

**UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17 α -ETINILESTRADIOL EM
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA POR TRATAMENTO ANAERÓBIO EM
REATOR TIPO UASB COMBINADO COM PROCESSOS AVANÇADOS DE
OXIDAÇÃO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2020

FERNANDO RODRIGUES DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17 α -ETINILESTRADIOL EM
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA POR TRATAMENTO ANAERÓBIO EM
REATOR TIPO UASB COMBINADO COM PROCESSOS AVANÇADOS DE
OXIDAÇÃO**

**Degradation of Atrazine, Rifampicin and 17 α -Ethinylestradiol in Synthetic Wastewater
by Anaerobic Treatment in UASB-Type Reactor Combined with Advanced Oxidation
Processes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais. Linha de Pesquisa: Processos Químicos e Biotecnológicos de Tratamento e Valorização de Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2020



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Silva, Fernando Rodrigues da

Degradação de atrazina, rifampicina e 17 α -etinilestradiol em água residual sintética por tratamento anaeróbio em reator tipo UASB combinado com processos avançados de oxidação [recurso eletrônico] / Fernando Rodrigues da Silva. -- 2020.

1 arquivo texto (202 f.): PDF; 2,88 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 27 maio 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2020.

Bibliografia: p. 186-202.

1. Ciência e tecnologia - Dissertações. 2. Reator UASB. 3. Testes de toxicidade. 4. Micropoluentes. 5. Digestão anaeróbia. 6. Águas residuais - Purificação - Oxidação. I. Liz, Marcus Vinícius de, orient. II. Passig, Fernando Hermes, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Manguiera

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 134

A Dissertação de Mestrado intitulada: **DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA POR TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB COMBINADO COM PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Fernando Rodrigues da Silva**, no dia 18 de fevereiro de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais, linha de pesquisa: Processos Químicos E Biotecnológicos De Tratamento E Valorização De Resíduos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência E Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.Dr.Marcus Vinicius de Liz- Presidente -UTFPR

Prof^a.Dr^a.Karina Querne de Carvalho Passig - UTFPR

Prof^a.Dr^a.Camila Costa de Amorim Amaral - UFMG

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

*Dedico este trabalho à minha mãe **Vera Lucia** e ao meu
padrasto **Odair**, que sempre me incentivaram, me
apoiaram e fizeram tudo o que estava ao seu alcance para
me auxiliar na busca por meus objetivos*

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos seres de luz que têm iluminado a minha trajetória desde sempre, que me clareiam os pensamentos e ideias nos momentos mais atordoantes, que têm me dado a oportunidade de convívio com pessoas muito especiais, que, certamente, me auxiliam no processo de evolução constante. Por me socorrer em todos os momentos de necessidade, por conceder tantas oportunidades que nunca imaginei poder experimentar, pela vida.

À minha mãe Vera Lucia e ao meu padrasto Odair. Não há palavras que possam denotar o quanto sou grato pelo apoio de vocês. Vocês sempre me incentivaram, depositaram confiança, credibilidade, priorizaram a minha educação e fizeram tudo o que estava ao alcance de vocês (até mesmo o que não estava) e, também, ao meu pai Francisco.

Aos meus orientadores prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz e prof. Dr. Fernando Hermes Passig, por todo conhecimento, apoio e por ter confiado em mim para desenvolvimento deste trabalho. Prof. Fernando, as suas contribuições e indagações, embora de forma direta, foram sempre muito esclarecedoras e ajudaram à melhoria constante. Prof. Marcus, as conversas contigo acerca do trabalho sempre me deixaram muito preocupado com as atividades que tinham que ser realizadas, sempre saía com a sensação de que eu não sei absolutamente nada dos processos avançados de oxidação e de técnicas analíticas pertinentes, mas agradeço pela paciência, por ter me depositado confiança e, em um cenário escasso de recursos financeiros, por ter disponibilizado parte do seu projeto CNPq para ser possível a realização desse estudo. O pouco que hoje sei sobre a temática é graças a oportunidade que você me deu. A sua postura profissional e vontade de ensinar serão aprendizados que levarei para toda minha vida.

Às profas. Dra. Adriane Martins de Freitas, Dra. Karina Querne de Carvalho Passig e Dra. Camila Costa de Amorim Amaral por todas as contribuições feitas na qualificação e/ou durante a defesa desse trabalho. Os apontamentos sempre foram muito pertinentes e auxiliaram na melhoria da pesquisa e aprimoramento da discussão dos resultados. Profa. Adriane, obrigado por todos os esclarecimentos ecotoxicológicos.

À aluna de doutorado do PPGECA Aldria Diana Bellini, pela ajuda na montagem do reator tipo UASB.

Aos alunos do GPTec, que auxiliaram de forma direta para realização de atividades. Rafaela, por sempre me ajudar em tudo que foi solicitado, pelo companheirismo, pelas conversas e momentos compartilhados que levarei guardados comigo. À Mariana e ao

Roberson, por terem “cuidado” do reator nos momentos que precisei me ausentar. À Gabriella que durante o último semestre trabalhou comigo em sua IC. À Adriana pela ajuda nas leituras de sementes de *L. sativa*. À aluna de IC do laboratório de ecotoxicologia Paloma, pelos ensaios com *D. magna* e à profa. Dra. Wanessa Ramsdorf, que fez possível a parceria.

À bolsista de pós-doutorado Dra. Liziê Prola por todas as conversas, pelos ensinamentos, por ter tirado as minhas dúvidas mais fundamentais de química, pelas prévias das apresentações do meu trabalho, pelos momentos de descontração e, juntamente com a Adriana (equatoriana mais brasileira que já conheci), pelos *breaks* para “ar puro”.

Aos meus amigos queridos, que tive o prazer de dividir um lar, Hélen e Ketinny, que embora fossemos filhos da mesma instituição e curso de graduação, o mestrado nos aproximou de modo nunca imaginado, e ao Pedro, outro Mato Grossense que me deu o prazer de ser amigo e conviver cotidianamente. À Renata, a gaúcha mais *good vibes*/avoada que eu conheci na minha vida, a pessoa que me fez gostar de chimarrão. Vocês, certamente, fizeram com que a carga do mestrado fosse mais leve, prazerosa, mais alegre e me deram forças para continuar sempre. Muito obrigado por todas conversas sobre assuntos sérios e outros nem tantos, espero que nosso grupo de mensagens, assim como esse sentimento, nunca morram.

Aos amigos Eduarda, Tatiani, Viviani e Jonathan, todos os momentos que passamos juntos foram sempre de muita alegria e me ajudaram a recarregar as energias.

Às profas. Dra. Juliana Kloss e MSc. Maria Teresa Badoch, que me receberam na organização do I e II SIMDAQBi, o laço profissional e de amizade que construímos foi incrível.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade de utilizar a infraestrutura e recursos para concretização desse trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, que enriqueceram a minha trajetória acadêmica e pela oportunidade de participar como representante discente no Colegiado, tendo me demonstrado as dificuldades, burocracias e anseios da academia, o aprendizado que tive foi imenso.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) pela oportunidade de operação dos equipamentos pertinentes à realização desse trabalho, à técnica Rubia Bottini e bolsista técnica Suelen Angeli, por terem realizado as análises de série de carbono, ajustando os horários em meio à tanta demanda. Ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA) pela oportunidade de operação do HPLC-DAD-FLD, que contribuiu muito para meu processo de aprendizagem. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de

Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos durante o mestrado (Código 001).
Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo recurso
cedido por meio do financiamento (N. do Financiamento Processo 458362/2014-0).

Que o Universo lhes retribua em toda positividade possível.

Muito obrigado!

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana”.

Carl Jung

RESUMO

SILVA, Fernando Rodrigues. **Degradação de Atrazina, Rifampicina e 17 α -Ethinilestradiol em Água Residuária Sintética por Tratamento Anaeróbio em Reator tipo UASB Combinado com Processos Avançados de Oxidação.** 2020, 202 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação de Atrazina (ATZ), Rifampicina (RIF) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em água residuária sintética por Fotólise UVC e processos avançados de oxidação (AOPs) UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton de modo isolado e, pela primeira vez na literatura, como pós-tratamento de reator tipo UASB com monitoramento ecotoxicológico. Para isso, um reator tipo UASB foi montado em vidro, volume útil de 14L, operado com carga orgânica volumétrica média 2,09 kg DQO m⁻³d⁻¹ e fortificação média de 390,8 μ g L⁻¹ de ATZ, 220,8 μ g L⁻¹ de RIF e 120,3 μ g L⁻¹ de EE2. Monitorou-se o reator biológico a partir de variáveis físico-químicas e capacidade de remoção dos micropoluentes. O método analítico para determinação desses analitos foi desenvolvido em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-DAD-FLD) aliada à pré-concentração de 1.000 vezes por extração em fase sólida (SPE). Os ensaios de degradações por Fotólise UVC e AOPs foram realizados em reator fotoquímico convencional (1.000 mL) em bateladas nos tempos de 30, 60 e 90 min. A fonte de radiação à Fotólise UVC, UVC/H₂O₂ e foto-Fenton foi realizada através de lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W imersa nas matrizes. O processo UVC/H₂O₂ foi conduzido com radiação UVC (bulbo de quartzo) e restabelecimento de H₂O₂ em 100 mg L⁻¹ a cada 15 minutos, enquanto a radiação para reações foto-Fenton foi UVA-Vis (bulbo de vidro). As degradações Fenton e foto-Fenton foram conduzidas em pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄•7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂. A toxicidade aguda foi analisada com *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa*. O método analítico para determinação dos micropoluentes apresentou linearidade adequada ($r^2 > 0,99$) e os níveis de recuperação dos analitos em SPE ficaram entre 70 e 120%. Os limites de detecção dos micropoluentes (HPLC-SPE) foram de 2,8 ng L⁻¹ para ATZ, 3,4 ng L⁻¹ para RIF e 3,1 ng L⁻¹ para EE2. O reator tipo UASB apresentou estabilidade da digestão anaeróbia com remoções médias de 90% de DQO_{total} e 80% de DQO_{solúvel} e, embora não tenha função de tratar micropoluentes, foram verificadas remoções médias de 16,5% de ATZ, 45,9% de RIF e 15,7% de EE2. Os tratamentos isolados por Fotólise UVC e UVC/H₂O₂ em 90 min e nos pós-tratamentos do efluente do tratamento biológico por UVC/H₂O₂ e foto-Fenton em todos os tempos estudados (30, 60 e 90 min) demonstraram remoções globais dos micropoluentes em níveis superiores ao limite de detecção do método analítico (HPLC-SPE). Embora as matrizes do substrato antes e após reator biológico fossem diferentes (carbonatos, bicarbonatos e matéria orgânica), só foi verificada diferença significativa ($\alpha = 0,05$) de remoção geral dos analitos no processo Fenton (isolado e combinado). Os tratamentos isolados demonstraram maiores remoções de nitrogênio amoniacal. As maiores remoções de fósforo total foram observadas no pós-tratamento foto-Fenton em 90 minutos e apenas esse tratamento não apresentou efeito tóxico agudo para *Daphnia magna* e sem efeito ecotoxicológico para sementes de *Lactuca sativa*. De modo geral, os tratamentos mais indicados para polimento do efluente do reator tipo UASB foram: UASB-foto-Fenton-90min > UASB-UVC/H₂O₂-60min > UASB-UVC/H₂O₂-90min.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Efeito de matriz. HPLC-DAD-FLD-SPE. POA. Ecotoxicidade.

ABSTRACT

SILVA, Fernando Rodrigues **Degradation of Atrazine, Rifampicin and 17 α -Ethinylestradiol in Synthetic Wastewater by Anaerobic Treatment in UASB-type Reactor Combined with Advanced Oxidation Processes.** 2020, 202 s. Thesis (Master's in Environmental Science and Technology) – Federal University of Technology-Paraná, Curitiba, 2020.

This study aimed to investigate the degradation of Atrazine (ATZ), Rifampicin (RIF) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in synthetic wastewater via Photolysis UVC and advanced oxidation processes (AOPs) UVC/H₂O₂, Fenton and photo-Fenton as isolated and, for the first time in the literature, as UASB type reactor post-treatment with ecotoxicological monitoring. A UASB-type reactor built in glass with 14L of useful volume was operated with an average organic loading rate of 2.09 kg COD m⁻³d⁻¹ and average spiking of 390.8 μ g L⁻¹ of ATZ, 220.8 μ g L⁻¹ of RIF and 120.3 μ g L⁻¹ of EE2. Physicochemical parameters and micropollutants removal were analyzed to monitor biological reactor. The analytical method to determine these chemicals was developed using high-performance liquid chromatography (HPLC-DAD-FLD) combined with 1,000 times pre-concentration by solid phase extraction (SPE). Degradation tests by Photolysis UVC and AOPs were carried out in a conventional photochemical reactor (1,000 mL) in batches at 30, 60 and 90 min. The radiation source for Photolysis UVC and AOPs was performed through a high-pressure mercury-vapor lamp 125 W immersed into matrices. The UVC/H₂O₂ process was conducted with UVC radiation (quartz bulb) and H₂O₂ was reestablished in 100 mg L⁻¹ at every 15 minutes. The radiation for photo-Fenton reactions was UVA-Vis (glass bulb). The Fenton and photo-Fenton degradations were carried out at pH 2.8, 5 mg L⁻¹ of FeSO₄·7H₂O and 50 mg L⁻¹ of H₂O₂. Acute toxicity was monitored by *Daphnia magna* and *Lactuca sativa* seeds. The analytical method to determine micropollutants showed adequate linearity ($r^2 > 0.99$) and SPE recovery levels were between 70 and 120%. Micropollutants limits of detection (HPLC-SPE) were 2.8 ng L⁻¹ for ATZ, 3.4 ng L⁻¹ for RIF and 3.1 ng L⁻¹ for EE2. UASB-type reactor showed stability of anaerobic digestion with average removals of 90% for total COD and 80% soluble COD and, although it has not been designed to treat micropollutants, it removed 16.5% of ATZ, 45.9% of RIF and 15.7% of EE2. Isolated treatments by Photolysis UVC and UVC/H₂O₂ in 90 min as well as the biological effluent post-treatments via UVC/H₂O₂ and photo-Fenton at 30, 60 and 90 min demonstrated micropollutants global removals in higher levels than the HPLC-SPE limits of detection. Although the synthetic wastewater matrices before and after the biological treatment were different (carbonates, bicarbonates and organic matter), there was only significant difference ($\alpha = 0.05$) in the micropollutants global removal via Fenton process (isolated and combined). The isolated treatments showed greater ammoniacal nitrogen removals. The greatest total phosphorus removal was observed in photo-Fenton post-treatment in 90 min and only this treatment did not present acute toxic effect for *Daphnia magna* and no significative ecotoxicological effect for *Lactuca sativa* seeds. In general, the most suitable treatments for polishing the type-UASB effluent were: UASB-foto-Fenton 90min > UASB-UVC/H₂O₂-60min > UASB-UVC/H₂O₂-90min.

Keywords: Emerging contaminants. Matrix effect. HPLC-DAD-FLD-SPE. AOP. Ecotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vias metabólicas da digestão anaeróbia.....	30
Figura 2. Funcionamento esquemático de um reator tipo UASB	33
Figura 3. Mecanismos de degradação da molécula por fotólise	38
Figura 4. Representação esquemática das etapas da pesquisa desenvolvidas neste trabalho.	49
Figura 5. Esquema gráfico do reator tipo UASB desenvolvido. 1, afluyente; 2, efluente no perfil longitudinal do tratamento; 3, efluente tratado; 4, saída do biogás e controle do selo hídrico; 5, bomba alimentadora; 6, reservatório do substrato fortificado com ATZ, RIF, E2 e EE2; 7, reservatório do efluente sintético sem fortificação.	55
Figura 6. Reator tipo UASB: A, montagem; B, início da operação; C, após estabilização.	56
Figura 7. Rotina experimental para pré-concentração de 1.000 vezes a partir da extração em fase sólida.	61
Figura 8. Reator fotoquímico utilizado nos tratamentos fotólise UVC e AOPs. A, representação esquemática do reator; B, imagem durante um AOP.	63
Figura 9. Gradiente da fase móvel utilizado no primeiro método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 μ m).	69
Figura 10. Regressões lineares das curvas analíticas médias dos compostos de interesse. (n = 3): A, Atrazina; B, Rifampicina; C, β -estradiol; D, 17 α -etinilestradiol.....	70
FFigura 11. Gradiente da fase móvel utilizado no segundo método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 μ m).	72
Figura 12. Regressões lineares das curvas analíticas médias dos compostos de interesse. (n = 3): A, Atrazina; B, Rifampicina; C, β -estradiol; D, 17 α -etinilestradiol.....	72
Figura 13. Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: pH e temperatura. ANOVA ($\alpha = 0,05$). n = 48; pH: p-valor = 0,2432; temperatura: p-valor = 0,6789.....	80
FFigura 14. Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: A, alcalinidade total, alcalinidade intermediária, alcalinidade parcial e alcalinidade a bicarbonato; B, ácidos voláteis. ANOVA ($\alpha = 0,05$). Alcalinidade n= 48, total: p-valor < 0,05; intermediária: p-valor < 0,05; parcial: p-valor < 0,05; bicarbonatos: p-valor < 0,05. Ácidos Voláteis n= 30: p-valor < 0,05.....	82
Figura 15. Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: demanda química de oxigênio total e solúvel. ANOVA ($\alpha = 0,05$). n = 55; DQO _{total} : p-valor < 0,05; DQO _{solúvel} : p-valor < 0,05.....	86
Figura 16. Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: carga orgânica volumétrica. ANOVA ($\alpha = 0,05$). n = 55. COV: p-valor < 0,05.....	88
Figura 17. Corrida cromatográfica dos micropoluentes avaliados na fase líquida do reator tipo UASB: 1.1: Atrazina (tempo de retenção 27,9 min, monitoramento 220 nm); 1.2: espectro UV-Vis para Atrazina; 2.1: Rifampicina (tempo de retenção 24,9 min, monitoramento 470 nm); 2.2: Espectro UV-Vis para Rifampicina; 3.1: β -estradiol (tempo de retenção 27,1 min; FLD excitação 280 nm e emissão 306 nm) e 17 α -etinilestradiol (tempo de retenção 29,3 min; FLD excitação 280 nm e emissão 306 nm); 3.2: espectro UV-Vis para β -estradiol e 17 α - etinilestradiol.....	89

- Figura 18.** Acompanhamento do reator UASB: concentrações de micropoluentes nas amostras do afluente e do efluente. A, concentração de ATZ e RIF; B, relação da concentração de ATZ e RIF do efluente com a concentração do afluente; C, concentração de E2 e EE2; D, relação da concentração de E2 e EE2 do efluente com a concentração do afluente. ANOVA ($\alpha = 0,05$). n = 10. ATZ: p-valor > 0,05; RIF: p-valor < 0,05; E2: p-valor < 0,05; EE2: p-valor > 0,05. 90
- Figura 19.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: comportamento do pH após os tratamentos por fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ submetidos às amostras de efluente sintético isolado e aos pós-tratamentos do reator tipo UASB. 96
- Figura 20.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: DQO. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 97
- Figura 21.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: C_{total}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 101
- Figura 22.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: N_{amon}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 104
- Figura 23.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: nitrito. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 107
- Figura 24.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: nitrato. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 109
- Figura 25.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: P_{total}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 113
- Figura 26.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: P_{inorg}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 115

- Figura 27.** Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: P_{total}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação). 115
- Figura 28.** Corridas cromatográficas para Rifampicina (RIF) das degradações Fotólise UVC no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, Fotólise UVC; B, UASB-UVC. Lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, radiação UV-Vis, tempo de retenção 36,1 min, monitoramento 470 nm. 119
- Figura 29.** Corridas cromatográficas para Rifampicina (RIF) das degradações UVC/H₂O₂ no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, UVC/H₂O₂; B, UASB-UVC/H₂O₂. Lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, radiação UV-Vis, restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, tempo de retenção 36,1 min, monitoramento 470 nm. 120
- Figura 28.** Espectro de varredura dos micropoluentes: A, Atrazina; B, Rifampicina; C, 17 α - etinilestradiol.... 125
- Figura 31.** Acompanhamento das variáveis em Fenton e foto-Fenton: ferro total, Fe²⁺ e Fe³⁺ acompanhados a cada 10 minutos de tratamento. A, tratamento Fenton isolado; B, pós-tratamento Fenton do efluente do reator tipo UASB; C, tratamento foto-Fenton isolado; D, pós-tratamento foto-Fenton do efluente do reator tipo UASB. 127
- Figura 32.** Acompanhamento das variáveis em Fenton e foto-Fenton: pH antes e após as reações Fenton e foto-Fenton nos tratamentos isolados e combinados. 129
- Figura 33.** Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: DQO. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 130
- Figura 34.** Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: C_{total}. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 133
- Figura 35.** Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: N_{amon}. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 136
- Figura 36.** Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: nitrito. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 139
- Figura 37.** Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: nitrato. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação

UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 140

Figura 38. Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: P_{total}. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 143

Figura 39. Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: P_{inorg}. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 145

Figura 40. Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: P_{inor}. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis). 146

Figura 41. Corridas cromatográficas para para 17 α -etinilestradiol (EE2) das degradações por Fenton no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, Fenton; B, UASB-Fenton. pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, tempo de retenção 42,3 min, monitoramento por detector de fluorescência com energias de excitação em 280 nm e emissão em 306 nm. 151

Figura 42. Corridas cromatográficas para para 17 α -etinilestradiol (EE2) das degradações por foto-Fenton no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, foto-Fenton; B, UASB-foto-Fenton. pH 2,8,0, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis, tempo de retenção 42,3 min, monitoramento por detector de fluorescência com energias de excitação em 280 nm e emissão em 306 nm. 152

Figura 43. Ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna*. A, amostras antes e após Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB; B, amostras antes e após processo UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. (n = 3), 10 neonatos em 20 mL de amostra sem diluição e diluídas em 50,00%, 25,00%, 12,50% e 6,25%, incubadas por 48h sem fotoperíodo a 20(2) °C. 159

Figura 44. Ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna*. A, amostras antes e após processo Fenton (pH 3,0, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB; B, amostras antes e após processo foto-Fenton (pH 3,0, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125w, irradiação UVA-Vis) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. (n = 3), 10 neonatos em 20 mL de amostra sem diluição e diluídas em 50,00%, 25,00%, 12,50% e 6,25%, incubadas por 48h sem fotoperíodo a 20(2) °C. 162

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Micropoluentes prioritários pelo governo suíço.....	37
Quadro 2. Classificação dos processos avançados de oxidação	40
Quadro 3. Composição do efluente sintético.....	53
Quadro 4. Micropoluentes e suas propriedades pertinentes	54
Quadro 5. Variáveis físico-químicas utilizadas para monitoramento do desempenho do reator tipo UASB.....	57
Quadro 6. Gradiente da fase móvel da farmacopeia americana.	58
Quadro 7. Fatores de diluição das amostras submetidas aos bioensaios com <i>Daphnia magna</i>	66

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Condições cromatográficas do primeiro método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 µm)..... 69
- Tabela 2.** Parâmetros de regressão das curvas analíticas e os principais parâmetros de mérito (n = 3). 71
- Tabela 3.** Condições cromatográficas do segundo método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 µm)..... 71
- Tabela 4.** Parâmetros de regressão das curvas analíticas e os principais parâmetros de mérito para o método cromatográfico desenvolvido (n = 3)..... 73
- Tabela 5.** Validação da pré-concentração em 1.000 vezes por SPE da matriz de água residuária sintética com fortificação de 200 µg L⁻¹ de ATZ, E2 e EE2 e 500 µg L⁻¹ de RIF. 76
- Tabela 6.** Caracterização substrato utilizado com efluente sintético neste trabalho. 77
- Tabela 7.** Concentrações dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 antes e após os tratamentos isolados e pós-tratamentos do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂. 121
- Tabela 8.** Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para tratamento isolado de água residuária sintética utilizada como substrato aos tratamentos por Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) e processo UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis). ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3. 167
- Tabela 9.** Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) e processo UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis). ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3. 167
- Tabela 10.** Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para tratamento isolado de água residuária sintética utilizada como substrato aos tratamentos por processos Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis). ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3. 171
- Tabela 11.** Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processos Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis).. ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3..... 172
- Tabela 12.** Comparação dos resultados de DOQ, C_{total}, N_{amon}, P_{total}, taxa global de remoção dos micropoluentes, toxicidade aguda com *Daphnia magna* e fitotoxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa* para Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVC-Vis) e processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVC-Vis), Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis) no tratamento de água residuária sintética de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB..... 176
- Tabela 13.** Análise de variância dois critérios com pós-teste *t* de *Student* para diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre Fotólise UVC e AOPs UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton no tratamento de água residuária sintética de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. 178

LISTA DE SIGLAS

HO•	radical hidroxila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	alcalinidade intermediária
AIQ _{Q1-Q3}	amplitude inter-quartil entre o primeiro quartil e terceiro quartil
AOP	<i>Advanced Oxidation Process</i> - processos avançados de oxidação
AP	alcalinidade parcial
ATZ	atrazina
CEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná
COV	carga orgânica volumétrica
C _{total}	carbono total dissolvido
CV	coeficientes de variação
DAD	<i>Diode Array Detector</i>
DQO	demanda química de oxigênio
DQO _{solúvel}	demanda química de oxigênio solúvel
DQO _{total}	demanda química de oxigênio total
E	estímulo
E1	estrona
E2	β-estradiol
EE2	17α-etinilestradiol
ETA	estação de tratamento de água
ETE	estações de tratamento de efluentes
FCaIA	filtro biológico com calcário ativado como meio suporte
FcarA	filtro biológico com carvão ativado como meio suporte
FD	fator de diluição
FeSO ₄ •7H ₂ O	sulfato de ferro heptahidratado
FLD	<i>Fluorescence Detector</i>
FLT	faixa linear de trabalho
FT	fator de toxicidade

H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
H ₂ O _{OSM}	água tipo 2 purificada por sistema de osmose reversa
H ₂ O _{UP}	água ultrapura do tipo 1
HO ₂ •	radical hidroperoxila
HPLC	<i>High Performance Liquid Cromatography</i>
HPLC-SPE	método cromatográfico aliado à técnica de pré-concentração em SPE
I	inibição
ICR	índice de crescimento relativo
IG	índice de germinação
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
N ₂	nitrogênio gasoso comum
N _{amon}	nitrogênio amoniacal
NO ₃ ⁻	nitrato
PA	padrão analítico
PC	polímero catiônico
P _{inorg}	fósforo inorgânico
P _{total}	fósforo total
Q ₂	segundo quartil
Q ₃	terceiro quartil
RIF	rifampicina
SO ₄ •-	radicl sulfato
SPE	<i>solid phase extraction</i> – extração em fase sólida
ST	sólido total
STF	sólido total fixo
STV	sólido total volátil
TDH	tempo de detenção hidráulico
UASB	<i>upflow anaerobic sludge blanket</i>
UVC/H ₂ O ₂	Radiação Ultravioleta-C com Peróxido de Hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	REVISÃO DE LITERATURA	26
3.1	PANORAMA BRASILEIRO DO ESGOTAMENTO SANITÁRIO E PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO	26
3.2	TRATAMENTO ANAERÓBIO DOS ESGOTOS SANITÁRIOS	28
3.2.1	Conversão Anaeróbia da Matéria Orgânica dos Efluentes	29
3.2.2	Reator tipo UASB	32
3.2.3	Mecanismos de Funcionamento do Reator tipo UASB	32
3.3	MICROPOLUENTES	34
3.3.1	Micropoluentes em Esgoto Sanitário	35
3.3.2	Legislação Ambiental frente aos Micropoluentes	36
3.4	FOTÓLISE UVC	38
3.5	PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	39
3.5.1	Radiação Ultravioleta com Peróxido de Hidrogênio (UVC/H ₂ O ₂)	41
3.5.2	Reações Fenton e foto-Fenton	41
3.6	TRATAMENTO BIOLÓGICO COMBINADO COM PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	43
3.7	ECOTOXICIDADE EM AFLUENTES	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	REAGENTES, EQUIPAMENTOS E INSUMOS	51
4.2	PREPARO DAS VIDRARIAS E MATERIAIS	53
4.3	SUBSTRATO AFLUENTE AO SISTEMA DE TRATAMENTO	53
4.3.1	Fortificação dos Micropoluentes	54
4.4	REATOR TIPO UASB	55
4.5	CONTROLE ANALÍTICO	58
4.5.1	Método Cromatográfico	58
4.5.2	Curva Analítica	59
4.5.3	Verificação da Faixa Linear de Trabalho do Método Cromatográfico	59
4.5.4	Extração em Fase Sólida	60
4.5.5	Quantificação de Peróxido de Hidrogênio Residual	62
4.5.6	Quantificação de íons ferrosos e férricos	62
4.6	TRATAMENTOS POR FOTÓLISE UVC E PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	62
4.7	BIOENSAIOS	64
4.7.1	Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	65
4.7.2	Fitotoxicidade com Semestes de <i>Lactuca sativa</i>	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	CONTROLE ANALÍTICO	68
5.1.1	Determinação Cromatográfica dos Analitos por HPLC-DAD-FLD	68
5.1.2	Extração em Fase Sólida	75
5.2	TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB	77
5.2.1	Caracterização do Substrato utilizado no Tratamento Biológico, Fotólise UVC e Processos Avançados de Oxidação isolados	77

5.2.2	pH e temperatura	79
5.2.3	Alcalinidade e Ácidos Voláteis	82
5.2.4	Demanda Química de Oxigênio Total e Solúvel	85
5.3	DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUETES ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17α-ETINILESTRADIOL EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA ANTES E APÓS TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB POR FOTÓLISE UVC E PROCESSO UVC/H₂O₂.....	95
5.3.1	Comportamento do pH.....	96
5.3.2	Demanda Química de Oxigênio e Carbono Total Dissolvido.....	97
5.3.3	Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato	104
5.3.4	Fósforo Total, Fósforo Inorgânico e Fósforo Orgânico	112
5.3.5	Micropoluentes Atrazina, Rifampicina e 17α-etinilestradiol	119
5.4	DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUETES ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17α-ETINILESTRADIOL EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA ANTES E APÓS TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB POR FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS.....	126
5.4.1	Comportamento das espécies de Ferro durante os processos Fenton e foto-Fenton e pH após os tratamentos.....	127
5.4.2	Demanda Química de Oxigênio e Carbono Total Dissolvido.....	130
5.4.3	Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato	135
5.4.4	Fósforo Total, Fósforo Inorgânico e Fósforo Orgânico	142
5.4.5	Micropoluentes Atrazina, Rifampicina e 17α-etinilestradiol	150
5.5	ECOTOXICIDADE	157
5.5.1	Teste Agudo com <i>Daphnia magna</i>.....	157
5.5.2	Fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i>	166
5.6	COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS FOTÓLISE UVC, UVC/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON	175
6	CONCLUSÕES	182
7	RECOMENDAÇÕES	185
	REFERÊNCIAS	186

1 INTRODUÇÃO

A proteção dos recursos hídricos fundamentado na legislação brasileira, frente aos usos múltiplos das águas, o despejo de efluentes, a captação de água para abastecimento público, a balneabilidade, entre outras utilidades que possa haver no mesmo corpo hídrico receptor, corroboram com a necessidade de manutenção de equilíbrio ambiental. Em relação ao despejo dos efluentes, de acordo com Giannakis et al. (2017), durante os anos as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) foram dimensionadas e implementadas para remoção da carga orgânica e, nos países desenvolvidos, seguida pela remoção de nutrientes e inativação de organismos patogênicos.

A preocupação atual em termos globais é em relação ao potencial acumulativo dos micropoluentes no meio ambiente. Neste sentido, há uma crescente lista de micropoluentes que não possuem monitoramento ordinário e nem regulações específicas, que inclui os compostos fármacos, os produtos de cuidado e higiene pessoal, hormônios esteroides, produtos químicos industriais, pesticidas entre outras substâncias (LUO et al., 2014). A problemática está atrelada ao fato de que a mistura de tais compostos pode apresentar elevada ecotoxicidade. Além disso, há relatos quanto a possibilidade do desenvolvimento de organismos resistentes aos antibióticos (RIZZO, 2011).

As principais fontes destes micropoluentes à natureza são, de modo direto ou indireto, os esgotos sanitários, efluentes hospitalares, indústrias químicas, pecuária e agricultura, as quais estão relacionadas às suas atividades corriqueiras, tais como o uso de produtos farmacêuticos humanos e veterinários, surfactantes, plastificantes e aditivos industriais. A literatura científica vem apresentando a ocorrência e concentrações dessas substâncias na faixa de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$ em diversas estações de tratamento fora do Brasil (GIANNAKIS et al., 2015; PETROVIC et al., 2003; RIZZO et al., 2013; TRAN et al. 2018) e no Brasil (STARLING et al., 2019a).

