : coeficiente de determinação.

O mesmo trabalho foi feito anteriormente (Luiz et al., 2009), também usando efluente secundário de um frigorífico, no entanto, em vez de pré-filtração antes de aplicar POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi realizada coagulação com sulfato férrico. Os resultados apresentados mostraram que a pré-filtração é melhor para um tratamento eficaz de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para remoção de conteúdo UV_{254} : a média das constantes de pseudo-primeira ordem $k'_{A,B,C,T4}$ ($3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) é maior que a encontrada anteriormente por Luiz et al. (2009) ($k' = 0,51 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

5.4 CONCLUSÃO

O tratamento T4 (POA H₂O₂/UV) após pré-filtração (50 µm, carvão ativado e 10 µm), foi a melhor alternativa para o tratamento de efluente secundário de um abatedouro de aves atingindo os parâmetros estabelecidos pela Legislação Brasileira quanto a qualidade de água potável para consumo humano. A eficácia do POA H₂O₂/UV é confirmada em todos os experimentos realizados: remoção de cor, coliformes totais e teor de compostos com dupla ligação (UV₂₅₄). Tanto a desinfecção por UV e a degradação de UV₂₅₄ obedeceram um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. O tratamento T4 provou ser uma alternativa mais rápida e eficiente para o tratamento de efluentes secundários de frigoríficos, para alcançar a qualidade de água potável e produzindo água de reúso sob condições cuidadosamente controladas.

AGRADECIMENTOS

D. B. Luiz e A. K. Genena receberam subsídios do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A: Área irradiada (cm²)

b: Valor negativo onde a relação log-linear começa

BRL: Padrão brasileiro de água potável (Portaria 518/2004, Ministério da Saúde)

CI: Carbono inorgânico

C_{i,f}: concentração inicial ou final expressa em qualquer unidade

COT: Carbono orgânico total

CT: Carbono total

EE/O: Consumo de energia elétrica por ordem de magnitude de remoção dos contaminantes

ETE: Estação de tratamento de efluentes

I: Intensidade de irradiação (W cm⁻²)

k: Constante de velocidade de primeira-ordem da reação de desinfecção (s⁻¹)

k': Constante de pseudo-primeira ordem da remoção de UV₂₅₄ (s⁻¹)

- n*: Número de lâmpadas UV
N: Concentração microbiana inicial
NF: Nanofiltração
N_t: Concentração microbiana após o tempo de contato (*t*)
OECD: Organização de CoOrganização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OR: Osmose reversa
Q_{real}: Vazão (m³ h⁻¹)
t: Tempo de exposição (s)
T1, T2, T3 ou T4: Tratamento 1, 2, 3 ou 4
t-BuOH: Terc-butanol
UF: Ultrafiltração
UV: Radiação ultravioleta
UV₂₅₄: Absorbância em 254 nm (indicação da concentração de matéria orgânica natural (compostos de dupla ligação) presente numa matriz aquosa)
UV_p: Dose UV é a quantidade de energia UV a ser irradiada por unidade de volume de água contaminada
UV_{p ideal}: Dose de UV ideal
UVT: Transmitância UV
 λ : Comprimento de onda (nm)

REFERÊNCIAS

- Alfano, O.M.; Brandi, R.J.; Cassano, A.E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. **Chem. Eng. J.**, 82, 209–218, 2001.
- Benitez, F.J.; Acero, J.L.; Real, F.J.; García, J. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol. **Chemosphere**, 51 (8), 651-662, 2003.
- Bixio, D.; Thoeye, C.; Wintgens, T.; Ravazzini, A.; Miska, V.; Muston, M.; Chikurel, H.; Aharoni, A.; Joksimovic, D.; Melin, T. Water reclamation and reuse: implementation and management. **Desalination**, 218, 13–23, 2008.

Blöcher, C.; Noronha, M.; Fiinfrocken, L.; Dorda, J.; Mavrov, V.; Janke, H. D.; Chmiel, H. Recycling of spent process water in the food industry by an integrated process of biological treatment and membrane separation. **Desalination**, 144, 143-150, 2002.

Codex Alimentarius. **Proposed Draft Guidelines for the Hygienic Reuse of Processing Water in Food Plants**; CX/FH 01/9. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 34th Session, Bangkok, Thailand, 2001.

Codex Alimentarius. **Report of the Thirty-Eighth Session of the Codex Committee on Food Hygiene**; Alinorm 07/30/13. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 38th Session, Rome, Italy, 2007.

EPA. U.S. Environmental Protection Agency. Center for Environmental Research information. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development. EPA/625/R-98/004: **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**. Cincinnati, Ohio, dez 1998.

Hijnen, W.A.M.; Beerendonk, E.F.; Medema, G.J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. **Water Res.**, 40 (01), 3–22, 2006.

Hoigné, J.; Bader, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: Non-dissociating organic compounds. **Water Res.**, 17, 173–183, 1983.

Luiz, D. B.; Genena, A. K.; José, H. J.; Moreira, R. F.; Schröder, H. F. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. **Water Sci. Technol.**, 60 (7), 1869-1874, 2009.

Mavrov, V.; Bélières, E. Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes. **Desalination**, 131, 75–86, 2000.

OECD. **Environmental Outlook to 2030**. OECD Publishing, 2008. ISBN: 9789264040489,

Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J.A.; Mezcua, M.; Hernando, M.D.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Agüera, A.; Fernández-Alba A.R. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater. **Water Res.**, 42 (14), 3719–3728, 2008.

Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. Process optimization using a kinetics model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. **Chem. Eng. Sci.**, 63, 3249-3270, 2008.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20^a ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 1998.

Wu, C.; Shemer, H.; Linden, K.G. Photodegradation of Metolachlor Applying UV and UV/ H_2O_2 . **J. Agric. Food Chem.**, 55, 4059–4065, 2007.

6 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÍONS NITRATO EM ÁGUA EM TiO₂ MODIFICADO COM ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE REDUTOR

Artigo a ser enviado a *Water Science & Technology* com o título “Photocatalytic reduction of nitrate ions in water over metal modified TiO₂ with formic acid as reductant agent”.

RESUMO

TiO₂ e TiO₂ dopado com Zn⁺², Cu⁺² e Cr⁺³ foram utilizados como fotocatalisadores para a redução de nitrato e oxidação de ácido fórmico. Os metais foram adicionados ao suporte TiO₂ por fotodeposição, o que não afetou a forma cristalina original deste semicondutor (100% anatase). Os resultados apresentados das análises de caracterização e dos experimentos de fotoredução de nitrato mostraram que o catalisador Zn-TiO₂ apresentou a maior atividade catalítica e seletividade para nitrogênio. A seletividade e conversão atingiram valores superiores a 95 e 91%, respectivamente, para uma razão molar CHOOH:nitrato = 16:1, o dobro da demanda teórica, na ausência de oxigênio dissolvido.

Palavras-chave: Ácido fórmico. Catálise. Fotoredução. Nitrato. Zn-TiO₂.

6.1 INTRODUÇÃO

Grande parte do teor de nitrogênio presente nos rios é proveniente do escoamento e lixiviação de áreas não cultivadas, da difusão do excesso de compostos nitrogenados adicionados ao solo e dos efluentes de estações de tratamento de efluentes domésticos e de grandes indústrias. De toda a concentração de nitrogênio que chega aos rios, a OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*, 2008) estima que cerca de 70% atinge as águas costeiras e 30% (principalmente de lixiviação) fica retido em águas subterrâneas, sendo o principal composto o nitrato (NO₃⁻) com tempo de meia via de dois a três anos.

Estima-se que em um terço dos rios apresenta concentração de nitrato e de fósforo superior a $2,5 \text{ mg N. L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg P. L}^{-1}$, respectivamente (OECD, 2007 apud OECD, 2008). Assim, o lançamento de efluentes e a lixiviação de grandes quantidades de nutrientes (nitrogênio e fósforo) transformam o meio ideal para o crescimento de organismos autótrofos (algas). O crescimento exagerado pode tornar o meio deficiente em oxigênio reduzindo a vida marinha de seres heterótrofos (como peixes), dando início à eutrofização. Mas o excesso de nitrato em águas superficiais e subterrâneas também afeta a vida humana podendo ter conseqüências graves. Uma vez dentro do corpo humano, o nitrato é reduzido a nitrito que forma a metahemoglobina ao se combinar com a hemoglobina, causando a “síndrome do bebê azul” que pode ser fatal em recém-nascidos (Mori et al., 1999). A ingestão de excesso de nitrato também pode causar câncer, principalmente de estômago (Rengaraj; Li, 2007; Sá et al., 2009).

Nitrato pode ser removido de matrizes aquosas por onerosos processos avançados de filtração (como troca iônica, osmose reversa e eletrodialise). Entretanto, este íon não é eliminado, mas sim concentrado numa solução que requer tratamento posterior. A desnitrificação biológica (redução de nitrato a nitrogênio molecular gasoso (N_2)) é suscetível aos fatores ambientais (como temperatura, oxigênio dissolvido, pH e presença de substâncias inibidoras), custosa e de difícil manutenção, gera biomassa e pode não ser favorável a aplicação numa estação de tratamento de água (ETA) (Gao et al., 2004; Zhang et al., 2005; Wehbe et al., 2009).

Neste contexto, a desnitrificação fotocatalítica (fotoredução de nitrato ao inerte nitrogênio gasoso pela ação de um catalisador) pode ser mais econômica e, ainda, ter vantagens ambientais (Jin et al., 2004; Zhang et al., 2005; Wehbe et al., 2009). Um dos catalisadores mais utilizado é o TiO_2 sozinho ou dopado com metal ou combinação de metais. A redução fotocatalítica do nitrato depende de várias condições do sistema, como: o pH da solução, o tempo de irradiação, o metal a dopar o TiO_2 para formar o catalisador, a natureza do agente redutor ou doador de elétrons – chamado em inglês de *hole scavenger* (seqüestrante de vacância). Variando-se estas condições operacionais, podem-se haver mudanças na seletividade (S_N), na atividade (A) e na porcentagem de conversão de nitrato ($C\%$). A seletividade por nitrogênio é definida como a razão entre a concentração de nitrato reduzida para formar nitrogênio considerando que nenhum outro sub-produto seja formado além de nitrito (NO_2^-) e amônia (NH_3). A conversão de nitrato é a porcentagem de nitrato reduzida. A atividade para redução de nitrato equivale à massa

molar de nitrato reduzida em determinado tempo por massa de catalisador usada ($\text{mol NO}_3^-/\text{min.g catalisador}$).

A ação do catalisador é iniciada quando este absorve fótons com energia maior do que o valor da sua energia de “band gap” (E_g) resultando na excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando uma vacância (h^+) na BV, caso contrário (energia absorvida $< E_g$) ocorre apenas dissipação de energia. Esta vacância oxida o poluente (no caso de foto-oxidação catalítica de compostos orgânicos poluentes) ou a água para produzir radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (característica de processos oxidativos avançados – POA), e o elétron da BC reduz o oxigênio ou outro agente oxidativo caso o O_2 não esteja presente (Ahmed et al., 2010).

A dopagem de dióxido de titânio com determinados íons metálicos e não metálicos e outros componentes iônicos tem o intuito de melhorar o comportamento eletroquímico do semicondutor diminuindo a recombinação dos elétrons e vacâncias fotogerados o que aumenta a fotoatividade e a resposta dentro do espectro da luz solar (Fujishima et al., 2008; Ahmed et al., 2010). A dopagem dos íons deve ser próxima à superfície do catalisador para uma melhor transferência de carga (elétron/vacância), caso contrário, estes íons podem funcionar como centros de recombinação de carga no interior das partículas do catalisador (Malato et al., 2009).

O objetivo deste estudo foi avaliar a seletividade, a atividade e a conversão de nitrato durante a redução fotocatalítica de NO_3^- a N_2 utilizando ácido fórmico (CHOOH) como agente redutor e na ausência de oxigênio dissolvido no meio aquoso. O efeito do catalisador também foi avaliado uma vez que foram testados quatro tipos: TiO_2 ou TiO_2 dopado com Cu, Cr ou Zn. Utilizou-se ácido fórmico por este ser um dos redutores mais utilizados. Este ácido pode proporcionar uma fotoredução de nitrato com alta seletividade e qualquer resíduo seu pode ser completamente decomposto em compostos inofensivos, H_2O e CO_2 , com subsequente irradiação em presença de metal nobre (Zhang et al., 2005; Rengaraj; Li, 2007; Sá et al., 2009; Wehbe et al., 2009). Portanto, na partícula do semicondutor catalisador em presença de água e na ausência de O_2 dissolvido, o NO_3^- liga-se a banda de condução (onde ocorre a redução, recepção de elétrons (e^-)) e o ácido fórmico na banda de valência (onde ocorre a oxidação, doação de e^- via recepção de lacuna (h^+ , *hole*, em inglês)). Na presença de O_2 , este se torna o receptor preferencial de elétrons (Malato et al., 2009).

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Materiais e métodos analíticos

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica sendo adquiridos de: Nuclear (H_2O_2 , 30 vol., 32 a 36%; CHOOH ; H_2SO_4); Buschle & Lepper (NaOH); Vetec (NaNO_3 ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$). Argônio industrial foi adquirido da White Martins. Amostras de dióxido de titânio foram gentilmente fornecidas pela Sachtleben Chemie (TiO_2 Hombikat UV100) com a forma cristalina 100% de anatase.

Nitrato e as espécies de interesse intermediárias NO_2^- e NH_3 foram analisadas utilizando kits da Hach Company e lidas no espectrofotômetro DR5000 (Hach Company), os respectivos métodos são: método de redução por cádmio, método de diazotização e método salicilato. Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram analisados pelo método de combustão-infravermelho utilizando o equipamento TOC-V CPH – Total Organic Carbon Analyzer/TNM-1 (Shimadzu). N_2 foi calculado pela diferença entre (NO_3^-) reduzido e ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_3$) formados.

O reator UV utilizado na preparação dos catalisadores é o mesmo utilizado nos experimentos de fotoredução catalítica de nitrato. O reator tinha capacidade de 2,7 L, equipado com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (UVM_{ax}TM) com emissão de 254 nm, potência de 17 W, e taxa de fluxo de fótons de $2,64 \times 10^{-3}$ einstein \times min^{-1} . O reator era encamisado para recirculação de água de resfriamento mantendo a temperatura constante em 20°C. Para as medidas de pH, foi utilizado o pHmetro (Micronal B474 e Lutron PH-206).

6.2.2 Preparação de catalisadores

Baseado na metodologia proposta por Sá et al (2009) e Zhang et al (2003) apud Sá et al (2009), a síntese de catalisadores foi através de fotodeposição utilizando controle de solubilidade dos metais precursores.

Em 2,5 L de água destilada, adicionou-se 20,0 g de TiO_2 e, sob agitação, purgou-se gás argônio livre de oxigênio por 1 h. Adicionou-se determinada massa de metal desejado na forma de nitrato para alcançar carga nominal em peso de metal de 1%. Para precipitar o metal, foi adicionado (em quantidade equimolar) o ânion complexante que formava com o metal constante do produto de solubilidade $K_{ps} < 10^{-12}$.

Os metais foram precipitados como hidróxido pela adição de NaOH (0,01 M) até pH na faixa de 10-12. As constantes de solubilidade dos hidróxidos são: K_{ps} : $Zn(OH)_2 = 1,2 \times 10^{-17}$, $Cu(OH)_2 = 2,2 \times 10^{-20}$, $Cr(OH)_3 = 6,3 \times 10^{-31}$ (Vogel, 1981). Em seguida, a solução foi irradiada por 48 h. Após o período de irradiação, a solução foi decantada, o sobrenadante retirado e o sólido novamente lavado com água destilada. Repetia-se esta operação. O sólido remanescente era seco a 60 °C por período suficiente (+- 12h).

6.2.3 Caracterização dos catalisadores

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC, *scanning electron microscope with field emission gun* (SEM-FEG), em inglês) foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6701F no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Caracterizações por difração de raios X (DRX) foram conduzidas a temperatura ambiente usando difratômetro de raios X Philips X'Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

As áreas superficiais específicas foram medidas por adsorção-desorção de N₂ no equipamento Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Instruments) usando o método BET multiponto.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, *X-ray photoelectron Spectroscopy*) foram obtidos num espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 operando com fonte Mg(K α). A pressão de trabalho era menor do que 10⁻⁸ mbar durante as medidas. A calibração foi feita com respeito ao pico de C1s a 284,6 eV. A concentração dos elementos foi calculada utilizando a base de dados do equipamento. A desconvolução dos picos foi feita usando o software SDP da XPS Internationalsoftware.

As análises de espectrofotometria de absorção óptica para determinação do “*band gap*” foram feitas por UV-vis espectroscopia de refletância difusa no equipamento Perkin-Elmer Lambda Series UVCSS.

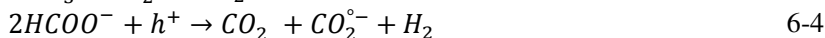
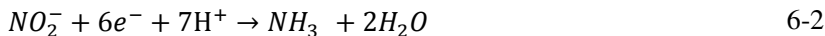
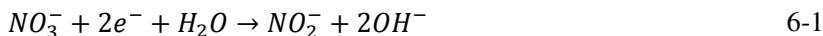
6.2.4 Procedimento experimental: Seleção do melhor catalisador

Os experimentos de degradação fotocatalítica foram realizados no reator descrito previamente. Para avaliar a real contribuição dos metais fotodepositados no TiO_2 , experimentos-brancos foram feitos com TiO_2 Hombikat UV 100 (Sachtleben Chemie) além das suas variações dopadas com Cu^{+2} , Cr^{+3} e Zn. Adicionou-se no reator 2,5 L de água destilada e 2,7 g de catalisador. A solução foi irradiada por 30 min, mantida a temperatura ambiente, sob agitação e borbulhamento de gás argônio (Ar) para remover oxigênio. Este período de pré-irradiação era para garantir que o sistema já estivesse em um estado preparado antes da introdução de nitrato (Sá et al., 2009). Ou seja, como a excitação fotônica do catalisador aparece como a etapa inicial de todo sistema catalítico, é necessário que o fóton seja absorvido primeiramente pelo catalisador e não pelos reagentes. E a ativação do processo prossegue com a contínua excitação do sólido e não dos reagentes (Malato et al., 2009). Em seguida, NaNO_3 e ácido fórmico foram adicionados para obter concentração inicial de 40 mg L^{-1} de NO_3^- ($\sim 0,6 \text{ mM}$ ou $9,0 \text{ mg N L}^{-1}$) e 450 mg L^{-1} de CHOOH ($\sim 9,8 \text{ mM}$ ou $117,4 \text{ mg COT L}^{-1}$) atingindo um volume final de solução de 2,7 L.

Assim que o nitrato e o agente redutor (doador de elétrons ou *hole scavenger*, seqüestrante de vacância) foram adicionados, dava-se início às reações, a vazão de argônio foi diminuída (cerca de cinco bolhas por segundo) e amostras eram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados. Após a coleta, as amostras foram analisadas quanto ao pH e as concentrações de: NO_3^- , NO_2^- , NH_3 , NT e COT. Todos os experimentos foram feitos ao menos em duplicata. Não houve ajuste de pH após a adição de nitrato e ácido fórmico. Com a acidez proveniente da adição deste ácido o pH inicial era em torno de 2,5, aumentando gradativamente à medida que a reação ocorria (consumo de CHOOH), chegando a cerca de 3,5 no final de 2h de experimento. Estes valores de pH estão abaixo do ponto isoelétrico de TiO_2 , que é 6,25. Acima deste valor, há baixa adsorção de ânions, porém em pH ácido (abaixo de 6,25) há quase total adsorção dos reagentes da reação (Li; Wasgestian, 1998; Sá et al., 2009).

A concentração molar inicial de ácido fórmico usada era aproximadamente de 15 vezes a concentração inicial de nitrato, sendo quase o dobro da demanda teórica de ácido fórmico:nitrato = 8:1 (Rengaraj; Li, 2007). Segundo Rengaraj e Li. (2007), a redução de nitrato em presença de ácido fórmico pode ser expressa segundo as seguintes equações químicas que indicam o mecanismo pelo qual o

moléculas de ácido fórmico são necessárias para fornecer os oito elétrons para reduzir nitrato a nitrogênio e seqüestrar as vacâncias:



Para análise de dados foram avaliados os parâmetros de seletividade por N_2 (S_N) (Equação 6-5), conversão de nitrato ($C\%$) (Equação 6-6) e atividade (A) (Equação 6-7). O melhor catalisador é considerado aquele que apresenta os maiores valores de A , S_N e $C\%$.

$$S_N[\%] = \frac{N_{2,formado}}{[N - NO_3^-]_{convertido}} * 100 = \frac{NT_i - NT_f}{[N - NO_3^-]_i - [N - NO_3^-]_t} \quad 6-5$$

$$C[\%] = \frac{[N - NO_3^-]_i - [N - NO_3^-]_t}{[N - NO_3^-]_i} * 100 \quad 6-6$$

$$A \left[\frac{\text{mol } NO_3^-}{\text{min. g de catalisador}} \right] = \frac{\text{massa molar de } NO_3^- \text{ reduzida}}{\text{tempo. massa de catalisador}} \quad 6-7$$

Sendo: t = concentração no instante t ; i = concentração inicial, $N - NO_3^-$ = nitrogênio referente ao nitrato.

6.2.5 Efeito de concentração de nitrato e ácido fórmico

Estes experimentos foram realizados apenas para o melhor catalisador previamente avaliado e escolhido. Para avaliar o efeito de concentração de nitrato foram feitos experimentos variando sua concentração (20, 40, 60, 80 e 200 mg L^{-1} ou, respectivamente, 4,5, 9,0, 13,6, 18,1 e 45,2 mg $N L^{-1}$) e mantendo constante a concentração do agente redutor (ácido fórmico, 450 mg L^{-1}) nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente, assim tem-se: $CHOOH:NO_3^- = 3,06, 8,17, 9,80, 16,33$ e $32,67$ (mM:mM). Para avaliar o efeito de concentração do agente redutor (ácido fórmico) foram feitos experimentos variando sua concentração (70, 225, 450 e 675 mg L^{-1} ou, respectivamente, 18,3, 58,7, 117,4 e 176,2 mg $COT L^{-1}$) e mantendo

constante a concentração de nitrato (40 mg L^{-1}) nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente, assim tem-se: $\text{CHOOH}:\text{NO}_3^- = 32,50, 8,17, 16,33 \text{ e } 24,50 \text{ (mM:mM)}$. Estes experimentos foram realizados apenas para o catalisador que obteve melhores resultados de atividade nos testes preliminares.

6.2.6 Efeito da presença de O_2 dissolvido

Os experimentos para avaliar o efeito da presença de O_2 dissolvido foram feitos apenas com o melhor catalisador. Os experimentos foram feitos com o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente, contudo sem o borbulhamento de argônio. Enfim, os testes foram feitos em duas situações extremas: ausência total de oxigênio e excesso de oxigênio.

6.2.7 Adsorção de nitrato

Assim como Wehbe et al. (2009), para avaliar a extensão de adsorção de nitrato no suporte de TiO_2 , foram realizados experimentos com o catalisador previamente determinado, com e sem remoção de O_2 dissolvido, com agitação do meio mas sem radiação UV. Experimentos em duplicata foram realizados com nitrato (40 mg L^{-1}) na ausência ou presença de ácido fórmico (450 mg L^{-1}).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Caracterização dos catalisadores

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) exibem uma semelhança no comportamento de aglomerações de cristalinos do TiO_2 (Figura 6-1A) e do Zn-TiO_2 (Figura 6-1B). Essas aglomerações apresentam-se mais homogêneas (em forma e tamanho) do que as aglomerações do Cr-TiO_2 e Cu-TiO_2 (Figuras 6-1C e D).

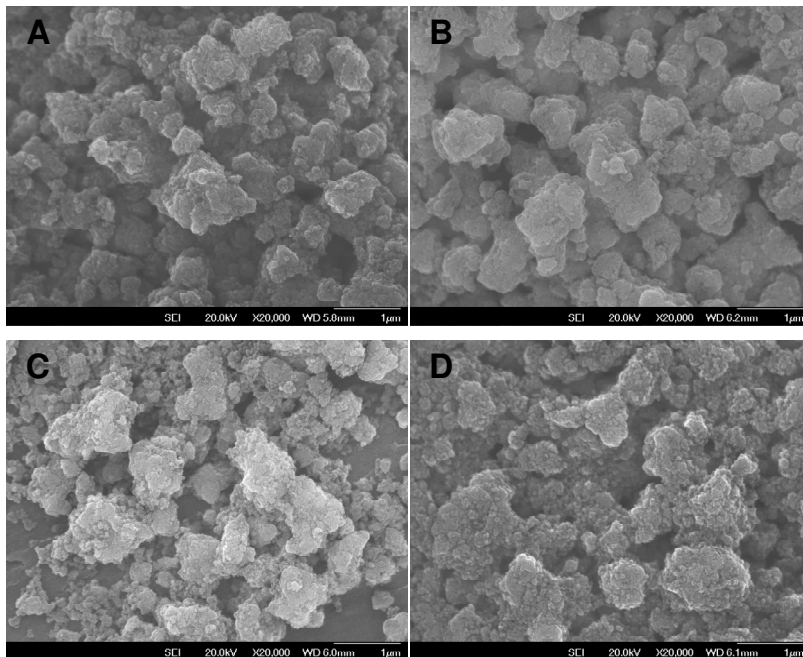


Figura 6-1: Micrografias de MEV-EC de (A) TiO_2 (Hombikat), (B) Zn-TiO_2 , (C) Cr-TiO_2 e (D) Cu-TiO_2 .