Atrelado a isto, é possível observar que o abastecimento público de água, geralmente realizado após um tratamento convencional em Estações de Tratamento de Água (ETAs), possuem como fonte de captação de água superficial o mesmo corpo hídrico receptor desses efluentes, sem conseguir removê-los totalmente nos processos e operações unitárias, tendo sido observado por Machado et al. (2016) micropoluentes presentes em água potável abastecida à população em várias cidades brasileiras.

Na perspectiva do tratamento de esgoto sanitário no país, estudo conduzido pela Agência Nacional das Águas (ANA) identificou no país 2.768 ETEs operadas em 1.592 cidades,

tendo sido verificado que 96% das estações possuem remoção da carga orgânica em termos de DBO₅ entre 60 e 80%. O Brasil se destaca no cenário mundial pela implantação e operação de reatores anaeróbios, sendo o maior parque de reatores tipo UASB no mundo, com mais de 900 reatores instalados no país (ANA, 2017). No entanto, ainda há uma lacuna no conhecimento sobre a remoção de diversos micropoluentes em esgoto sanitário na digestão anaeróbia.

Pessoa et al. (2014) verificaram em uma ETE operada por reator tipo UASB remoção média de 95,2% de quatro estrogênios na fase líquida do efluente. Por outro lado, Queiroz et al. (2012) determinaram concentração de antibióticos e hormônios em amostras do afluente de esgoto sanitário menores que 64,5 ng L⁻¹, sendo que o tratamento anaeróbio em reator tipo UASB em escala piloto reportou remoção ineficaz de produtos farmacêuticos ativos e outros desreguladores endócrinos.

Desta maneira, metodologias de tratamento capazes de degradar micropoluentes dos esgotos se fazem necessárias, tendo em vista que segundo Giannakis et al. (2017) além da problemática ambiental, não se sabe a que ponto as concentrações destas substâncias podem propiciar algum dano aos seres humanos. Neste sentido, os processos avançados de oxidação (*Advanced Oxidation Process* - AOPs), representam um grupo de técnicas promissor para o tratamento de micropoluentes, sendo caracterizada pela geração *in situ* de radicais hidroxila (HO•) (HERRERA et al., 1998; OLLER et al., 2011; PIGNATELLO et al., 2006; PULGARIN; KIM, 1996).

Pesquisas vêm avaliando a degradação de micropoluentes via AOPs em efluentes sanitários tratados a nível secundário em ETEs. No entanto, geralmente os estudos são conduzidos com efluentes previamente tratados por sistemas aeróbios (DE LA CRUZ et al., 2012; GIANNAKIS et al., 2015, 2017; GIMENO et al., 2016; PIRAS et al., 2020).

Estudos relacionados à aplicação de AOPs em efluentes têm demonstrado que produtos de transformação da matriz pode conferir toxicidade em níveis superiores às moléculas parentais. Portanto, além da degradação de micropoluentes, a avaliação ecotoxicológica torna-se importante na seleção do tratamento via AOPs (RIZZO et al., 2019).

A exemplos de micropoluentes, a Atrazina (ATZ) é um herbicida amplamente utilizado no Brasil no controle de ervas daninhas na cultura de soja ou milho, a Rifampicina (RIF) é um antibiótico de primeira linha utilizado em tratamento da tuberculose, o β -estradiol (E2) é um hormônio sexual natural feminino e o 17 α -etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético utilizado no controle hormonal por pílulas anticoncepcionais. Sendo assim, o presente

trabalho teve por objetivo avaliar degradação dos micropoluentes ATZ, RIF, E2 e EE2 por tratamento anaeróbio em reator tipo UASB e pós-tratamento do efluente secundário por Fotólise UVC e AOPs UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton, atreladas às respostas ecotoxicológicas em testes agudos com *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa* antes e após os tratamentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação de ATZ, RIF, E2 e EE2, micropoluentes distribuídos nas classes representantes de pesticida, fármaco e hormônios, em água residuária sintética por processo biológico anaeróbio e pós-tratamento do efluente secundário por Fotólise UVC e processos avançados de oxidação com monitoramento ecotoxicológico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer método analítico para determinação de Atrazina, Rifampicina, β -estradiol e 17 α -etinilestradiol em matriz de efluente sintético por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detectores de arranjo de diodos e fluorescência (HPLC-DAD-FLD) aliada à técnica de extração em fase sólida para pré-concentração do analito.
- Monitorar o desempenho do reator tipo UASB frente à digestão da matéria orgânica e à capacidade de remoção dos micropoluentes Atrazina, Rifampicina, β -estradiol e 17 α -etinilestradiol.
- Avaliar a degradação dos micropoluentes selecionados por Fotólise UVC e processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton em matriz de efluente sintético antes e após o tratamento biológico.
- Verificar se há diferença no tratamento isolado da água residuária sintética e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB para Fotólise UVC e processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton.
- Analisar os níveis de remoção dos teores de nutrientes nitrogênio amoniacal e fósforo total por Fotólise UVC e processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton nas duas matrizes de estudo.
 - Determinar as respostas ecotoxicológicas das amostras antes e após os tratamentos a partir de testes agudos com microcrustáceo *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa*.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PANORAMA BRASILEIRO DO ESGOTAMENTO SANITÁRIO E PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO

A população é um fator intrínseco na determinação da carga orgânica gerada pelos efluentes sanitários. Sendo assim, o último censo demográfico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) realizado em 2010 apontou que o país possuía 190.755.799 habitantes, enquanto que a estimativa para o ano de 2017 foi de 207.660.929 habitantes (IBGE, 2018). O Atlas Esgotos da Agência Nacional de Águas (ANA), determinou que no país são geradas cercas de 9,1 toneladas de Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO_{5,20} por dia, sendo 106 municípios com população acima de 250 mil habitantes responsáveis por 48% deste total (ANA, 2017).

O Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos com base no ano de 2016, realizado pelo Ministério das Cidades, apontou que o Brasil coleta cerca de 51,9% de todo seu efluente produzido, o que infere aproximadamente 100 milhões de brasileiros sem acesso a este serviço de saneamento básico. Este índice de coleta dos efluentes sanitários para as áreas urbanas do país é de 59,7%. A problemática se intensifica, sob a perspectiva do tratamento destes efluentes, tendo sido verificado que dos esgotos coletados o índice é de 74,9%, enquanto que dos esgotos gerados 44,9% é de fato tratado (MCIDADES, 2018). Estes dados corroboram com os resultados apresentados por Von Sperling (2016a) e ANA (2017), e demonstram índices urbanos melhores do que os índices gerais. Neste sentido, indica-se que, em função da predominância urbanizada do país, as zonas rurais ainda tangem a maiores níveis de precariedade no sistema de esgotamento sanitário, quando existe.

Embora o Atlas Esgotos tenha apresentado que 14 unidades da federação tratem mais que 75% dos seus efluentes coletados, o índice não representa um bom indicador do panorama nacional em relação ao esgotamento sanitário, tendo em vista que o nível de coleta, sobretudo na maioria destes locais, ainda é muito baixo. Em resumo, os índices de cobertura de esgoto no Brasil demonstram que 18,8% dos esgotos coletados não são tratados, enquanto 38,6% dos esgotos não são coletados e nem tratados (ANA, 2017). De modo geral, estes efluentes não coletados e sem o devido tratamento adequado acabam sendo despejados nos corpos hídricos superficiais, os quais geralmente não possuem capacidade de autodepuração suficiente para

assimilar toda a carga orgânica afluyente, corroborando com a degradação ambiental e o comprometimento dos usos múltiplos das águas.

O tratamento dos esgotos no país ocorre em nível secundário, isto é, de modo geral objetiva-se a redução dos sólidos em suspensão, do teor de matéria orgânica e dos microrganismos patogênicos (VON SPERLING, 2016a). A seleção da tecnologia a ser empregada nas estações de tratamento de efluentes está atrelada, entre outros fatores, à condição econômica do município, à disponibilidade de área, aos fatores ambientais, às características do corpo hídrico receptor e às normativas vigentes no país (METCALF, EDDY, 2016). Sob o aspecto legal, a Resolução n. 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) preconiza que para efluentes sanitários as ETEs têm que atingir eficiência de remoção da demanda bioquímica de oxigênio - $DBO_{5,20}$ de pelo menos 60% ou a sua concentração seja menor que 120 mg L^{-1} .

O estudo conduzido pela ANA identificou 2.768 ETEs em operação em 1.592 cidades, estimando-se o atendimento de 71,7 milhões de pessoas. A pesquisa conseguiu obter dados de eficiência da remoção da carga orgânica de 2.657 estações, tendo sido verificado que no país há predominância de ETEs com faixa de remoção da $DBO_{5,20}$ entre 60 e 80%, sendo estas contemplados por diversos processos, em geral menos robustos. Foi possível constatar também a existência de 970 ETEs operando com processos mais elaborados, capazes de alcançar eficiência de remoção de DBO acima dos 80%, sendo estes processos empregados em áreas com maiores densidades demográficas. Neste último conjunto, 131 unidades foram projetadas para remoção de nutrientes (ANA, 2017).

Os processos de tratamento de esgoto sanitário mais empregados no país são: lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas, conhecida como sistema australiano (328 unidades); reator anaeróbio (328 unidades); tanque séptico associado a filtro anaeróbio (215 unidades); lagoa facultativa (203 unidades); reator anaeróbio seguido por filtro biológico (177 unidades) (ANA, 2017). Destaca-se que nesta avaliação os tanques sépticos seguidos por filtros anaeróbios configuram representatividade no cenário brasileiro, sendo que estas unidades são geralmente empregadas em soluções individuais no tratamento de esgoto, sem o controle técnico e operacional que ocorre nos sistemas coletivos de tratamento de efluentes (ETEs).

A avaliação dos números de ETEs em relação ao número de pessoas atendidas, de acordo com a ANA (2017), demonstrou que, embora tenham sido observadas apenas 110 unidades por lodos ativados convencionais, 24% da população brasileira atendida por ETE é

por esta tecnologia, representando 16,5 milhões de pessoas, principalmente distribuídas no sul e sudeste. Os sistemas australianos atendem 5,5 milhões de pessoas, enquanto os processos formados por reatores anaeróbios seguido de filtro aeróbio e decantador, além dos compostos por lodos ativados de aeração prolongada, abrangem, cada um, aproximadamente 4,4 milhões de pessoas, representando juntos 13% da população com acesso a estes serviços.

Portanto, das 9.098 t $\text{DBO}_{5,20} \text{ dia}^{-1}$ geradas, 5.590 t $\text{DBO}_{5,20} \text{ dia}^{-1}$ (61,4%) é coletada e destas 3.935 t $\text{DBO}_{5,20} \text{ dia}^{-1}$ são tratadas, com eficiência média de 74,0% da remoção orgânica, tendo como carga remanescente 1.012 t $\text{DBO}_{5,20} \text{ dia}^{-1}$, representando aproximadamente 32% de tratamento. Além disso, 12,2% da carga gerada é atendida por solução individual, ou seja, tanques sépticos seguidos por filtros biológicos, o que representa 1.099 t $\text{DBO}_{5,20} \text{ dia}^{-1}$ (ANA, 2017).

Devido às facilidades construtivas e operacionais, bem como os custos de implantação e operação, os processos anaeróbios têm sido amplamente utilizados no tratamento esgotos sanitários do país. Neste sentido, o Brasil pode ser considerado o maior parque de reatores anaeróbios tipo UASB do mundo. De acordo com Foresti (2002) e ANA (2017), a vasta utilização de reatores tipo UASB no tratamento de esgotos sanitários no país, sobretudo nos estados do Paraná, Minas Gerais e São Paulo, corroboram com a importância de estudos acerca do tratamento anaeróbio de efluentes em reator tipo UASB. Por essa razão o presente estudo buscou avaliar a degradação dos micropoluentes ATZ, RIF, E2 e EE2 no pós-tratamento do efluente de reator tipo UASB.

3.2 TRATAMENTO ANAERÓBIO DOS ESGOTOS SANITÁRIOS

O tratamento de esgotos sanitários por processos biológicos anaeróbios é historicamente antigo, sendo apresentado por Jordão e Pessôa (2014) que os tanques Emscher ou Imhoff foram um dos principais exemplos relacionados aos primórdios da aplicação anaeróbia para o tratamento destes efluentes ainda no século XIX na Alemanha e início do século XX nos Estados Unidos da América. Campos (1999) apontou que métodos baseados nos processos anaeróbios sucederam tais tanques, objetivando-se a melhoria do sistema de tratamento. Foi possível observar diversos estudos sob a perspectiva dos comportamentos físico-químicos ao longo do tratamento e da microbiota do sistema. Neste sentido, aponta-se que foi a partir da década de 1960 que a aplicação dos filtros anaeróbios surgiu com real aplicação ao tratamento

das águas residuárias, sendo que na década de 1970 várias configurações de reatores anaeróbios de alta taxa foram desenvolvidas. Sob a perspectiva geral da aplicabilidade do processo anaeróbio, deve-se entender que seu desenvolvimento só foi possível em detrimento do desenvolvimento do conhecimento microbiológico, bioquímico, termodinâmico e cinético deste processo.

As reações biológicas anaeróbias envolvem bactérias e arqueias que usam a variedade dos aceptores finais de elétrons na ausência de oxigênio molecular para a produção de energia, como NO_3^- (redução de nitrato), SO_4^{2-} (redução de sulfato) ou CO_2 (formação de metano) (MADIGAN et al., 2010). Sendo assim, estes microrganismos anaeróbios são usados em diferentes processos de tratamento de efluentes, tais como a conversão de nitrato e nitrito a gás nitrogênio; processos de fermentação de ácidos graxos voláteis para aprimorar a remoção biológica do fósforo e digestão anaeróbia de compostos orgânicos (METCALF, EDDY, 2016). Na digestão anaeróbia, cada grupo de microrganismos é especializado e desempenha reações específicas, transformando compostos orgânicos mais complexos, tais como os carboidratos, proteínas e lipídeos, em compostos mais simples, como metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), desde que o sistema mantenha a biomassa anaeróbia ativa e haja o contato do teor orgânico afluyente com a biomassa (CAMPOS, 1999).

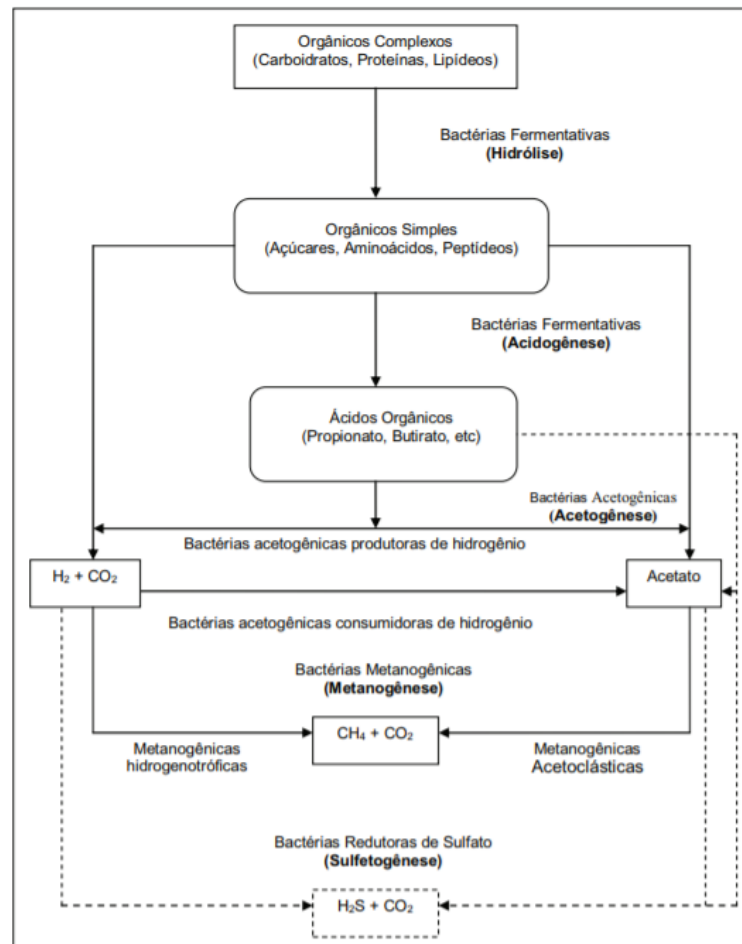
3.2.1 Conversão Anaeróbia da Matéria Orgânica dos Efluentes

A remoção biológica da matéria orgânica nos efluentes ocorre por meio dos processos de desassimilação ou catabolismo. O catabolismo pode ser oxidativo, realizando a oxidação da matéria orgânica ou por via fermentativa. Diferente do primeiro, o fermentativo não possui um agente oxidante (oxigênio, nitrato ou sulfato), o processo ocorre por causa do rearranjo das moléculas do material fermentado. Por principais características, a fermentação possui a matéria orgânica oxidada como doador de elétrons; o seu acceptor final de elétrons ocorre de maneira interna, ou seja, a matéria orgânica reduzida; e há formação de no mínimo dois produtos, gás carbônico e metano, que são a forma do carbono no produto final (VON SPERLING, 2016b). A via metabólica e os organismos envolvidos durante o processo de digestão anaeróbia podem ser observados na Figura 1.

A digestão anaeróbia é um processo complexo de transformação regido por reações bioquímicas sequenciais, com sua população de microrganismo específica. Em geral, o material

orgânico mais complexo, tais como proteínas, carboidratos e lipídios, pode ser transformado em cinco etapas no processo de conversão. Essas etapas são chamadas de hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese.

Figura 1 - Vias metabólicas da digestão anaeróbia.



Fonte: Chernicharo (2016)

A hidrólise, primeira etapa do processo de conversão, transforma o material particulado em compostos dissolvidos que tenham menor peso molecular. Inicialmente, as exoenzimas liberadas pelas bactérias fermentativas degradam as proteínas em aminoácidos, carboidratos em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídios em ácidos graxos de longa cadeia de carbono. Na acidogênese, os compostos dissolvidos formados na primeira etapa, são absorvidos nas células dos organismos fermentativos, que após o processo de acidogênese são transformados em substâncias orgânicas mais simples, como ácidos graxos voláteis de cadeias mais curtas, álcoois e ácido lático. Este processo é realizado por um grupo diversificado de

bactérias, sendo que a maioria é anaeróbia estrita. No entanto, algumas dessas bactérias são facultativas e conseguem realizar o processo por via oxidativa. Destaca-se, então, a importância deste fato, uma vez que no sistema de tratamento anaeróbio a presença de oxigênio dissolvido ocasionaria toxicidade aos microrganismos metanogênicos, caso as bactérias acidogênicas facultativas não o removessem (CAMPOS, 1999). De acordo com Campos (1999), a fase da acetogênese da conversão do material orgânico pela fermentação corresponde à transformação dos produtos da acidogênese em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, que por sua vez são substratos necessários para a produção de metano. Neste sentido, observa-se que aproximadamente 70% da DQO é convertida em ácido acético, enquanto que os outros 30% é concentrado no hidrogênio formado.

A etapa final da transformação global dos compostos orgânicos por via anaeróbia é conhecida como metanogênese, onde há produção de metano e gás carbônico, efetuada pelas *archeas* metanogênicas. Segundo Tortora, Funke e Case (2012), o domínio das arqueias possuem vários atributos bioquímicos e estruturais únicos, tendo elas se adaptado a viverem em habitats particulares. Elas são distribuídas em cinco ordens, Methanobacteriales, Methanococcales, Methanomicrobiales, Methanosarcinales e Methanopyrales, as quais há registrado mais de 100 espécies.

As arqueias metanogênicas são divididas em dois grupos principais, em detrimento da sua fisiologia e sua capacidade de produção de CH_4 e CO_2 a partir de distintos substratos. Portanto, tais microrganismos utilizam os subprodutos das outras etapas da transformação orgânica anaeróbia, sendo que os capazes de usar acetato como fonte de carbono e energia são denominados metanogênicas acetoclásticas. Por outro lado, as que utilizam o CO_2 como fonte de carbono e aceptor final de elétrons e o hidrogênio como fonte de energia (funcionando como um agente redutor) são chamadas de metanogênicas hidrogenotróficas. Mesmo que haja poucas espécies de metanogênicas acetoclásticas, estas são predominantes e, por conseguinte, responsáveis pela produção de 60 a 70% do metano, a partir do grupo metil e ácido acético (CHERNICHARO, 2016).

De acordo com Chernicharo (2016), outro mecanismo biológico na digestão anaeróbia da matéria orgânica é sulfetogênese, ou seja, a produção de sulfetos, onde o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores finais de elétrons pelas bactérias redutoras de sulfato, ou também denominadas como bactérias sulforedutoras (anaeróbias estritas). Este grupo é importante, sendo considerado versátil por utilizarem uma ampla gama

de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos orgânicos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos.

Observa-se que, na presença de sulfato, as bactérias sulforedutoras passam a competir com os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos pelo substrato disponível. Desta maneira, a degradação da concentração de DQO é mais eficiente na sulfetogênese do que na metanogênese. No entanto, isto leva à produção de gás sulfídrico (H_2S), característico pela emanção do mau odor (ovo podre) e toxicidade do ambiente, que de acordo com Metcalf e Eddy (2016) é uma das principais desvantagens da digestão anaeróbia.

3.2.2 Reator tipo UASB

Um dos principais reatores anaeróbios consolidados para o tratamento de efluentes é o reator anaeróbio de manta de lodo, que embora possua várias nomenclaturas em português, é mundialmente conhecido como *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* - UASB. Este reator foi desenvolvido e instalado inicialmente na Holanda pelo professor Graetze Lettinga e seus colaboradores. Como o seu próprio nome estabelece, ele consiste, basicamente, de um fluxo ascendente de esgotos através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. O seu perfil de sólidos varia de muito denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo do reator, até um lodo mais disperso e leve, que fica mais perto do topo, chamados de leito de lodo e manta de lodo, respectivamente (CHERNICHARO, 2016).

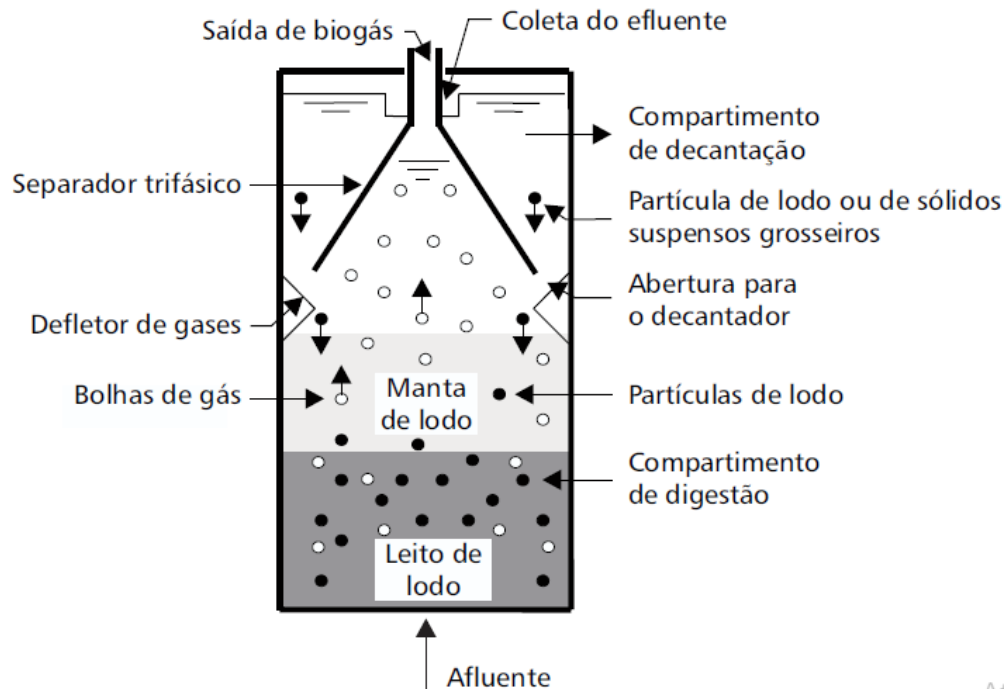
Para Campos (1999), a diferença primordial deste reator para os demais reatores anaeróbios consiste em não possuir qualquer material de enchimento que sirva de suporte para a aderência da biomassa. Além disso, os autores apresentam que a “*sua utilização tem demonstrado ser ele o de maior sucesso entre os reatores anaeróbios*” (CAMPOS, 1999 p. 77).

3.2.3 Mecanismos de Funcionamento do Reator tipo UASB

Chernicharo (2016) estabeleceu que o primeiro princípio fundamental está relacionado ao fato de sua habilidade em desenvolver uma biomassa de elevada atividade. O segundo princípio é a existência de um dispositivo de separação de gases e sólidos, alocado na parte

superior do reator, conforme pode ser analisado na Figura 2, que demonstra esquematicamente o reator tipo UASB.

Figura 2 - Funcionamento esquemático de um reator tipo UASB



Fonte: Campos (1999).

O leito de lodo, assim como a manta do lodo é decorrente da fase inicial do reator, chamado de partida ou *start up*, que pode ser realizada de duas formas. A primeira é manter o esgoto afluente em baixas taxas, de modo que propicie condições para formação da biomassa de modo mais natural no sistema. A segunda opção é a partir da inoculação de lodo anaeróbio em quantidades suficientes, com alimentação em taxa baixa e aumentos progressivos, de acordo com o sucesso do sistema. Em ambos os casos deve-se alcançar o desenvolvimento do leito de lodo bastante concentrado, tal como 4 a 10% do volume do reator ou, ainda, de 40.000 a 100.000 mg L⁻¹ de sólidos totais no fundo do reator (CAMPOS, 1999; CHERNICHARO, 2016).

Segundo Metcalf e Eddy (2016), acima do leito de lodo, há uma zona de crescimento de bactérias mais dispersas, chamada de manta de lodo. Nesta área do reator, as velocidades de sedimentação são mais baixas, enquanto que a concentração do lodo tende a variar de 1,5 a 3%. Não obstante, o sistema possui uma mistura em detrimento do desprendimento das bolhas de gases, produzidas na digestão anaeróbia da matéria orgânica, e do próprio fluxo ascendente de

esgoto. Chernicharo (2016) aponta que durante a partida do sistema, a produção dos gases pode ser baixa e, por consequência, a sua mistura também. Então, faz-se necessário algum mecanismo de mistura adicional, tal como a recirculação dos gases produzidos.

Campos (1999), assim como Chernicharo (2016), descreveu que o lodo é carregado pelas bolhas dos gases e, por isso, há a instalação de um separador trifásico, que objetiva a separação dos gases, dos sólidos e dos líquidos. Este dispositivo na parte superior do reator permite a retenção e retorno do lodo no sistema. Além disso, a área acima do separador trifásico é chamada de câmara de sedimentação, realiza a decantação do efluente. É em função da configuração deste reator que há retenção de grande quantidade de biomassa sem a necessidade de meio de suporte para aderência.

O projeto de tratamento de efluentes por processo anaeróbio com reatores tipo UASB, de maneira geral, deve possuir características do fluxo ascendente de maneira que assegure o máximo contato do afluente com a biomassa ativa do reator; os curtos-circuitos devem ser evitados, garantindo tempo de retenção suficiente para a degradação da matéria orgânica; a projeção do separador trifásico deve ser bem dimensionada, tendo em vista a sua importância e finalidade no processo de tratamento; o lodo na região da manta deve ser bem adaptado, com alta atividade metanogênica e sedimentabilidade.

3.3 MICROPOLUENTES

A descoberta de novos compostos e substâncias é constante na sociedade atual, sendo que de acordo com a *Chemical Abstract Survey* (CAS), que é a divisão da sociedade americana de química, há mais de 100 milhões de substâncias químicas registradas, que podem estar presentes em diversos produtos de uso corriqueiro, desde higiene pessoal, medicamentos e alimentos (CAS, 2020). Para Mello-da-Silva e Fruchtengarten (2005), de todos os compostos produzidos, menos de 45% possuem ensaios toxicológicos. Desta maneira, Kummerer (2009) discutiu sobre o fato de que o comportamento destes compostos não é consolidado na ciência, principalmente sob o ponto de vista integrado desde o processo de produção até sua disposição final no meio ambiente.

A definição mais aceita em relação aos compostos emergentes é da *United States Geological Survey* (USGS), agência estadunidense de pesquisa geológica, que determinam como contaminantes ou poluentes emergentes qualquer produto químico, seja ele sintético ou

natural, ou qualquer microrganismo que não é comumente monitorado no meio ambiente e não possui regulação legal, mas com potencial para contribuir ou culminar no desequilíbrio ecológico ou intempéries na saúde humana (USGS, 2012) a mesma ideia é apresentada por Rizzo (2016) e Rizzo et al. (2019).

Há pouco tempo vem se estudando as principais fontes de produção e, por conseguinte, contaminação do meio ambiente por estes compostos, em função do desenvolvimento tecnológico e instrumentação analítica capaz de detectar e analisar estes compostos, sobretudo nas concentrações de micrograma a picograma. De modo geral, vêm se observando que isto está atrelado à disposição ambientalmente inadequada destes resíduos ou até mesmo sistemas de tratamento ineficientes na sua degradação.

Após a preocupação instaurada em relação à constatação da alteração dos pássaros americanos pelo pesticida dicloro-difenil-tetracloroetano (DDT) (CARSON, 1962), várias outras pesquisas se caracterizam importantes para estabelecer o patamar da problemática relacionada com os micropoluentes, geralmente estabelecendo problemas em animais, seres humanos ou no meio ambiente, em decorrência do uso/exposição à estas substâncias (BEVANS et al., 1996; CARLSEN et al., 1992; GUILLETE et al., 1996; LJUNGGREN et al., 2014; OAKS et al., 2004; PAULOZZI et al., 1997; SARGIS et al., 2010; SWAN et al., 2003).

3.3.1 Micropoluentes em Esgoto Sanitário

Pomiès et al. (2013) apresentam o pensamento de que em detrimento das estações não terem sido projetadas com a finalidade de remoção destes compostos, elas acabam por lançar micropoluentes nos corpos hídricos superficiais, que posteriormente serão captados para abastecimento público e, mais uma vez, sem tratamento adequado não conseguem remover tais compostos. Desta maneira, muitos estudos relacionados à presença de micropoluentes em amostras dos afluentes de esgotos sanitários em ETEs, bem como a sua tratabilidade em função das concentrações efluentes destes compostos estão sendo realizados.

Segundo Morash et al. (2010), a ETE de Vity, na cidade de Lausanne na Suíça que trata o esgoto sanitário de aproximadamente 180.000 habitantes baseada no processo biológico de lodos ativados, tem sido observado a presença de vários micropoluentes a montante e a jusante da estação, dentre eles fármacos, desreguladores endócrinos, hormônios esteroides, pesticidas entre outras substâncias. Além disso, os autores verificaram que 40% das substâncias também

foram identificadas em um lago que serve como fonte de diluição de efluentes e captação para abastecimento público. Também corroborando com a problemática, o projeto Léman21 (2018) demonstrou a presença de micropoluentes no lago Geneva da Suíça, que abastece mais de 500.000 habitantes do sul do país e da França. Ainda, de acordo com De La Cruz et al. (2012) desde 2010 pesquisas de diagnósticos qualitativos dos esgotos sanitários afluentes e efluentes vêm apresentando a presença desses compostos.

Observa-se que há certa variabilidade de micropoluentes presentes no esgoto sanitário. Porém, Verlicchi et al. (2012) destacaram a presença dos fármacos, sobretudo dos anti-inflamatórios, tendo em vista que a sua comercialização ocorre facilmente sem a prescrição médica obrigatória. A revisão bibliográfica de Kramer (2016) corrobora com esta perspectiva, tendo sido abordado que a média de remoção destes compostos fica em torno de 69 e 58% para estudos internacionais e nacionais, respectivamente.

Froehner et al. (2011) avaliaram três processos distintos de tratamento dos efluentes sanitários frente a remoção dos poluentes emergentes em Curitiba-PR, sendo eles por lodos ativados, reator tipo UASB e Lagoas de estabilização. Observou-se que os reatores tipo UASB apresentaram melhores eficiências no decaimento destas concentrações, podendo ser justificada em decorrência das condições ambientais mais favoráveis no Brasil para o tratamento biológico via anaerobiose, quando comparado com estudos internacionais. De todo modo, é possível constatar que os processos biológicos empregados nas ETEs espalhadas pelo mundo não são capazes de degradar tais compostos, corroborando com a problemática desta pesquisa.

3.3.2 Legislação Ambiental frente aos Micropoluentes

A legislação brasileira ainda não aborda tais compostos em relação à padronização de seus limites máximos permitidos em corpos hídricos ou meio ambiente em geral. Em países mais desenvolvidos vêm se observando algumas ações que corroboram com a problemática. A União Européia (*European Union* - EU) e os Estados Unidos da América proibiram a utilização dos hormônios promotores do crescimento animal por meio da Diretiva 88/146/EEC e da *United States Food and Drug Administration* (US FDA), respectivamente. Além disso, a *Water Framework Directive* (EU, 2001) incluiu o nonilfenol e seus derivados etoxilados na lista de substâncias perigosas prioritárias. Mais recentemente, a Diretiva 2013/39/EU alterou publicações anteriores a respeito de alguns parâmetros das substâncias prioritárias a serem

adotadas em relação à contaminação e impactos que produtos farmacêuticos vêm causando no meio ambiente.