Quanto às análises de DRX, todos os espectros (Figura 6-2) apresentaram todos os picos do espectro padrão de TiO_2 na forma anatase fornecido pela *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), ficha 009854. Os picos principais (com maior intensidade) foram em torno de $2\theta = 25,2^\circ, 37,5^\circ, 47,9^\circ, 53,53^\circ, 54,9^\circ, 62,4^\circ, 68,3^\circ, 75,7^\circ$ e $82,3^\circ$. Picos na forma rutilo (sendo o mais característico $\sim 27,5^\circ$ (Chen et al., 2008)) não foram encontrados, o que indica que o método de fotodeposição não agride a estrutura cristalina do dióxido de titânio. O titânio apresenta três formas minerais sendo denominadas anatase, rutilo e bruquita, sendo a primeira a que apresenta maior atividade.

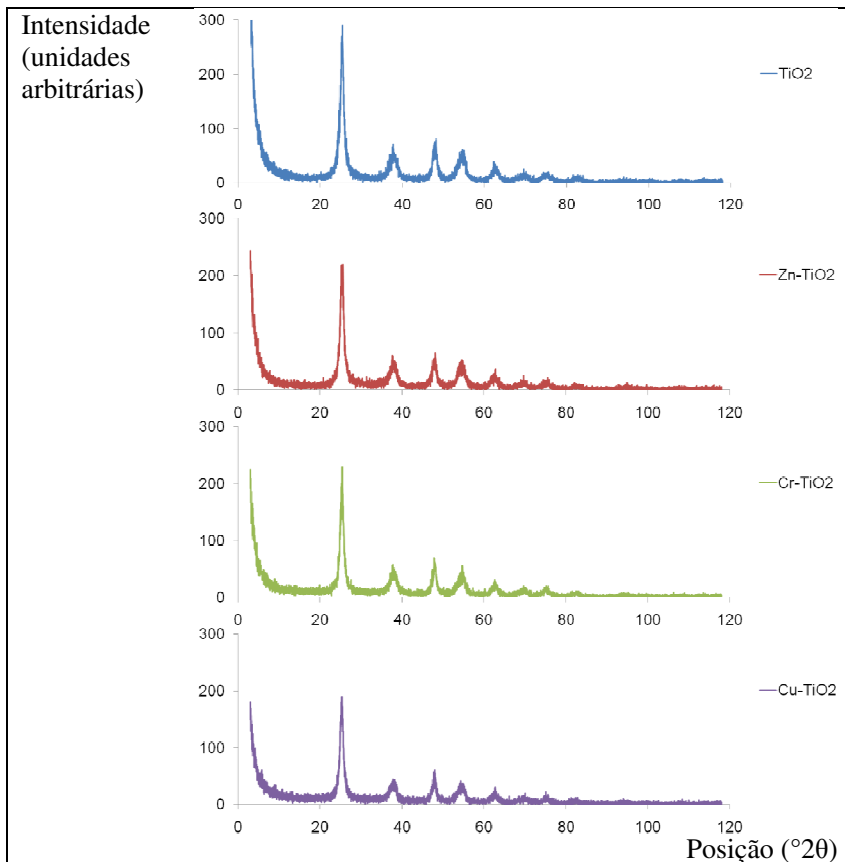


Figura 6-2: Difratogramas de raios X dos catalisadores

Quanto ao cálculo do diâmetro cristalino médio das amostras, foi utilizada a Equação de Scherrer (Equação 6-8) utilizando os dados dos espectros de DRX (Settle, 1997; Tjong, 2006).

$$d = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 6-8$$

Sendo d = diâmetro cristalino médio, λ = comprimento de onda da radiação de raios X, θ = metade do ângulo de difração, β = largura do pico na metade da altura do pico. Por esta fórmula, obteve-se para o TiO_2 (Hombikat UV100) valor de d (Tabela 6-1) condizente com o

fornecido pelo fornecedor (<10 nm, Sachtleben Chemie GmbH). Todos os valores de d apresentaram-se na mesma ordem de grandeza e inferior a 10 nm, contudo a adição de Zn ao TiO₂ proporcionou uma pequena diminuição no valor original, o mesmo foi relatado por Zou et al. (2008) e Kim et al. (2008). Estes últimos atribuíram o fato a carga superficial de Zn-TiO₂ que pode ser negativa.

Tabela 6-1: Valores de diâmetro de cristalino médio calculado por DRX e área superficial calculada por isoterma de BET com a adsorção-desorção de N₂.

Amostra	β (ângulo)	β (radianos)	$\cos\theta$	d (nm)	Áreas superficiais específicas (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	0,96	0,0168	0,9917	8,25	317
Zn-TiO ₂	1,12	0,0195	0,9783	7,17	206
Cr-TiO ₂	0,82	0,0143	0,9904	9,67	201
Cu-TiO ₂	0,94	0,0164	0,9961	8,39	235

A área superficial calculada pela isoterma BET do TiO₂, segundo o fabricante, é maior do que 250 m² g⁻¹, que está de acordo com o valor reportado neste trabalho (Tabela 6-1). Ahmed et al. (2010) relataram que, em muitos estudos, um catalisador com grande área superficial, apesar de ter alta fotoreatividade – por ter uma alta velocidade de transferência de elétron interfacial – pode diminuir a atividade fotocatalítica do catalisador devido a maior facilidade de recombinação entre elétrons e vacâncias. Assim, a diminuição da área superficial pela fotodeposição dos metais não é um fator restritivo para a atividade fotocatalítica.

As análises de XPS indicaram que houve a efetiva fotodeposição do metal nas partículas de TiO₂. Como esta é uma técnica de análise de superfície, os dados da Tabela 6-2 indicam as energias das ligações detectadas e das referências, a apresentação do metal (M) e a porcentagem de titânio/metálico (Ti/M) na superfície do catalisador. A relação Ti/M apresentou a seguinte ordem: Ti/Cu > Ti/Zn > Ti/Cr. Assim o íon metálico de cromo foi o metal que se fotodepositou em maior porcentagem na superfície com relação ao Ti do que os íons metálicos de zinco e cobre..

No catalisador Zn-TiO₂, o espectro Zn_{2p} exibe pico relativo a ZnII em ZnO em 1021,5 eV, cujo valor está de acordo com os

catalisadores Zn-TiO₂ desenvolvidos por Zou et al. (2008) e Kim et al. (2008). A razão molar teórica de Zn em relação ao Ti utilizado na fotodeposição foi de Zn/Ti = 0,02, como o valor encontrado pela análise de XPS foi de 0,06 indica que os íons de zinco não penetram na rede do TiO₂, concentrando-se em sua superfície. Isto provavelmente ocorre devido a diferença da velocidade de hidrólise e de diâmetro entre os íons metálicos Ti⁺⁴ e Zn⁺². Portanto, a dopagem de TiO₂ com Zn na superfície pode impedir grandes aglomerações de partículas, por impedir o contato direto entre as partículas de dióxido de titânio (Zou et al., 2008). Isto resulta em diâmetro médio de cristalino menor do que o TiO₂ puro, dados confirmados pela caracterização por DRX.

Os íons de cobre (assim como outros, por exemplo, ferro) podem interceptar e transferir não apenas elétrons, mas também as vacâncias, o que pode aumentar a atividade do catalisador (Malato et al., 2009). Contudo, o catalisador de Cu-TiO₂ foi o único a ter, pelos dados de XPS, relação metal/Ti na superfície inferior a relação teórica (concentração utilizada na preparação dos catalisadores): 0,01 < 0,02. Isto pode indicar que parte dos íons de cobre está no interior da partícula do catalisador o que pode favorecer a recombinação de cargas entre elétrons e vacâncias no interior das partículas do catalisador (Malato et al., 2009).

Pelas análises de XPS, detectou-se também a presença de cobre com estado de oxidação reduzido (Cu⁺¹). Este fenômeno também detectado por Sá et al. (2009) que relacionaram o fato à ausência dos picos satélites típicos de Cu⁺², confirmando a presença de Cu⁺¹. O cobre é instável e facilmente oxidado pelo ar, assim a indicação da presença de cobre em estado de oxidação reduzido pode ser resultado da redução de CuO pelo feixe de raios X durante a análise de XPS (Sá et al., 2009). Entretanto, nas amostras de catalisador estava presente como Cu⁺². Esta alta capacidade de redução e oxidação dos íons de cobre foi também detectada durante os experimentos de fotoredução de nitrato. O catalisador Cu-TiO₂ é levemente azul (cristais de Cu⁺² azuis + TiO₂ branco), ao ser fotoativado tornava-se levemente rosa (cristais de Cu⁺¹ vermelhos + TiO₂ branco) e ao tirar uma amostra este retornava rapidamente a cor original (azul claro).

O catalisador Cr-TiO₂ apresentou energias de ligação de Cu (2p 3/2) próximas aos valores de Treczek-Zajac et al. (2009), Fan et al. (2008) e do limite referenciado pelo NIST. Esta energia de ligação indica que o íon cromo está presente como Cr⁺³.

Tabela 6-2: Resultados das análises de XPS.

Amostra	Elemento (Linha espectral)	Fórmula	Energia detectada (eV)	Energia referências (eV)	Ti/M ¹⁾
Zn ⁺² -TiO ₂	Ti (2p 3/2)	TiO ₂	457,5	458,70: Kim et al., 2008 458,40: Zou et al., 2008 458,50 - 459,20: NIST	16,86
	O (1s)	Metal-O	529,5	530,00: Kim et al., 2008 529,60: Zou et al., 2008	
	Zn (2p 3/2)	ZnO	1021,5	1022,00: Kim et al., 2008 1021,5 e 1044,7: Zou et al., 2008 1021,20 - 1022,50: NIST	
Cu ⁺² - TiO ₂	Ti (2p 3/2)	TiO ₂	458,5	458,50 - 459,20: NIST	90,25
	O (1s)	Metal-O	530,5	529,60 - 530,70: NIST 529,60: Zou et al., 2008	
	Cu (2p 3/2)	CuO	934,4	932,00 - 934,20: NIST	
Cr ⁺³ -TiO ₂	Ti (2p 3/2)	TiO ₂	458,5	458,05: Fan et al., 2008 458,50 - 459,20: NIST	0,93
	O (1s)	Cr ₂ O ₃	530,5	529,80 - 530,80: NIST	
	Cr (2p 3/2)	Cr ₂ O ₃	576,5	575,9: Treczek- Zajac et al., 2009 576,05: Fan et al., 2008 575,90 - 577,10: NIST	

¹⁾ M = Zn, Cu ou Cr.

Pelos espectros de UV-vis de refletância difusa feitos obteve-se o espectro de absorbância ótica dos catalisadores testados (Figura 6-3A). A energia de “band gap” (E_g) foi calculada pelo ajuste dos dados de absorção (utilizando a Lei de Beer-Lambert) para a equação de transição direta por extrapolação das faixas lineares das curvas de absorção igual a zero (Figura 6-3B) (Phoka et al., 2009) sendo:

$$\alpha hv = E_D \sqrt{hv - E_G} \quad 6-9$$

Sendo α = coeficiente de absorção óptica, hv = energia de fóton, h = constante de Planck, ν = frequência de fóton, E_G = “band gap” e E_D é uma constante. E pela Lei de Beer-Lambert α = absorbância/espessura (caminho óptico).

Quanto a absorbância dos catalisadores, obteve-se $Zn-TiO_2 > TiO_2 > Cr-TiO_2 > Cu-TiO_2$ entre 200 e 400 nm. A dopagem com zinco pouco aumentou a absorbância no espectro de onda de luz visível (380 – 780 nm). Contudo, o cromo teve a maior absorbância nesta faixa, comprovando que a dopagem de dióxido de titânio com determinados íons metálicos aumenta a resposta dentro do espectro da luz solar (Fujishima et al., 2008; Ahmed et al., 2010), mas obteve baixa absorção entre 200 e 400 nm. Para catalisador com cobre resultou menor absorção entre 200 e 400 nm, porém esta aumentou gradativamente a partir de ~500 nm até um valor aproximadamente constante, sendo o catalisador com maior absorção acima de ~700 nm. Portanto, como a lâmpada usada neste estudo era uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio com emissão máxima de 254 nm, indica-se que o catalisador $Zn-TiO_2$ seria o mais indicado, fato a ser comprovado nos resultados experimentais.

Para o catalisador de dióxido de titânio puro, obteve-se energia de “band gap” de 3,20 eV que corresponde ao valor de E_g para TiO_2 na forma de anatase (Chen et al., 2008; Fan et al., 2008; Fujishima et al., 2008; Malato et al., 2009; Treczek-Zajac et al., 2009; Ahmed et al., 2010) comprovando os dados da caracterização por DRX, cujos espectros não indicaram picos de rutilo.

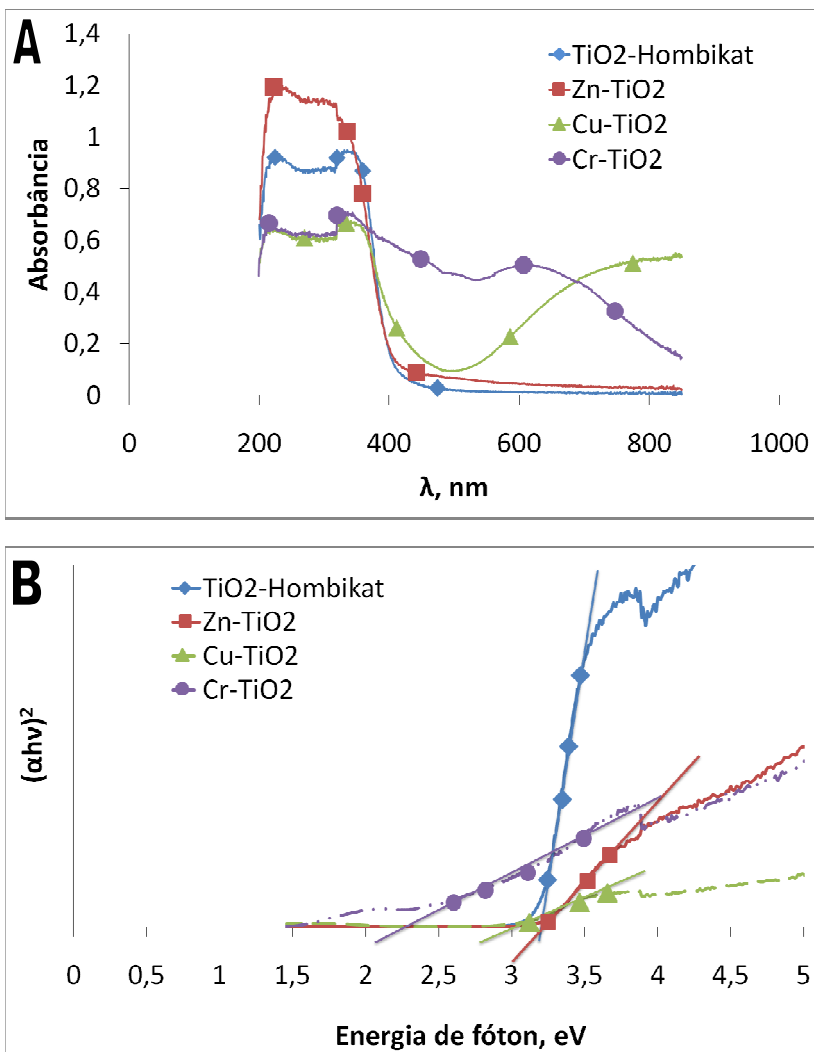


Figura 6-3: Espectro de absorção óptica (A) e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia de fóton (B). Sendo $h\nu$ = energia de fóton, h = constante de Planck, ν = frequência de fóton e α = coeficiente de absorção óptica. E_G : TiO₂ = 3,20; Zn-TiO₂ = 3,22; Cu-TiO₂ = 3,05; Cr-TiO₂ = 2,30. R^2 das retas: TiO₂ = 0,998; Zn-TiO₂ = 0,997; Cu-TiO₂ = 0,983; Cr-TiO₂ = 0,982.

O “band gap” do Zn-TiO₂ foi de 3,22 eV. Apesar deste valor ser próximo ao do puro dióxido de titânio, este catalisador foi o que teve maior absorção em 254 nm. Isto pode indicar que os resultados de atividade e conversão do Zn-TiO₂ deve ser superior ao do TiO₂, principalmente na faixa de 200 – 400 nm. Tal comportamento também foi verificado por Zou et al. (2008) que atribuíram o fato à transição de carga entre os elétrons *d* dos íons de zinco e as bandas de valência e condução.

A energia de bandgap do catalisador Cu-TiO₂ resultou $E_g = 3,05$ eV, valor pouco inferior ao do puro TiO₂, mas menor absorção na faixa de emissão da lâmpada utilizada nos experimentos (254 nm). Portanto, tende a ter baixa atividade e conversão de nitrato nos experimentos.

O catalisador Cr-TiO₂ tem $E_g = 2,30$ eV pouco inferior a do TiO₂ puro, indicando que este pode ser ativado por irradiação de menor . Contudo, tem menor absorção na faixa de emissão da lâmpada utilizada nos experimentos (254 nm). Portanto tende a ter baixa atividade e conversão de nitrato nos experimentos assim como o Cu-TiO₂. A este evento pode ser adicionado o fato que os íons de cromo podem apenas interceptar um tipo de carga (ou elétron ou vacância), assim podem até causar efeitos negativos, como baixos valores de atividade e conversão (Malato et al., 2009).

6.3.2 Seleção do melhor catalisador

A Figura 6-4 mostra a cinética de fotoredução catalítica de nitrato, a formação de nitrito, de amônia e a concentração de NT e COT.

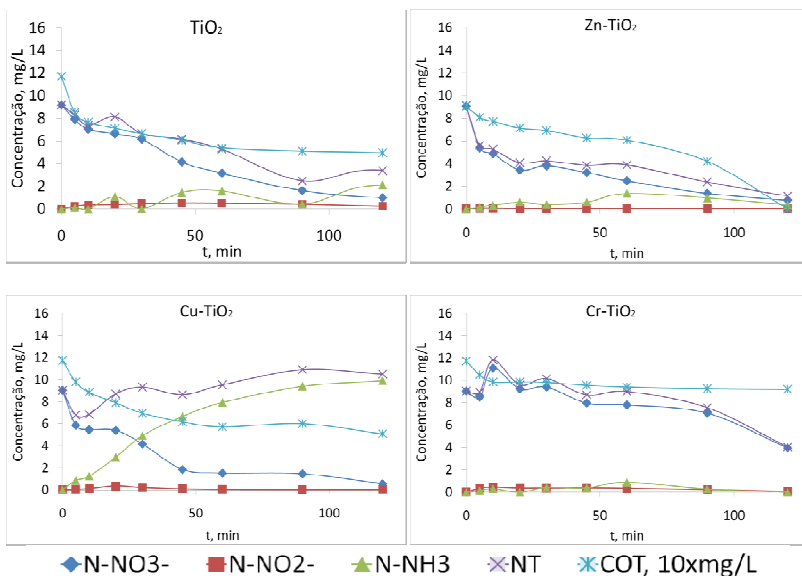


Figura 6-4: Cinética de fotodegradação de nitrato e COT, e formação de amônia e nitrito. pH $\sim 2,5$. TiO_2 , Zn-TiO_2 , Cr-TiO_2 e $\text{Cu-TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$. $\text{NO}_3^- = \sim 0,6 \text{ mM}$ ou $9,0 \text{ mg N L}^{-1}$. $\text{CHOOH} = \sim 9,8 \text{ mM}$ ou $117,4 \text{ mg COT L}^{-1}$. Volume total $2,7 \text{ L}$.

A remoção de nitrato foi maior com o catalisador Zn-TiO_2 do que com o TiO_2 , assim como obteve a menor formação de nitrito e amônia, portanto resultou a maior remoção de nitrogênio total com um menor consumo de ácido fórmico. Com o catalisador Cr-TiO_2 , apesar da baixa formação de nitrito ou amônia, os resultados mostraram menor porcentagem de remoção de nitrato. Com o Cu-TiO_2 , amônia foi o produto formado com maior seletividade, associado à alta atividade do catalisador na redução do nitrato.

A Tabela 6-3 resume a seletividade e conversão total de nitrato a nitrogênio gasoso ao final de 2 horas de reação, utilizando os diferentes catalisadores. Verifica-se que o catalisador Zn-TiO_2 foi o melhor catalisador, tanto em termos de atividade fotocatalítica quanto em relação à seletividade para nitrogênio (95,5%). Isto indica que o Zn exerceu seu papel de íon dopante, ou seja, promover a separação de carga dos pares de vacância-elétron fotoproduzidos por um campo elétrico permanente (Ranjit; Viswanathan, 2004).

A seletividade da reação de redução de nitrato para formar N_2 , quando o catalisador Cu-TiO₂ foi usado, é desprezível, sendo amônia o produto obtido com maior seletividade. Embora o mecanismo da redução fotocatalítica não tenha sido estudado em detalhes, Wehbe et al. (2009) também relataram formação de amônia durante a fotoredução de nitrato utilizando catalisador de cobre (4,2% Pd-1,2% Cu/TiO₂). Estudos posteriores deveriam ser conduzidos para elucidar esses aspectos.

Tabela 6-3: Seletividade S_N e conversão $C\%$ para os catalisadores utilizados considerando tempo de reação de 120 min e de atividade (A) em 20 min.

Catalisador	Seletividade [%]	Conversão [%]	Atividade [$\mu\text{mol}_{\text{NO}_3^-} (\text{min g}_{\text{catalisador}})^{-1}$]
TiO ₂	70,71	87,46	0,92
Zn-TiO ₂	95,45	91,67	14,24
Cr-TiO ₂	98,53	56,29	1,17
Cu-TiO ₂	0,00	93,73	1,32

6.3.3 Efeito de concentração de nitrato e ácido fórmico

O efeito da variação da concentração de CHOOH mantida constante a concentração de NO_3^- e o efeito da variação da concentração de NO_3^- mantida constante a concentração de CHOOH foram avaliados (Figuras 6-4a e 6-4b, respectivamente) durante a reação fotocatalítica utilizando Zn-TiO₂ como catalisador. Em proporções menores do que a demanda teórica de ácido fórmico para a redução de nitrato (CHOOH: $\text{NO}_3^- = 8:1$) (Rengaraj; Li, 2007), os valores de $C\%$ e S_N foram muito baixos. Contudo, à medida que a aumentava a proporção, estes valores aumentavam até atingir um valor máximo, após tal razão, os valores decresciam, principalmente a S_N . Resultados semelhantes foram também reportados por Sá et al. (2009), podendo ser explicado pela maior ocupação dos sítios ativos do TiO₂ pelo agente redutor em muito maior proporção do que a concentração de nitrato.

Na Figura 6-5 verifica-se que a proporção molar ideal de CHOOH: $\text{NO}_3^- \approx 16:1$ – valores máximos de $C\%$ e S_N simultaneamente – ou seja, o dobro da demanda teórica.

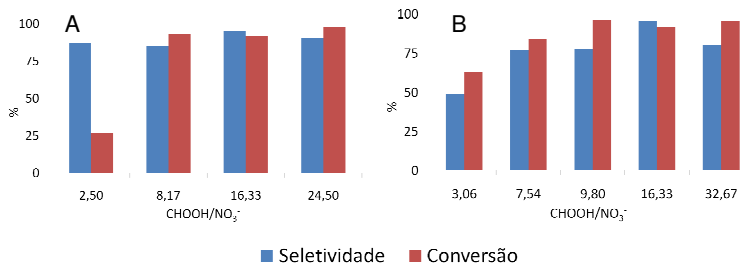


Figura 6-5: Avaliação do efeito da variação da concentração de (A) CHOOH mantido $\text{NO}_3^- = 0,6 \text{ mM}$ e (B) NO_3^- mantido CHOOH = $9,8 \text{ mM}$. $\text{CHOOH}/\text{NO}_3^-$: mM/mM.

6.3.4 Efeito da presença de O_2 dissolvido

Os experimentos para avaliar o efeito da presença de O_2 dissolvido durante a fotoredução catalítica de nitrato utilizando Zn-TiO₂ demonstraram que o O_2 compete com o NO_3^- como o aceptor final de elétrons provenientes da banda de condução do catalisador. A S_N diminuiu de 95,4% para 77,2%, $C\%$ de 91,7% para 87,5%, e a atividade de 14,24 para 4,11 $\mu\text{mol}_{\text{NO}_3^-} \cdot (\text{min } g_{\text{catalisador}})^{-1}$, respectivamente para os experimentos sem e com O_2 dissolvido. Como os testes foram feitos em duas situações extremas, ausência total de oxigênio e excesso de oxigênio, a redução fotocatalítica de nitrato irá ocorrer independentemente da concentração de oxigênio, mas a eficiência será melhor quando a concentração de oxigênio dissolvido tender a zero.

6.3.5 Adsorção de nitrato

Li e Wasgestian (1998) verificaram que a adsorção dos reagentes no TiO₂ mostrou-se ser um importante fator para acelerar a reação. A adsorção dos reagentes pode ser verificada nos experimentos realizados (Figura 6-6). Os experimentos na presença de CHOOH não apresentaram alta adsorção de nitrato, indicando que este reagente compete com o nitrato pelos sítios ativos do catalisador. Ao contrário do que acontece na ausência deste ácido, quando o nitrato é quase completamente adsorvido nos sítios do catalisador. A ausência/presença de oxigênio dissolvido não afetou a adsorção de nitrato, assim como os valores de pH testados (pH neutro e 3,0). O valor de pH pode não ter afetado a adsorção de nitrato devido a baixa concentração inicial de

nitrato no meio, ou seja, aumentando pH do meio acima do ponto isoelétrico do TiO_2 (6,25), a carga negativa da superfície do catalisador aumenta, mas pequenas concentrações de ânions ainda podem ser adsorvidas nos seus sítios ativos (Rengaraj; Li, 2007; Sá et al., 2009; Ahmed et al. 2010).