A Suíça se destaca neste quesito, uma vez que ações sistemáticas relacionadas aos micropoluentes vêm sendo tomadas desde 2006, quando uma estratégia foi implementada pelo *Federal Office for TGE Environmental* (FOEN), órgão federal do meio ambiente (FOEN, 2014). Em 2014 um projeto de lei foi votado e aprovou uma lista de 12 micropoluentes prioritários, dentre os quais devem ser escolhidos seis substâncias da lista que devem ser removidos no mínimo 80% nas estações municipais de tratamento de efluentes sanitários a partir de 2016 (GIANNAKIS et al., 2015). A listagem desses contaminantes, bem como a sua classe pertencente, pode ser observada no Quadro 1.

Quadro 1 - Micropoluentes prioritários pelo governo suíço

Composto	Tipo de poluente
Amissulprida	Antidepressivo
Carbamazepina	Antiepilético
Citalopram	Antidepressivo
Claritromicina	Antibiótico
Diclofenaco	Analgésico
Hidroclorotiazida	Diurético
Metoprolol	Bloqueador Beta
Venlafaxina	Antidepressivo
Benzotriazol	Anticorrosivo
Candesartan	Antagonista da angiotensina II
Irbesartan	Antagonista da angiotensina II
Mecoprop	Herbicida

Fonte: Giannakis et al. (2015).

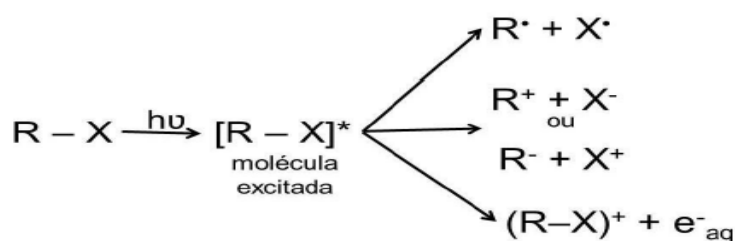
A legislação brasileira, assim como na europa e EUA, também proibiu o uso de hormônios promotores do crescimento animal, tais como os anabolizantes, com a publicação da Instrução Normativa n. 17 de 18 de junho de 2014 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Ao que se refere ao meio ambiente e os recursos naturais, as Resoluções CONAMA n. 357/2005 e n. 430/2011, tais como a n. 375 de 2006, que trata sobre critérios e procedimentos para uso agrícola do lodo proveniente de ETEs, abordam estritamente

a presença de poluentes cloradores e HPAs. Desta forma, identifica-se que o país ainda não possui base legal consolidada relacionada ao tema, quando comparado com países desenvolvidos, tal como a Suíça. Porém, isto não neutraliza o problema, sendo necessários que sejam desenvolvidos e aplicados métodos de tratamento capazes de remover tais compostos do efluente a ser diluído no corpo hídrico superficial.

3.4 FOTÓLISE UVC

Segundo Reddy e Kim (2015), a fotólise UVC é mais simples que a aplicação de um AOP, isto porque não há a geração de radicais no meio reacional, sendo que a degradação acontece pela quebra da molécula e não pelo ataque oxidativo do radical. Isto pode ocorrer pela absorção da radiação direta pelo grupo cromóforo presente na estrutura do composto. Durante este processo de absorção há excitação de uma molécula, que pode passar por processos de degradação como homólise, heterólise ou fotoionização, conforme demonstrado na Figura 3. Além disso, a fotólise comumente é utilizada como a comparação do sistema AOP, buscando-se avaliar o que de fato foi degradado pela oxidação avançada ou pela incidência da radiação.

Figura 3 - Mecanismos de degradação da molécula por fotólise



Fonte: Reddy e Kim (2015).

O processo é capaz de produzir certos subprodutos, aos quais não absorvem o comprimento de onda da radiação fornecida ao sistema, o que corrobora ao impedimento da mineralização dos compostos submetidos à fotólise (REDDY, KIM, 2015). Mesmo encontrando, geralmente, eficiências mais baixas de remoção do analito, na avaliação de métodos para a degradação de compostos, a fotólise pode ser considerada como uma medida de verificar se há influência estrita da irradiação no sistema.

3.5 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

O tratamento biológico convencional dos efluentes sanitários não é capaz de realizar a degradação total dos micropoluentes presentes nesta matriz. Desta maneira, De La Cruz et al. (2012) demonstraram que os processos com base na oxidação química podem ser incorporados nos sistemas de tratamento, a fim de reduzir as concentrações destes compostos, diminuir a toxicidade do esgoto e adequar-se aos padrões de lançamento de efluentes. Murcia et al. (2015) destacaram que os Processos Oxidativos Avançados, também conhecidos como Processos Avançados de Oxidação (*Advanced Oxidation Processes - AOPs*), tomam destaque neste cenário. No presente trabalho, a nomenclatura adotada para esses processos foi processos avançados de oxidação e, portanto, optou-se por utilizar a sigla AOP em inglês para se referir aos processos.

Os AOPs foram propostos inicialmente para o tratamento da água potável em 1886 por Meritens, a partir da utilização do ozônio na produção de radicais hidroxila (HO^\bullet) em quantidade suficiente para que houvesse a purificação da água, tendo sido a primeira definição da tecnologia (DENG, ZHAO, 2015). De acordo com Teixeira e Jardim (2004), oito anos depois, em 1894, Fenton mostrou que o tartarato era oxidado na presença de ferro (II) e peróxido de hidrogênio. Mais recentemente, Fujishima e Honda em 1972 observaram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 com irradiação por luz ultravioleta.

Atualmente a definição de AOP se estendeu também com os processos oxidativos a partir dos radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Então, observa-se que os AOPs são caracterizados pela produção *in situ* de radicais bastante oxidantes, aos quais o HO^\bullet se destaca, frente a sua alta capacidade de redução (DENG, ZHAO, 2015). Desta maneira, há o desencadeamento de reações capazes de mineralizar os compostos orgânicos (conversão em H_2O , CO_2 e ânions inorgânicos). Nestas reações pode ocorrer a abstração de átomos de hidrogênio, que geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos; a adição eletrofílica, que tende a acontecer quando os compostos orgânicos possuem ligações π , geralmente encontradas em aromáticos e hidrocarbonetos insaturados; além da transferência eletrônica, mecanismo presente quando os casos de abstração de hidrogênio ou adição eletrofílica são desfavorecidos, tal como os hidrocarbonetos clorados (NOGUEIRA et al., 2007).

Os AOPs produzem HO^\bullet a partir de reações com oxidantes fortes, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio. Além disso, os processos avançados de oxidação também podem ser aplicados a partir de semicondutores aliados à uma fonte de irradiação, tal como na fotocatalise

heterogênea com TiO_2 . De modo geral, os processos podem ser classificados como heterogêneos ou homogêneos, sendo que o primeiro ocorre na presença de catalisadores sólidos, enquanto que o segundo quando o catalisador é dissolvido na matriz a ser tratada. As variedades de AOPs e suas respectivas classificações referente à produção dos radicais HO^\bullet e irradiação estão apresentados no Quadro 2 (OTURAN; AARON, 2014; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; REDDY; KIM, 2015; RIZZO et al., 2019).

Quadro 2. Classificação dos processos avançados de oxidação

Processos Homogêneos		Processos Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV H_2O_2	H_2O_2 O_3	UV TiO_2 (fotocatálise)	Processos eletroquímicos
UV O_3	H_2O_2 Fe^{+2} (Fenton)	UV H_2O_2 TiO_2 (fotocatálise)	H_2O_2 Fe^0
UV H_2O_2 O_3	H_2O_2 Fe^{+3} (like Fenton)	UV H_2O_2 Fe^{+3} (foto-like-Fenton)	
UV H_2O_2 Fe^{+2} (foto-Fenton)	H_2O_2 Fe^{+2} Ultrassom (sono-Fenton)	Foto-eletrocatalise	
UV H_2O_2 Fe^{+2} Ultrassom (sono-foto-Fenton)	Eletro-Fenton	Irradiação Catalisador suportado	

Fonte: Adaptado de Oturan e Aaron (2014); Pignatello, Oliveros e Mackay (2006); Reddy e Kim (2015); Rizzo et al. (2019).

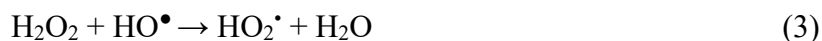
A aplicação de AOPs em diversos tipos de efluentes tem sido avaliada recentemente. Neste sentido, destaca-se que outros mecanismos além da oxidação baseada nos HO^\bullet e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ podem ocorrer concomitantemente no tratamento dos efluentes, cujas contribuições dos mecanismos não-radicalares na remoção da substância de interesse podem ser dominantes ou insignificantes, dependendo do tipo e das condições das reações (RIZZO et al., 2019).

3.5.1 Radiação Ultravioleta com Peróxido de Hidrogênio (UVC/H₂O₂)

Um dos processos muito estudados na degradação de compostos de interesse em diversas matrizes é a reação do peróxido de hidrogênio com irradiação da luz ultravioleta (UVC), conhecido como processo UVC/H₂O₂ (DENG, ZHAO, 2015). Neste processo, Reddy e Kim (2015) relatam que a incidência da radiação UV-C, ou seja, comprimento de onda entre 200-280 nm, principalmente 254 nm, é capaz de realizar a clivagem da ligação O-O do peróxido de hidrogênio, o que por sua vez forma dois mols de HO• para cada mol de H₂O₂. Porém, elevados teores de HO• podem acarretar rearranjo molecular e levar à regeneração do H₂O₂, como podem ser observados nas Equações 1 e 2, respectivamente.



Há, portanto, necessidade de se determinar a concentração adequada de peróxido de hidrogênio no processo de tratamento para sua otimização. Além disso, Deng e Zhao (2015) demonstraram que o excesso de H₂O₂ é capaz de reagir com outros •OH, o que tende a geração do radical hidroperoxila (HO₂•), conforme Equação 3. Além disso, observa-se que este radical possui menor potencial de oxidação e pode consumir os •OH na formação de H₂O₂ e O₂, como descrito na Equação 4.



3.5.2 Reações Fenton e foto-Fenton

Conforme apresentado anteriormente, Henry J. Fenton observou em 1884 a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos e a reação ficou conhecida como reação Fenton, em homenagem a seu nome. Porém, de acordo com Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), o mecanismo de formação do radical hidroxila, atualmente aceito pela

ciência, só foi proposto 40 anos depois, em 1934, por Haber e Weiss. Conforme apresentado na Equação 5, o HO• é formado pela quebra da molécula de H₂O₂ catalisada pelo íon ferroso (Fe²⁺).



A revisão apresentada por Deng e Zhao (2015) infere que o íon férrico produzido nesta reação é solúvel em pH entre 0,0 e 3,0. No entanto, Pignatello, Oliveros e Mackay (2006) reportaram que valores de pH entre 2,6 e 3,0 são considerados condições otimizadas, tendo em vista que as espécies de ferro em solução são predominantes em FeOH²⁺ (48%, pH 2,8 e 25 °C, 0,5 M de força iônica), ao qual os íons ferrosos hidratados por água assumem a sua conformação de máxima eficiência na reação de catálise do H₂O₂. Além disso, reações em faixas de pH acima de 3,0 precipitam os íons férricos (Fe³⁺) na forma de oxi-hidróxidos, capaz de formar um lodo que adsorve os contaminantes da solução e os íons Fe²⁺ por coprecipitação. No entanto, uma limitação ao processo Fenton diz respeito ao rápido consumo de Fe²⁺ presente no meio reacional, indicando necessidade de maiores quantidades/reinjeção do catalisador para prosseguimento da reação.

Como alternativa à limitação do processo Fenton, a reação pode ser realizada com irradiação de luz UV ou luz visível, sendo então denominado de processo foto-Fenton. De maneira geral, a irradiação realiza a fotorredução do íon ferroso (Fe³⁺) para Fe²⁺ e o H₂O₂ é degradado pela reação Fenton, conforme apresentado na Equação 6 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



Sendo assim, o processo foto-Fenton gera um ciclo catalítico da formação de Fe³⁺ (produzido na degradação do H₂O₂) e regeneração de Fe²⁺ (pela incidência de luz) propiciando maiores constantes de velocidade de reação da oxidação e as quantidades de ferro necessárias para a reação podem ser menores. Portanto, o processo foto-Fenton é de baixo consumo energético, pois a transferência de carga do ligante para o metal ocorre com irradiação da luz

na faixa do UV-A, enquanto que a fotólise e UVC/H₂O₂ necessitam de irradiação UV-C (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

3.6 TRATAMENTO BIOLÓGICO COMBINADO COM PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

As ETEs foram dimensionadas e implementadas ao longo dos anos para a remoção, entre outras substâncias, primordialmente da matéria orgânica e nutrientes, isto em relação à realidades de tratamento terciário, caso quase inexistente no Brasil. Neste sentido, os micropoluentes, sobretudo os hidrofílicos, apresentam-se como desafio e obstáculo para praticamente todas as ETEs do mundo, que, por via de regra, não estão equipadas para sua remoção (GIANNAKIS et al., 2015). Portanto, mais recentemente, alguns trabalhos sob a perspectiva do tratamento combinado por processos biológicos e oxidativos avançados vêm surgindo na literatura especializada.

Giannakis et al. (2015) avaliaram a remoção de carbamazepina, claritromicina, diclofenaco, metoprolol, benzotriazole e mecoprop, tendo o tratamento secundário por processo biológico de dois tipos, lodos ativados e reatores com material de suporte móvel. Os efluentes secundários foram submetidos a diferentes métodos de POAs, tais como a fotólise, UVC/H₂O₂, radiação solar, Fenton e foto-Fenton, tendo sido realizado a otimização de cada processo. Foram observados que do tratamento biológico, removeu-se 23,0% dos compostos orgânicos da fase líquida para lodos ativados e 44,0% para os reatores com material de suporte móvel. Para as diferentes combinações testadas, a melhor eficiência foi com o efluente sanitário submetido ao tratamento biológico seguido pelo UVC/H₂O₂. Entretanto, não foram realizados testes de ecotoxicidade para avaliar os subprodutos formados.

O tratamento biológico secundário por lodos ativados ou reator com material de suporte móvel seguido por fotólise, UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton em efluentes sintético, sanitário, urina sintética e urina humana com o analito velafexina, antidepressivo, foi realizado por Giannakis et al. (2017). Os resultados obtidos demonstraram que o sistema biológico removeu no efluente sanitário 54,9 e 64,1% da substância de interesse para os lodos ativados e reator, respectivamente. A melhor cinética de reação foi encontrada, novamente com as combinações com o processo de UVC/H₂O₂.

Destaca-se, sob a perspectiva das pesquisas que envolvem o processo combinado de tratamento dos micropoluentes, o estudo de De La Cruz et al. (2012), que avaliou a degradação de 32 analitos em efluente sanitário tratado a nível secundário por lodos ativados com pós-tratamento por fotólise, UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton. Entre as substâncias, estavam antilipídemicos, antidiabéticos, antiepiléptico, analgésicos, bloqueadores betas, antibióticos, contraste de raio-X, inibidores de corrosão, biocidas, herbicidas e pesticidas, sendo todos eles encontrados naturalmente nos esgotos sanitários afluentes à ETE Vidy, Lausanne na Suíça. A menor eficiência de remoção foi encontrada para a fotólise, com 46,4% de remoção global das substâncias, enquanto que o melhor resultado se deu na combinação com o foto-Fenton, tendo sido constatado que à medida que se aumentou a concentração de peróxido de hidrogênio (50 mg L⁻¹) em relação ao ferro (5 mg L⁻¹), também se aumentou a eficiência de remoção.

De maneira geral, o processo biológico precedente ao POA serve para diminuição do teor orgânico biodegradável, resultando em um efluente com menores concentrações de DBO₅. Deste modo, os radicais formados no processo avançado de oxidação, que não são seletivos, tendem a possuir mais chances de degradar os micropoluentes (GIANNAKIS et al., 2015). No entanto, é possível que a combinação seja realizada ao contrário, ou seja, os POAs antecedentes ao processo biológico, tal como realizado por Rizzo et al. (2019), objetivando-se transformar os compostos recalcitrantes do efluente em substâncias menos complexas e biodegradáveis, passíveis de mineralização biológica.

Além destes, sob a perspectiva dos micropoluentes em efluentes, sejam sintéticos ou sanitários, alguns trabalhos buscaram combinar processo biológico com diversos métodos de POAs, tais como lodos ativados e reatores de material de suporte móvel aliada à cavitação hidráulica com peróxido de hidrogênio e UV (ZUPANC et al., 2013); lodos ativados por batelada com fotocatalise solar com TiO₂, fotocatalise solar com TiO₂ e ozonização, foto-Fenton solar e foto-Fenton solar com ozonização (GIMENO et al., 2016); pós-tratamento em escala piloto na ETE de Almería na Espanha com foto-Fenton solar em coletor parabólico (KLAMERTH et al., 2010); pós-tratamento em escala piloto na ETE de Badajoz, também na Espanha aplicando fotocatalise com compostos férricos e TiO₂ com ozonização (QUIÑONES et al., 2015).

Estudos abordando a degradação de micropoluentes por processos Fento e foto-Fenton como polimento do tratamento biológico, demonstraram que a concentração máxima requerida de H₂O₂ para tratamento de efluentes sanitários não excede 50 mg L⁻¹, tendo sido verificado

melhores resultados alcançados com concentração inicial de 5 mg L^{-1} de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (DE LA CRUZ et al., 2012; DE LA CRUZ et al., 2013; KLAMERTH et al., 2010; GIANNAKIS et al., 2017).

Piras et al. (2020) avaliaram os níveis de remoção de micropoluentes em efluente sanitário da ETE de Fasano, que trata o efluente com lodos ativados convencional à nível secundário e coagulação e floculação à nível terciário. O pós-tratamento do efluente terciário foi realizado pela combinação em dois estágios de AOPs, sendo um antes e outro após tratamento biológico. O *layout* do sistema de tratamento consistia na sequência: lodos ativados, coagulação-floculação, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, filtro biológico com carvão ativado como meio suporte (FCarA) ou filtro biológico com calcário ativado (FCalA), seguido por processo UVC/ H_2O_2 (5 mg L^{-1} de H_2O_2 e luz UV₂₅₄ de 410 (63) mJ cm^{-2}). O estudo reportou, pela primeira vez, que os níveis de qualidade da água, comparados com água potável, obtido pela combinação do FCarA e UVC/ H_2O_2 foram equivalentes à ultrafiltração seguido de osmose reversa, demonstrando possibilidade de aplicação de AOPs frente à demanda de reuso da água.

No entanto, embora haja trabalhos abordando a combinação dos processos biológicos e processos avançados de oxidação, poucos foram aqueles que avaliaram o pós-tratamento de efluentes de reatores tipo UASB na perspectiva do decaimento da concentração dos micropoluentes no processo biológico e em AOPs atrelado às respostas ecotoxicológicas.

3.7 ECOTOXICIDADE EM EFLUENTES

A realização de ensaios capazes de apontar se o tratamento formou subprodutos tóxicos ao ecossistema, frente o despejo dos efluentes nos corpos hídricos superficiais, por exemplo, é de extrema importância na escolha de uma metodologia eficaz na degradação dos micropoluentes. Desta forma, para Díaz-Garduño et al. (2016) os bioensaios utilizam organismos capazes de inferir na alteração ecológica em detrimento da presença de determinada substância. Além disso, observa-se que o efeito de mortalidade pode variar em função da concentração, tempo e frequência de exposição entre outras características.

Estudos vêm relatando a formação de produtos intermediários (subprodutos) nas degradações AOPs e fotólise UVC para pesticidas (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2003), desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos ativos e de cuidado e higiene pessoal (DE LA CRUZ et al., 2012), podendo corroborar com níveis ecotoxicológicos superiores às matrizes

sem passarem por tais processos (GMUREK et al., 2017; MICHAEL et al., 2013, RIZZO et al., 2019; SORNALINGAM; McDONAGH; ZHOU, 2016; ZHANG et al., 2019).

Rizzo (2011) e Rizzo et al. (2019) apresentaram uma vasta revisão de literatura das aplicações de AOPs em diversas matrizes de esgotos. Os autores abordaram o fato que os processos avançados de oxidação aplicados à degradação de micropoluentes em matrizes orgânicas complexas, tal como os esgotos, tipicamente não apresentam rápida mineralização (transformação da matriz em gás carbônico e espécies inorgânicas). O que se observa é a formação de produtos intermediários, geralmente, com maiores níveis toxicológicos que a matriz e a molécula parental.

Portanto, é imprescindível a avaliação ecotoxicológica das amostras submetidas aos processos avançados de oxidação. Salienta-se a necessidade de critérios bem estabelecidos na escolha dos organismos para realização dos bioensaios, tendo em vista a sensibilidade inerente de cada, a fim de abordar de maneira mais ampla e profunda essa perspectiva. Neste sentido, trabalhos vêm avaliando a resposta de *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna* para verificação da toxicidade aguda antes e após os tratamentos via AOPs (GIMENO et al., 2016; KLAMERTH et al., 2010; QUIÑONES et al., 2015; RIZZO et al., 2019; STARLING et al., 2019b).

Frente à importância da avaliação ecotoxicológica, o estudo de reuso de efluente sanitário tratado à nível terciário por AOPs conduzido por Piras et al. (2020), citado anteriormente no item 3.6, verificou respostas ecotoxicológicas a fim de subsidiar o melhor *layout* de tratamento. Os autores monitoraram os efeitos tóxicos agudos em organismos *Daphnia magna* e *Alevibrio fischeri* (Microtox®) e efeitos genotóxicos a partir de ensaio Cometa em *Daphnia magna* e Cromoteste SOS (EBPI SOS-ChromoTest™), que mede colorimetricamente a expressão de genes induzidos por agentes genotóxicos em *Escherichia coli*. Os pesquisadores somente observaram efeito tóxico agudo “fraco” em Microtox® (1000 x por 30 min) em amostras do efluente após o processo de coagulação e floculação e após o processo O₃/H₂O₂. Não foram constatados efeitos genotóxicos em nenhuma amostra.

Os ensaios de ecotoxicidade aguda com *Daphnia* sp. são consolidados no mundo, normatizado internacionalmente por entidades como a *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD), pelo teste agudo de imobilização nº 202 de 2004 da *International Organization for Standardization* (ISO), com a norma nº 6341 de 2012 e no Brasil pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pela NBR 12.713 de 2016 (ABNT, 2016).

Os trabalhos que avaliam efeito tóxico agudo em organismos *Daphnia magna* fora do Brasil, geralmente, expressa os resultados em função do percentual de imobilização dos organismos, verificando-se o comportamento antes e após os tratamentos AOPs. No entanto, diferentemente, a NBR n. 12.713 (ABNT, 2016) apresenta fatores de diluições (FD) da amostra, entre 100 (FD 1) e 3,125% (FD 32), que são convertidos em fatores de toxicidade (FT) da amostra. De acordo com a Resolução n. 81/2010 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA, 2010) o limite máximo para lançamento de efluentes é FT 2. Os valores de diluição das amostras, bem como os seus fatores de toxicidade, serão apresentados em Materiais e Métodos (item 4.7.2).

Outro bioensaio muito utilizado é o processo de germinação e crescimento das radículas de sementes, obtendo-se resultados de fitotoxicidade. De maneira geral, durante a germinação e no início do desenvolvimento das sementes há inúmeros processos fisiológicos complexos, ao qual a presença de substâncias tóxicas pode interferir tanto nos níveis de germinação, quanto no desenvolvimento normal da planta (SOBRERO; RONCO, 2008). Tendo em vista que o período de germinação é um estágio de grande sensibilidade aos fatores externos, aliado à facilidade e baixo custo do bioensaio, a avaliação fitotoxicológica apresenta-se como ferramenta importante no monitoramento tóxico antes e após tratamentos via AOPs.

Utzig et al. (2019) conduziram um estudo com a resposta ecotoxicológica da degradação do pesticida clorpirifós por fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂. Os organismos utilizados foram larvas do mosquito *Aedes aegypti* e sementes de *Lactuca sativa* (alface). Os autores determinaram que tanto a radiação UVC isolada quanto o AOP eram eficientes na degradação do analito. No entanto, as amostras do tratamento UVC/H₂O₂ apresentaram maiores níveis de toxicidade para os organismos selecionados, podendo ser atribuído a subprodutos formados durante o processo de tratamento.

A escolha dos organismos para avaliação ecotoxicológica deve ser realizada a partir de diferentes organismos com sensibilidades distintas. Neste sentido, os bioensaios com *Daphnia magna* representam efeito tóxico ao ecossistema aquático frente à disposição ambientalmente adequada em corpos hídricos receptores, ou seja, dentro dos limites e padrões de lançamento. A avaliação de fitotoxicidade com sementes é uma ferramenta importante para verificação da toxicidade dos produtos de transformação após os tratamentos via AOPs antes da fertirrigação de culturas, podendo se estender à cadeia produtiva de alimentos, por exemplo (MICHEL et al., 2013; RIZZO, 2011).

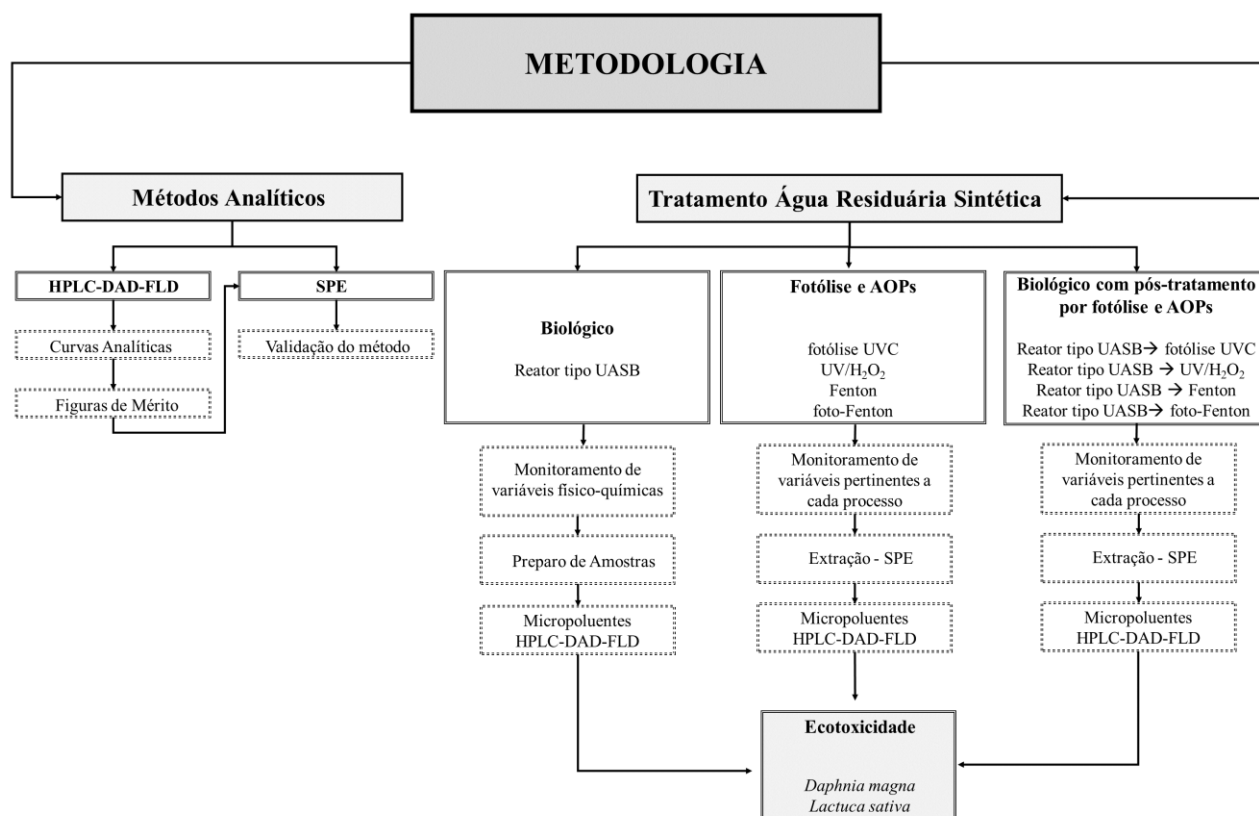
Em relação à coleta, preservação e preparo de amostras destinadas aos testes ecotoxicológicos, a NBR n. 15.469 (ABNT, 2016) aponta que as amostras de efluentes congeladas a -10 °C possuem validade de 60 dias e após o descongelamento as mesmas não podem ser congeladas novamente. Como diretrizes gerais, a normativa aponta que caso a amostra necessite de manipulação que altere suas características originais, como filtração e ajuste de pH, ensaios em paralelo sem ajustes devem ser realizados. Amostras com materiais em suspensão podem ser submetidos à decantação em recipiente coberto e, após o procedimento, os bioensaios devem ser realizados com fração sobrenadante, evitando ressuspender a fração sedimentada. Além disso, a NBR n. 12.713 (ABNT, 2016), que trata sobre os testes com microcrustáceo *Daphnia* ssp apontam que pH fora da faixa de 5,0 a 9,0 podem acarretar efeitos ecotoxicológicos nesses organismos.

Frente à possível formação de produtos de transformação da matriz submetida à Fotólise e AOPs e à importância do monitoramento ecotoxicológico dos tratamentos, nesse estudo a toxicidade foi avaliada antes e após os tratamentos isolados e combinados a partir de testes agudos com *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa*.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma representação das etapas envolvidas nesta pesquisa pode ser observada esquematicamente no fluxograma apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática das etapas da pesquisa desenvolvidas neste trabalho.



Fonte: Autoria própria (2020).

Uma descrição breve das etapas realizadas é apresentada de forma resumida a seguir, com apresentação da metodologia na sequência.

O início do trabalho está relacionado ao reator tipo UASB, iniciado na sua confecção e instalação, determinação das características do efluente sintético, utilizado como substrato desse estudo, bem como as concentrações de fortificação dos micropoluentes. Juntamente com o *start up* do sistema biológico para o tratamento do efluente, foram realizados testes pertinentes aos métodos analíticos necessários para desenvolvimento das atividades.

O desenvolvimento das técnicas para quantificação analítica das substâncias de interesse, ou seja, fármaco, hormônios e pesticida, seguiu-se a partir da cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detectores de arranjo de diodos e fluorescência (*High Performance*

Liquid Chromatography - Diode Array Detector - Fluorescence Detector: HPLC-DAD-FLD), tendo sido realizados testes com combinações distintas da fase móvel baseadas em literatura científica. A fim de proporcionar a separação dos picos cromatográficos dos compostos de interesse, avaliada de forma visual, mediante a pureza dos picos e suas comparações com o perfil espectral, os testes iniciais foram realizados com o padrão analítico dos analitos solubilizados em metanol (MeOH). No decorrer do trabalho, trocou-se também a fase estacionária acoplada ao sistema cromatográfico para melhorar os níveis de detecção. Posterior ao estabelecimento das condições satisfatórias do método cromatográfico, foram realizadas determinação de curvas de analíticas em triplicata da mistura dos compostos em MeOH.

Após estabelecido o método cromatográfico, foram realizados testes de pré-concentração a partir da extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction – SPE*) ajustando-se o método de extração disponível em literatura para as condições de contorno deste trabalho. Frente a necessidade de analisar as amostras da extração considerando interferências da matriz, realizou-se o ajuste do método cromatográfico e foram determinadas suas figuras de méritos.

Concomitantemente com o desenvolvimento dessas técnicas analíticas, acompanhou-se a eficiência do reator biológico tipo UASB mediante as variáveis temperatura das amostras líquidas, pH, alcalinidade total, intermediária, parcial e bicarbonato, ácidos voláteis e demanda química de oxigênio (DQO) total e solúvel. Após atingida a estabilização da digestão anaeróbia, acompanhou-se o comportamento dos micropoluentes em amostras do afluente e efluente por HPLC-DAD-FLD.

Em processos isolados submeteu-se o afluente do tratamento biológico à fotólise (UVC) e aos processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton nos tempos de tratamento de 30, 60 e 90 minutos, as quais foram realizados os acompanhamentos das variáveis pertinentes de cada processo. As amostras dos efluentes após os processos foram avaliadas a partir das variáveis pH e DQO total, carbono total dissolvido (C_{total}), nitrogênio amoniacal (N_{amon}), nitrito, nitrato, fósforo total (P_{total}), fósforo inorgânico (P_{inorg}) e H₂O₂, quando necessário.

Além disso, foram avaliadas as degradações pelos mesmos processos (Fotólise UVC, UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton) nos mesmos tempos (30, 60 e 90 minutos) como pós-tratamento do reator tipo UASB. Ambos os casos, tratamentos isolados e combinados, as amostras foram submetidas à pré-concentração e analisadas por HPLC-DAD-FLD e também foram avaliadas as variáveis físico-químicas mencionadas anteriormente.