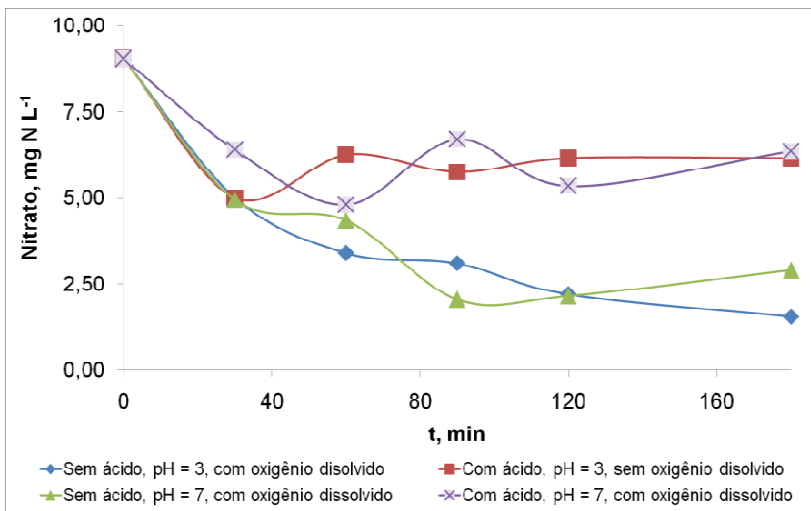


Figura 6-6: Cinética de adsorção de nitrato e ácido fórmico. Efeito da presença e ausência de O_2 dissolvido e HCOOH na adsorção de nitrato no catalisador Zn-TiO_2 . $\text{Zn-TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$. $\text{NO}_3^- = \sim 0,6 \text{ mM}$ ou $9,0 \text{ mg N L}^{-1}$. $\text{CHOOH} = \sim 9,8 \text{ mM}$ ou $117,4 \text{ mg COT L}^{-1}$.

6.4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados das análises de caracterização e dos experimentos de fotoredução de nitrato mostraram que o catalisador Zn-TiO_2 feito pela fotodeposição do metal no suporte de dióxido de titânio apresentou melhores resultados do que o próprio TiO_2 e do que os demais suportes dopados (Cu-TiO_2 e Cr-TiO_2) na redução fotocatalítica de nitrato. Por apresentar maior seletividade na conversão a N_2 , conversão e atividade, o Zn-TiO_2 mostra ser uma opção de fotocatalisador ambientalmente favorável na redução de nitrato abaixo do limite estabelecido para o consumo humano ou para garantir que efluentes atinjam o limite de descarte estabelecido por órgãos ambientais competentes sem que haja formação de sub-produtos não

desejados. Quanto a necessidade em manter um ambiente redutor, como os testes foram feitos em duas situações extremas, ausência total de oxigênio e excesso de oxigênio, observou-se que a redução fotocatalítica de nitrato irá ocorrer independentemente da concentração de oxigênio, mas a eficiência será melhor quando não houver outro agente oxidante além do nitrato.

REFERÊNCIAS

Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, 261 (1-2), 3-18, 2010.

Chen, C.; Wang, Z.; Ruan, S.; Zou, B.; Zhao, M.; Wu, F. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. **Dyes and Pigments**, 77 (1), 204-209, 2008.

Fan, X.; et al. The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 284, 155-160, 2008.

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, 63, 515-582, 2008.

Gao, W.; Jin, R.; Chen, J.; Guan, X.; Zeng, H.; Zhang, F.; Guan, N. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate. **Catalysis Today**, 90, 331-336, 2004.

Jin, R.; Gao, W.; Chen, J.; Zeng, H.; Zhang, F.; Liu, Z.; Guan, N. Photocatalytic Reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loades MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst. **Journal of Photochemistry and and Photobiology A: Chemistry**, 162, 585-590, 2004.

Kim, Y.; Lee, J.; Jeong, H.; Lee, Y.; Um, M.-H.; Jeong, K. M.; Yeo, M.-K.; Kang, M. Methyl orange removal over Zn-incorporated TiO₂ photocatalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 14 (3), 396-400, 2008.

Li, Y.; Wasgestian, F. (1998). Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO₂ by oxalic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 112, 255-259.

Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, 147, 1–59, 2009.

Mori, T.; Suzuki, J.; Fujimoto, K.; Watanabe, M.; Hasegawa, Y. Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 23, 283–289, 1999.

NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version).

OECD. **Environmental Outlook to 2030**. OECD Publishing, 2008. ISBN: 9789264040489,

Ranjit, K. T.; Viswanathan, B. Photocatalytic reduction of nitrate and nitrite ions over doped TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 107, 215-220, 1997.

Rengaraj, S.; Li, X.Z. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. **Chemosphere**, 66, 930–938, 2007.

Sá, J.; Agüera, C. A.; Gross, S.; Anderson, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 85, 192–200, 2009.

Settle, Frank A. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall, Prentice-Hall PTR, 995p, 1997. ISBN 0131773380

Tjong, S.C. **Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships**. Elsevier Science, 2006.

Trenczek-Zajac, A.; et al. Influence of Cr on structural and optical properties of TiO₂:Cr nanopowders prepared by flame spray synthesis. **Journal of Power Sources**, 194, 104–111, 2009.

Vogel, Arthur Israel. *Analyse inorganica quantitativa*. 4. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981. 690p. ISBN 8570301146

Wehbe, N.; Jaafar, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.; Miachon, S.; Puzenat, E.; Guilhaume, N. Comparative study of photocatalytic and nonphotocatalytic reduction of nitrates in water. **Applied Catalysis A: General**, 368, 1-8, 2009.

Zhang, F.; Jin, R.; Chen, J.; Shao, C.; Gao, W.; Li, L.; Guan, N. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. **Journal of Catalysis**, 232, 424-431, 2005.

Zou, J.-J.; Zhu B.; Wang, L.; Zhang, X.; Mi, Zhentao. Zn- and La-modified TiO₂ photocatalysts for the isomerization of norbornadiene to quadricyclane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 286, 63-69, 2008.

7 MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DAS REAÇÕES NA REDUÇÃO FOTOCALÍTICA DE NITRATO EM EFLUENTE SINTÉTICO E EFLUENTE REAL UTILIZANDO TiO_2 DOPADO COM ZN COMO CATALISADOR

Artigo a ser enviado a **Water Science & Technology** com o título “Mathematical model and simulation of reactions in photocatalytic reduction of nitrate in synthetic and real wastewater using real TiO_2 catalyst doped with Zn”.

RESUMO

A contaminação das águas com nitrato se origina das atividades agrícolas, industriais ou devido ao desenvolvimento. As principais indústrias que contribuem para a presença de nitrato nas águas são as indústrias de fertilizantes, de explosivos, papel e celulose e alimentos. Alta concentração de nitrato na água pode causar cianose quando ingerido e promover o crescimento de algas. A remoção por filtração avançada e biológica de nitrato pode ser onerosa e gerar resíduos não desejáveis. A fotoredução catalítica de nitrato a N_2 tem sido proposta recentemente. Contudo, a maior parte dos trabalhos não trata dos aspectos cinéticos das reações. Neste trabalho foi estudada cinética de fotoredução do nitrato na presença de ácido fórmico em solução aquosa, bem como a fotoredução do nitrato presente em um efluente líquido industrial, utilizando o catalisador Zn-TiO_2 . O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi proposto e ajustou-se aos dados experimentais em efluente sintético e, após ser adaptado, pode ser utilizado para prever o tempo de reação para remoção de uma determinada concentração de nitrato presente no efluente da indústria frigorífica.

Palavras-chave: Catálise. Efluente. Fotoredução. Langmuir-Hinshelwood. Modelo cinético. Nitrato.

7.1 INTRODUÇÃO

Como apresentado previamente (Capítulo 6), o problema da contaminação de rios com nitrato vem se tornando uma realidade cada vez mais forte (OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), 2008). Os problemas não se restringem apenas ao ecossistema do meio, mas também ao principal agente causador, o ser humano (Capítulo 6; Mori et al., 1999; Rengaraj; Li, 2007; Sá et al., 2009).

Nitrato pode ser removido de matrizes aquosas por processos onerosos, de difícil manutenção e geradores de resíduos que exigem subsequente tratamento, como os processos de troca iônica, osmose reversa e desnitrificação biológica (Capítulo 6; Gao et al., 2004; Jin et al., 2004; Zhang et al., 2005; Wehbe et al., 2009).

Um dos grandes problemas de muitas indústrias é a alta carga de nitrogênio (em forma de amônia, nitrito e nitrato) em seu efluente, como em indústrias de revestimento metálico (Gabaldón et al., 2007), de fertilizantes (Karabelas et al., 2001), de carbonato de sódio (Jadeja; Tewari, 2007), laticínios (Lanyon, 1994), de papel e celulose (Mänttari et al., 2006), entre outras e várias indústrias de alimentos (Vandekerckhove et al., 2008), como as indústrias cárneas e frigoríficos (Luiz et al., 2009).

Os estudos prévios (Luiz et al., 2009, 2010, respectivamente Capítulos 3 e 5) priorizaram o tratamento terciário do efluente final de uma estação de tratamento de efluentes de um frigorífico brasileiro e indicaram que o processo oxidativo avançado (POA) por H_2O_2/UV era o mais indicado para obter água de reúso com o padrão brasileiro de água potável (Portaria 518/04 do Ministério da Saúde) a ser utilizada internamente em processos sem contato direto com produtos alimentares. Contudo, as combinações dos tratamentos apresentados (coagulação + POA H_2O_2/UV e microfiltração + POA H_2O_2/UV , respectivamente) não foram satisfatórias nem são indicadas na remoção de compostos nitrogenados.

Neste contexto, foi realizado outro estudo prévio de fotoredução de nitrato a nitrogênio gasoso pela ação do semicondutor TiO_2 sozinho e dopado com metal (cobre, cromo ou zinco) com a presença de ácido fórmico como o seqüestrante de vacância (Capítulo 6). A seletividade por nitrogênio, a atividade e a conversão de nitrato foram avaliadas e o Zn- TiO_2 foi apontado como o melhor catalisador na fotoredução de nitrato.

Para complementar os estudos de fotoredução de nitrato, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático com base nos experimentos feitos previamente em efluente sintético (Capítulo 6) e comparar a simulação das reações com os dados experimentais em efluente real.

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1 Materiais e métodos analíticos

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica sendo adquiridos de: Nuclear (H_2O_2 , 30 vol., 32 a 36%; CHOOH ; H_2SO_4); Buschle & Lepper (NaOH); Vetec (NaNO_3 ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$). Argônio industrial foi adquirido da White Martins. Amostras de dióxido de titânio foram gentilmente fornecidas pela Sachtleben Chemie (TiO_2 Hombikat UV100) com a forma cristalina 100% de anatase.

Nitrato e as espécies intermediárias de interesse (NO_2^- e NH_3) foram analisadas utilizando kits da Hach Company e lidas no espectrofotômetro DR5000 (Hach Company). Os métodos de análise utilizados são: método de redução por cádmio, método de diazotização e método salicilato. Carbono orgânico total (COT), carbono total (CT), carbono inorgânico (CI) e nitrogênio total (NT) foram analisados pelo método de combustão-infravermelho utilizando o equipamento TOC-V CPH – Total Organic Carbon Analyzer/TNM-1 (Shimadzu). N_2 foi calculado pela diferença entre (NO_3^-) reduzido e ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_3$) formados.

O reator UV utilizado na preparação dos catalisadores e nos experimentos de fotoredução catalítica de nitrato. O reator tinha capacidade de 2,7 L, equipado com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (UVMaxTM) com emissão de 254 nm, potência de 17 W, e taxa de fluxo de fótons de $2,64 \times 10^{-3}$ einstein \times min⁻¹. O reator era encamisado para recirculação de água de resfriamento mantendo a temperatura constante em 20°C.

7.2.2 Preparação e caracterização dos catalisadores

A preparação foi baseada na metodologia proposta por Sá et al (2009) e Zhang et al (2003) apud Sá et al (2009). A descrição da metodologia assim como os experimentos da caracterização e seus resultados estão no Capítulo 6.

7.2.3 Efluente real

O efluente real a ser tratado foi o efluente final de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de um frigorífico de aves. Na ETE, o efluente líquido do frigorífico era tratado pelo tratamento primário (coagulação e floculação) e secundário (lodo ativado) na ETE, sendo neste trabalho definido o ponto de coleta, aquele localizado imediatamente à saída do decantador secundário.

O efluente foi coletado como uma amostra composta de 24h (1 L de amostra coletada por hora por 24 horas seguidas). Uma caracterização mais consistente foi feita com a coleta de três amostras compostas para caracterizar o efluente secundário do frigorífico (Tabela 7-1).

Previamente aos experimentos de fotoredução catalítica de nitrato do efluente real, este foi filtrado simulando em escala de bancada o que foi feito em escala piloto por Luiz et al. (2010) (Capítulo 5) ao utilizar filtro cartucho de 50 µm, filtro de carvão ativado, filtro cartucho de 10 µm. Nesta simulação, membranas da marca Quanty (faixa azul – JP42) foram utilizadas resultando nas características descritas na Tabela 7-1.

Tabela 7-1: Qualidade media do efluente secundário do frigorífico avaliado.

	Amostras compostas	Amostra composta após filtração para os experimentos em efluente real	BRL ¹⁾
pH	6,8 ± 0,6 ²⁾	6,2 – 6,5	6,0 – 9,5
Turbidez, FTU	40 ± 33 ²⁾	22 – 25	5,0
Cor aparente, unidade Pt-Co	217 ± 177 ²⁾	11 – 13	15
Carbono orgânico total, mg L ⁻¹	17,9 ± 14,1 ²⁾	< 5	-
Carbono inorgânico, mg L ⁻¹	11,4 ± 10,6 ²⁾	< 5	-
Carbono total, mg L ⁻¹	29,3 ± 8,4 ²⁾	< 5	-
Coliformes totais, UFC/100 mL	> 10 ⁵ ²⁾	> 10 ⁵	ausência
Nitrato, mg N L ⁻¹	45,9 ± 17,7	39,8 – 41,9	10
Nitrito, mg N L ⁻¹	-	3,74 – 3,77	1
Amônia, mg N L ⁻¹	-	0,4 – 1,0	1,24

²⁾ BRL: padrão brasileiro de água potável (BRL), Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. ²⁾ Dados apresentados por Luiz et al. (2010) (Capítulo 5).

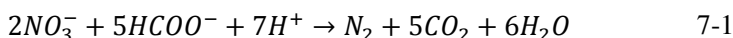
7.2.4 Degradação fotocatalítica de nitrato em efluente sintético

Os experimentos de degradação fotocatalítica foram realizados no reator descrito utilizando Zn-TiO₂ como catalisador. Para os testes com efluente sintético (água destilada + nitrato de sódio + ácido fórmico) o procedimento é o mesmo descrito no Capítulo 6.

7.2.5 Degradação fotocatalítica de nitrato em efluente real

Para os testes em efluente real (efluente tratado de frigorífico + fonte de carbono, caso necessário). Adicionava-se no reator cerca de 2,7 L de efluente real (com remoção prévia de oxigênio dissolvido por borbulhamento de argônio), 2,7 g de catalisador e certo volume de ácido fórmico obtendo um volume final de 2,7L. Em seguida, iniciava-se a reação irradiando-a. A solução era mantida a temperatura ambiente, sob agitação e borbulhamento de gás argônio (Ar) para impedir o surgimento de oxigênio dissolvido no meio. Ácido fórmico foi adicionado como fonte de carbono devido ao efluente real não ter ácidos orgânicos em concentração suficiente para que seja oxidado, doando elétrons (e⁻) via recepção de lacunas (h⁺). Este ácido foi escolhido por ser facilmente decomposto em POAs heterogêneos (como POA UV/TiO₂) (Zhang et al, 2005; Rengaraj; Li, 2007; Sá et al., 2009; Malato et al., 2009; Wehbe et al, 2009).

Apesar de que foi demonstrado no capítulo 6 que a razão molar CHOOH:nitrato = 16 (ou COT:nitrato = 4,18:1) fosse a razão que apresentou os melhores valores de seletividade a nitrogênio e conversão de nitrato, para os testes em efluente real a concentração de ácido fórmico a ser adicionada foi baseada na equação global de redução de nitrato a N₂ (Equação 7-1) sem qualquer formação de intermediários (inclusive de nitrito e amônia) (Zhang et al., 2005).



Pela Equação 7-1, indica-se que a razão molar CHOOH:nitrato = 5:2 (equivalente a razão molar COT:nitrato = 0,65:1) é a razão teórica para a redução direta de nitrato a nitrogênio gasoso. Assim utilizou-se nos experimentos com efluente real a razão molar de COT:nitrato ≈ 0,65, 0,40 e 0,20 que equivalem a CHOOH:nitrato = 2,5, 1,53 e 0,75, respectivamente. Assim, em um tratamento em escala real, a quantidade de ácido fórmico a ser adicionada deve ser descontada da concentração de COT já existente no efluente real.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Modelo cinético

Em sistemas de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador, o modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood (L-H) é um dos mais utilizados (Fujishima et al., 2008; Malato et al., 2009; Ahmed et al., 2010). O modelo L-H descreve a dependência da velocidade de reação observada com a concentração inicial de reagentes, embora seja altamente dependente das características de operação do reator (Ahmed et al., 2010).

Há quatro situações possíveis em que o modelo L-H descreve as reações de fotocatalise entre dois reagentes adsorvidos (o seqüestrante de lacunas (substrato) e o receptor de elétrons) que ocorrem na interface catalisador-meio (aquoso, quando for efluente líquido) (Malato et al., 2009):

- A reação ocorre entre duas substâncias adsorvidas;
- A reação ocorre entre um radical na solução e o substrato a adsorvido;
- A reação ocorre entre o radical ligado à superfície e o substrato em solução; e
- A reação ocorre com ambas espécies em solução.

Foi comprovado anteriormente que o ácido fórmico é adsorvido no catalisador (Capítulo 6), um modelo de L-H foi desenvolvido para nitrato adsorvido reagindo com ácido fórmico em solução (Equações 7-2 e 7-3).



Onde A = nitrato, S = sítio ativo, AS = nitrato adsorvido, B = ácido fórmico, C = nitrogênio, k_{ads} = constante de velocidade da adsorção, k_{des} = constante de velocidade de desorção e k_R = constante de velocidade da reação. Assim a equação de velocidade ou lei de velocidade da adsorção (r_{ads}) e da reação (r_R) são:

$$r_{ads} = k_{ads}C_A C_S - k_{des}C_{AS} \quad 7-4$$

$$r_R = k_R C_{AS} C_B \quad 7-5$$

Onde C_A = concentração de nitrato (mg L^{-1}), C_S = concentração de sítio ativos, C_{AS} = concentração de nitrato adsorvido ou concentração de sítios ativos com nitrato adsorvido, B = concentração de ácido fórmico (mg C L^{-1}), C_C = concentração de nitrogênio N_2 (mg L^{-1}).

Utilizou-se a concentração de B em miligramas de carbono por litro, por esta medida indicar o valor da concentração do carbono orgânico deste ácido orgânico. Desta forma, facilita-se o uso de outras fontes de carbono (ácidos orgânicos) e a verificação se há COT suficiente num efluente real para ocorrer a fotoredução de nitrato.

Considerando que a constante de equilíbrio da adsorção seja $K_{ads} = k_{ads}/k_{des}$ e que a adsorção tende ao equilíbrio ($r_{ads}/k_{ads} \approx 0$), a equação 7-4 fica reduzida na equação 7-6 e a equação 7-5 torna-se a equação 7-7:

$$C_{AS} = K_{ads} C_A C_S \quad 7-6$$

$$r_R = k_R K_{ads} C_A C_B C_S \quad 7-7$$

O balanço de sítios é dado por:

$$C_{TS} = C_S + C_{AS} \quad 7-8$$

$$C_S = \frac{C_{TS}}{k_R C_{AS} C_B} \quad 7-9$$

Assim, realizando as substituições necessárias e tendo a constante aparente de velocidade da reação $k'_R = k_R \cdot C_{TS}$, chega-se na seguinte equação de velocidade da reação:

$$r_R = \frac{k'_R K_{ads} C_A C_B}{1 + K_{ads} C_A} \quad 7-10$$

7.3.2 Aplicação do modelo matemático em efluente sintético

Para comprovar o modelo matemático da velocidade da reação de redução fotocatalítica de nitrato, utilizou-se a forma linearizada da equação 7-10 (Equação 7-11).

$$\frac{C_B}{(r_R)_{inicial}} = \frac{1}{k'_R K_{ads}} \cdot \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k'_R} \quad 7-11$$

Para calcular a velocidade inicial da reação ($r_{R,inicial} = -dC_A/dt$), Fogler (1999) indica um método pela diferenciação numérica de três pontos. De acordo com o ponto inicial, a seguinte equação é utilizada:

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = \frac{-3C_{t_0} + 4C_{t_1} - 2C_{t_2}}{2\Delta t} \quad 7-12$$

Sendo t_n o tempo: $\Delta t = t_2 - t_1 = t_1 - t_0$. Considerando uma equação linear geral $y = ax + b$, temos que $y =$ variável dependente ($C_B/r_{R, inicial}$), $x =$ variável independente ($1/C_A$), $a =$ coeficiente angular ($k'_R K_{ads}$) e $b =$ coeficiente linear ($1/k'_R$). Por conseguinte, para avaliar o modelo cinético, plotou-se os experimentos realizados previamente (Capítulo 6) que mantiveram a concentração inicial de ácido fórmico constante ($CHOOH = 450 \text{ mg L}^{-1} = 117,43 \text{ mg C L}^{-1}$) e variando a concentração inicial de nitrato (4,5, 9,0, 13,5, 18,1 e 45,2 mg N L^{-1}).

O gráfico da Figura 7-1 demonstra que o modelo cinético proposto se ajusta perfeitamente aos dados experimentais da fotoredução catalítica de nitrato a N_2 em efluente sintético utilizando $Zn-TiO_2$ como catalisador. Pela equação da reta obtida, tem-se $K_{ads} = 8,47 \times 10^{-3} \text{ L (mg N)}^{-1}$ e $k'_R = 0,226 \text{ mg N (mg C. min)}^{-1}$.

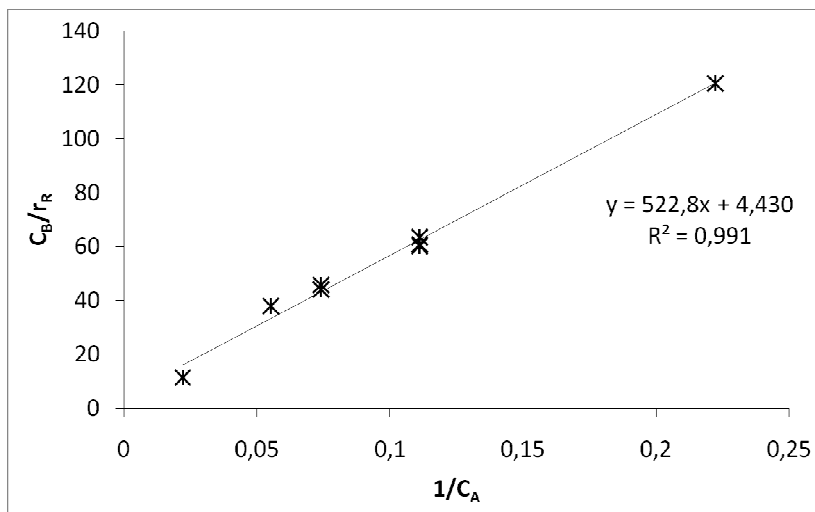


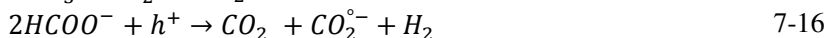
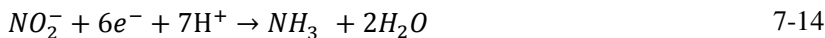
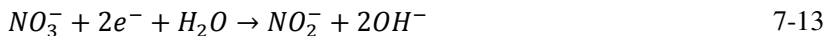
Figura 7-1: Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais de fotoredução catalítica de nitrato a N_2 em efluente solução aquosa utilizando $Zn-TiO_2$ como catalisador e $CHOOH$ como seqüestrante de vacância. $CHOOH = 450 \text{ mg L}^{-1} = 117,43 \text{ mg C L}^{-1}$. $NO_3^- = 4,5, 9,0, 13,5, 18,1 \text{ e } 45,2 \text{ mg N L}^{-1}$. $Zn-TiO_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$.

7.3.3 Comparação dos dados em efluente real com a simulação do modelo matemático

Há poucos trabalhos na literatura que propõem modelos cinéticos de fotodegradação de poluentes presentes em efluentes industriais reais, e nenhum com reação de redução fotocatalítica de nitrato a N_2 . Contudo, sabe-se que o modelo cinético é fortemente dependente da composição do efluente. (Ahmed et al. 2010). Malato et al. (2009) indicaram que a diversidade de compostos orgânicos presentes em um efluente real (medidos por COT) resulta em intermináveis reações com diferentes graus de complexidade. Portanto, o modelo cinético proposto e comprovado em solução aquosa provavelmente não terá o mesmo comportamento em efluente real.