Quanto aos testes ecotoxicológicos, as amostras antes e após os tratamentos isolados e combinados foram avaliadas a partir de testes agudos com *Daphnia magna* e com sementes de *Lactuca sativa*.

4.1 REAGENTES, EQUIPAMENTOS E INSUMOS

Os padrões analíticos, para determinação das curvas analíticas e validação da pré-concentração por SPE, possuíam grau de pureza mínima de 97%, adquiridos da Sigma-Aldrich[®]. A atrazina (ATZ) foi de grau pestanal, os hormônios 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2), assim como o fármaco rifampicina (RIF), foram de grau HPLC. A partir destes padrões, preparou-se soluções estoques individuais em MeOH armazenadas a -18 °C.

Para fortificação do efluente foram utilizadas ATZ e RIF em produtos comerciais e os hormônios E2 e EE2 a partir de padrões cromatográficos. Essas escolhas foram tomadas levando em consideração condições mais próximas da situação real (ATZ e RIF), bem como custos para realização da pesquisa (hormônios). O produto comercial da ATZ possuía, de acordo com o fabricante, composição de 400 g L⁻¹ (40,0% m/v) do composto ativo e 600 g L⁻¹ (60,0% m/v) de outros ingredientes em suspensão concentrada. Os comprimidos do fármaco RIF tinham 150 mg do composto ativo.

Em relação aos reagentes utilizados no processo, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 35% (m/v) utilizado neste estudo foi da marca Peróxidos do Brasil[®] e o sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄•7H₂O) P.A da Neon[®]. A catalase de fígado bovino 2000-5000 unidades mg⁻¹ foi obtida da Sigma-Aldrich[®]. As fitas colorimétricas para análise do H₂O₂ residual *Peroxide Test* foram da marca MQuant[™]. Os solventes acetonitrila (ACN), MeOH e ácido fosfórico (H₃PO₄) possuíam pureza superior a 99,0% (grau HPLC) da marca J.T. Baker[®], Panreac[®] e Riedel-de Haën[™], respectivamente.

Os demais reagentes, tais como ácidos, bases e sais utilizados foram de grau padrão analítico (PA), tal como o fosfato de sódio dibásico (VETEC[®]) utilizado na solução da fase móvel cromatográfica. A água ultrapura do tipo 1 (H₂O_{UP}) utilizada na fase móvel das determinações cromatográficas foi proveniente do sistema MegaPurity[®] (resistividade 18 M Ω a 20 °C). A água do tipo 2 era proveniente de um sistema de filtração por osmose reversa (H₂O_{OSM}).

Todas as massas dos reagentes foram pesadas em balança analítica digital Shimadzu® AUY220, com incerteza de $\pm 0,0001$ g. A pré-concentração por SPE foi realizada com cartuchos Oasis® HLB 500 mg, 6 mL, com auxílio de um sistema Manifold da Agilent® e bomba vácuo da marca Tecnal® modelo TE-0581. A mesma bomba a vácuo foi utilizada no conjunto com o aparato a vácuo utilizado na filtração das amostras.

Para etapas de filtração das amostras utilizou-se membranas de PTFE, da marca Agilent Technologies®, e nitrato de celulose, da marca Unifil® com porosidade de 0,45 μ m, e membranas de fibra de vidro GF-3, da marca Macherey-Nagel® (porosidade entre 0,45- 0,60 μ m). Micropipetas monocanal possuíam faixa de trabalho de 10 a 100 μ L, 100 a 1.000 μ L, 1.000 a 5.000 μ L e 1.000 a 10.000 μ L, sendo todos eles da marca Labmate®.

O HPLC utilizado nesta pesquisa foi da marca Agilent®, modelo 1260 Infinity, equipado com bomba quartenária G1311B, injetor automático G1329B, detector DAD G4212B e detector FLD G1321B. Os cromatogramas da eluição dos analitos foram registrados pelo software Chemstation, disponíveis no Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA).

Utilizou-se espectrofotômetro UV-Vis da marca Varian, modelo Cary 50 Bio e equipamento HiperTOC da marca Thermo Scientific®, ambos disponíveis no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ). Os testes de degradação por fotólise e processos avançados de oxidação, bem como o preparo das amostras e determinações físico-químicas, afluente e efluente aos tratamentos, foram realizados no Laboratório de Contaminantes Ambientais do Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes (GPTec). A operação do reator biológico tipo UASB foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR). Os bioensaios para testes ecotoxicológicos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia. Sendo todos eles alocados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Todos os testes estatísticos aplicados nos dados obtidos desse estudo foram realizados com auxílio do *Software* livre BioEstat 5.0 disponível na plataforma do Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá (MAMIRAUÁ, 2019).

4.2 PREPARO DAS VIDRARIAS E MATERIAIS

Prévio a todos os testes, ensaios e determinações analíticas, as vidrarias e materiais utilizados na rotina laboratorial foram lavados três vezes com álcool comercial 96% (92,8 INMP), enxaguados dez vezes com água corrente da torneira, submersos em ácido nítrico 10% (v/v) por, no mínimo, 24 horas e, quando retirados do ácido, foram enxaguados dez vezes com H₂O_{OSM} e secos em estufa a 100 °C. Para *vials* e *inserts* utilizados nas corridas cromatográficas e cadinhos usados na determinação da série de sólidos totais realizou-se a calcinação em mufla a 450 °C por 4 horas.

4.3 SUBSTRATO AFLUENTE AO SISTEMA DE TRATAMENTO

Como substrato ao tratamento anaeróbio em reator tipo UASB, bem como ensaios de degradação por Fotólise UVC e AOPs realizados de modo isolado, foi utilizado água residuária sintética, preparada para simular um esgoto sanitário de origem doméstica. O preparo foi realizado a partir da adaptação da composição apresentada por Torres (1992), ao qual pode ser observada no Quadro 3.

Quadro 3 - Composição da água residuária sintética simulando esgoto sanitário de origem doméstica.

Substância	Concentração (g L⁻¹)
Extrato de carne	0,2000
Amido solúvel P.A.	0,0100
Farinha de trigo	0,2000
Sacarose	0,0175
Cloreto de amônio P.A.	0,0510
Cloreto de sódio P.A.	0,2500
Cloreto de magnésio P.A.	0,0070
Cloreto de cálcio anidro P.A.	0,0045
Fosfato de potássio monohidratado P.A.	0,0264
Bicarbonato de sódio P.A.	0,2000

Fonte: Adaptado de Torres (1992).

A utilização desta composição de água residuária sintética visou a possibilidade de um substrato com demanda química de oxigênio próxima a 700 mg O₂ L⁻¹. Os reagentes foram pesados em balança analítica e homogeneizados em água de torneira para cada dia de preparo.

A partir desse item, as amostras do afluente se referem à água residuária sintética antes do tratamento biológico em reator tipo UASB, enquanto as amostras do efluente são referentes após a digestão anaeróbia.

4.3.1 Fortificação dos Micropoluentes

Os micropoluentes avaliados neste estudo tanto no tratamento biológico pela digestão anaeróbia quanto na fotólise e nos processos avançados de oxidação, representaram as classes pesticida (herbicida), fármaco (antibiótico) e hormônio (natural e sintético). A fortificação dos analitos para essa pesquisa foi fixada na concentração de $400 \mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para a RIF e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para os hormônios E2 e EE2. As informações dos analitos podem ser observadas no Quadro 4.

Quadro 4 - Micropoluentes e suas propriedades pertinentes

Classe do contaminante	Analito	Fortificação	Produto	Solubilidade	Log Kow	Koc	Constante de Henry
Pesticida	ATZ	$400 \mu\text{g L}^{-1}$	Comercial	33 mg L^{-1}	2,6	$103,0 \text{ mg L}^{-1}$	$2,7 \times 10^{-9}$
Fármaco	RIF	$200 \mu\text{g L}^{-1}$	Comercial	$1,4 \text{ mg L}^{-1}$	4,2	$1,6 \text{ mg L}^{-1}$	$2,7 \times 10^{-42}$
Hormônios	E2	$100 \mu\text{g L}^{-1}$	Padrão	$3,6 \text{ mg L}^{-1}$	4,0	$3300,0 \text{ mg L}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-9}$
	EE2		HPLC	$11,3 \text{ mg L}^{-1}$	3,7	$4770,0 \text{ mg L}^{-1}$	$3,3 \times 10^{-10}$

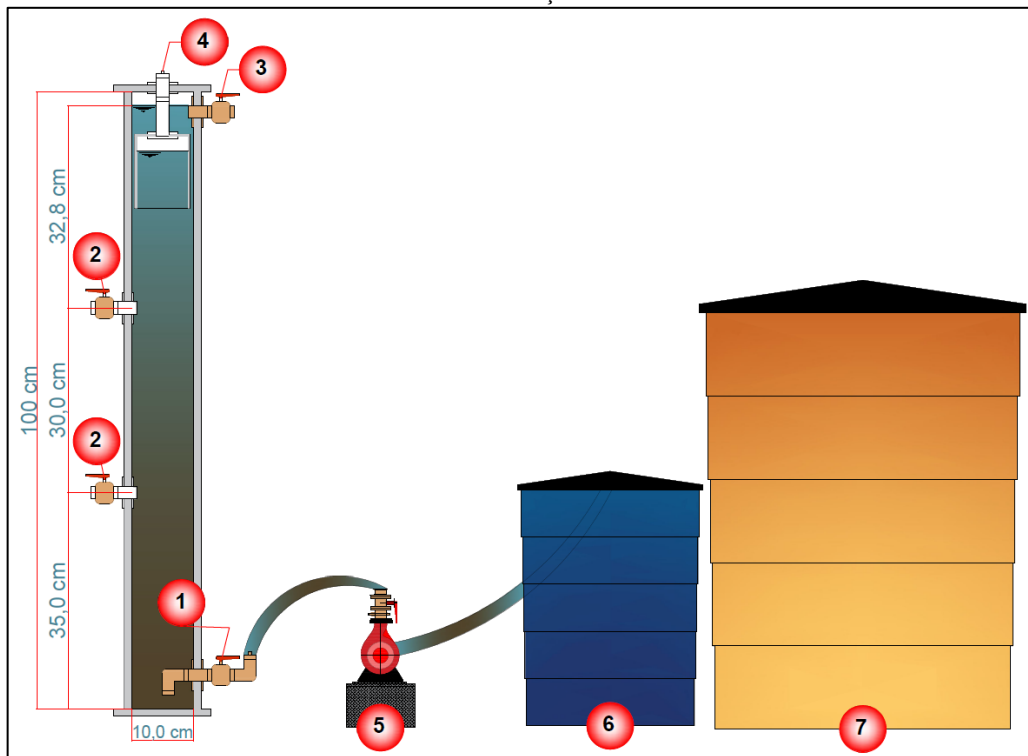
Fonte: Autoria própria (2020).

As soluções estoques dos produtos comerciais ATZ e RIF na concentração de 150 mg L^{-1} foram preparadas a cada 15 dias em $\text{H}_2\text{O}_{\text{OSM}}$, separadas em frascos âmbar de 250 mL e congeladas em freezer ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$). À medida que se mostrava necessário as soluções eram descongeladas para fortificação do substrato afluente ao sistema de tratamento e alocadas em refrigerador ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) na ausência de luz. Em detrimento da baixa solubilidade da RIF, antes da mistura com a solução de ATZ, o comprimido macerado em almofariz de ágata foi submetido a ultrassom por 15 minutos. Os padrões dos hormônios utilizados para fortificação do afluente foram solubilizados em solução estoque de 10.000 mg L^{-1} em MeOH e guardados a $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ na ausência de luz.

4.4 REATOR TIPO UASB

O reator tipo UASB utilizado no tratamento biológico dessa pesquisa foi desenvolvido levando em consideração as observações e prerrogativas apresentadas por Lettinga et al. (1993) e Chernicharo (2016). Portanto, para a montagem fixou-se as dimensões retangulares do reator para verificar as suas condições e medidas. A representação gráfica do reator tipo UASB deste estudo pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Esquema gráfico do reator tipo UASB desenvolvido. 1, afluente; 2, efluente no perfil longitudinal do tratamento; 3, efluente tratado; 4, saída do biogás e controle do selo hidráulico; 5, bomba alimentadora; 6, reservatório do substrato fortificado com ATZ, RIF, E2 e EE2; 7, reservatório do efluente sintético sem fortificação.

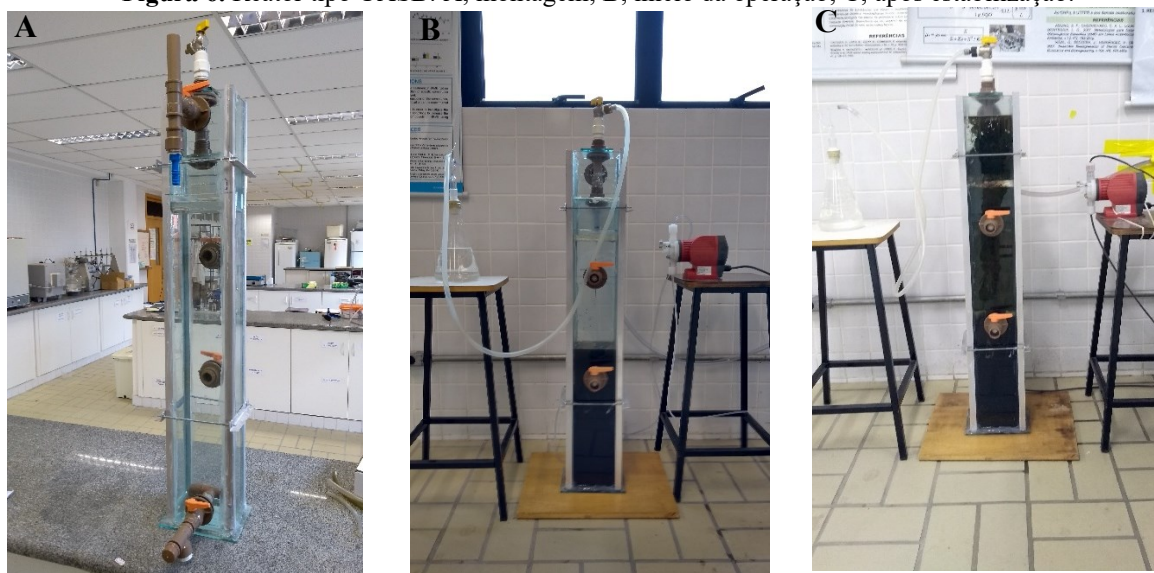


Fonte: Autoria própria (2020).

O presente reator foi montado em vidro comum transparente de 8 mm de espessura, largura e comprimento de 0,10 e 0,15 m, respectivamente, altura de 1,00 m e altura da lâmina de água de 0,93 m. Além disso, foi inserido um dispositivo para melhorar a distribuição do afluente, a fim de que fosse obtida o máximo de homogeneidade possível no escoamento e garantia do máximo contato da massa líquida com a manta de lodo e um aparato para captação de gás, montado a partir de um kitassato com um selo hidráulico conectado ao separador trifásico localizado na parte superior do reator.

Definiu-se para esse estudo o tempo de detenção hidráulico (TDH) de 8 horas. Portanto, o sistema biológico foi operado com vazão afluyente do substrato de 1,75 L/h, controlada com auxílio de uma bomba dosadora tipo pistão com fluxo em pulsos da marca ProMinent® e modelo Concept Plus. Optou-se por alocar dois reservatórios com o esgoto sintético, sendo um com capacidade de 200 L (destaque 7 da Figura 5), onde o efluente sintético foi preparado em intervalos de 4 dias com lavagem do reservatório a cada preparo. O outro reservatório tinha capacidade de 50 L (destaque 6 da Figura 5) e utilizado para transferência do efluente sintético e fortificação dos micropoluentes diariamente, para minimizar ao máximo a degradação destes analitos no reservatório, sendo que ambos os reservatórios foram mantidos a temperatura ambiente. O reator do tipo UASB montado para a presente pesquisa pode ser observado na Figura 6.

Figura 6. Reator tipo UASB: A, montagem; B, início da operação; C, após estabilização.



Fonte: A autoria própria (2020).

O reator montado apresentou volume útil de 14 L e, ao fixar-se o TDH em 8 horas, a vazão contínua do afluyente foi de 1,75 L/h, controlada com auxílio de uma bomba dosadora, inferiu em carga hidráulica de $0,042 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ de esgoto. O início de operação do reator ocorreu em fevereiro de 2019 e contou com inoculação do lodo anaeróbio proveniente de um sistema de tratamento de esgoto municipal de Curitiba operado por reator RALF, que está em operação há mais de 10 anos. O volume do inóculo foi de 33% em relação ao volume útil do reator, ou seja, aproximadamente 4,6 L de lodo. As concentrações de sólido total (ST), total fixo (STF) e

total volátil (STV) do inóculo foram 89,1 (1,8), 30,3 (2,6) e 58,8 (1,7) g L⁻¹, respectivamente, ou seja, 33,9 e 66,1% em relação ao sólido total.

Após a inoculação do lodo anaeróbio foi realizado o início da alimentação do substrato em condição constante da vazão, atendendo-se o TDH de 8 horas. Nesta etapa inicial (aclimatação do reator), a fortificação dos micropoluentes foi realizada no intervalo de 40 dias, com concentração inicial de 5 µg L⁻¹ para todos os compostos de interesse, incrementando-se gradativamente até concentração de 400 µg L⁻¹ para o pesticida, 200 µg L⁻¹ para o fármaco e 100 µg L⁻¹ para os hormônios durante esse período. Após o período de 40 dias, iniciou-se as análises físico-químicas periódicas, ao qual antes disso era realizada uma vez por semana para verificação do desempenho do processo biológico.

Durante os três meses iniciais o reator tipo UASB foi acompanhado por meio das variáveis pH, temperatura (do líquido pontualmente durante as coletas), alcalinidade total, intermediária, parcial e bicarbonato, ácidos voláteis, demanda química de oxigênio total e solúvel durante três vezes por semana (segundas, quartas e sextas-feiras). A partir do quarto mês de operação do sistema de tratamento, a periodicidade dessas análises foi reduzida para duas vezes por semana (terças e quintas-feiras). As análises de remoção dos micropoluentes foram realizadas de modo aleatório por cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de arranjo de diodos e fluorescência (n = 10). O tratamento anaeróbio em reator tipo UASB foi operado por 270 dias. Os métodos das análises físico-químicas de monitoramento do desempenho do reator tipo UASB, bem como as variáveis analisadas antes e após os processos de degradação por Fotólise UVC e AOPs podem ser observados no Quadro 5.

Quadro 5 - Variáveis físico-químicas utilizadas para monitoramento do desempenho do reator tipo UASB.

Variável	Unidade	Método	Referência/ N. do método
Temperatura	°C	Potenciométrico	-
pH	-	Potenciométrico	-
Alcalinidade total	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley et al. (1986)
Alcalinidade intermediária	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley et al. (1986)
Alcalinidade parcial	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley et al. (1986)
Alcalinidade a bicarbonatos	mg L ⁻¹	Titulométrico	Ripley et al. (1986)
Ácidos Voláteis	mg L ⁻¹	Titulométrico	Dillalo e Albertson (1961)
DQO _{total} e DQO _{solúvel}	mg L ⁻¹	Colorimétrico por refluxo fechado	(APHA, 2017) 5220-D*
Fósforo total	mg L ⁻¹	Redução com Ácido Ascórbico	(APHA, 2017) 4500P-J
Fósforo inorgânico	mg L ⁻¹	Redução com Ácido Ascórbico	(APHA, 2017) 4500P-J
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	Fenato	(APHA, 2017) 4500 _{NH3} -F*
Nítrito	mg L ⁻¹	Colorimétrico	(APHA, 2017) 4500 _{NO2} -B*
Nitrato	mg L ⁻¹	Redução por Cádmio	(APHA, 2017) 4500 _{NO3} -E*

*O número do método se refere ao procedimento descrito no 23rd Edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association (APHA, 2017).

Os resultados obtidos a partir da determinação dessas variáveis foram avaliados estatisticamente em função de análise da distribuição dos dados pelo método de Shapiro-Wilke que, de acordo com Lopes et al. (2013), é o melhor teste de aderência à Normalidade. Além disso, aplicou-se o teste de variância ANOVA um critério aliado com pós-teste Tukey para verificação das diferenças significativas.

4.5 CONTROLE ANALÍTICO

4.5.1 Método Cromatográfico

Buscou-se em bibliografia científica métodos de determinação das substâncias de interesse em cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detectores de arranjo de diodos e fluorescência (HPLC-DAD-FLD). A partir destas informações os testes iniciais seguiram com fase móvel MeOH e H₂O_{UP} em eluição isocrática e gradiente. Sem sucesso na eluição e/ou separação dos picos cromatográficos de interesse, optou-se por testar e ajustar um método descrito na Farmacopeia Norte Americana (USP, 2007), já utilizado no grupo de pesquisa (GPTec) por Lemos (2017).

A fase móvel do método em questão foi utilizada com eluição gradiente de ACN, previamente filtrada em membrana de PTFE 0,45 µm de porosidade e solução tampão de fosfato de sódio dibásico (hidrogenofosfato de sódio, $6,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), preparada em H₂O_{UP} e pH ajustado a 6,8 com H₃PO₄ grau HPLC. A solução tampão foi filtrada em membrana de nitrato de celulose 0,45 µm de porosidade. A fase móvel utilizada foi sonicada em ultrassom durante 15 minutos, cada vez antes de seu uso no sistema cromatográfico, para desgaseificação.

Os testes iniciais se deram na coluna de fase reversa Zorbax Eclipse Plus C18 (4,6 mm d.i. x 250 mm, 5µm – Agilent Technologies®) com volume de injeção de 50 µL e vazão de 0,8 mL min⁻¹, o gradiente inicial testado está apresentado no Quadro 6.

Quadro 6 - Gradiente da fase móvel da farmacopeia americana.

Tempo (min)	ACN (%)	Tampão (%)	Vazão (mL min ⁻¹)
0	4	96	0,8
5	4	96	0,8
6	55	45	0,8
15	55	45	0,8
16	4	96	0,8
25	4	96	0,8

Fonte: USP (2007).

Neste método, verificou-se que o tempo de corrida era até 15 minutos para eluição da RIF e em 16 minutos voltava para condição inicial a fim de realizar o condicionamento para próxima corrida. Após a verificação do comportamento da separação cromatográfica e os diversos ajustes nas rampas do gradiente das fases móveis, decidiu-se testar e ajustar o método para outra coluna de fase reversa Poroshell 120 EC-C18 (4,6 mm d.i. x 150 mm, 2,7 μm – Agilent Technologies®). A vazão foi reduzida para 0,3 mL min⁻¹, em função do acompanhamento da pressão máxima permitida pelo detector de fluorescência. As condições estabelecidas estão apresentadas na seção de resultados.

4.5.2 Curva Analítica

As curvas analíticas foram preparadas a partir da diluição da solução estoque da mistura dos analitos em MeOH. As massas necessárias foram pesadas em balança analítica digital com incerteza de $\pm 0,0001$ g. As curvas para avaliação dos parâmetros de mérito foram preparadas em triplicata para todos os analitos, inicialmente nas concentrações de 50; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 400; 500; 600; 700 e 800 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.5.3 Verificação da Faixa Linear de Trabalho do Método Cromatográfico

As curvas analíticas foram verificadas a partir do coeficiente de correlação linear (linearidade) e, em função dos dados dos coeficientes linear e angular e seus desvios, foram determinados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), a partir dos cálculos apresentados na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n. 166/2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017), que podem ser observados nas Equações 7 e 8.

$$LD = \frac{3,3 \times \sigma}{IC} \quad (7)$$

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{IC} \quad (8)$$

Sendo,

LD = limite de detecção

LQ = limite de quantificação

σ = desvio padrão do intercepto com o eixo Y, de no mínimo, 3 curvas de calibração

IC = inclinação da curva de calibração.

Além disso, foi avaliada a seletividade dos compostos de interesse mediante a constatação dos teores de pureza do pico cromatográfico, observada através software ChemStation.

4.5.4 Extração em Fase Sólida

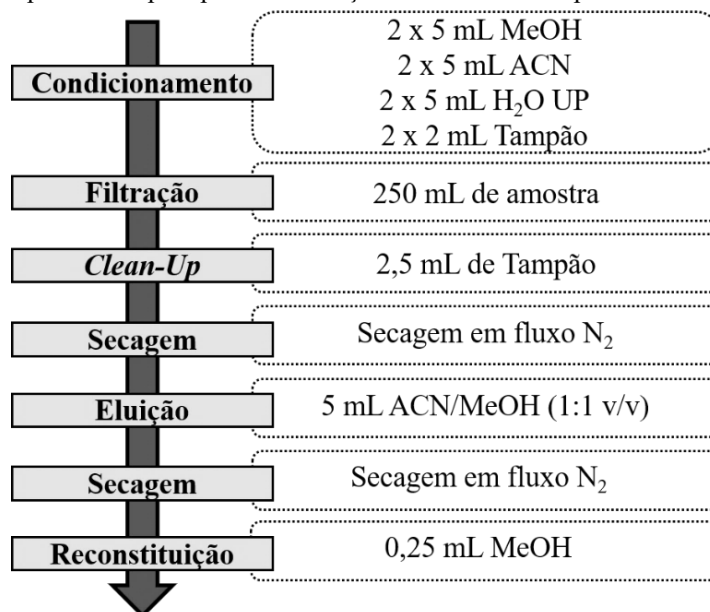
A pré-concentração das amostras foi realizada a partir da extração em fase sólida dos analitos presentes do efluente sintético em cartuchos Oasis[®] HLB 500 mg 6cc 30 μm , com auxílio de um sistema Manifold da Agilent[®] e bomba de vácuo da marca Tecnal[®]. Realizou-se testes ajustando-se os volumes da fase aquosa e solventes orgânicos apresentados por Smith et al. (1999) e Guermouche (2004), que trabalharam com cartuchos de Oasis[®] HLB 60 mg 3cc na determinação da isoniazida e rifampicina para amostras de sangue. As amostras de esgoto foram filtradas previamente em membranas de fibra de vidro GF-3 (porosidade $\sim 0,45 \mu\text{m}$).

Para avaliar os níveis de recuperação dos analitos na matriz de efluente sintético, realizou-se a fortificação na matriz com 200 ng L⁻¹ de ATZ, E2 e EE2 e 500 ng L⁻¹ de RIF. O fator de concentração testado para o método foi de 1.000 vezes, a partir da passagem de 250 mL da amostra e reconstituição em 0,25 mL. A rotina de SPE pode ser observada na Figura 7.

A primeira etapa do processo consistiu em condicionar os cartuchos com duas vezes o volume de 5 mL de MeOH, seguidos de duas vezes ACN, duas vezes H₂O_{UP} e duas vezes do tampão de fosfato de sódio $6,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com correção de pH 6,8 com H₃PO₄ grau HPLC, a fim de ativar os sítios de interação da massa do sorvente disponível no cartucho.

Posterior ao condicionamento, sem deixar que o cartucho secasse, realizou-se a filtração do volume de 250 mL das amostras. Após a passagem da amostra pelo cartucho realizou-se a etapa de limpeza, ou *clean-up*, com 2,5 mL do tampão de fosfato de sódio $6,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,8). Ainda a vácuo foram esperados cerca de 30 minutos após a passagem deste volume de tampão e foram realizadas as secagens dos cartuchos em fluxo suave de nitrogênio gasoso comum (N₂).

Figura 7 - Rotina experimental para pré-concentração de 1.000 vezes a partir da extração em fase sólida.



Fonte: autoria própria (2020).

A eluição dos compostos retidos na massa do cartucho foi realizada com a filtração de 5 mL da mistura de solventes orgânicos ACN e MeOH na razão volume/volume de 1:1. O eluato do cartucho foi seco novamente em fluxo suave de N₂, até a completa secagem da amostra. Após a secagem, realizou-se a reconstituição das amostras em 0,25 mL de MeOH com ajuda de um agitador vórtex até que não se observasse aderências na parede dos tubos. A reconstituição em MeOH foi necessária para que a matriz de injeção nas análises cromatográficas fosse a mesma que a realizada na curva de calibração do método cromatográfico. As amostras após a extração em SPE reconstituídas em MeOH foram filtradas em filtros de seringas PVDF de 0,22 µm. Os níveis de recuperação dos analitos na matriz de efluente sintético foram verificados de acordo com a Equação 9, conforme apresentado na RDC n. n. 166/2017 (ANVISA, 2017).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad (9)$$

4.5.5 Quantificação de Peróxido de Hidrogênio Residual

As quantificações do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram realizadas pela metodologia espectrofotométrica a partir de metodologia modificada apresentada pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd edition* (APHA, 2017). A reação é baseada na formação do cátion peroxovanádio a partir da reação do H_2O_2 com vanadato de amônio.

Duas curvas de calibração foram geradas, uma para baixas concentrações e outra para altas concentrações. As curvas de baixa concentrações foram realizadas com faixa linear de trabalho (FLT) de 2,5 a 30,0 mg L^{-1} e apresentou valores de LD e LQ estimados pela regressão das curvas de 0,13 e 0,38 mg L^{-1} , respectivamente. As curvas para altas concentrações foram realizadas com FLT entre 60 e 200,0 mg L^{-1} , com valores de LD e LQ de 0,23 e 0,68 mg L^{-1} , respectivamente. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis com absorção em 446 nm e os menores pontos das curvas foram adotados como LQ.

4.5.6 Quantificação de íons ferrosos e férricos

As quantificações de Fe^{2+} e Fe_{total} dissolvidos foram determinadas por espectrometria UV-Vis utilizando-se a metodologia baseada na redução de Fe_{total} à Fe^{2+} na presença de hidroquinona e complexação do Fe^{2+} com 1,10-ortofenantrolina, sendo o Fe^{3+} calculado a partir da diferença entre o Fe_{total} e Fe^{2+} (APHA, 2017). Curvas de calibração foram realizadas com faixa linear de trabalho de 0,5 a 7 mg L^{-1} , com leituras na faixa de absorção de 508 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

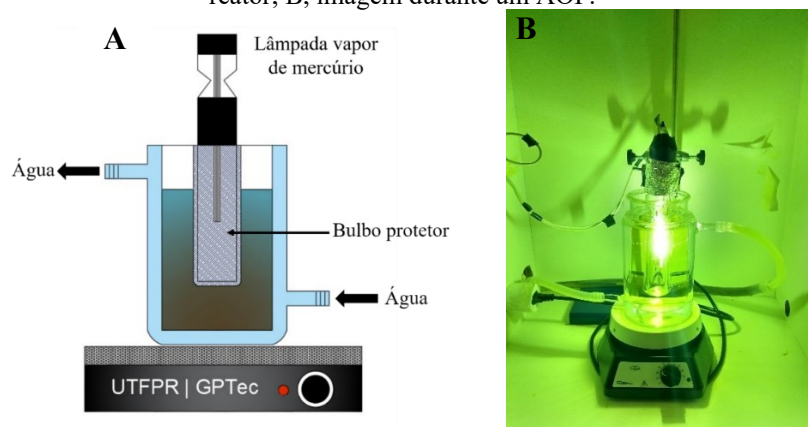
As curvas analíticas foram realizadas com sulfato ferroso amoniacal em FLT entre 0,5 e 7,0 mg L^{-1} . Os valores de LD e LQ estimados pelos dados de regressão da curva analítica foram de 0,01 e 0,03 mg L^{-1} , respectivamente. O LQ adotado foi o menor ponto da curva.

4.6 TRATAMENTOS POR FOTÓLISE UVC E PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de degradação dos micropoluentes em água residuária sintética de modo isolado ou como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por fotólise UVC e AOPs foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional em escala laboratorial com volume de 1000 mL, refrigeração por fluxo periférico de água e agitação magnética.

As degradações foram realizadas com uso de lâmpada UV de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W, inserida na matriz com auxílio da proteção de bulbo de quartzo para as degradações por fotólise e processo UVC/H₂O₂ (UVC) e bulbo de vidro Pyrex para os processos Fenton e foto-Fenton (UVA-Vis). A representação gráfica do reator fotoquímico utilizado neste estudo e uma imagem deste em uso podem ser vistas na Figura 8.

Figura 8 - Reator fotoquímico utilizado nos tratamentos fotólise UVC e AOPs. A, representação esquemática do reator; B, imagem durante um AOP.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os processos de degradações avaliados foram realizados em três tempos de tratamento 30, 60 ou 90 minutos tanto para as reações isoladas quanto para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. Para cada tempo uma nova amostra era preparada e suas condições pertinentes foram monitoradas.

As degradações, para ambos os tratamentos (isolados e combinados), por processo UVC/H₂O₂ foram realizadas com adição inicial de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ (GIANNAKIS et al., 2017) tendo sido realizado monitoramento da concentração residual a cada 15 minutos com reinjeção de H₂O₂ para restabelecimento da concentração de 100 mg L⁻¹ no meio reacional.