Como a concentração inicial de COT era inferior a 5 mg C L^{-1} e considerando a razão molar teórica para a redução direta de nitrato a nitrogênio gasoso (CHOOH:nitrato = 5:2, Equação 7-1), desconsiderou-se a concentração inicial de COT e adicionou-se ácido fórmico na razão molar CHOOH:nitrato $\approx 2,7, 1,6$ e $1,0$ equivalente a COT:nitrato = $0,7, 0,43$ e $0,26$.

Pela análise das curvas da Figura 7-2, observa-se que o modelo proposto não se ajusta tão bem em efluente real como na solução aquosa. Esta não adequação pode ser atribuída a vários fatores, entre eles a baixa concentração de ácido fórmico adicionada sendo inferior a concentração ideal estimada na razão molar encontrada previamente (Capítulo 6) CHOOH:nitrato $\approx 16:1$ e também inferior a concentração estimada pela razão molar teórica de CHOOH:nitrato = $8:1$ equivalente à redução indireta de nitrato formando nitrito e amônia antes de gerar N_2 (Capítulo 6; Rengaraj; Li, 2007):



Além disso, a presença de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no efluente real modifica tanto as características de adsorção do nitrato como competição pelos elétrons e vacâncias fotogerados, reduzindo assim a velocidade de fotoredução do nitrato. (Figura 7-2).

O desvio do modelo cinético apresentado é notado nos três gráficos apresentados na Figura 7-2. No efluente real, os parâmetros cinéticos foram ajustados de forma a obter uma adequada descrição da curva de decaimento da concentração de nitrato em função do tempo. Observa-se que o valor da constante de velocidade k_R é reduzido à metade quando se compara a cinética de fotoredução do nitrato em solução aquosa e no efluente real. Esse modelo ajustado (Eq. 7.10) às condições reais de tratamento do efluente frigorífico é capaz de descrever adequadamente a cinética de fotoredução do nitrato.

$$-\left(\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} + K_{ads}(C_A - C_{A,0})\right) = k''_R K_{ads} C_B t_{real} \quad 7-10$$

Sendo $k''_R = k'_R/2$.

Contudo, como o objetivo do presente estudo não era eliminar completamente o nitrato, mas diminuir a sua concentração para valores abaixo da Portaria 518/04, os testes foram realizados com adição da quantidade de ácido fórmico necessária para esse fim. Os resultados mostrados na Figura 7-2 mostram que as razões molares de CHOOH:nitrato $\approx 2,7, 1,6$ e $1,0$ permitem atingir este objetivo. Porém, verifica-se na Figura 7-2, que à medida que a razão CHOOH:nitrato diminui, aumenta o desvio entre o modelo cinético proposto e os dados experimentais.

As análises de nitrito e amônia realizadas durante o experimento (Figura 7-3) demonstraram que nitrito também foi reduzido abaixo dos limites da legislação e que a amônia, mesmo não tendo sua concentração reduzida, se manteve abaixo do limite da legislação.

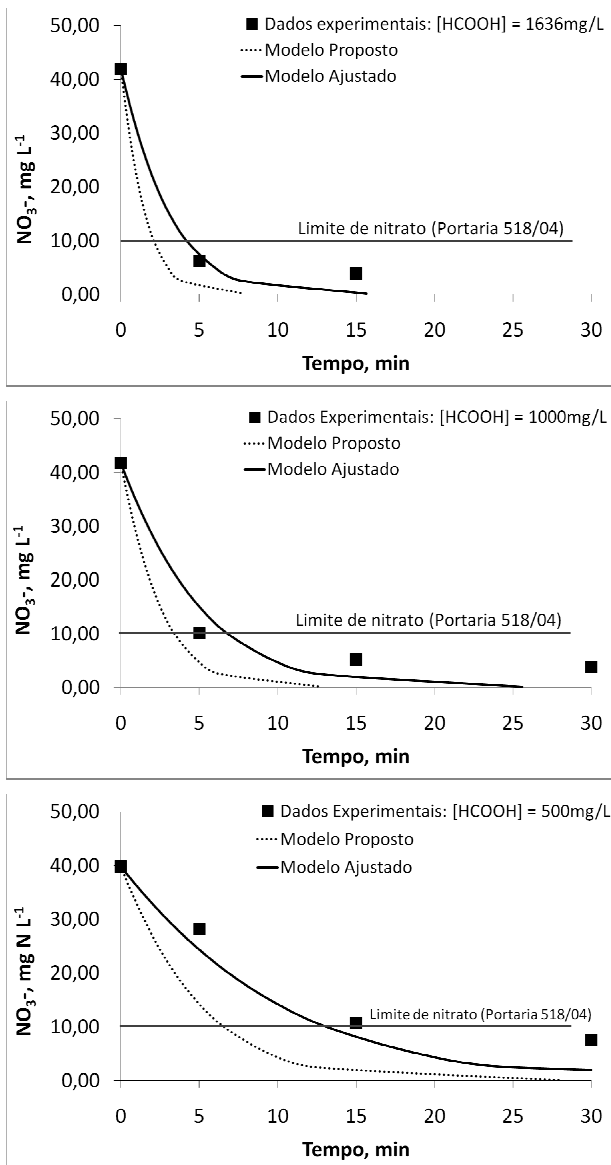


Figura 7-2: Comparação dos dados em efluente real com a simulação do modelo matemático. Razão molar $\text{CHOOH}:\text{nitrato} = 2,7, 1,6$ e $1,0$, respectivamente para $[\text{HCOOH}] = 1636, 1000$ e 500 mg L^{-1} ou $427, 261$ e 130 mg C L^{-1} . Catalisador $\text{Zn-TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Por conseguinte, após a aplicação da microfiltração para a remoção de, principalmente, sólidos em suspensão e da fotoredução catalítica de nitrato com adição de um sequestrante de lacunas (fonte de carbono), torna-se necessário a remoção do excesso desta fonte de carbono, assim como garantir a adequação do efluente aos demais parâmetros que estavam fora dos limites da legislação brasileira (Portaria 518/04 do Ministério da Saúde) reportados no Capítulo 5: cor, turbidez, coliformes totais e pH. Portanto, como o processo mais indicado no Capítulo 5 para a adequação do efluente foi o POA H_2O_2/UV , este processo foi o escolhido para o tratamento final do efluente, porém com a adição de $Zn-TiO_2$, tornando-se um POA heterogêneo ($H_2O_2/UV/Zn-TiO_2$). Após estas etapas, muito provavelmente o objetivo final de potabilização do efluente de um frigorífico terá sido atingido. Portanto, o fluxograma da Figura 7-4 indica as etapas para tratar o efluente secundário de um frigorífico com o objetivo de obter água de reúso com o padrão brasileiro de água potável a ser utilizada internamente em processos sem contato direto com produtos alimentares, reduzindo o consumo de água fresca.

Sabendo da importância do efeito da toxicidade ao adicionar um ácido orgânico em efluente real para aumentar seu conteúdo de matéria orgânica (COT), testes estão sendo feitos para avaliar este parâmetro antes, durante e no término do período de fotoredução catalítica de nitrato a N_2 sem a presença de oxigênio dissolvido. Assim como, também serão feitos testes de toxicidade e análises de COT (para avaliar a mineralização) após o período de fotoredução de nitrato: período de fotomineralização catalítica de matéria orgânica na presença de oxigênio dissolvido e peróxido de hidrogênio (POA $H_2O_2/UV/TiO_2$). Após esta etapa de fotomineralização, certamente todos os parâmetros da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde terão sido respeitados.

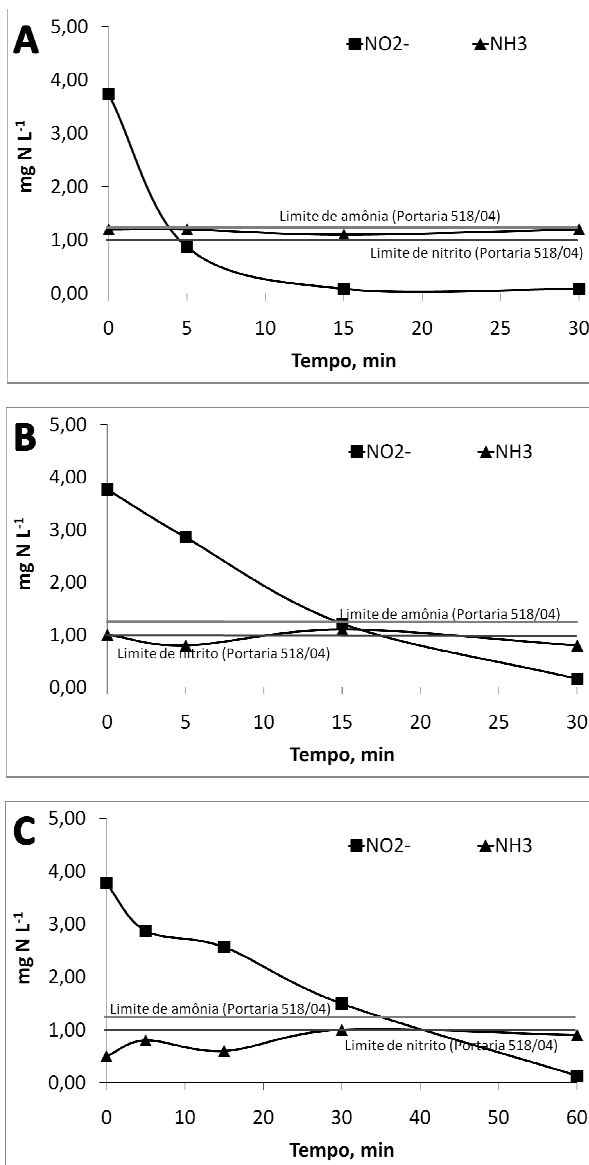


Figura 7-3: Comportamento de nitrito e amônia durante a redução fotocatalítica de nitrato em efluente real. Razão molar CHOOH:nitrato = (A) 2,7, (B) 1,6 e (C) 1,0, respectivamente para $[\text{HCOOH}] = 1636, 1000$ e 500 mg L^{-1} ou $427, 261$ e 130 mg C L^{-1} . Catalisador $\text{Zn-TiO}_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$.

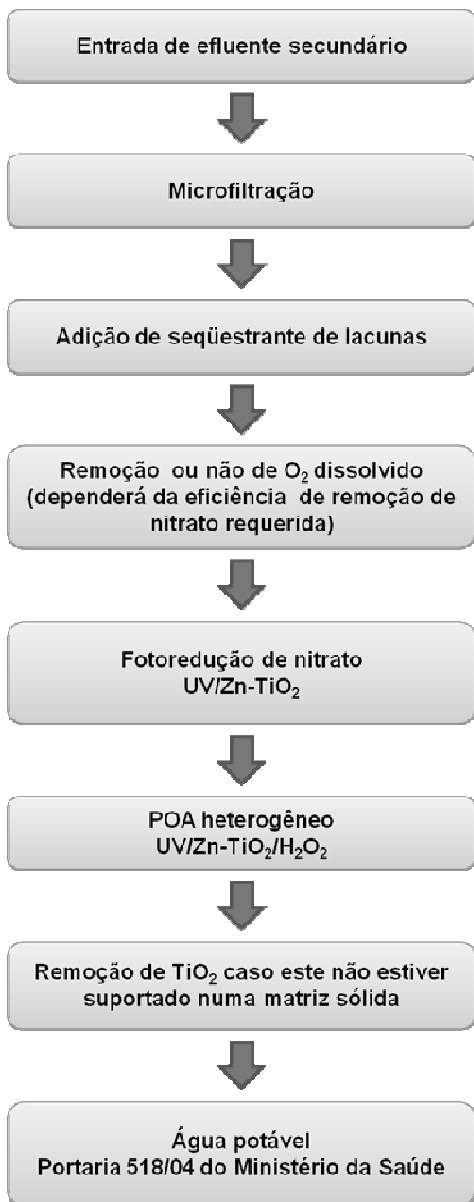


Figura 7-4: Etapas para tratar o efluente secundário de um frigorífico com o objetivo de obter água de reúso com o padrão brasileiro de água potável (Portaria 518/04 do Ministério da Saúde).

7.4 CONCLUSÃO

O modelo cinético proposto foi baseado no modelo de Langmuir–Hinshelwood e apresentou bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,991$) em efluente sintético (água destilada + nitrato de sódio + ácido fórmico). No entanto, o modelo teve que ser adaptado para melhor ajustar aos dados experimentais em efluente real. Em efluente sintético a constante de equilíbrio da adsorção seja $K_{ads} = 8,47 \times 10^{-3} \text{ L (mg N)}^{-1}$ e a constante aparente de velocidade da reação $k'_R = 0,226 \text{ mg N (mg C. min)}^{-1}$, enquanto que para o efluente real obteve-se $k''_R = k'_R/2$. Estes resultados podem ser aplicados a qualquer tipo de efluente, ou seja, efluentes secundários com alta concentração de nitrato e nitrato de qualquer tipo de indústria. Contudo, torna-se necessário alguns testes em escala de bancada para confirmar o modelo proposto e fazer outras modificações, caso necessário.

REFERÊNCIAS

- Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, 261 (1-2), 3-18, 2010.
- Fogler, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, 63 (12), 515-582, 2008.
- Gabaldón, C.; Izquierdo, M.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Penyarroja, J.-M.; Alvarez-Hornos, F.J. Biological nitrate removal from wastewater of a metal-finishing industry. **Journal of Hazardous Materials**, 148(1-2), 485-490, 2007.
- Gao, W.; Jin, R.; Chen, J.; Guan, X.; Zeng, H.; Zhang, F.; Guan, N. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate. **Catalysis Today**, 90, 331-336, 2004.

Jadeja, R.N.; Tewari, A. Effect of soda ash industry effluent on bioaccumulation of metals by seaweeds of coastal region of Gujarat, India. **Journal of Hazardous Materials**, 147(1-2), 148-154, 2007.

Jin, R.; Gao, W.; Chen, J.; Zeng, H.; Zhang, F.; Liu, Z.; Guan, N. Photocatalytic Reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loades MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst. **Journal of Photochemistry and and Photobiology A: Chemistry**, 162, 585-590, 2004.

Karabelas, A. J.; Yiantsios, S. G.; Metaxiotou, Z.; Andritsos, N.; Akiskalos, A.; Vlachopoulos, G.; Stavroulias, S. Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes. **Desalination**, 138(1-3), 93-102, 2001.

Lanyon, L.E. Dairy Manure and Plant Nutrient Management Issues Affecting Water Quality and the Dairy Industry. **Journal of Dairy Science**, 77(7), 1999-2007, 1994.

Luiz, D. B.; Genena, A. K.; José, H. J.; Moreira, R. F.; Schröder, H. F. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. **Water Sci. Technol.**, 60 (7), 1869-1874, 2009.

Luiz, D. B.; Silva, G. S.; Vaz, E. A. C.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. Evaluation of a Hybrid Treatment Plant to Produce High Quality Reuse Water. Aceito no *IWA World Water Congress and Exhibition, Montreal, 19-24 Setembro 2010*. Submetido a *Water Science & Technology*.

Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, 147, 1-59, 2009.

Mänttari, M.; Viitikko, K.; Nyström, M. Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, 272 (1-2), 152-160, 2006.

Mori, T.; Suzuki, J.; Fujimoto, K.; Watanabe, M.; Hasegawa, Y. Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 23, 283-289, 1999.

OECD. **Environmental Outlook to 2030**. OECD Publishing, 2008. ISBN: 9789264040489,

Rengaraj, S.; Li, X.Z. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi^{3+} - TiO_2 nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. **Chemosphere**, 66, 930–938, 2007.

Sá, J.; Agüera, C. A.; Gross, S.; Anderson, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, 85, 192–200, 2009.

Vandekerckhove, A.; Moerman, W.; Van Hulle, S.W.H. Full-scale modelling of a food industry wastewater treatment plant in view of process upgrade. **Chemical Engineering Journal**, 135 (3), 185-194, 2008.

Wehbe, N.; Jaafar, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.; Miachon, S.; Puzenat, E.; Guilhaume, N. Comparative study of photocatalytic and nonphotocatalytic reduction of nitrates in water. **Applied Catalysis A: General**, 368, 1-8, 2009.

Zhang, F.; Jin, R.; Chen, J.; Shao, C.; Gao, W.; Li, L.; Guan, N. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO_2 catalyst with fine silver clusters. **Journal of Catalysis**, 232, 424–431, 2005.

8 CONCLUSÕES GERAIS

A caracterização através de técnicas de LC-MS do efluente tratado de uma indústria frigorífica identificou apenas a presença de compostos detectáveis por LC-MS (menos voláteis). Vários micropoluentes foram detectados, tais como nonilfenol (NP) e octilfenol, sulfonatos de alquilbenzeno lineares, triclosan, ibuprofeno, etoxilato de octilfenol e etoxilato de nonilfenol (NPEO), polietileno glicol (PEG), eritromicina, sulfametoxazol e sulfadimidina. Apenas NP, NPEO e PEG foram ainda observados nas amostras após o tratamento terciário aplicado (coagulação com sulfato férrico + UV/H₂O₂).

A degradação do antibiótico macrolídeo eritromicina em solução aquosa foi estudada e detalhes, utilizando técnicas de LC-MS para acompanhamento cinético da degradação por oxidação (ozonização, O₃/UV, O₃/H₂O₂ e H₂O₂/UV). Foram identificados, pela primeira vez, seis produtos primários de oxidação da eritromicina resultantes da ozonização e quatro produtos de degradação foram detectados pela reação com os radicais •OH (presentes nos processos de oxidação avançada testados POA O₃/UV, O₃/H₂O₂ e H₂O₂/UV). Dois dos produtos primários de degradação são comuns a todos os processos aplicados.

O processo mais rápido para a oxidação de eritromicina foi a ozonização, porém menor percentual de mineralização. Enquanto que os tratamentos por POA resultaram em maior percentual de mineralização, devido a não seletividade de oxidação dos radicais hidroxilas formados.

As diferentes combinações de tratamentos incluindo coagulação, microfiltração, processos oxidativos e ultrafiltração foram avaliadas ao efluente real. A primeira combinação foi coagulação de sulfato férrico seguida de UV ou POA H₂O₂/UV, cujos experimentos foram feitos em escala de bancada. A aplicação da radiação UV foi efetiva para degradar compostos orgânicos presentes em efluentes secundários de frigorífico, mas o tempo de tratamento é demasiadamente longo se comparado ao POA. Nas condições avaliadas, o POA H₂O₂/UV foi 5,2 vezes mais rápido do que a simples radiação UV na eliminação de compostos que mostram uma absorbância em 254 nm (UV₂₅₄, compostos aromáticos). Além disso, dentre os micropoluentes encontrados por LC-MS no efluente secundário, apenas alguns permaneceram e em menor quantidade após este POA. POA H₂O₂/UV pode ser considerado como uma alternativa mais rápida, eficiente e econômica para o tratamento de

efluente de abatedouros com o intuito de reúso de água potável indireto nesta indústria de alimentos.

Em escala piloto, foram testados quatro tratamentos híbridos terciários foram avaliados: T1 (microfiltração + filtro cerâmico + ultrafiltração), T2 (T1 + ultravioleta), T3 (microfiltração + H₂O₂) e T4 (T3 + POA H₂O₂/UV). O melhor tratamento foi novamente a combinação com POA H₂O₂/UV (T4). A cinética de desinfecção por este tratamento seguiu cinética de primeira ordem: $k_{T4} = 0.00943 \text{ s}^{-1}$. Três zonas diferentes (A, B, C) foram observadas na cinética de degradação de UV₂₅₄ (cinética de pseudo-primeira ordem): k' diminuiu ao longo do tempo ($k'_A > k'_B > k'_C$).

Após o T4 proposto acima, o único parâmetro fora do limite determinado pela Portaria 518/04 do Ministério da Saúde foi a concentração de nitrato.

A fotoredução do nitrato foi proposta como tratamento final, utilizando novos catalisadores dopados com zinco, cobre ou cromo.

O fotocatalisador Zn-TiO₂ apresentou a maior atividade catalítica e seletividade para nitrogênio na ausência de oxigênio dissolvido e em pH ácido. Com estes dados experimentais, um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi proposto. Tal modelo ajustou-se perfeitamente aos dados experimentais em efluente sintético (água pura + nitrato de sódio + ácido fórmico). Obteve as constantes cinéticas constante de equilíbrio da adsorção $K_{ads} = 8,47 \times 10^{-3} \text{ L (mg N)}^{-1}$ e constante de velocidade da reação $k'_R = 0,226 \text{ mg N (mg C. min)}^{-1}$. Entretanto o modelo teve que ser adaptado ($k''_R = k'_R/2$.) na descrição da cinética de fotoredução de nitrato em efluentes reais devido à presença de outros contaminantes dissolvidos que atuam competitivamente por elétrons e vacâncias fotogeradas.

O modelo de tratamento terciário proposto no Capítulo 7 pode ser aplicado ao efluente urbano, rural ou proveniente de qualquer tipo de indústria cujo problema para ser reutilizado com as características de água potável (Portaria 518/04, Ministério de Estado da Saúde) seja a presença de sólidos em suspensão (mesmo que em baixa concentração), matéria orgânica dissolvida, microluentes ou poluente traços e alta concentração de nitrato e nitrito. Contudo, testes laboratoriais devem ser realizados para avaliar a eficiência de cada etapa do processo, principalmente do modelo cinético proposto da fotoredução catalítica de nitrato.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões de trabalhos para complementação deste estudo estão relacionadas a uma maior eficiência do processo de fotoredução de nitrato. Testes para avaliar outros sequestrantes de lacunas, além do ácido fórmico, a concentração ótima de metal zinco no suporte de TiO_2 e a concentração de catalisador na solução devem ser conduzidos. Também devem ser realizados estudos para avaliar a toxicidade e a mineralização da matéria orgânica com a adição de H_2O_2 (resultando em POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Zn-TiO}_2$) após a fotoredução de nitrato para eliminar o restante da matéria orgânica adicionada (sequestrante de lacunas). Após esta etapa de fotomineralização, certamente todos os parâmetros da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde deverão ter sido respeitados após a seguinte combinação de tratamento: 1) microfiltração, 2) adição de sequestrante de lacunas, 3) $\text{UV}/\text{Zn-TiO}_2$, 4) H_2O_2 (POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Zn-TiO}_2$).

10 ANEXO I

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Luiz, D. B. ; Genena, A. K. ; José, H. J. ; Moreira, R. F. P. M. ; Schröder, H. Fr. . Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV. **Water Science and Technology**, v. 60, p. 1869, 2009.

Floriani, S. L. ; Virmond, E. ; Luiz, D. B. ; Althoff, C. A. ; José, H. J. ; Moreira, R. F. P. M. . Potential of Industrial Solid Wastes as Energy Sources and Gaseous Emissions Evaluation in a Pilot Scale Burner (ES2008-54355). **Journal of Energy Resources Technology**, v. 132, p. 011003-7, 2010.

Luiz, D. B.; Genena, A. K.; Virmond, E.; José, H. J.; Moreira, R. F.; Gebhardt, W., Schröder, H. F. Identification of degradation products of erythromycin A arising from ozone e AOP treatment. **Water Environ. Res.**, 82, 797-805, 2010.

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Luiz, D. B. ; Genena, A. K. ; José, H. J. ; Moreira, R. F. P. M. ; Schröder, H. Fr. . Treatment of Slaughterhouse Wastewater - Kinetics of Degradation Applying UV-Radiation or H₂O₂/UV. In: **AOP5 - 5th IWA-Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment**, 2009, Berlin. Proceedings, 2009.

Luiz, D. B. ; Genena, A. K. ; José, H. J. ; Moreira, R. F. P. M. ; Schröder, H. Fr. . Tertiary Treatment of Slaughterhouse Wastewater using Ferric Coagulation Followed by UV or UV/H₂O₂ processes. In: **10th international chemical and biological engineering conference – CHEMPOR**, 2008, Braga. Proceedings of the 10th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR. Braga : Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Biológica, 2008. v. 1. p. 1541-1543.

Luiz, D. B. ; Genena, A. K. ; José, H. J. ; Moreira, R. F. P. M. . Aplicação de processos de oxidação avançada e coagulação química para o tratamento de efluentes líquidos de incubatório de aves em escala piloto. In: **IV EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados**, 2007. IV EPOA, 2007.

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Virmond, E. ; Luiz, D. B. ; Floriani, S. L. ; Moreira, R. F. P. M. ; José, H. J. . Utilização de Biomassa como Fonte de Energia e Controle de Emissões Atmosféricas. In: **Congresso Internacional de Agroenergia**, 2006, Londrina. CONAE 2006, 2006.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

D. B. Luiz, G. S. Silva, E. A. C. Vaz, H. J. José and R. F. P. M. Moreira. Evaluation of Hybrid Treatments to Produce High Quality Reuse Water. **Water Science and Technology**, 2010.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

IWA World Water Congress and Exhibition. Evaluation of a Hybrid Treatment Plant to Produce Reuse Water. 2010. (Congresso).

AOP5 - 5th IWA-Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. Treatment of Slaughterhouse Wastewater - Kinetics of Degradation Applying UV-Radiation or H₂O₂/UV. 2009. (Congresso).

10th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR. Tratamento Terciário de Efluente de Abatedouro usando Coagulação Férrica seguida por processos UV ou UV/H₂O₂. 2008. (Congresso).

IV EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Aplicação de processos de oxidação avançada e coagulação química para o tratamento de efluentes líquidos de incubatório de aves em escala piloto. 2007. (Encontro).

III Workshop Gestão e Reúso de Água na Indústria. Tratamento de correntes segregadas de efluentes. 2007.