Para as reações Fenton e foto-Fenton homogêneas realizou-se a correção do pH para 2,8 com H₂SO₄ P.A. e as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ foram estabelecidas a partir de relato científico de que para tratamento de efluentes sanitários a concentração máxima requerida não excede 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e os melhores resultados alcançados, na perspectiva da degradação de micropoluentes no pós-tratamento de efluentes, foram com concentração inicial de 5 mg L⁻¹ de FeSO₄•7H₂O (DE LA CRUZ et al., 2012; KLAMERTH et al., 2010; GIANNAKIS et al., 2017). Portanto, esse estudo foi conduzido com adição de 5 mg L⁻¹ de FeSO₄•7H₂O e

50 mg L⁻¹ de H₂O₂. Tais variáveis foram monitoradas em intervalos de 10 minutos para cada batelada de reação (30, 60 e 90 minutos).

Para correção de pH após os tratamentos, tomou-se como premissa o estabelecimento dos padrões de lançamento de efluentes preconizados pela Resolução CONAMA n. 430/2011 (BRASIL, 2011), ao qual estabelece faixa entre 5,0 e 9,0 para despejo de efluentes em corpos hídricos receptores. O acompanhamento de pH após os processos fotólise UVC e UVC/H₂O₂ não demonstraram necessidade de correção do pH. Por outro lado, em detrimento dos processos Fenton e foto-Fenton terem sido conduzidos em pH 2,8, foram realizados ajustes de pH das amostras para 5,0 e essas foram adotadas como efluente desses processos para avaliações físico-químicas, cromatográficas e bioensaios.

Foram retiradas alíquotas de 400 mL das amostras de cada tempo de tratamento e tiveram o abatimento do H₂O₂ residual realizado com bissulfito de sódio 40% (m/v) (exceto processo fotólise UVC). Essas alíquotas de amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro GF-3 com porosidade ~ 0,45 µm. Volumes de 150 mL das amostras foram destinados às avaliações das variáveis físico-químicas: pH, DQO, C_{total}, N_{amon}, nitrito, nitrato, P_{total} e P_{inorg}. Os 250 mL restante das amostras foram submetidas à pré-concentração em SPE para análises cromatográficas dos compostos de interesse. Os volumes de 600 mL restantes de cada batelada dos processos foram encaminhados aos bioensaios toxicológicos.

O conjunto de dados de cada processo no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB foram comparados, estatisticamente, por análise de variância ANOVA dois critérios com pós-teste *t-Student* para verificar as diferenças significativas com intervalo de confiança de 95%. A comparação foi realizada de modo pareado entre Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ e entre Fenton e foto-Fenton para as amostras do tratamento isolado, assim como esses pares de processos para as amostras do pós-tratamento. Além disso, verificou-se as diferenças significativas entre cada processo pareado entre o tratamento isolado e o combinado.

4.7 BIOENSAIOS

Foram selecionados dois organismos para verificar a toxicidade das amostras antes e após os processos de tratamento para ambos os casos (isolados e combinados). As avaliações de ecotoxicidade aguda foram realizadas por meio de bioensaios com microcrustáceo

Daphnia magna e para determinações fitotoxicológicas as amostras foram submetidas aos testes com sementes de *Lactuca sativa*.

Após as degradações por processos UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton os abatimentos de H₂O₂ residual foram realizados com catalase de fígado bovino para 600 mL de amostras separadas e destinadas aos bioensaios. De acordo com Sigma-Aldrich (2020), uma unidade de catalase de fígado bovino degrada 1 μMol de H₂O₂ por minuto em pH 7,0 e 25 °C. Portanto, seguindo-se a relação estequiométrica de reação do abatimento do H₂O₂ com catalase de fígado bovino, a concentração de 2 mg L⁻¹ possui capacidade de abater 680 mg L⁻¹ de H₂O₂ em 10 minutos, sendo assim, após cada degradação AOP realizou-se a adição de catalase de fígado bovino em concentração de 2 mg L⁻¹ na alíquota de 600 mL de amostra. A verificação da eficiência do consumo de H₂O₂, após 10 minutos de reação em agitação e ausência de luz, foi realizada a partir do método colorimétrico com fitas *Peroxide Test*, MQuant™.

As amostras destinadas aos bioensaios foram alocadas em frascos âmbar em freezer a -18 °C e avaliadas dentro do prazo de 60 dias sem a manipulação de pH ou filtração. Para os testes foram utilizadas as frações decantadas das amostras, conforme preconizado pela NBR n. 15.469 (ABNT, 2016), que trata sobre a coleta, preservação e preparo de amostras para testes ecotoxicológicos.

4.7.1 Toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Os bioensaios com *Daphnia magna* foram realizados de acordo com as prerrogativas estabelecidas pela NBR n. 12.713 (ABNT, 2016), que trata sobre os testes com microcrustáceos *Daphnia* ssp. Neste sentido, dez organismos neonatos, ou seja, de 2-26h de vida, foram submetidos a 20 mL das amostras ou controle em copo de béquer, realizados em triplicata. Além disso as amostras foram diluídas na solução de água de diluição em concentrações de 50, 25, 12,5 e 6,25% (v/v), como pode ser observado no Quadro 7.

Quadro 7. Fatores de diluição das amostras submetidas aos bioensaios com *Daphnia magna*

Amostra (%)	FD*	Volume da Amostra (mL)	Volume da Água de diluição (mL)
100,00	1	20,00	0
50,00	2	10,00	10,00
25,00	4	5,00	15,00
12,50	8	2,50	17,50
6,25	16	1,25	18,75

*FD: fator de diluição

Fonte: Adaptado de ABNT (2016).

A NBR n. 12.713 (ABNT, 2016) apresentou como fator de diluição usual das amostras FD 32 (3,12%), no entanto, testes preliminares demonstraram que em nenhum caso houve imobilização dos organismos a partir de FD 16. Portanto, os testes foram conduzidos em todos os casos com FD máximo de 16.

Os organismos expostos às amostras ou controle foram incubados a 20 ± 2 °C e após 48 horas foram contabilizados os organismos de *D. magna* imóveis em cada copo de béquer. Os resultados obtidos foram expressos em função do fator de toxicidade (FT), observados em relação ao fator de diluição (FD) de cada amostra, em que se avaliou a menor diluição que não inferiu efeito de imobilidade maior que 10% nos organismos testados.

4.7.2 Fitotoxicidade com Sementes de *Lactuca sativa*

Os bioensaios com as sementes de *Lactuca sativa* foram realizados com sementes da marca Isla®, lote 11 6434-005-52, com taxa de germinação de 98% com validade vigente até julho de 2020. Os testes foram conduzidos com base na metodologia utilizada por Utzig et al. (2019), que adaptou para 15 sementes por placa de petri o procedimento de Young et al. (2012) e Sobrero e Ronco (2008).

Os testes consistiram na disposição de 15 sementes em cada placa de petri com 10 cm de diâmetro, alocadas em cima de um papel filtro, ajustado para o tamanho ideal, com 4 mL de amostra. As placas foram seladas individualmente com plástico filme e incubadas a 20 ± 2 °C sem fotoperíodo por 120 horas. Nas bateladas de testes, realizou-se o controle negativo, com adição de H₂O_{OSM} e controle positivo com solução de Glifosato comercial 3% (m/v). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Após o período de incubação, retirou-se as placas da incubadora e mediu-se as radículas de cada semente com uma régua de precisão de uma casa de milímetro. As radículas que tiveram crescimento menores que 0,3 cm foram consideradas não germinadas.

Mediante os resultados obtidos, foram calculados os desvios padrão e os coeficientes de variação de comprimento de cada réplica. Como controle de qualidade, apenas foram aceitos bioensaios em que o coeficiente de variação fosse menor que 30% e a taxa de germinação para o controle maior que 90%. Os resultados foram observados e analisados em função do índice de germinação (IG) (GARCIA et al., 2009) e do índice de crescimento relativo (ICR) (YOUNG et al., 2012), aos quais podem ser observados mediante as Equações 10 e 11, respectivamente.

$$IG = \frac{\text{Média de germinação de cada réplica da amostra}}{\text{Média de germinação de cada réplica do controle negativo}} \times 100 \quad (10)$$

$$ICR = \frac{\text{Média do comprimento das radículas das amostras}}{\text{Média do comprimento das radículas do controle negativo}} \quad (11)$$

As interpretações de ICR foram realizadas de acordo com Young et al. (2012), podendo apresentar sem efeito toxicológico ($0,8 > ICR < 1,2$), inibição do crescimento das radículas das sementes ($ICR < 0,8$) e estímulo de crescimento das radículas das sementes ($ICR > 1,2$).

Para os bioensaios com *L. sativa* verificou-se a distribuição dos dados pelo modelo de Kolmogorov-Smirnov, atendendo-se o critério da normalidade, foram aplicados testes de variância ANOVA um critério aliado ao pós-teste Dunnett.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONTROLE ANALÍTICO

5.1.1 Determinação Cromatográfica dos Analitos por HPLC-DAD-FLD

As condições de contorno iniciais desse trabalho foram abordadas de acordo com a literatura específica e trabalhos prévios desenvolvidos no grupo de pesquisa (GPTec) por Lima (2014), com enfoque na detecção e quantificação do pesticida, por Lemos (2017) para antiótico e por Liz et al. (2017) para hormônios em HPLC-DAD-FLD. Neste sentido, com base em dados bibliográficos, foram realizados diversos testes com a fase estacionária C18 (4,6 x 250 mm, 5 µm, Zorbax). Avaliou-se inúmeras composições da fase móvel, tendo sido variadas proporções de solvente orgânico (ACN), fase aquosa (H₂O_{UP} e Tampão de fosfato de sódio dibásico), vazão e tipos de eluição.

Mesmo após os ajustes das proporções dos solventes e eluição dos analitos, mediante a comparação dos padrões cromatográficos isolados e do seu comportamento espectral na matriz, os resultados obtidos foram considerados insatisfatórios para determinação dos analitos de interesse. Desta forma, uma nova coluna de fase reversa C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 µm, Poroshell 120 EC) foi testada com intenção de melhoria no ganho dos níveis de separação e detecção desses compostos.

Em relação aos parâmetros de detecção para cada composto, Liz et al. (2017) avaliaram os hormônios E2 e EE2 por HPLC-FLD, determinando-se valores de energia de excitação e emissão dos hormônios quando estes encontram-se presentes na matriz de afluentes e efluentes de ETEs, ressuspensos em MeOH. Neste sentido, os autores demonstraram que maiores intensidades de fluorescência e menor interferência dos componentes da matriz foram alcançados com utilização da excitação em 280 nm e emissão em 306 nm, as quais foram empregadas no desenvolvimento em seu método cromatográfico. Portanto, esses valores de energia de excitação e emissão foram assumidos neste trabalho.

O comprimento de onda de monitoramento de ATZ foi determinado, além dos dados da literatura, em função da observação do máximo espectro de absorção UV-Vis, tendo sido utilizado 220 nm. O fármaco RIF, assim como a ATZ, teve seu comportamento espectral observado, no entanto, diferente do pesticida, optou-se por uma região no espectro de absorção do composto onde fossem menores os níveis de interferência na corrida cromatográfica, tendo

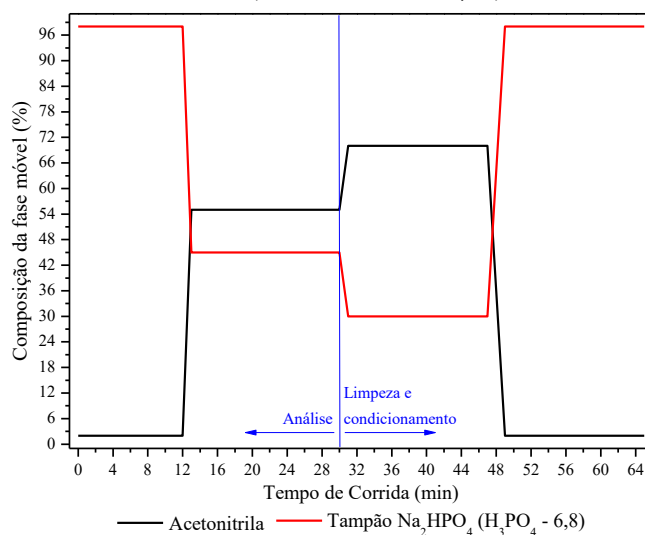
em vista a complexidade da matriz de trabalho. Sendo assim, o comprimento de onda de 470 nm foi adotado para monitoramento desse analito, assim como realizado por Lemos (2017). As condições cromatográficas definidas podem ser observadas na Tabela 1 e o gradiente utilizado para fase móvel na Figura 9.

Tabela 1 - Condições do primeiro método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 μ m).

Coluna cromatográfica	Poroshell 120 EC-C18 (4,6 X 150 mm, 2,7 μ m)
Temperatura da coluna	33 °C
Fase móvel	ACN:Tampão fosfato de sódio dibásico/H ₃ PO ₄ , pH 6,8
Tipo de eluição	Gradiente
Proporção inicial	2:98
Vazão	0,3 mL min ⁻¹
Volume de injeção	50 μ L
Detecção DAD	λ 220 nm (ATZ) e λ 470 nm (RIF)
Detecção FLD	Excitação 280 nm e Emissão 306 nm
Tempo de retenção	27,9 min (ATZ), 24,9 min (RIF), 27,1 min (E2), 29,3 min (EE2)

Fonte: Aatoria própria (2020).

Figura 9 - Gradiente da fase móvel utilizado no primeiro método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 μ m).

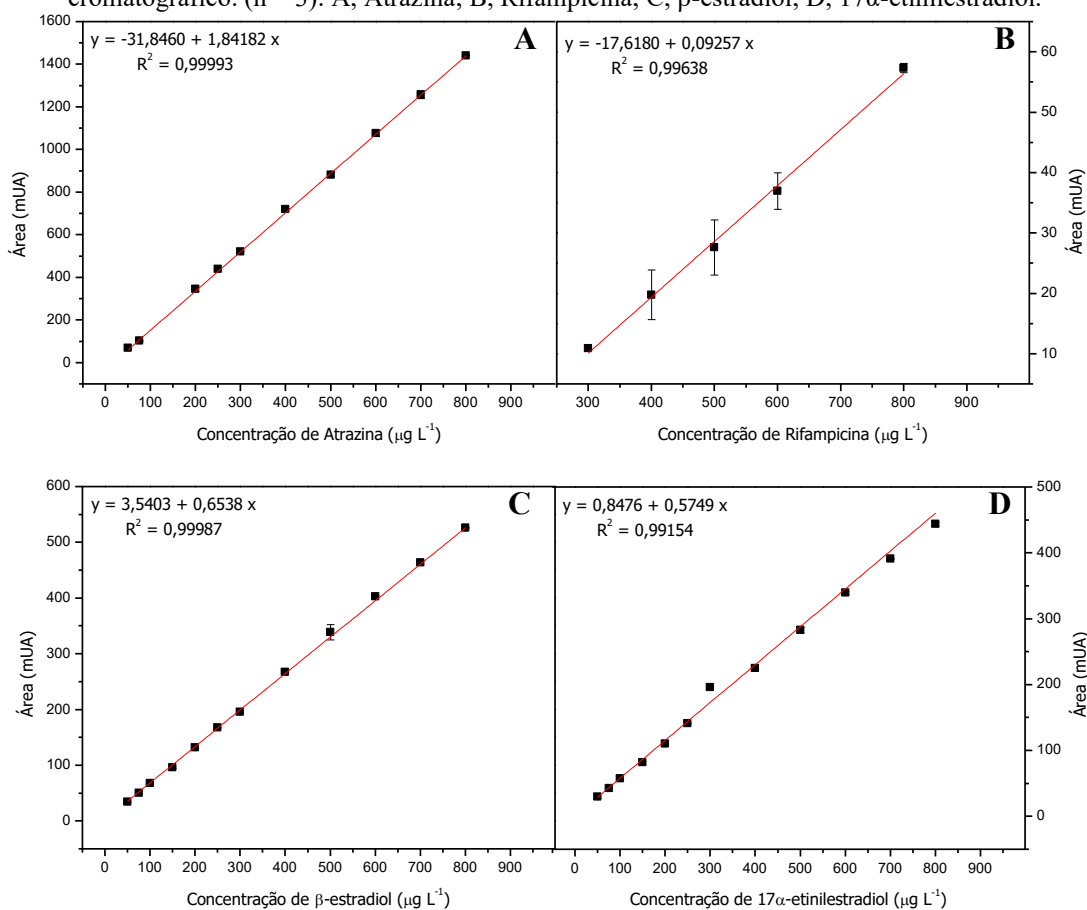


Fonte: Aatoria própria (2020).

Foi possível constatar durante os testes iniciais com a fase móvel composta por ACN e o tampão de fosfato de sódio dibásico que o tampão não foi solúvel em 100% de ACN, em decorrência de dificuldades na operação do equipamento cromatográfico. Embora os analitos fossem eluídos ainda na proporção de 55% de ACN, determinou-se que a proporção máxima

de solvente orgânico na fase móvel seria de 70% para realizar a limpeza do sistema. As curvas analíticas obtidas podem ser observadas na Figura 10.

Figura 10. Regressões lineares das curvas analíticas médias dos compostos de interesse do primeiro método cromatográfico. (n = 3): A, Atrazina; B, Rifampicina; C, β -estradiol; D, 17α -etinilestradiol.



Fonte: Autoria própria (2020).

As curvas analíticas foram elaboradas na faixa linear de trabalho (FLT) entre 50 e 850 $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto para RIF que foram determinadas em FLT entre 300 e 850 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados das regressões lineares obtidas para cada analito na mistura dos compostos preparados em MeOH apresentaram linearidade adequada, com coeficiente de determinação r^2 superior a 0,99, estando em todos os casos acima do valor preconizado pela Anvisa (2017).

A Anvisa (2017) estabeleceu que os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) podem ser determinados de acordo com as condições dos parâmetros das regressões das curvas analíticas. Neste sentido, o LD pode ser calculado em função de 3,3 vezes a razão entre o desvio padrão do coeficiente linear e a inclinação da curva, ou seja, o coeficiente angular. O LQ pode ser determinado a partir de 10 vezes essa mesma razão. Sendo assim, os limites de detecção e quantificação, além de parâmetros de regressão da curva podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de regressão das curvas analíticas (n = 3) e os principais parâmetros da faixa linear de trabalho do primeiro método cromatográfico.

Parâmetro	ATZ	RIF	E2	EE2
Coefficiente linear	-31,8460	-17,6180	3,5403	0,8476
Desvio do coeficiente linear	2,24031	1,52750	1,42134	3,01153
Coefficiente angular	1,84182	0,09257	0,65380	0,57490
Desvio do coeficiente angular	0,00472	0,00279	0,00227	0,01601
Coefficiente de determinação (r²)	0,99993	0,99638	0,99987	0,99154
LD (µg L⁻¹)	4,01	54,45	7,17	17,29
LQ (µg L⁻¹)	12,16	165,01	21,74	52,38
LQ adotado* (µg L⁻¹)	50,00	300,00	50,00	50,00

*Os limites de quantificação adotados foram os menores pontos das curvas analisadas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A Resolução RE n. 899/2003 da Anvisa apontou que para aceitação da curva analítica deve ser verificado desvio menor ou igual a 20% da concentração nominal do LQ. Neste sentido, foram observadas para as menores concentrações das curvas analíticas (n=3) valores inferiores ao preconizado, sendo que a ATZ (50 µg L⁻¹) e RIF (300 µg L⁻¹) apresentaram coeficientes de variação (CV) de 0,9% e 1,1%, respectivamente. Enquanto o hormônio E2 (50 µg L⁻¹) demonstrou CV de 4,8% e EE2 (50 µg L⁻¹) de 5,6%.

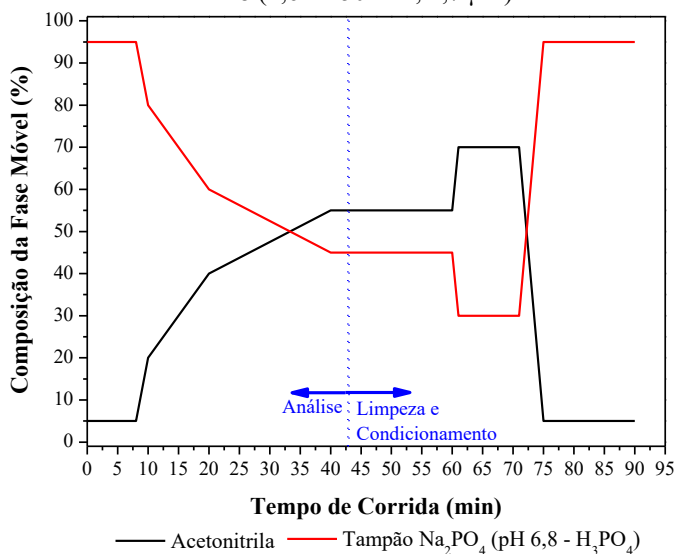
Após o desenvolvimento do método analítico, bem como a determinação das principais figuras de mérito, seguiu-se com os testes de pré-concentração por SPE. Ao realizar o primeiro teste de extração e sua corrida cromatográfica, verificou-se interferências na eluição dos picos cromatográficos nos tempos de retenção estabelecidos. Portanto, o método analítico necessitou ser modificado e novos ajustes foram avaliados com a finalidade de separação adequada dos analitos. As novas condições cromatográficas estão apresentadas na Tabela 3 e o gradiente da fase móvel na Figura 11.

Tabela 3 - Condições do segundo método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 µm).

Coluna cromatográfica	Poroshell 120 EC-C18 (4,6 X 150 mm, 2,7 µm)
Temperatura da coluna	33 °C
Fase móvel	ACN:Tampão fosfato de sódio dibásico/H ₃ PO ₄ , pH 6,8
Tipo de eluição	Gradiente
Proporção inicial	5:95
Vazão	0,3 mL min ⁻¹
Volume de injeção	50 µL
Deteção DAD	λ 220 nm (ATZ) e λ 470 nm (RIF)
Deteção FLD	Excitação 280 nm e Emissão 306 nm
Tempo de retenção	36,5 min (ATZ); 36,1 min (RIF); 39,1 min (E2); 42,3 min (EE2)

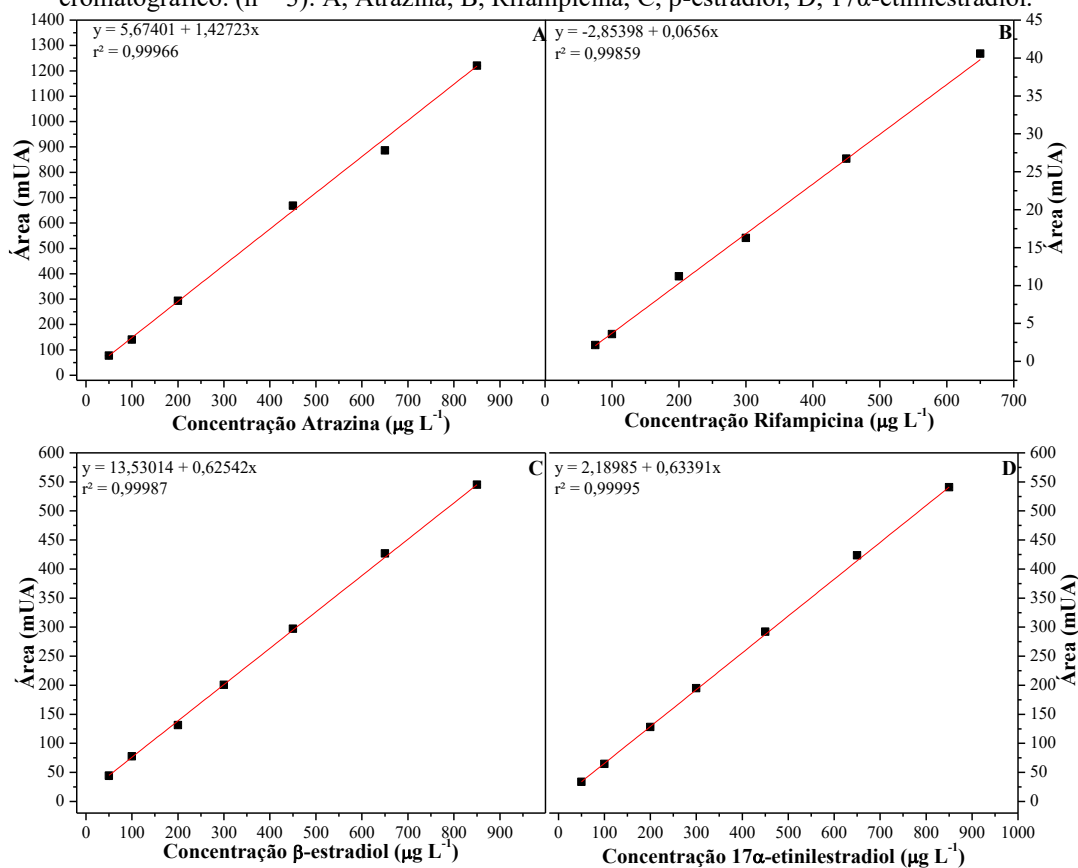
Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 11 - Gradiente da fase móvel utilizado no segundo método cromatográfico com a coluna Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm, 2,7 μm).



As regressões lineares das curvas analíticas ($n = 3$) para o segundo método cromatográfico podem ser observadas na Figura 12.

Figura 12. Regressões lineares das curvas analíticas médias dos compostos de interesse do segundo método cromatográfico. ($n = 3$): A, Atrazina; B, Rifampicina; C, β -estradiol; D, 17α -etinilestradiol.



Fonte: Autoria própria (2020).

As curvas analíticas para as corridas cromatográficas do segundo método foram realizadas em triplicata com faixa linear de trabalho entre 50 e 850 $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto para o fármaco Rifampicina que foi determinado entre 75 e 650 $\mu\text{g L}^{-1}$. As soluções de trabalho também foram preparadas a partir da mistura dos analitos em MeOH. Os resultados demonstram que as curvas em questão apresentaram coeficiente de determinação (r^2) superiores a 0,99, portanto, dentro das condições abordadas pela Anvisa (2017).

Os valores dos parâmetros da regressão linear, bem como os principais parâmetros de mérito, podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de regressão das curvas analíticas ($n = 3$) e os principais parâmetros da faixa linear de trabalho do segundo método cromatográfico.

Parâmetro	ATZ	RIF	E2	EE2
Coefficiente Linear	5,67401	-2,85398	13,52301	2,18985
Desvio do coeficiente linear	1,22739	0,06846	0,73149	0,58730
Coefficiente angular	1,42723	0,06560	0,62542	0,63391
Desvio do coeficiente angular	0,00295	0,00042	0,00100	0,00078
Coefficiente de determinação (r^2)	0,99966	0,99589	0,99987	0,99995
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,84	3,44	3,86	3,06
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,60	10,44	11,70	9,26
LQ adotado* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50,00	75,00	50,00	50,00

*Os limites de quantificação adotados foram os menores pontos das curvas analisadas.

Fonte: A autoria própria (2020).

Foi possível verificar para menores concentrações das curvas analíticas valores de variação inferiores a 20%, conforme preconizado pela Anvisa (2003), sendo que ATZ ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) e RIF ($75 \mu\text{g L}^{-1}$) apresentaram CV de 1,9% e 2,7%, respectivamente. Enquanto o hormônio E2 ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) demonstrou CV de 14,7% e EE2 ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) de 11,3%.

Os parâmetros de regressão das curvas analíticas do segundo método cromatográfico demonstraram menores LD e LQ, quando comparados com o primeiro método e esses em ordem diferente ao primeiro método, sendo eles ATZ, EE2, RIF e E2.

Comparando-se os dois métodos cromatográficos, verificou-se que o LD da ATZ apresentou redução de 4,01 para 2,84 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que o LQ estimado pelos parâmetros equacionais de 12,16 para 8,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, ambos estimados pela estimativa equacional dos parâmetros da curva. O EE2 teve a diminuição do LD e LQ de 17,29 para 3,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 52,38 para 9,26 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A diminuição desses limites para a RIF ocorreu de 54,45 para 3,44 $\mu\text{g L}^{-1}$ (LD) e de 165,01 para 10,44 $\mu\text{g L}^{-1}$ (LQ), enquanto que o composto E2

apresentou diminuição no LD de 7,17 para 3,86 $\mu\text{g L}^{-1}$ e diminuição no LQ de 21,74 para 11,70 $\mu\text{g L}^{-1}$.

De acordo com Mesquita et al. (2013), a inclinação da curva pode inferir a sensibilidade do método analítico, pois quanto maior a absorvidade do composto maior será o coeficiente angular, ou seja, mais sensível é o método. Além disso, a sensibilidade de um método indica a capacidade de discriminar concentrações próximas de um analito. Desta maneira, pôde-se interpretar que o segundo método cromatográfico possuía maior sensibilidade que o primeiro, tendo em vista que os coeficientes angulares destes foram maiores.

De todo modo, apesar de tais diferenças entre os dois métodos cromatográficos, ressalta-se que ambos os métodos cromatográficos desenvolvidos neste estudo são válidos nas análises para determinação dos compostos de interesse, dentro da FLT, mediante os seus níveis de determinação (r^2).

Cappelini et al. (2012) desenvolveram um método cromatográfico em HPLC-DAD para monitoramento de quatro resíduos de pesticida em corpos d'água, sendo que entre eles a ATZ estava presente. A eluição realizada foi em gradiente com ACN e $\text{H}_2\text{O}_{\text{UP}}$. As autoras encontraram LD e LQ de 50 e 170 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Outros autores também realizaram o desenvolvimento de método analítico por HPLC-DAD para verificação das concentrações de ATZ em um mix de pesticidas, tendo sido determinada eluição isocrática com ACN: $\text{H}_2\text{O}_{\text{UP}}$ 55:45 (v/v), obtendo-se LD para ATZ de 190 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de 580 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VELKOSKA-MARKOVSKA; PETANOVSKA-ILIEVSKA, 2013). Ambos os casos apresentaram limites superiores aos encontrados nos dois métodos cromatográficos desenvolvidos nessa pesquisa, corroborando com a eficiência dos métodos para esse analito.

Pereira e colaboradores (2018) desenvolveram um método analítico para determinação da combinação dos antibióticos RIF e Clindamicina em HPLC-DAD em eluição gradiente com MeOH e H_3PO_4 0,01M como fase móvel. Os limites de detecção e quantificação encontrados pelos autores para a RIF foram de 250 e 760 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo esses valores superiores aos encontrados para os dois métodos cromatográficos desenvolvidos no presente trabalho. Por outro lado, Lemos (2017) desenvolveu pesquisa referente à determinação da mistura de Rifampicina e Isoniazida, com detecção por HPLC-DAD, encontrando valores de LD de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a RIF, valores inferiores ao primeiro método desenvolvido, porém superiores ao segundo método.

Para os dois métodos desenvolvidos, os valores verificados para quantificação dos hormônios E2 e EE2 são menores que os determinados por HPLC-DAD por Montagner e Jardim (2011) de 112 e 304 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Não obstante, Liz et al. (2017) encontraram valores de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para E2 e EE2 monitorados em HPLC-FLD com eluição isocrática na proporção de 50:50 (v/v) de ACN:H₂O, corroborando com os valores semelhantes aos dois métodos cromatográficos apresentados. De todo modo, aponta-se que as diferenças observadas entre os limites encontrados experimentalmente e a literatura podem ser justificadas em função das especificidades dos sistemas cromatográficos.

Desta forma, adotou-se o segundo método cromatográfico para continuidade do trabalho, sendo os resultados mostrados adiante referentes ao segundo método validado.

5.1.2 Extração em Fase Sólida

O procedimento de extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE) foi adaptado levando-se em consideração a solução aquosa e solventes orgânicos apresentados por Guermouche e Guermouche (2004), que trabalharam com cartucho C18, 60 mg, BondElut[®]. A última etapa do condicionamento foi alterada substituindo-se o tampão de fosfato de potássio (pH 4,5) para o tampão fosfato de sódio dibásico com correção de pH com H₃PO₄ a 6,8, pois, esse já estava sendo utilizado nas corridas cromatográficas.

O volume de amostra filtrada pelos cartuchos foi definido em função da intenção de obtenção do fator de concentração de 1.000 vezes. Portanto, observou-se as prerrogativas estabelecidas pelo fabricante do cartucho. Fixou-se volume de amostra, previamente filtrada em membrana de fibra de vidro ~0,45 μm , em 250 mL com reconstituição em 0,25 mL, dentro das diretrizes estabelecidas para os cartuchos Oasis[®] HLB 6cc 30 μm que apresenta limite operacional de 500 mL (WATERS, 2014).

As concentrações de fortificação foram determinadas em função de valores da literatura, tendo sido adotados valores nesse trabalho próximos aos valores adotados por outros pesquisadores em análises de micropoluentes para efluentes sintéticos e sanitários (RIZZO et al., 2019).

Os resultados obtidos nos testes de recuperação das substâncias de interesse podem ser verificados na Tabela 5.

Tabela 5 - Validação da pré-concentração em 1.000 vezes por SPE da matriz de água residuária sintética com fortificação de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ, E2 e EE2 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de RIF.

Analito	Concentração de fortificação (ng L^{-1})	Concentração média de recuperação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio Padrão	Recuperação média (%)	Coefficiente de variação (%)
Atrazina	200	164,7	15,3	82,3	9,3
Rifampicina	500	551,1	24,5	110,2	4,5
β -estradiol	200	407,6	6,2	203,8	1,5
17 α -etinilestradiol	200	232,0	10,8	116,6	4,7

Fonte: Autoria própria (2020).

As concentrações de fortificação na matriz de água residuária sintética para o teste de recuperação, foram de 200 ng L^{-1} para ATZ e EE2 e de 500 ng L^{-1} para RIF. A concentração média de recuperações ($n = 3$) em SPE para ATZ foi de 164,7 (15,3) $\mu\text{g L}^{-1}$, com recuperação média de 82,3% (CV 9,3%); para RIF a concentração média de recuperação foi de 551,1 (24,5) $\mu\text{g L}^{-1}$, recuperação de 110,2% (CV 4,5%); para E2 a concentração média encontrada foi de 407,6 (6,2) $\mu\text{g L}^{-1}$, obtendo-se recuperação média de 203,8% (CV 1,5%); e EE2 a concentração média recuperada foi de 232,0 (10,8) $\mu\text{g L}^{-1}$, com recuperação de 116,6% (CV 15,0%).

Os resultados obtidos inferiram que a técnica de pré-concentração em 1.000 vezes por SPE foi satisfatória para os micropoluentes ATZ, RIF e EE2, que apresentaram recuperações médias entre 70 e 120% e coeficientes de variação menores que 15%, conforme preconizado pela Anvisa (2017). No entanto, o analito E2 apresentou interferência após o processo de extração, com nível de recuperação média acima do limite estabelecido. Portanto, não serão apresentados os valores de E2 das amostras submetidas à SPE.

Não foram encontrados dados na literatura científica que reportassem a técnica de extração em fase sólida (*Solid Phase Extration* – SPE) em esgoto tendo como analito a RIF. Neste sentido, em medida de comparação, os trabalhos abordados trabalharam com a extração do analito em plasma sanguíneo para RIF, ou outro composto em matriz de esgoto.

De acordo com Borecka et al. (2014), que avaliaram a extração de 12 compostos farmacêuticos ativos em LC-MS/MS, quanto mais complexa a matriz maior será sua influência nos resultados de recuperação por SPE. Para mesmo conjunto de analitos os autores obtiveram recuperações variando de 94,9% a 41,5% para água de abastecimento e de 0% a 31,6% para amostras de esgotos. Além disso, de acordo com a Anvisa (2017) e US-FDA (2018), embora sejam desejados níveis de recuperação mais próximos a 100% é de grande importância que a

recuperação seja consistente, precisa e reprodutiva. Neste sentido, as recuperações médias obtidas para a ATZ, RIF e EE2 nessa pesquisa foram consideradas condizentes com as condições expressas pela Anvisa (2017) e US-FDA (2018).

5.2 TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB

5.2.1 Caracterização do Substrato utilizado no Tratamento Biológico, Fotólise UVC e Processos Avançados de Oxidação isolados

Salienta-se que o substrato utilizado no presente estudo visa simular as condições de esgoto sanitário de origem doméstica. Para alimentação do reator tipo UASB foi utilizado o substrato fortificado com as substâncias de interesse (item 4.4), chamados nesse trabalho como amostras do afluente. Sendo assim, a estatística descritiva da caracterização físico-química das amostras do afluente no tratamento do reator tipo UASB, operado por 270 dias, pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização da água residuária sintética utilizada como substrato ao tratamento em reator tipo UASB operado por 270 dias.

Variável	Unidade	N	Média	DP	Mín	Max	CV
pH	-	48	-	0,28	6,65	7,79	4
Temperatura	°C	48	20,8	2,8	15,9	26,7	12
Alcal. Total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	48	224	54	129	326	24
Alcal. Intermediária	mg CaCO ₃ L ⁻¹	48	78	28	19	152	36
Alcal. Parcial	mg CaCO ₃ L ⁻¹	48	146	39	81	244	27
Alcal. Bicarbonato	mg CaCO ₃ L ⁻¹	48	169	42	97	268	25
Ácidos Voláteis	mg L ⁻¹	31	60	40	9	140	66
DQO_{total}	mg O ₂ L ⁻¹	55	697	196	324	994	28
DQO_{solúvel}	mg O ₂ L ⁻¹	55	326	100	207	565	31

n: número de amostras; DP: desvio padrão; Mín: valor mínimo; Máx: valor máximo; CV: coeficiente de variação em percentual.

Fonte: Autoria própria (2020).

O monitoramento das variáveis físico-químicas do substrato afluente ao reator tipo UASB durante o presente experimento apresentou valores de pH variando de 6,65 a 7,79. A temperatura média do das amostras do afluente foi de 20,8 °C com valores variando entre 15,9 e 26,7 °C. Os coeficientes de variação para pH e temperatura foram, respectivamente, de 4 e 12%.

O monitoramento das variáveis físico-químicas do reator tipo UASB foi iniciado em outono de 2018 e se estendeu até o verão de 2019 totalizando 270 dias. Ressalta-se que a cidade de Curitiba possui tipo climático subtropical úmido, mesotérmico, sem estação seca, com verões frescos e invernos com geadas frequentes, tendo como referência a classificação de Köppen Cfb (IPPUC, 2011). A região apresenta temperatura do ar mínima média 13,0 °C, temperatura média 17,1 °C e temperatura máxima média 23,3 °C (SIMEPAR, 2020). No entanto, de acordo com Mendonça e Dubreuil (2005), em estação de verão as temperaturas absolutas podem se aproximar de 40 °C e no inverno as temperaturas atingem inúmeras vezes valores negativos. O mês de julho é considerado o mês mais frio e as temperaturas permanecem reduzidas até meados da primavera. Portanto, a variação de temperatura do efluente sintético pode ser justificada em função da sazonalidade climática da cidade de Curitiba, tendo em vista que o reservatório que alimentava o reator ficava exposto à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos de alcalinidade total média de 224 mg CaCO₃ L⁻¹, variando entre 129 e 326 mg CaCO₃ L⁻¹ com CV de 24,0%. As alcalinidades intermediária e parcial apresentaram valores médios de 78 e 146 CaCO₃ L⁻¹, respectivamente, com valores entre 19 e 152 mg CaCO₃ L⁻¹ para alcalinidade intermediária (CV de 36,2%) e 81 e 244 mg CaCO₃ L⁻¹ para alcalinidade parcial (CV de 26,6%). Os resultados do monitoramento de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis mostraram em média 169 mg CaCO₃ L⁻¹ e 60 mg L⁻¹, respectivamente. Os valores mínimo e máximo observados para essas variáveis foram de 97 e 268 mg CaCO₃ L⁻¹ para alcalinidade a bicarbonato e 9 e 114 mg L⁻¹ para ácidos voláteis, com CVs de 24,8% e 66,0%, respectivamente.

Em relação à matéria orgânica carbonácea do efluente sintético, este trabalho optou por utilizar a variável DQO para sua quantificação, tendo em vista a sua praticidade e tempo de resposta da análise laboratorial. As determinações indiretas das diversas formas de matéria orgânica em termos de DQO demonstram DQO_{total} média afluente de 697 mg O₂ L⁻¹, com valor mínimo de 324 mg O₂ L⁻¹ e máximo de 994 mg O₂ L⁻¹ (CV de 28,2%). A DQO_{solúvel} foi de 326 mg O₂ L⁻¹, com valores entre 151 e 565 mg O₂ L⁻¹ (CV de 30,8%). De acordo com Von Sperling (2014), a concentração de matéria orgânica em termos de DQO_{total} nos esgotos sanitários varia entre 450 e 850 mg O₂ L⁻¹.

A fração solúvel de DQO representa a matéria orgânica após a filtração da amostra em membrana com porosidade ~0,45 µm, ou seja, sem a interferência do material coloidal e suspenso. Neste sentido, observou-se que em média a fração solúvel do substrato foi de 33,7%

e, portanto, o teor de 66,3% da matéria orgânica em termos de DQO foi caracterizada proveniente de material não solúvel. Os teores de DQO solúvel e particulada, em relação à totalidade de DQO, demonstraram valores próximos ao encontrado por Brito (2006), que trabalhou com reator tipo UASB no tratamento de esgoto sanitário implantado no Centro Tecnológico de Hidráulica da Cidade Universitária da Universidade de São Paulo com teores de 38,4% de matéria orgânica solúvel.

De acordo com Metcalfe Eddy (2016), tratando-se da matéria orgânica em termos de DQO, a água residuária sintética utilizada nesse estudo pode ser classificado na transição entre esgoto “médio” e “forte”, tendo em vista que os autores classificaram os esgotos como fraco, médio e forte a partir de valores de DQO de 339, 508 e 1.016 mg O₂ L⁻¹, respectivamente.

Um levantamento bibliográfico realizado por Stazi e Tomei (2018) com exemplos de aplicação de tratamento anaeróbio de esgotos em reatores tipo UASB, com volume útil dos reatores de 3,5 L a 60 m³ operados com TDHs entre 6 e 27 horas, apresentou valores de DQO_{total} mínima em amostras do afluente de 312 mg O₂ L⁻¹ e máxima de 1.531 mg O₂ L⁻¹, valores mais abrangentes que a variação observada no presente trabalho, o que corrobora com o uso desse substrato como alimentação do reator tipo UASB do presente estudo.

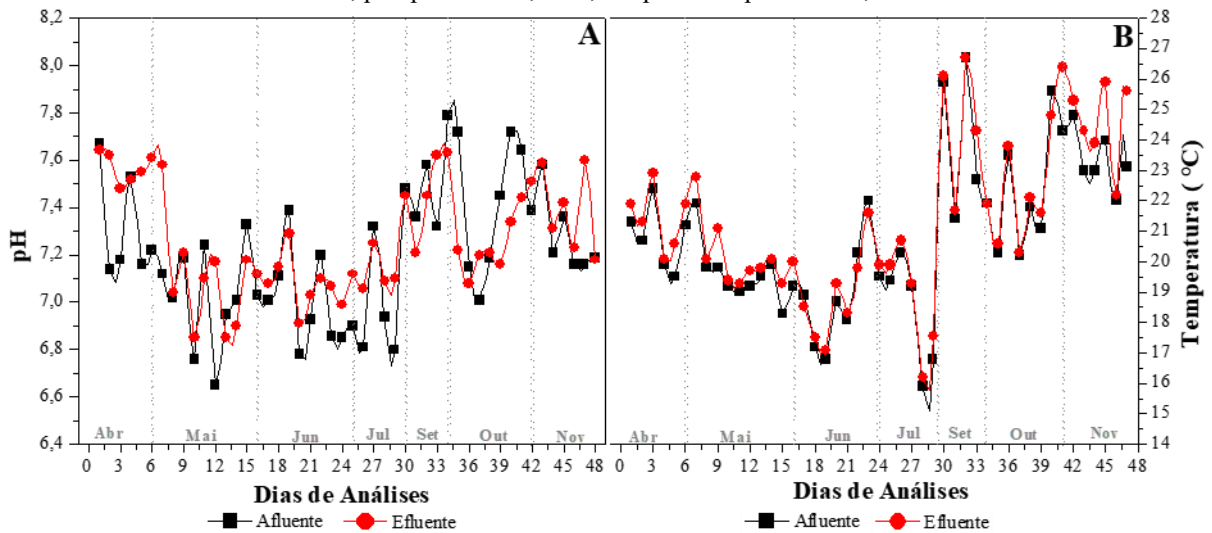
Salienta-se que a variação das concentrações do substrato pode ser justificada pela sedimentação de alguns reagentes, tal como o amido e farinha de trigo, de difícil solubilização em água. Além disso, de modo geral, comparando-se os resultados médios obtidos da caracterização físico-química do esgoto sintético afluente e as faixas dessas variáveis tipicamente encontradas em esgoto sanitário, reportado por Von Sperling (2014), pôde-se observar que os valores correspondem à realidade comumente observada nos esgotos sanitários de origem doméstica.

5.2.2 pH e temperatura

Os resultados da variação de pH e temperatura da água residuária sintética para amostras do afluente e do efluente do reator do tipo UASB podem ser observados na Figura 13. Para ambas variáveis, as amostras do afluente e efluente não demonstraram diferença significativa ($\alpha = 0,05$) mediante o teste ANOVA um critério. Os valores de pH para amostras do efluente variaram entre 6,85 e 7,64 com CV de 3,2%, enquanto que para temperatura a média

encontrada foi de 21,3 (2,6) °C, tendo sido observados valores mínimos e máximos de 16,2 e 26,7 °C e CV de 12,3%.

Figura 13 - Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: pH e temperatura. ANOVA ($\alpha = 0,05$). $n = 48$; pH: p-valor = 0,2432; temperatura: p-valor = 0,6789.



Fonte: Autoria própria (2020).

De modo geral, foi possível verificar que o pH nas amostras do efluente do reator tipo UASB foi ligeiramente maior do que nas amostras do afluente, evidenciando certa capacidade de tamponamento do sistema biológico e que não ocorreu acidificação. Além disso, os valores de pH em todas as análises realizadas se apresentaram dentro do limite permitido para lançamentos de efluentes em esfera federal, de acordo com a Resolução CONAMA n. 430/2011.

De acordo com Lettinga et al. (1993) e Chernicharo (2016), o crescimento ótimo das arqueias metanogênicas situa-se na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, enquanto para as bactérias acidogênicas a faixa de pH ideal é entre 5,0 e 6,0. Os resultados das 48 análises realizadas demonstraram valores de pH em 40 amostras dentro da faixa de pH de favorecimento dos arqueias metanogênicas, sendo que apenas 8 análises apresentaram valores de pH variando entre 7,5 e 7,8. De todo modo, isso não significa que as bactérias acidogênicas não estivessem presentes no sistema de tratamento, tendo em vista que as vias metabólicas para ocorrer a conversão da matéria orgânica em metano mediante as reações bioquímicas na digestão anaeróbia há a conversão dos compostos mais complexos em cadeias menores, ácidos, acetatos e, por fim, metano.

Queiroz et al. (2018) avaliaram o desempenho do tratamento de esgoto sanitário por sistema combinado anaeróbio seguido de aeróbio, a partir de um sistema operado por RALF seguido por lodos ativados, na ETE Norte no setor Vila União do município de Palmas-TO. Os resultados encontrados na operação do reator tipo UASB deste trabalho são semelhantes aos encontrados pelos autores, que verificaram valores de pH para esgoto sanitário nas amostras do afluente variando entre 6,94 e 7,30, enquanto que após o tratamento as amostras do efluente apresentaram valores entre 6,38 e 6,97.

A temperatura é o fator físico que mais afeta a velocidade das reações bioquímicas inerentes aos microrganismos do tratamento biológico de efluentes. Von Sperling (2014) e Stazy e Tomei (2018) abordaram que a faixa crítica para digestão anaeróbia é a psicrófila, ou seja, em temperaturas abaixo de 20 °C. O ideal para digestão anaeróbia é a operação na faixa mesófila, que compreende a temperatura ambiente (20 a 40 °C), mas ainda se observa possibilidade de operação em temperaturas superiores a 40 °C, ou seja, faixa termófila de temperatura.

Segundo Chernicharo (2016), afluentes ao sistema anaeróbio de tratamento por reatores tipo UASB com temperaturas da massa líquida entre 15 a 18 °C devem apresentar TDH de pelo menos 10 horas. No entanto, buscando-se aproveitar as potencialidades do sistema de tratamento anaeróbio em reator tipo UASB, mesmo frente às temperaturas por vezes menores que 18 °C e a característica climática sazonal do município de Curitiba, este trabalho foi realizado com TDH de 8 horas. Portanto, os resultados do tratamento biológico, que serão apresentados a seguir, também estão atrelados à capacidade de funcionamento do sistema nessas condições.

Embora estatisticamente não tenha tido diferença significativa entre as amostras do afluente e do efluente para temperatura, a sua variação após o tratamento biológico demonstrou leve incremento. De maneira geral, os resultados de temperatura demonstraram manutenção de sua estabilidade, 20,8 (2,5) °C para amostras do afluente e 21,3 (2,6) °C para amostras do efluente, sem variações bruscas, o que de modo geral pode ser considerado positivo ao sistema de tratamento, pois, de acordo com Gerardi (2006), o processo de digestão anaeróbia começa a perder eficiência significativa em temperaturas inferiores a 20,0 °C e sob influências de bruscas variações de temperatura.

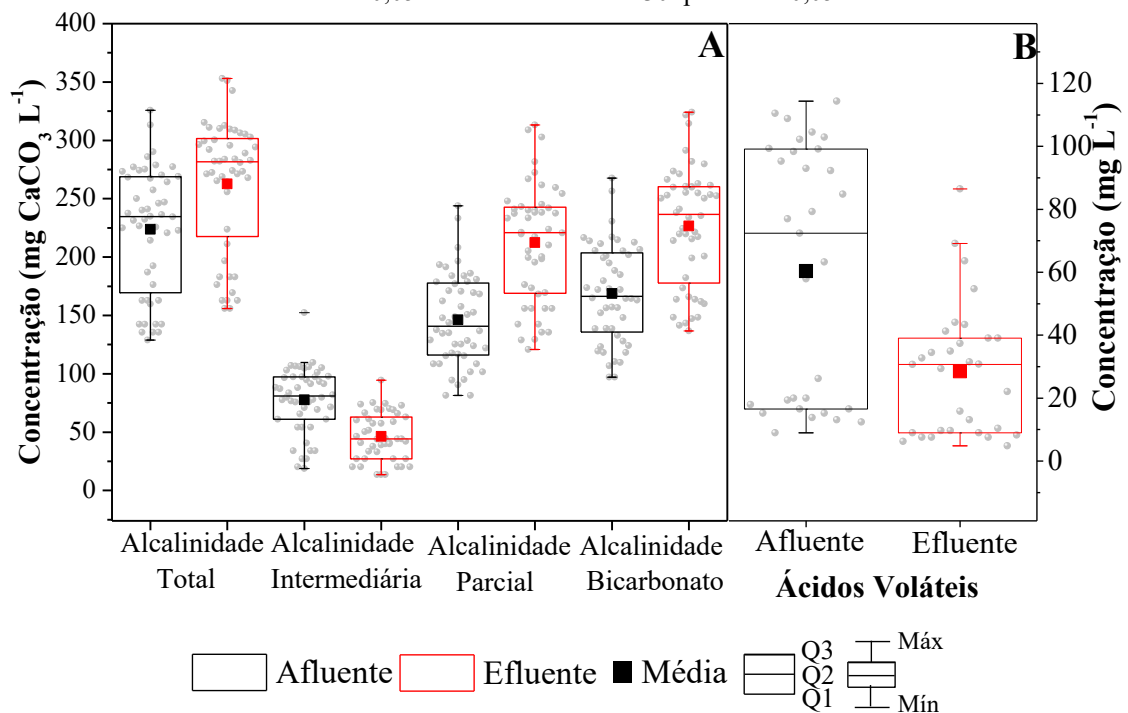
Os valores apresentados de temperatura para ambas as séries de amostras do afluente e do efluente neste estudo são menores que os valores encontrados por Queiroz et al. (2018), que verificaram em média 31,0 (1,1) °C para o afluente e 31,1 (0,7) °C para o efluente, tendo

sido verificado pelos autores menores temperaturas de 29,8 e 29,5 °C, respectivamente. Embora não tenha sido possível verificar o período de operação do reator tipo UASB da ETE Norte em Palmas-TO, tais diferenças podem ser explicadas pelas diferenças climáticas de ambos os locais de estudo, tendo em vista que a temperatura média de Palmas é 26,7 °C (INMET, 2020), enquanto que a cidade de Curitiba possui temperatura média de 17,1 °C (SIMEPAR, 2020).

5.2.3 Alcalinidade e Ácidos Voláteis

Os resultados das variáveis de alcalinidade e ácidos voláteis do monitoramento de desempenho do reator tipo UASB podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 - Acompanhamento do desempenho do reator tipo UASB: A, alcalinidade total, alcalinidade intermediária, alcalinidade parcial e alcalinidade a bicarbonato; B, ácidos voláteis. ANOVA ($\alpha = 0,05$). Alcalinidade n= 48, total: p-valor < 0,05; intermediária: p-valor < 0,05; parcial: p-valor < 0,05; bicarbonatos: p-valor < 0,05. Ácidos Voláteis n= 30: p-valor < 0,05.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados de alcalinidade total observados no monitoramento do efluente do reator tipo UASB apresentaram média de 263 (56) mg CaCO₃ L⁻¹, com valores registrados entre 156 e 353 mg CaCO₃ L⁻¹ com CV de 21,4%. Desta maneira, constatou-se incremento nos teores

de alcalinidade total nas amostras do efluente, quando comparados com o afluente, aumentando-se em média 17%.

É possível observar na Figura 14 que a amplitude interquartil entre o primeiro quartil e terceiro quartil (AIQ Q_1-Q_3), ou seja, valores correspondentes ao intervalo onde se observaram 75% dos dados de maneira ordenada, variou entre 173 e 269 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras do afluente e de 221 a 301 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras do efluente. O segundo quartil (Q_2), ou seja, a mediana dos dados, que corresponde à separação dos maiores e menores valores pela metade em dados ordenados, apresentou valores para as amostras do afluente e do efluente, respectivamente, 235 e 282 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

A alcalinidade a bicarbonato das amostras do efluente resultou em média de 227 (51) mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, com valores mínimo e máximo de 137 e 324 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, respectivamente, com CV de 22,5%. Foi possível constatar aumento médio de 34% quando comparada com a média das amostras do afluente. Os intervalos das AIQ Q_1-Q_3 apresentaram valores entre 137 e 203 $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para amostras do afluente e 180 e 260 $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para amostras do efluente. A separação dos valores pela mediana (Q_2) foi 166 e 237 $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para amostras do afluente e do efluente, respectivamente.

Na digestão anaeróbia, o sistema conta com o equilíbrio entre as ações metabólicas dos organismos responsáveis pelas etapas de acidogênese e metanogênese. No entanto, de acordo com Lettinga et al. (1993) e Chernicharo (2016), as bactérias responsáveis pela produção de ácidos se desenvolvem mais rapidamente que as arqueias metanogênicas, podendo diminuir o pH e acarretar em perturbações no equilíbrio do tratamento. Sendo assim, é importante que o reator consiga absorver tais perturbações. Além disso, a capacidade de tamponamento, ou seja, absorver as variações de pH é inerente aos níveis de produção da alcalinidade no sistema.

Ripley e colaboradores (1986), também apontado por Chernicharo (2016), apresentaram que o monitoramento separado da alcalinidade à bicarbonato, por meio da alcalinidade parcial (AP) e intermediária (AI), é importante para determinação da relação (AI/AP), onde valores superiores a 0,3 podem indicar a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia.

Neste sentido, as amostras do efluente do reator tipo UASB demonstraram valor médio para AI de 46 (20) mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ com valores mínimo e máximo de 14 e 95 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (CV de 44,0%), enquanto que os valores observados para AP apresentaram média de 212 (50) mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, com valores variando entre 121 a 313 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (CV de 23,8%).

Neste sentido, a operação do reator demonstrou em média diminuição de 40% de AI e aumento de 45% de AP.

A AIQ Q_{1-3} para valores de AI ficou entre 61 e 97 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para amostras do afluente e 27 e 63 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para amostras do efluente, tendo sido observado Q_2 de 81 e 44 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para amostras do afluente e efluente, respectivamente. Tais amplitudes para AP apresentaram valores para o afluente e o efluente, respectivamente, entre 116 e 177 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e 169 e 242 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, com mediana de 141 e 221 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

Tais dados puderam inferir a diminuição da relação AI/AP do afluente para o efluente, tendo sido encontrados valores médios de 0,52 (0,10) e 0,21 (0,06), respectivamente. Os menores e maiores valores observados para AI/AP foram de 0,23 e 0,63 para amostras do afluente e 0,11 e 0,28 para amostras do efluente. Foi possível constatar que o reator do tipo UASB apresentou capacidade de absorver as variações e desproporções ideais de alcalinidade das amostras do afluente, tendo relação final de AI/AP satisfatória. Esse comportamento corrobora com Gonzalez-Gil et al. (2018), que obtiveram valores médios de AI/AP de 0,20 (0,05), 0,24 (0,06) e 0,37 (0,06) em três reatores anaeróbios operados em condições distintas, a fim de verificar o comportamento da biotransformação de micropoluentes no processo de metanogênese.

Além disso, esta verificação também pôde ser realizada em função dos valores de ácidos voláteis. A concentração média do afluente foi menor que 200 mg L^{-1} , como preconizado por Chernicharo (2016) para o bom funcionamento do processo anaeróbio. As concentrações de ácidos voláteis para as amostras do efluente tiveram valor médio de 29 (21) mg L^{-1} com menor valor registrado de 5 mg L^{-1} e máximo de 86 mg L^{-1} . Sendo assim, observou-se diminuição média de 53% do valor inicial desses ácidos após o tratamento.

De maneira geral, tem-se que a disponibilidade da alcalinidade do afluente ao sistema anaeróbio de tratamento de esgotos desempenha um papel fundamental no equilíbrio de seu funcionamento em detrimento da capacidade de neutralização dos ácidos produzidos durante o processo de acidogênese (METCALF; EDDY, 2016).

O acompanhamento dessas variáveis durante a operação do reator mostrou que houve incremento médio da alcalinidade total de 17% ao passo que os ácidos voláteis diminuiram 53%, quando comparado as amostras do afluente e do efluente. Tais resultados corroboram com as prerrogativas de Metcalf e Eddy (2016), que apresentaram a geração da alcalinidade como indicio de estabilidade do sistema por digestão anaeróbia. Desta forma, o equilíbrio do sistema

pode ser correlacionado com a produção da alcalinidade e o consumo dos ácidos voláteis do afluente e gerados durante o processo de tratamento de esgotos na digestão anaeróbia.

As diferenças apontadas entre alcalinidades e ácidos voláteis nas amostras do afluente e do efluente são representativas, tendo em vista que as análises de variância um critério aliadas ao pós-teste de Tukey demonstraram valores de probabilidade inferiores a 0,05, com variância altamente significativa $p < 0,0001$ para alcalinidade e $p < 0,004$ para ácidos voláteis.

Godinho et al. (2018) verificaram alcalinidade total e a bicarbonato do esgoto sanitário, afluente ao sistema de tratamento em reator tipo UASB, de 366 (38) e 323 (84) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, respectivamente, enquanto os ácidos voláteis foram em média 98 (50) mg L^{-1} . Os autores observaram valores respectivos de alcalinidade total e a bicarbonato de 372 (46) e 357 (48) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para operação com TDH de 8 horas. Os valores de ácidos voláteis encontrados foram de 82 (12) mg L^{-1} . Embora os valores sejam superiores aos encontrados nesse estudo, essas variáveis estão de acordo com as faixas descritas em estudos no tratamento de esgotos sanitários em reatores tipo UASB com TDH de 8 horas por Iglesia (2004) de 275 (54) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para alcalinidade a bicarbonato e 56 (39) mg L^{-1} de ácidos voláteis; Carvalho et al. (2008) de 254 (21) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e 30 (4) mg L^{-1} , respectivamente; e Lima et al. (2016) de 400 (30) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

5.2.4 Demanda Química de Oxigênio Total e Solúvel

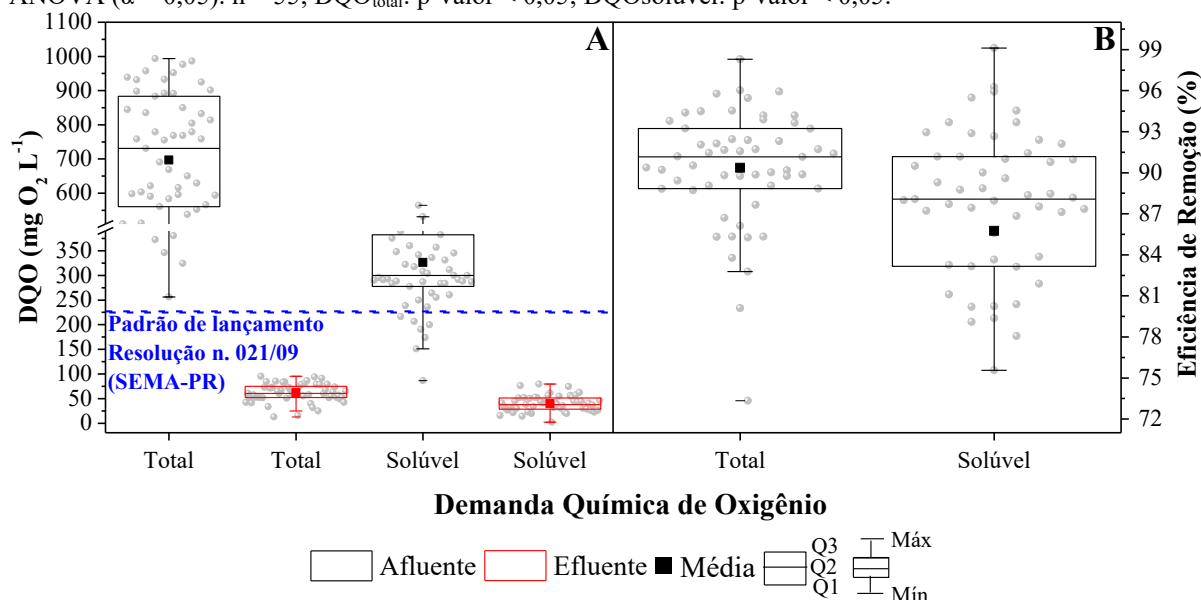
Os resultados das amostras do afluente e do efluente para concentração de matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio total ($\text{DQO}_{\text{total}}$) e demanda química de oxigênio solúvel ($\text{DQO}_{\text{solúvel}}$) estão apresentadas na Figura 15.

As amostras do efluente do tratamento anaeróbio em reator tipo UASB resultaram em $\text{DQO}_{\text{total}}$ média de 62 (19) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, com valores mínimo e máximo de 25 e 95 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (CV de 29,9%), enquanto que a matéria orgânica em termos de $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$ média foi de 40 (16) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, variando entre 15 e 80 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (CV de 39,7%).

Foi possível verificar na AIQ Q_{1-3} para $\text{DQO}_{\text{total}}$ valores entre 563 e 867 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para amostras do afluente e entre 53 e 75 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para as amostras do efluente. Os valores de Q_2 foram de 731 e 61 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para o afluente e o efluente, respectivamente. Em relação ao teor solúvel ($\text{DQO}_{\text{solúvel}}$), apontou-se tal amplitude correspondente a 75% dos resultados para amostras do afluente entre 281 e 379 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e para o efluente entre 30 e 51 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Os

valores de Q_2 para amostras do afluente e do efluente foram de 300 e 38 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 15 - Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: demanda química de oxigênio total e solúvel. ANOVA ($\alpha = 0,05$), $n = 55$; $\text{DQO}_{\text{total}}$: p-valor $< 0,05$; $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$: p-valor $< 0,05$.



Fonte: Autoria própria (2020).

Neste sentido, o tratamento no reator tipo UASB apresentou remoção de matéria orgânica média em termos de $\text{DQO}_{\text{total}}$ de 90 (4)%, com valores mínimo e máximo alcançados de 80 e 98%, respectivamente (CV de 4,7%). Observou-se AIQ_{Q1-Q2} com valores entre 89 e 93%, sendo que a mediana dos resultados foi de 91%, portanto, distribuição dos resultados próxima à simetria. A fração solúvel da matéria orgânica em termos de $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$ demonstrou remoção média de 86 (12)%, com valores entre 65 e 99% (CV 14,5%). Foi possível verificar que em 75% dos resultados (AIQ_{Q2-Q3}) os valores observados de remoção ficaram entre 83 e 91%, sendo que na metade das análises (Q2) os valores ficaram abaixo ou acima de 88%.

Embora em esfera federal não haja padronização do valor máximo de DQO para lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores, o Estado do Paraná por meio da Resolução n. 21/2009 (SEMA, 2009), dispõe sobre empreendimentos de saneamento e apresenta entre suas condições para lançamentos de efluentes de ETEs nos corpos d'água DQO igual ou inferior a 225 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$. Neste sentido, em todas as análises realizadas ($n = 55$), o reator tipo UASB apresentou capacidade de remoção da matéria orgânica em termos de DQO cerca de 3,6 vezes a mais que o necessário para seu lançamento, tendo sido observado maior valor de $\text{DQO}_{\text{total}}$ de 95 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$.

Na literatura científica são apresentados resultados de pesquisas relacionadas ao tratamento de águas residuárias em reatores tipo UASB em diferentes configurações de operação há décadas. Neste sentido, Ghangrekar et al. (1996) estudaram em escala laboratorial a operação de 3 reatores UASB para tratamento de esgoto sanitário com volume útil de 4, 8 e 12 L e variações do TDH de 8 e 16 horas. As Cargas orgânicas volumétricas (COVs) aplicadas nos reatores foram de 1,5 e 3,5 kg DQO m⁻³d⁻¹, sendo a DQO_{total} do afluente de 1.000 mg O₂ L⁻¹. Os autores relataram eficiência de remoção da DQO_{total} de 94,1 a 96,5%, similares ao encontrados neste estudo.

A avaliação de Uemura e Harada (2000) para tratamento de esgoto doméstico em reatores tipo UASB com condições de baixa e moderada temperatura (20 a 25 °C) com TDH variando entre 6 e 20,3 h e DQO_{total} do afluente variando de 300 a 600 mg O₂ L⁻¹ resultou em eficiência de remoção para os reatores entre 70 e 80%, valores inferiores aos apresentados neste trabalho.

Outra pesquisa que encontrou valores de remoção da DQO_{total} inferiores às eficiências apresentadas anteriormente foi a de Gomec e colaboradores (2009), que obtiveram eficiências de remoção de DQO_{total} de 70% ao operarem um reator tipo UASB com volume útil de 30 L, temperatura entre 12 e 27 °C, TDH de 5 h e DQO_{total} afluente de 700 mg O₂ L⁻¹.

Mais recentemente, Gonzalez-Gil et al. (2018) desenvolveram uma pesquisa em escala laboratorial em reatores do tipo UASB operados em temperaturas de 37 °C, TDH de 10 h, e COV médio de 1,31 kg DQO m⁻³d⁻¹. Os autores obtiveram eficiência média de remoção da DQO_{total} de 76,1%. Tratando-se da operação de reatores UASB em escala plena, Chernicharo et al. (2015) demonstraram que as eficiências de remoção da DQO_{total} em ETEs no Brasil com equivalente populacional entre 2.141 e 1.000.000 habitantes variava de 39 a 77%.

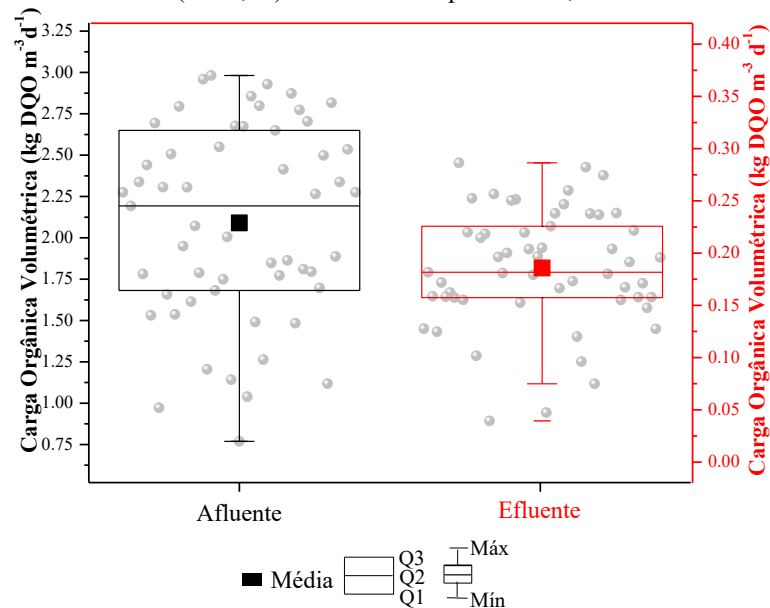
Analisando-se os resultados a partir das frações solúveis e particuladas (DQO_{total} - DQO_{solúvel} = fração particulada) verificadas no presente estudo, antes do tratamento as amostras apresentavam em média 46,8% de matéria orgânica solúvel e 53,2% de teor particulado. Após o tratamento as amostras do efluente demonstraram teor de matéria orgânica solúvel remanescente de 64,2% e particulado de 35,8%. Os resultados observados apresentaram teores de matéria orgânica solúvel em termos de DQO superiores ao encontrados em amostras do efluente de reator tipo UASB avaliado por Brito (2006), que encontrou 38,4% de teor solúvel e 61,6% de particulado.

Os elevados teores de matéria orgânica particulada nos afluentes de sistemas de tratamento por digestão anaeróbia podem dificultar a hidrólise (primeira fase no processo),

limitando o processo de degradação anaeróbio (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994; TEIXEIRA; CHERNICHARO; AQUINO, 2008; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Neste sentido, os resultados de DQO_{total} e $DQO_{solúvel}$ do reator tipo UASB demonstraram que, embora o teor inicial da matéria orgânica particulada fosse de 53,2%, o TDH utilizado foi suficiente para hidrolisar os compostos particulados presentes no substrato à medida que as amostras do efluente apresentaram teor particulado de 35,8%, o que pode ser explicado em virtude dos componentes utilizados na preparação desta água residuária sintética adotado como substrato nesse estudo, tendo em vista a solubilização dos componentes da matriz.

As cargas orgânicas volumétricas das amostras afluente e efluente submetidas ao sistema de tratamento no reator tipo UASB podem ser observadas na Figura 16.

Figura 16 - Acompanhamento de desempenho do reator tipo UASB: carga orgânica volumétrica. ANOVA ($\alpha = 0,05$). n = 55. COV: p-valor < 0,05.



Fonte: Autoria própria (2020).

A COV aplicada no reator tipo UASB apresentou valor médio para amostras do afluente de 2,09 (0,59) kg DQO m⁻³ d⁻¹, variando entre 0,97 e 2,98 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (CV de 28,2%), enquanto a COV média das amostras após o tratamento no reator tipo UASB foi de 0,19 (0,06) kg DQO m⁻³ d⁻¹, tendo sido observada variação dos valores entre 0,05 e 0,29 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (CV de 29,9%).

Os resultados de COV das amostras do afluente mostraram AIQ Q₁-Q₃ entre 1,69 e 2,60 kg DQO m⁻³ d⁻¹ e para amostras do efluente foram verificados valores entre 0,16 e 0,22 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Os valores do Q₂ demonstraram que metade dos valores foram

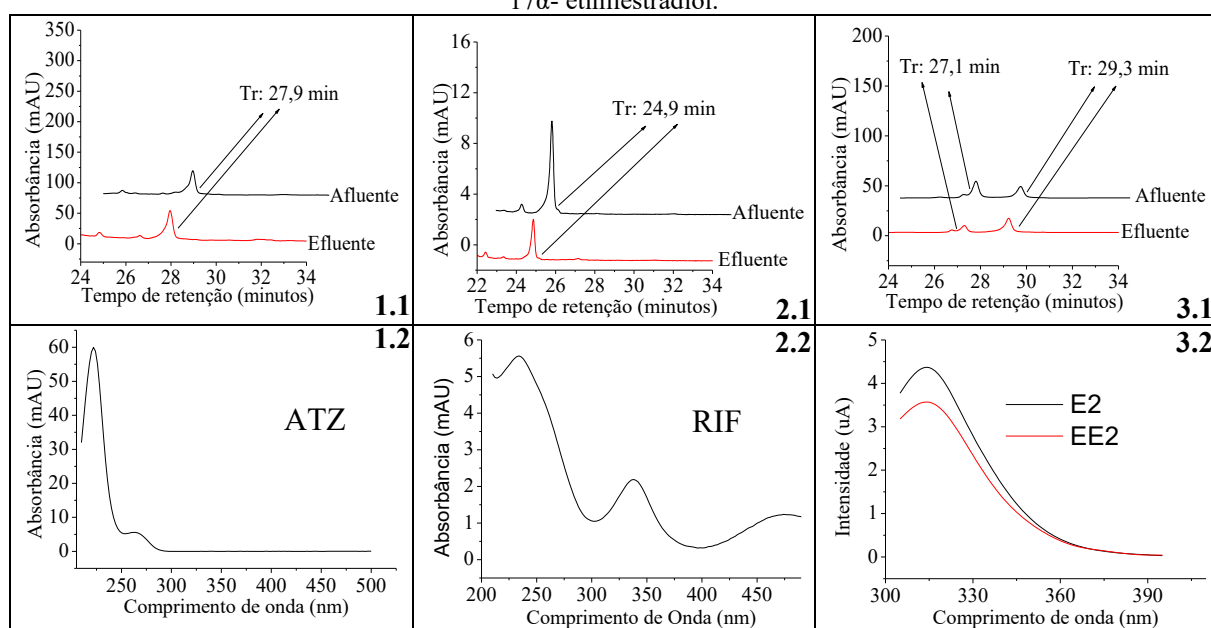
estabelecidos menores que 2,19 e 0,18 kg DQO m⁻³ d⁻¹ para amostras do afluente e efluente, respectivamente.

As análises de variância submetidas aos pares de dados das amostras do afluente e do efluente para DQO_{total}, DQO_{solúvel} e COV, aceitando-se as hipóteses de distribuição normal aos dados, apresentaram diferença significativa para nível de significância α de 0,05 em todos os casos, verificando-se p-valor <0,0001 para os mesmos. Além disso, a verificação dos níveis de remoção para DQO_{total} e DQO_{solúvel} mediante comparação das duas eficiências obteve p-valor de 0,0003, o que também expressa alto nível de significância estatística. Portanto, os resultados obtidos indicaram estabilidade do reator tipo UASB, atendendo-se as prerrogativas com a literatura específica em relação à remoção de matéria orgânica.

5.2.5 Monitoramento dos Micropoluentes

As análises dos micropoluentes na fase líquida do reator tipo UASB foram realizadas a partir do primeiro método cromatográfico, com fator de concentração de 6 vezes para a RIF, E2 e EE2 e sem fator de concentração para ATZ. Na Figura 17 é apresentada uma corrida cromatográfica aleatória para demonstração de suas condições.

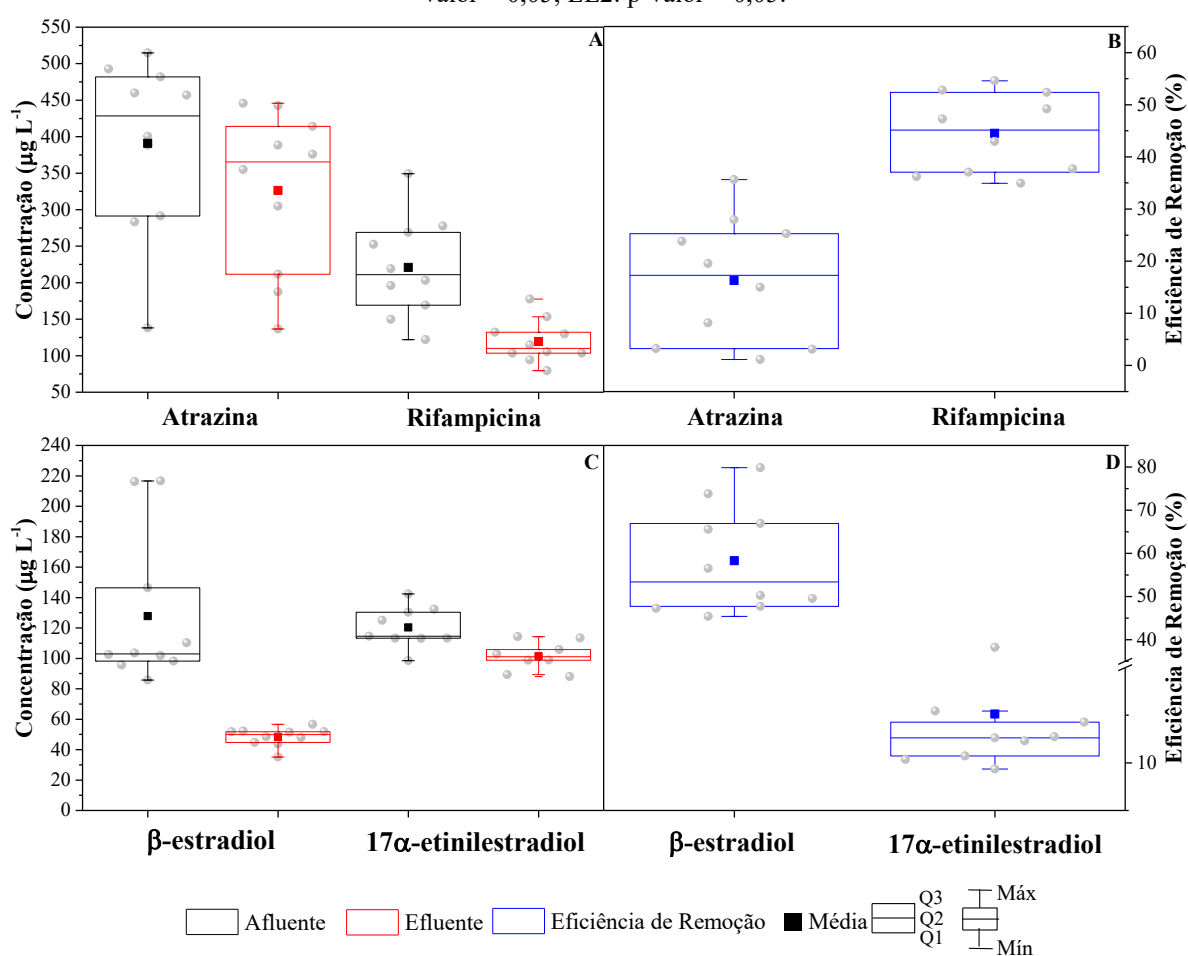
Figura 17 - Corrida cromatográfica dos micropoluentes avaliados na fase líquida do reator tipo UASB: 1.1: Atrazina (tempo de retenção 27,9 min, monitoramento 220 nm); 1.2: espectro UV-Vis para Atrazina; 2.1: Rifampicina (tempo de retenção 24,9 min, monitoramento 470 nm); 2.2: Espectro UV-Vis para Rifampicina; 3.1: β -estradiol (tempo de retenção 27,1 min; FLD excitação 280 nm e emissão 306 nm) e 17α -etinilestradiol (tempo de retenção 29,3 min; FLD excitação 280 nm e emissão 306 nm); 3.2: espectro UV-Vis para β -estradiol e 17α -etinilestradiol.



Fonte: Autoria própria (2020).

A seletividade dos compostos de interesse nas corridas cromatográficas foi avaliada a partir das equações diferenciais obtidas pelo *Software ChemStation B* (Agilent Technologies), considerando fator de pureza igual ou superior a 95%. Portanto, foi possível realizar a quantificação dos analitos e as concentrações nas amostras do afluente e do efluente, conforme observado na Figura 18.

Figura 18 - Acompanhamento do reator UASB: concentrações de micropoluentes nas amostras do afluente e do efluente. A, concentração de ATZ e RIF; B, relação da concentração de ATZ e RIF do efluente com a concentração do afluente; C, concentração de E2 e EE2; D, relação da concentração de E2 e EE2 do efluente com a concentração do afluente. ANOVA ($\alpha = 0,05$). n = 10. ATZ: p-valor > 0,05; RIF: p-valor < 0,05; E2: p-valor < 0,05; EE2: p-valor > 0,05.



Fonte: Autoria própria (2020)

Os valores de fortificação média dos micropoluentes determinados para o substrato usado neste trabalho (n = 10) foram de 390,76 $\mu\text{g L}^{-1}$, com CV de 32,9%, para o pesticida ATZ, e 220,77 $\mu\text{g L}^{-1}$ com CV de 30,7% para o antibiótico RIF. Os hormônios E2 e EE2 tiveram suas concentrações médias nas amostras do afluente de 127 e 120,33 $\mu\text{g L}^{-1}$, com CV de 38,7% e CV de 11,0%, respectivamente.

Estes valores encontraram-se diferentes dos valores teóricos de fortificação, o que pode ser atribuído ao fato da coleta ter sido feita logo após o preparo do substrato, quando o substrato poderia não estar completamente homogeneizado. Ainda, mas em menor número de vezes, a coleta foi realizada algumas horas após o preparo do substrato, podendo ter ocorrido adsorção dos analitos no material usado para preparo da água residuária sintética e/ou a própria degradação dos analitos.

Em relação aos valores de fortificação desses micropoluentes, em um estudo conduzido com efluentes de limpeza de aparatos e containers de pesticidas foi identificada DQO média de 1.540,34 (202,12) mg O₂ L⁻¹ e concentrações de 15,66 (3,38) mg L⁻¹ do inseticida e acaricida dimetoato; 6,11 (0,63) mg L⁻¹ do inseticida triazofos e 31,65 (4,77) mg L⁻¹ do inseticida malation (CHENG et al., 2015), muito superiores aos aplicados neste estudo. Em outra pesquisa realizada em uma ETE na Bélgica com tratamento por lodos ativados, o valor médio das concentrações do fungicida propiconazol nas amostras afluentes foram da ordem de 3,89 µg L⁻¹, menores que as concentrações de fortificação do herbicida ATZ nesse estudo (VAN DE STEENE; STOVE; LAMBERT, 2010).

Brandt e colaboradores (2013) realizaram o monitoramento do afluente a uma ETE de Minas Gerais, no qual foram constatadas DQO média de 514 (130) mg O₂ L⁻¹ e concentração de antibióticos entre 35,0 e 64,5 ng L⁻¹. Além disso, os autores verificaram concentrações de EE2 e EE1 menores que 9,3 e 12,4 ng L⁻¹, respectivamente. Não foi possível encontrar material bibliográfico a respeito das concentrações do antibiótico RIF em esgotos. No entanto, Tran et al. (2018) realizaram revisão de uma série de micropoluentes nas amostras do afluente e do efluente de ETEs por regiões geográficas do mundo e observaram concentrações de 22 antibióticos em amostras do afluente com variação entre 3,0 ng L⁻¹ e 300 µg L⁻¹.

Embora as concentrações de fortificação dos micropoluentes neste estudo sejam maiores que as reais encontradas nos afluentes presentes em esgotos de ETEs, tais concentrações são pautadas em pesquisas recentes sobre a degradação por AOPs na matriz de esgotos, publicados em periódicos de alto impacto, corroborando com o aporte científico da presente pesquisa (GIMENO et al., 2016; KLAMERTH et al., 2010; QUIÑONES et al., 2015; RIZZO et al., 2019).

Em relação aos resultados obtidos para concentrações nas amostras do efluente, o pesticida ATZ apresentou valor médio de 326,20 µg L⁻¹, com CV de 35,8%. A concentração média de RIF após o tratamento biológico no reator tipo UASB foi de 119,33 µg L⁻¹ com CV

de 24,6%. Os estrogênios E2 e EE2 demonstraram concentrações médias nas amostras do efluente de 48,37 e 101,38 $\mu\text{g L}^{-1}$, com CV de 12,5% e 9,0%, respectivamente.

A partir destes resultados, foi possível verificar eficiência média de remoção da ATZ de 16,5 %, a RIF apresentou valor médio de remoção de 45,95 %. Os hormônios E2 e EE2 demonstraram eficiência média de remoção de 62,11 % e 15,75 %, respectivamente.

Krzeminski et al. (2019) e Van de Steene, Stove e Lambert (2010) abordaram casos em que as concentrações dos micropoluentes das amostras do efluente podem ser maiores que das amostras do afluente durante o tratamento biológico, podendo ser em decorrência das características de operação do reator, pois às vezes o TDH real não é o mesmo que o TDH dimensionado. Em esgotos de ETEs Plosz et al. (2010) e Queiroz et al. (2012) também verificaram concentrações de micropoluentes nas amostras do efluente maiores que do afluente. Por vezes o incremento das concentrações dos micropoluentes após o tratamento biológico se dá em função da hidrólise ou degradação parcial das bases conjugadas de certos compostos nos reatores ou ainda nos tanques equalizadores e/ou reservatórios do substrato.

A análise de variância demonstrou para as comparações entre as concentrações das amostras do afluente e do efluente que a ATZ não possuía diferença significativa ($\alpha = 0,05$), tendo sido apresentado p-valor de 0,2257. Os micropoluentes RIF e E2 demonstraram diferenças significativas com índices elevados de diferenciação, p-valor de 0,0006 e 0,0002. Embora a remoção do hormônio EE2 tenha apresentado valor médio de remoção menor que a média de remoção de ATZ, estatisticamente foi observada diferença significativa com p-valor de 0,0031, essa diferença pode estar atrelada ao comportamento mais homogêneo dos resultados para o EE2, quando comparado com a ATZ.

Na comparação pareada das eficiências de remoção dos micropoluentes, observou-se diferenças não significativas de remoção de ATZ e de EE2 (menores eficiências de remoção encontradas), com p-valor de 0,0576. Em todas as outras comparações foram constatadas diferenças significativas e, exceto na comparação da remoção de RIF e E2 (p-valor de 0,0076), as diferenças se apresentaram com elevadas teores estatísticos significativos, constatadas com p-valor $> 0,0001$.

Os dados obtidos nesse estudo corroboraram com os valores descritos por Van de Steene, Stove e Lambert (2010), que avaliaram as concentrações de sete antibióticos nas amostras do afluente e do efluente em diferentes ETEs por lodos ativados convencionais na Bélgica. Os autores verificaram em uma estação, com atendimento ao equivalente populacional

de 400 habitantes, concentrações do pesticida propiconazol nas amostras do afluente e do efluente de 3,89 e 3,56 $\mu\text{g L}^{-1}$, apontando-se remoção de 8,4%, valor inferior ao alcançado para ATZ no reator do tipo UASB dessa pesquisa.

De modo geral, a recalcitrância desse micropoluinte pode ser explicada por sua estrutura química, pois os compostos heterocíclicos como as piridinas, uracilos, furanos ou triazinas, resistem à degradação sob a condição anaeróbia, exceto a pirimidina, enquanto os compostos heterocíclicos substituídos são mais propensos a serem biodegradados (ADRIAN; SUFLITA, 1994). Desta maneira, sendo a ATZ um composto polar, fracamente básico e de estrutura heterocíclica (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999), tais valores de remoção apresentaram-se coerentes.

Derakhshan et al. (2018) avaliaram a remoção simultânea de ATZ e matéria orgânica carbonácea em efluente sintético ($\text{DQO}_{\text{total}}$ entre 250 a 1.000 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ e concentrações do pesticida de 100, 1.000 e 10.000 $\mu\text{g L}^{-1}$) em reatores anaeróbios de leito móvel. Os autores relataram que a remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ variou de 92,1% a 97,4% e os níveis de remoção obtidos para concentração de ATZ no afluente de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ variaram de 52,9% a 60,5%. Além disso, os autores ainda verificaram que à medida que a $\text{DQO}_{\text{total}}$ era aumentada, maior era a eficiência de sua remoção e a remoção da ATZ era diminuída, conforme esperado, tendo em vista a recalcitrância do herbicida. Os valores superiores de remoção da ATZ podem ser explicados pela temperatura constante de 32 °C e TDH de 24 horas, ambos valores superiores às condições do presente estudo.

Não foram encontrados em literatura trabalhos que tenham avaliado as concentrações de RIF em amostras de afluente e efluente à ETEs ou tais concentrações em reatores biológicos em escala laboratorial que tratassem esgoto (sintético ou sanitário), reforçando a importância do presente estudo. À medida de comparação, outros antibióticos serão apresentados, mas cabe ressaltar que o comportamento de remoção e/ou biodegradação não seriam os mesmos, pois os grupos ativos seriam diferentes.

À medida de comparação, Queiroz et al. (2012) avaliaram a remoção do antibiótico sulfametoxazol, utilizado em conjunto com a RIF no tratamento da tuberculose, em reatores tipo UASB em escala piloto, com volumes úteis de 7,2 m^3 , 16,8 m^3 e 14,2 m^3 e TDHs médios de 5,4, 8,7 e 11,0 h, respectivamente. Os reatores trataram efluente sanitário com média de $\text{DQO}_{\text{total}}$ do afluente de 556 (125) $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$. Os autores não verificaram remoção significativa ($\alpha = 0,05$) deste micropoluinte para os dois reatores com menores TDH, sendo que a operação

do reator com TDH de 5,4h removeu cerca de 10% desse fármaco e TDH de 8,7 houve aumento da concentração inicial em taxa de aproximadamente 300% (10 para 30 ng L⁻¹). Somente na condição de maior TDH houve a remoção de aproximadamente 50% de sulfametoxazol.

Alverino et al. (2014) avaliaram o comportamento de 16 micropoluentes em reator tipo UASB operado com TDH de 12 e 24 horas com efluente sintético, DQO_{total} de 1.200 mg O₂ L⁻¹, durante 495 dias. As eficiências de remoção de DQO variaram entre 91,0% e 98,0%. O monitoramento do antibiótico roxitromicina, utilizado no tratamento de infecções na pele ou no pulmão, demonstrou remoções inferiores a 30,0%, próximo aos valores encontrados no presente estudo. Os autores ainda verificaram correlação linear entre a remoção deste contaminante e a taxa de atividade metanogênica, sendo observado que quanto maior foi a taxa metanogênica do reator maior foi o nível de remoção desse antibiótico.

Pessoa et al. (2014) avaliaram a ocorrência e os níveis de remoção de hormônios estrógenos em ETEs no Estado do Ceará, sendo que uma delas era operada por reator tipo UASB com vazão média de 91,7 L s⁻¹ e TDH de 7 h. Os autores observaram incidência de E2 e EE2 em 52% das amostras do afluente enquanto que nas amostras do efluente os índices foram de 28 e 40%, respectivamente, com LD de 11,28 ng L⁻¹ para o E2 e 60,43 ng L⁻¹ para o EE2, considerando-se a pré-concentração das amostras. A concentração média de E2 no afluente foi de 144,4 ng L⁻¹ e de EE2 foi de 421,4 ng L⁻¹. As eficiências de remoção encontrada para E2 e EE2 foram, respectivamente, de 87 e 94%.

Por outro lado, Mes et al. (2005; 2008) investigaram a biodegradabilidade dos estrogênios em reatores tipo UASB em várias configurações e concluíram que sob condições anaeróbias o E2 era reduzido à estrona (E1), o que tende a aumentar as concentrações de E1 no efluente, além de que os autores não constataram biodegradabilidade do EE2.

Além disso, corroborando com os dados obtidos, Alverino et al. (2014) verificaram em reator tipo UASB que o E2 apresentou maior nível de remoção, com valor médio de 62%, enquanto a eficiência do EE2 foi de 54%. Esse comportamento observado pelos autores, e demonstrado nos resultados obtidos nesta pesquisa, pode ser explicado pela característica da molécula, onde um impedidor estérico EE2 não permite a formação de uma cetona (como observado no E2) devido à presença do grupo etinil na posição 17 (CZAJKA; LONDRY, 2006), demonstrando, portanto, que a eficiência de remoção do E2 é maior que do EE2.

Uma abordagem possível em relação à remoção de micropoluentes durante o tratamento biológico é, além da biotransformação, a adsorção na fase sólida do tratamento

(TRAN; REINHARD; GIN, 2019). Neste sentido, foi possível verificar tendência de remoção dos micropoluentes em função das suas propriedades físico-químicas. De maneira geral, verificou-se que os micropoluentes que possuíam maior coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) apresentaram maiores níveis de remoção. A maior remoção média observada foi do E2 (62,1%), que possui K_{ow} 4,0 a constante da lei de Henry de $1,5 \times 10^{-9}$. A RIF, que apresentou remoção média de 45,9% possui maior K_{ow} 4,2 e menor constante da lei de Henry $2,7 \times 10^{-42}$.

Os compostos ATZ e EE2 obtiveram menores remoções médias (16,5 e 15,7%, respectivamente), sendo que o K_{ow} da ATZ é 2,61 e do EE2 3,7, esses analitos apresentam coeficientes da lei de Henry $2,7 \times 10^{-9}$ e $3,3 \times 10^{-10}$, respectivamente. De acordo com Kumar, Mohan e Sarma (2009), em detrimento dos valores moderadamente altos de K_{ow} e a baixa susceptibilidade de biodegradação a partir dos baixos valores de coeficiente da lei de Henry, as remoções desses compostos podem ter sido realizadas a partir da adsorção no lodo em concomitância com a biodegradação.

No entanto, Harb e colaboradores (2019) demonstraram que o mecanismo de adsorção em sistemas anaeróbios de alta taxa, assim como os reatores tipo UASB, não é uma via de remoção a longo prazo por conta dos elevados tempos de retenção celular, tendo em vista o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção dos analitos no lodo. Corroborando com essa perspectiva, a pesquisa de Alverino et al. (2014) inferiu que as classes de micropoluentes (antibióticos, hormônios, fármacos neurológicos e anti-inflamatórios) avaliados em reator tipo UASB operado durante 495 dias, não demonstraram fatores significativos de adsorção no lodo anaeróbio. De todo modo, o presente estudo não teve enfoque no mecanismo de remoção dos micropoluentes no tratamento anaeróbio e essa lacuna de conhecimento deve ser explorada para melhor entendimento do processo de tratamento anaeróbio e remoção de micropoluentes.

5.3 DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA ANTES E APÓS TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB POR FOTÓLISE UVC E PROCESSO UVC/H₂O₂

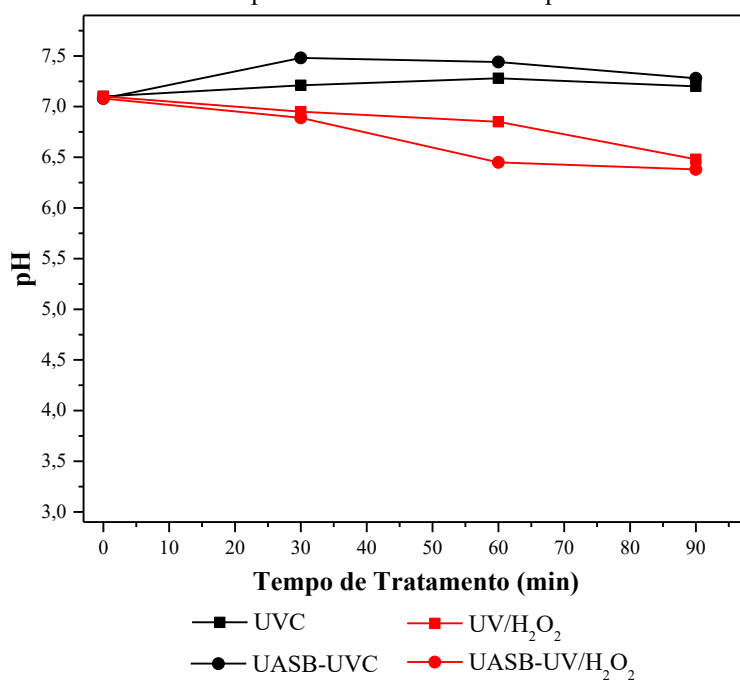
Os tratamentos por fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ foram realizados para amostras do substrato antes e após o tratamento biológico, ou seja, isolados e como pós-tratamento de efluente de reator tipo UASB.

5.3.1 Comportamento do pH

O comportamento de pH para ambos os tratamentos (UVC e UVC/H₂O₂) isolados e combinados podem ser vistos na Figura 19.

Para os resultados dos tratamentos por Fotólise UVC nas amostras isoladas foi possível verificar variação no valor de pH inicial de 7,10 para 7,21 em 30 minutos, 7,28 em 60 minutos e 7,20 para 90 minutos de tratamento, enquanto que na aplicação da Fotólise UVC como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB houve alteração de pH de 7,08 para 7,48 em 30 minutos, para 7,44 em 60 minutos e para 7,28 em 90 minutos.

Figura 19 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: comportamento do pH após os tratamentos por fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ submetidos às amostras de efluente sintético isolado e aos pós-tratamentos do reator tipo UASB.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nos tratamentos realizados pelo processo UVC/H₂O₂ foram observados em todas as amostras diminuição do valor de pH, sendo que para o tratamento isolado de 7,10 os valores diminuíram para 6,95 em 30 minutos, para 6,85 em 60 minutos e 6,48 em 90 minutos. Para as amostras do efluente do reator tipo UASB no tratamento combinado os valores de pH foram de 6,89 em 30 minutos, 6,45 em 60 minutos e 6,38 em 90 minutos.

A diminuição do pH nas amostras após o tratamento por processo UVC/H₂O₂ pode estar associada aos maiores níveis de degradações inerentes ao processo e, por conseguinte, a

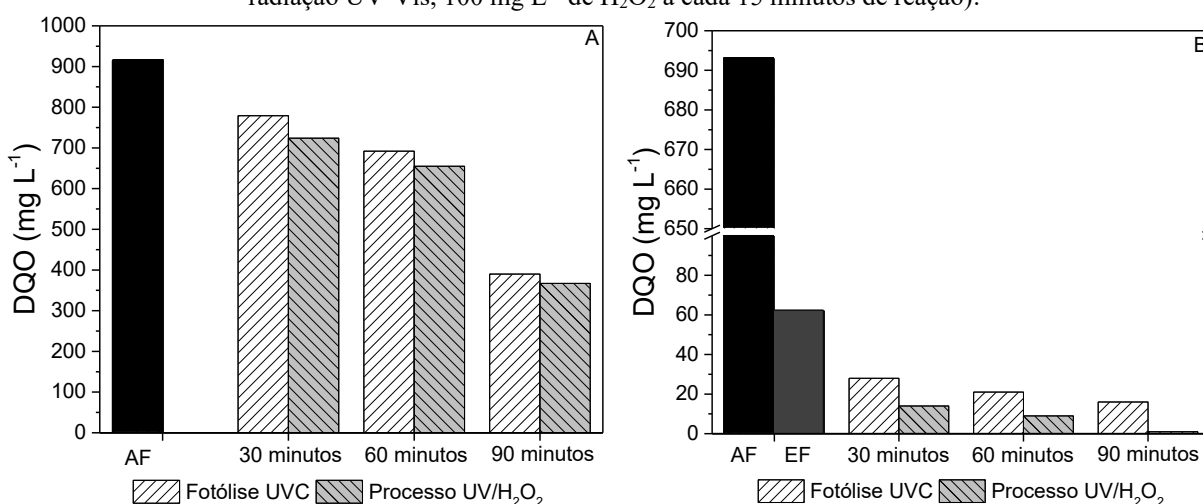
formação de CO_2 e ácidos carboxílicos. De todo modo, a alcalinidade total do efluente sintético, valor médio de 224 (54) e 263 (56) $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ pôde ter influenciado o comportamento do pH nos tratamentos, tendo em vista a capacidade de tamponamento do meio reacional.

Em todos os casos a Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 , tanto nos tratamentos isolados quanto no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB tiveram valores de pH dentro da faixa permitida para lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores, segundo a Resolução CONAMA n. 430/2011.

5.3.2 Demanda Química de Oxigênio e Carbono Total Dissolvido

Os valores de DQO após os tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 da água residuária sintética de modo isolado e pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB podem ser vistos na Figura 20.

Figura 20 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/ H_2O_2 : DQO. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L^{-1} de H_2O_2 a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L^{-1} de H_2O_2 a cada 15 minutos de reação).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB.

Fonte: Autoria própria (2020).

A concentração inicial de matéria orgânica em termos de DQO da água residuária sintética utilizada nos tratamentos isolados foi de 956,17 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Os resultados refletem tempos de tratamento de 30, 60 ou 90 minutos. A DQO após a Fotólise UVC e Processo

UVC/H₂O₂ demonstraram pequena diferença entre os processos, sendo que os valores de DQO para Fotólise UVC para os tempos de 30, 60 e 90 minutos foram de 779, 692 e 390 mg O₂ L⁻¹, respectivamente, e para o processo UVC/H₂O₂ nos mesmos tempos de tratamento os valores foram de 724, 655 e 367 mg O₂ L⁻¹. Portanto, a Fotólise UVC foi capaz de remover 14,9% de DQO em 30 minutos de tratamento, 24,4% em 60 minutos e 57,4% em 90 minutos. O processo UVC/H₂O₂ apresentou remoção de DQO de 20,9% de 30 minutos, 28,4% em 60 minutos e 59,9% em 90 minutos de tratamento.

Devido à baixa seletividade dos radicais hidroxilas pode-se afirmar que para os processos isolados grande parte dos radicais formados durante o processo oxidativo acabou interagindo com a matéria orgânica presente no substrato, mesmo com remoções de DQO da ordem de 60% para ambos os processos (Figura 20 A).

Os resultados apresentados inferiram que os tratamentos isolados por ambos os processos (UVC e UVC/H₂O₂) nos tempos de 30, 60 e 90 minutos não foram capazes de remover a concentração de matéria orgânica em termos de DQO à níveis menores que 225 mg O₂ L⁻¹, preconizado pela Secretaria de Estado e Meio Ambiente do Paraná a partir da Resolução n. 021/2009 como padrão de lançamento de efluentes de ETEs no corpo hídrico receptor.

No teste estatístico de variância dois critérios com pós-teste de *t-Student* foram avaliados a diferença significativa ($\alpha = 0,05$) de DQO entre os tempos de tratamento de cada processo e entre os tratamentos. A comparação realizada entre a Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ no tratamento isolado do substrato não demonstrou diferença entre os processos (p-valor de 0,0511), porém, foram verificadas diferenças significativas entre os tempos dos tratamentos, tendo sido verificado p-valor de 0,0205 entre as amostras de 30 e 60 minutos e, quando comparadas as amostras de 30 e 90 minutos e de 60 e 90 minutos, ambas apresentaram p-valor < 0,0010.

Em relação aos resultados de Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ aplicados como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, os valores iniciais de DQO antes e após o tratamento biológico foram de 693 e 62 mg O₂ L⁻¹, portanto, a DQO da amostra submetida à Fotólise UVC e ao processo UVC/H₂O₂ já tinha sido removida em 91,1%.

Desta maneira, os valores de DQO para as amostras após Fotólise UVC para os tempos de tratamento em 30, 60 ou 90 minutos, foram de 28, 21 e 16 mg O₂ L⁻¹, respectivamente, enquanto que para o processo UVC/H₂O₂, nos mesmos tempos de tratamento, os valores foram

de 14, 9 e 1 mg O₂ L⁻¹. Portanto, a Fotólise UVC foi capaz de remover DQO remanescente, ou seja, DQO após o tratamento biológico, nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos em 54,8%, 66,1% e 74,2%, respectivamente. O processo UVC/H₂O₂ removeu DQO remanescente em 77,4%, 85,5% e 98,4% nos mesmos tempos de tratamento.

Avaliando-se o *layout* integrado do sistema de tratamento combinado UASB-UVC, em 30 minutos de tratamento, atingiu-se remoção da DQO da ordem de 96,0%. Nos demais tempos avaliados, 60 ou 90 minutos não houve alterações significativas na remoção da DQO, obtendo-se remoções da ordem de 97,0 e 97,7%, respectivamente. Em relação ao processo combinado UASB-UVC/H₂O₂ a remoção da DQO em 30 minutos alcançou valores da ordem de 98,0%, chegando a 98,7% em 60 minutos e 99,9% em 90 minutos de tratamento.

A aplicação da Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB demonstrou, estatisticamente, diferença entre os processos e entre os tempos de tratamento. A comparação entre os tratamentos apresentou p-valor <0,0010, enquanto que as comparações entre 30 e 60 minutos o p-valor foi de 0,0309, entre 30 e 90 minutos p-valor de 0,0074 e entre 60 e 90 minutos p-valor de 0,0265.

Cabe ressaltar que somente a etapa do processo anaeróbio fez com que os valores de DQO já ficassem abaixo do limite de lançamento do efluente segundo a Resolução n. 021/2009 da SEMA-PR. Além disso, outro fator a ser considerado é que o baixo teor de matéria orgânica no início do processo UVC ou UV-H₂O₂ não causou grandes alterações na quantidade final de DQO removida, devendo ser avaliado se isto fez diferença para o tratamento dos micropoluentes, o que será discutido posteriormente.

Conforme esperado, em termos de remoção de DQO, tanto para Fotólise UVC quanto para o processo UVC/H₂O₂ foi possível observar diferenças estatisticamente significativas entre o tratamento isolado e o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, com p-valores de 0,0348 para a Fotólise UVC e 0,0322 para o processo UVC/H₂O₂.

Piras et al. (2020) avaliaram a possibilidade de reuso de efluente sanitário da ETE de Fasano na Itália, que trata o efluente com lodos ativados convencional e coagulação e floculação à nível terciário. Os autores avaliaram o pós-tratamento do efluente terciário pela combinação de filtro biológico com carvão ativado como meio suporte (FCarA) e filtro biológico com calcário ativado (FCalA) acoplados a processo UVC/H₂O₂ (5 mg L⁻¹ de H₂O₂ e radiação UV₂₅₄ de 410 (63) mJ cm⁻²). Os resultados de DQO das amostras do efluente à ETE (após o tratamento terciário) foi de 26 (4) mg O₂ L⁻¹. O valor médio de DQO obtido após o tratamento no FCarA

foi de 12 (4) mg O₂ L⁻¹ e após o processo UVC/H₂O₂ foi de 10 (2) mg O₂ L⁻¹, enquanto que o valor observado para FCalA foi de 16 (3) mg O₂ L⁻¹ e após o processo UVC/H₂O₂ foi de 14 (2) mg O₂ L⁻¹.

Neste sentido, os resultados obtidos do pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB para ambos os processos (Fotólise UVC e UVC/H₂O₂) foram próximos aos valores reportados pelos autores (PIRAS et al., 2020). Comparando o tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂ com FCarA+UVC/H₂O₂ foi possível verificar DQO remanescente em 30 minutos 140% superior ao valor demonstrado pelos autores, mas em 60 ou 90 minutos de tratamento a DQO foi 10% e 90% menor.

Por outro lado, os resultados de DQO do tratamento combinado UASB-UVC demonstrou valores superiores para todos os tempos avaliados no presente estudo em comparação com os valores encontrados por Piras et al. (2020) na combinação do tratamento FCarA+UVC/H₂O₂, sendo que em 30 minutos a DQO foi 280% maior que o valor reportado pelos autores, em 60 minutos foi 210% maior e em 90 minutos 160%. Portanto, foi possível verificar que o processo oxidativo UVC/H₂O₂ foi mais eficiente que a Fotólise UVC, nos pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, quando comparados com os resultados obtidos pelos pesquisadores.

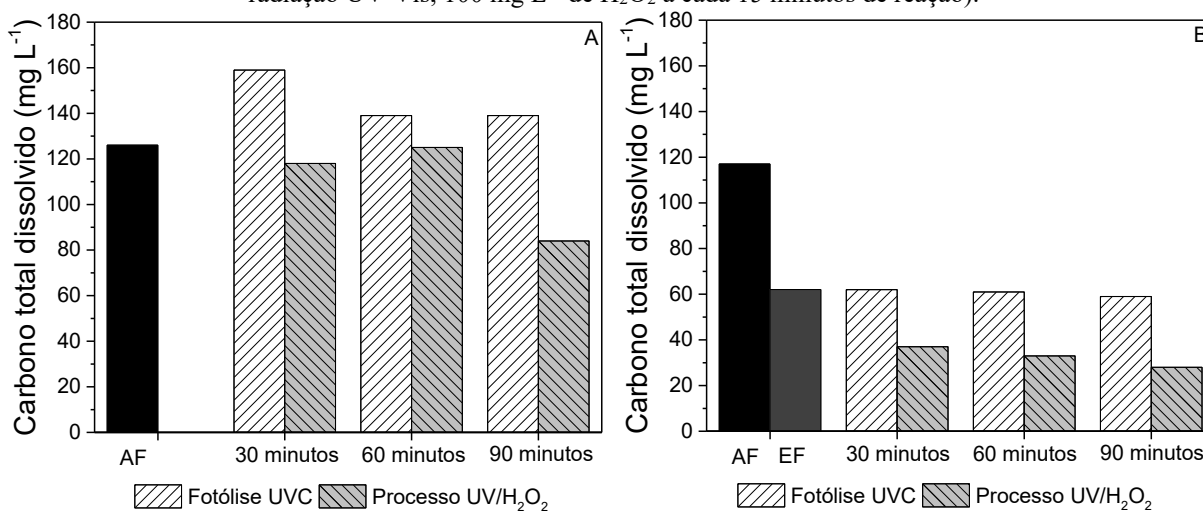
Giannakis et al. (2015), avaliaram a Fotólise UVC (lâmpada de baixa pressão de amálgama, 32W) e o processo UVC/H₂O₂ como pós-tratamento de esgoto sanitário de ETE na cidade de Vidy na Suíça. As amostras de efluente avaliadas eram provenientes de três sistemas de tratamentos distintos, sendo eles por lodos ativados (DQO de 63 mg O₂ L⁻¹) reator MBBR (DQO de 35 mg O₂ L⁻¹) e por coagulação e floculação (DQO de 90 mg O₂ L⁻¹). Em relação aos resultados de Fotólise UVC, os autores verificaram que em 30 minutos de reação houve remoção de DQO de 47% para pós-tratamento de lodos ativados, 71% para pós-tratamento de reator MBBR e 27% para pós-tratamento de coagulação e floculação. Portanto, a remoção de DQO no tratamento combinado UASB-UVC da presente pesquisa em 30 minutos foi aproximadamente 8% superior à Fotólise UVC no pós-tratamento do sistema de lodo ativados e aproximadamente 28% superior ao pós tratamento do efluente de coagulação e floculação relatado pelos autores.

Além disso, Giannakis et al. (2015) demonstraram que as remoções de DQO após 30 minutos do processo UVC/H₂O₂ como pós-tratamento de lodos ativados foi de 100% e como pós-tratamento de reator MBBR também de 100%, valores próximos à remoção de 98,7%

obtida no tratamento UASB-UVC/H₂O₂ em 90 minutos, encontrados no presente estudo. Além disso, os autores reportaram que o pós-tratamento do processo de coagulação e floculação removeu 32% de DQO, nível de remoção 45% menor que o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB desta pesquisa.

As análises de carbono total dissolvido (C_{total}) foram realizadas a partir da filtração das amostras em filtro de vidro, porosidade de ~0,45 μm, sendo analisada somente a matéria dissolvida. Os resultados dessa variável para ambos os processos, de modo isolado e combinado, podem ser verificados na Figura 21.

Figura 21 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: C_{total}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB.

Fonte: Autoria própria (2020).

A matéria orgânica em termos de C_{total} para o substrato utilizado nos tratamentos isolados foi de 126 mg L⁻¹. A Fotólise UVC em 30 minutos demonstrou aumento de C_{total} para 159 mg L⁻¹, enquanto ambos os tempos de tratamento em 60 ou 90 minutos apresentaram concentrações de 139 mg L⁻¹. O processo UVC/H₂O₂ demonstrou diminuição na concentração nos tempos de tratamentos de 30 e 90 minutos, sendo as concentrações de 118 e 84 mg L⁻¹, respectivamente. Por outro lado, o tratamento em 60 minutos acarretou em valor de 125 mg L⁻¹.

Sendo assim, a Fotólise UVC apresentou incrementos nas concentrações de C_{total} de 26,2% em 30 minutos de tratamento, 10,3% em 60 minutos e, também, 10,3% em 90 minutos.

Por outro lado, o processo UVC/H₂O₂ demonstrou remoção de 6,3% em 30 minutos, 0,8% em 60 minutos e 33,3% em 90 minutos de tratamento.

De acordo com Pignatello, Oliveros e Mackay (2006) e Miklos et al. (2018), o aumento do carbono dissolvido após o processo de degradação pode estar relacionado à quebra das moléculas que antes encontravam-se insolúveis no meio reacional e após a degradação por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ houve dissolução no meio reacional, encontrando-se então como matéria orgânica dissolvida. De todo modo, o tempo de tratamento em 90 minutos pelo processo UVC/H₂O₂ foi suficiente para estabilizar a dissolução do material particulado e apresentar ataques às moléculas de C_{total}.

Em termos estatísticos não foram verificadas diferenças significativas ($\alpha = 0,005$) de C_{total} entre a Fotólise UVC e o processo UVC/H₂O₂ no tratamento isolado da água residuária sintética com p-valor de 0,0923 e entre os tempos de tratamento com p-valor 0,3532.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB apresentou valor de C_{total} antes e após a digestão anaeróbia de 117 e 62 mg L⁻¹, respectivamente. Os valores encontrados de C_{total} no tratamento combinado UASB-UVC ficaram próximos ao inicial, sendo eles de 62 mg L⁻¹ em 30 minutos, 61 mg L⁻¹ em 60 minutos e 59 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento. Tais concentrações na combinação do tratamento UASB-UVC/H₂O₂ foram de 37 mg L⁻¹ em 30 minutos, 33 mg L⁻¹ em 60 minutos e 28 mg L⁻¹ em 90 minutos.

Não foram verificadas remoções expressivas de C_{total} para a combinação do tratamento UASB-UVC, quando comparadas o valor inicial do efluente do reator tipo UASB (tendo sido removido pelo tratamento biológico 47%), sendo sem remoção em 30 minutos de tratamento e aumento das remoções na ordem de 1,6% em 60 minutos e 4,8% em 90 minutos.

Diferentemente do tratamento UASB-UVC, ao qual a remoção de C_{total} pode ser atribuída apenas ao processo biológico, na combinação do tratamento UASB-UVC/H₂O₂ houve aumento da remoção de C_{total} a partir da aplicação do processo UVC/H₂O₂, sendo que em 30 minutos a remoção de C_{total} remanescente foi de 40,3%, em 60 minutos foi de 46,8% e em 90 minutos foi de 54,8%. Ao comparar o *layout* integrado do sistema de tratamento UASB-UVC/H₂O₂, os níveis de remoção de C_{total} foram atingidos em 68,4% em 30 minutos de tratamento, 71,8% em 60 minutos e 76,1% em 90 minutos. Embora essas remoções tenham sido observadas, foi possível constatar não haver diferença expressiva entre os tempos de tratamento (valores entre 68,4% e 76,1%).

Conforme esperado, em detrimento da biodegradação da matéria orgânica carbonácea no reator tipo UASB, a comparação pareada entre a Fotólise UVC submetida ao tratamento isolado e combinado demonstrou diferença entre os tratamentos (p-valor de 0,0050), mas não entre os tempos analisados (p-valor de 0,4015), assim como observado nos processos UVC/H₂O₂, que apresentaram p-valores de 0,0189 para os tratamentos e 0,3391 para os tempos estudados.

Giannakis et al. (2015) demonstraram remoções de C_{total} em 30 minutos de 7% para combinação da Fotólise UVC após sistema de lodos ativados, 11% para combinação da Fotólise UVC com reator MBBR e 5% na combinação desse processo com coagulação e floculação. Desta maneira, o tratamento combinado entre UASB-UVC do presente estudo em 30 minutos de reação não apresentou mesmo níveis de remoção de C_{total}, sendo que apenas em 90 minutos de tratamento se atingiu o valor de 4,8%, próximo aos 5% removido na combinação da Fotólise UVC com reator MBBR.

Em relação ao processo UVC/H₂O₂, Giannakis et al (2015) relataram remoção de C_{total} de 31% para combinação do processo UVC/H₂O₂ após sistema de lodos ativados, 25% após a combinação de reator MBBR com o processo oxidativo e 12% através da combinação do processo UVC/H₂O₂ após coagulação e floculação. Deste modo, as combinações avaliadas pelos autores demonstraram níveis de remoção de C_{total} inferiores ao 68,4% de remoção em 30 minutos observada na combinação do tratamento UASB-UVC/H₂O₂ do presente estudo, o que indica que o processo UVC/H₂O₂ é mais eficiente no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

Ressalta-se a influência negativa que a turbidez pode inferir na aplicação dos processos avançados de oxidação, tendo em vista que em altos níveis de turbidez a agitação constante do meio reacional tende a fazer com que as partículas em suspensão fiquem em revolvimento e impeçam a total incidência da luz UV (MIKLOS et al., 2018). Neste sentido, salienta-se que a turbidez do substrato submetido aos processos isolados foi de 16,5 UNT e o efluente do reator tipo UASB foi de 13,1 UNT.

Embora o tratamento em reator tipo UASB já tivesse atingido a remoção mínima de DQO para lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores no Estado do Paraná, deve-se levar em consideração o panorama atual do tratamento de esgotos sanitários no país atrelado ao processo de deterioração das qualidades das águas superficiais e à disponibilidade hídrica para

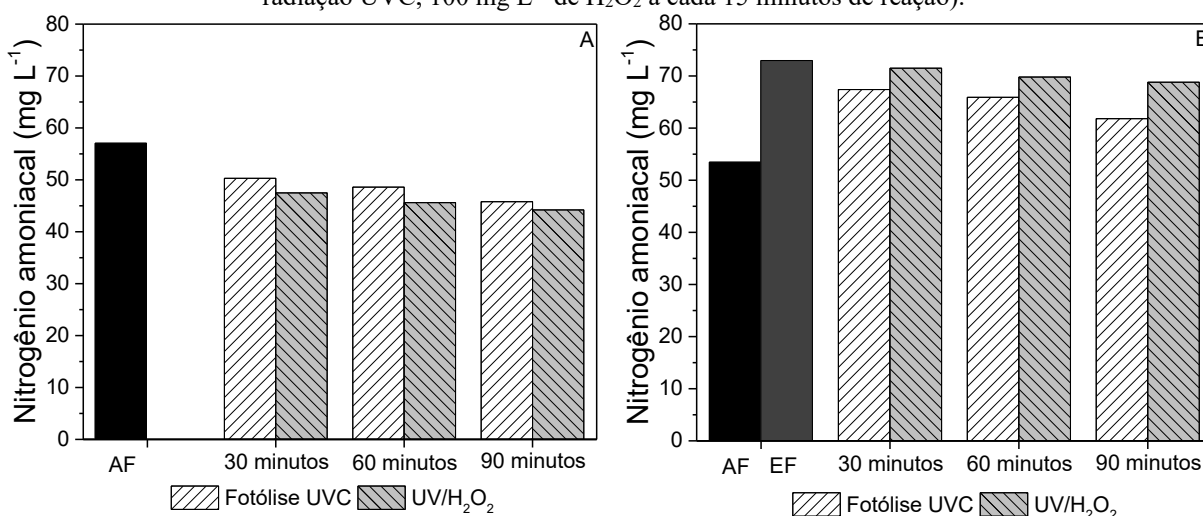
fins nobres. Nessa perspectiva, remover o mínimo da matéria orgânica de efluentes não corrobora para uma gestão ambiental sustentável.

Sendo assim, os resultados de matéria orgânica em termos de DQO puderam indicar que a Fotólise UVC submetida ao pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB em todos os tempos avaliados, 30, 60 ou 90 minutos, não apresentou diferença nos níveis de remoção. Por outro lado, a combinação do tratamento UASB-UVC/H₂O₂ demonstrou, para as condições de contorno desse estudo, que em 30 minutos de tratamento a DQO estaria abaixo de 15 mg L⁻¹, portanto, para essa variável esse seria o tratamento indicado para o polimento do efluente do reator tipo UASB. Os valores obtidos de remoção de C_{total} corroboram com essa prerrogativa, tendo em vista que em 30 minutos do tratamento UASB-UVC/H₂O₂ a remoção foi de aproximadamente 70%. No entanto, salienta-se que o objetivo principal da aplicação de AOPs no pós-tratamento de efluentes está relacionado com a problemática dos micropoluentes e as respostas ecotoxicológicas, que serão abordadas nos itens 5.3.5 e 5.5, respectivamente.

5.3.3 Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato

Os resultados obtidos para N_{amon} nos tratamentos isolados da água residuária sintética e do pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB pelos processos de Fotólise e UVC/H₂O₂ podem ser observados na Figura 22.

Figura 22 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: N_{amon}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB. Fonte: Autoria própria (2020).

As concentrações iniciais de N_{amon} , da água residuária sintética submetida aos tratamentos isolados foi de $56,9 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados de N_{amon} após a Fotólise UVC e Processo UVC/ H_2O_2 demonstraram pequena diminuição das concentrações nos diferentes tempos de tratamento, sendo que para Fotólise UVC as concentrações nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos foram de 50,4, 48,6 e $45,9 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que o processo UVC/ H_2O_2 apresentou valores de N_{amon} nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de 47,5, 45,5 e $44,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Portanto, nos tratamentos isolados foi possível verificar que a Fotólise UVC removeu 11,5% de N_{amon} em 30 minutos de tratamento, 14,6% em 60 minutos e 19,4% em 90 minutos e o processo UVC/ H_2O_2 apresentou remoção dessa variável de 16,6% em 30 minutos, 19,8% em 60 minutos e 22,3% em 90 minutos de tratamento.

Para as amostras do substrato submetido às degradações isoladas, o teste de variância ANOVA dois critérios identificou diferença estatística significativa ($\alpha = 0,05$) para N_{amon} entre a Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 com p-valor de 0,0260. Para ambos os processos houve diferenças entre os tempos de tratamento de 30 e 90 minutos (p-valor de 0,0194) e entre 60 e 90 minutos (p-valor 0,0474), mas sem diferença estatística entre os tempos de 60 e 90 minutos.

Os resultados das amostras de Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 aplicados como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB tinham como valores iniciais de N_{amon} antes e após o tratamento biológico de 53,3 e $72,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Portanto, o N_{amon} da amostra submetida à Fotólise UVC e ao processo UVC/ H_2O_2 tinha valor superior em 36,7%, quando comparado ao substrato sem o tratamento biológico.

A forma de nitrogênio em esgotos sanitários brutos é predominantemente como nitrogênio orgânico e N_{amon} , sendo que as concentrações de nitrito e nitrato são pouco expressivas em função da baixa concentração de oxigênio dissolvido, portanto, incapaz de promover a nitrificação. De maneira geral, observou-se que a concentração de N_{amon} após a digestão anaeróbia no reator tipo UASB aumentou. Os resultados obtidos corroboram com a premissa de que nos reatores tipo UASB praticamente não se observa remoção do nitrogênio, ocorrendo intensa mineralização do nitrogênio orgânico, sendo que a decomposição do material nitrogenado, em condições anaeróbias, ocorre inicialmente a partir da hidrólise de proteínas, o que por conseguinte eleva a concentração do N_{amon} e reduz os teores de nitrogênio orgânico (CHERNICHARO, 2016; METCALF; EDDY, 2016; VON SPERLING, 2016).

Queiroz et al. (2018) verificaram em amostras do efluente de uma ETE para tratamento de esgoto sanitário, operada com TDH de 8 horas, DQO média de 800 mg O₂ L⁻¹ e concentração média de N_{amon} do afluente de 50 mg L⁻¹, incremento de 20% dos valores de N_{amon}, valor próximo aos 36,7% observados no presente estudo.

Além disso, mesmo em condições de tratamento diferentes dos realizados nessa pesquisa, os resultados de Petta et al. (2017) ao avaliarem a tratabilidade de efluente da destilação de vinho em reator tipo UASB, com DQO de 44.000 (95) mg O₂ L⁻¹, COV variando de 3 a 11,5 kg DQO m⁻³d⁻¹ e concentração de N_{amon} de 135 (10) mg L⁻¹, foram constatados aumentos da concentração de N_{amon} entre 18 e 20%, indicando comportamento semelhante no tratamento de água residuária sintética por reator tipo UASB desse estudo.

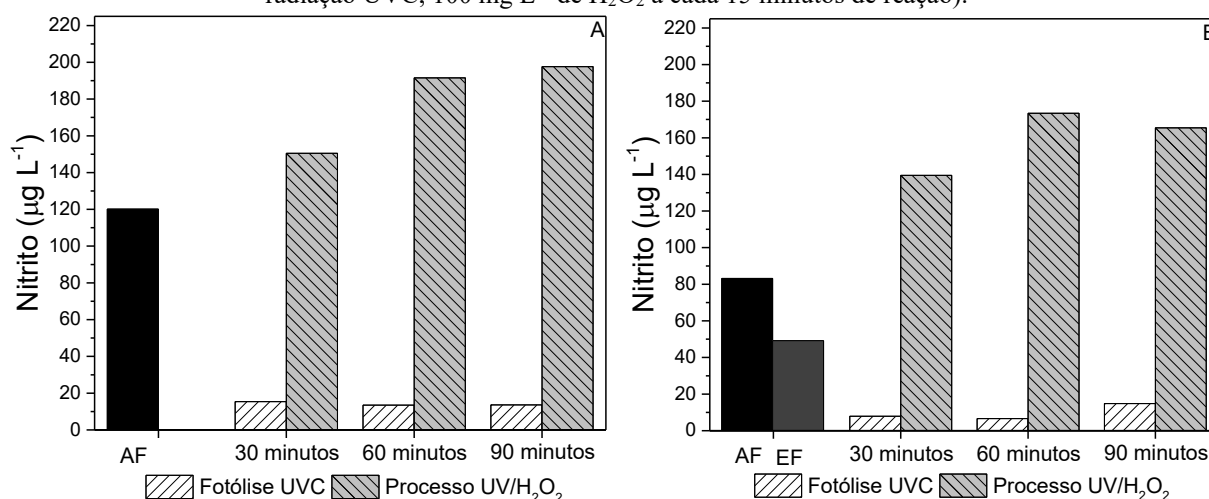
Os valores de N_{amon} para amostras após Fotólise UVC nos tempos de tratamento em 30, 60 ou 90 minutos foram de 67,4, 65,9 e 61,9 mg L⁻¹, respectivamente. Os valores encontrados de N_{amon} após o processo UVC/H₂O₂ nos tempos de tratamento de 30, 60 ou 90 minutos foram de 71,5, 69,8 e 68,9 mg L⁻¹, respectivamente. Desta maneira, foi possível constatar remoções inexpressivas de N_{amon} para ambos os processos. Tendo sido observado nos tratamentos combinados UASB-UVC remoções de 7,5% em 30 minutos, 2,1% em 60 minutos e 6,2% em 90 minutos, enquanto que nos tratamentos combinados UASB-UVC/H₂O₂ as remoções foram de 1,9% em 30 minutos, 2,4% em 60 minutos e 1,4% em 90 minutos de tratamento.

De todo modo, estatisticamente, o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB demonstrou diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre a Fotólise UVC e o processo UVC/H₂O₂ com p-valor de 0,0344, mas não foram observadas diferenças entre os tempos de tratamento (p-valor de 0,1885).

Além disso, quando comparadas as amostras do tratamento isolado com os pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, a Fotólise UVC apresentou diferença significativa com p-valor de 0,0005, também tendo sido observada diferença entre os tempos de 30 e 90 minutos (p-valor de 0,0081) e entre 60 e 90 minutos (p-valor de 0,0133). O processo UVC/H₂O₂ também apresentou diferença significativa entre os tratamentos isolados e combinados, com p-valor de 0,0489, porém, só foi constatada diferença entre os os tempos de tratamento de 30 e 90 minutos (p-valor de 0,0256).

Da mesma maneira que o N_{amon} , os resultados de nitrito após Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 no tratamento isolado e combinado com reator tipo UASB podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/ H_2O_2 : nitrito. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L^{-1} de H_2O_2 a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L^{-1} de H_2O_2 a cada 15 minutos de reação).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB.

Fonte: A autoria própria (2020).

A concentração de nitrito na água residuária sintética utilizada nos tratamentos isolados por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 foi de $66,5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Os valores obtidos de nitrito para o tratamento isolado por Fotólise UVC foram menores que seu teor inicial, tendo sido observado concentração de $15\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $13\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $14\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento. Por outro lado, o processo UVC/ H_2O_2 demonstrou aumento da concentração de nitrito à medida que se aumentou os tempos de tratamentos, constatando-se concentração de $150\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $192\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $198\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos. Portanto, os valores de nitrito após Fotólise UVC inferiram em remoções de 76,9% em 30 minutos, 79,8% em 60 minutos e 79,5% em 90 minutos, enquanto que o processo UVC/ H_2O_2 demonstrou incrementos de 126,3% em 30 minutos, 188,0% em 60 minutos e 197,2% em 90 minutos de tratamento.

Em detrimento desse comportamento, em termos estatísticos, os valores de nitrito para Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 foram diferentes significativamente ($\alpha = 0,05$) com p-valor de 0,0087, mas os níveis de remoção (Fotólise UVC) e incremento (UVC/ H_2O_2) não

diferiram significativa entre os tempos de tratamento avaliados, 30, 60 ou 90 minutos, obtendo-se p-valor de 0,5305.

Em relação ao pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, a água residuária sintética apresentou concentrações de nitrito antes e após tratamento biológico de 83,2 e 49,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, indicando consumo transformação de 41,1% desta forma de nitrogênio durante o tratamento biológico.

As concentrações de nitrito no tratamento combinado UASB-UVC foram de 7,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 6,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e 14,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento, enquanto que o processo UVC/H₂O₂ apresentou concentrações de nitrito de 139,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 173,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e 165,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos. Desta maneira, o comportamento observado de remoção de nitrito em aplicação de luz UVC e incremento no processo oxidativo (UVC/H₂O₂) observado no tratamento isolado se repetiu no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

Os níveis de remoção de nitrito no tratamento combinado UASB-UVC foram de 84,0% em 30 minutos, 86,5% em 60 minutos e 69,7% em 90 minutos de tratamento, enquanto que o tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂ demonstrou incrementos de 184,4% em 30 minutos, 253,6% em 60 minutos e 237,3% em 90 minutos de tratamento.

De acordo com Zuo e Deng et al. (1998), a fotólise aplicada em solução aquosa na presença de nitrito pode promover a formação de NO e HO[•], podendo explicar a redução nos níveis do íon nitrito após Fotólise UVC para ambos os tratamentos isolado e combinado. Além disso, Goldstein e Rabani (2007) apresentaram que a irradiação UV em solução aquosa com nitrato pode ocorrer fotorredução de nitrato a nitrito ou a formação de NO₂[•]. Neste sentido, os resultados deste trabalho podem indicar que a taxa de geração de nitrito e seu consumo para geração de HO[•] na Fotólise UVC em amostras do substrato antes e após reator tipo UASB que grande parte de nitrito no sistema fosse consumido. Por outro lado, nos tratamentos UVC/H₂O₂ a reação pode ter ocorrido, preferencialmente, para fotorredução do íon nitrato a íon nitrito, o que pode explicar o incremento de nitrito após os tratamentos.

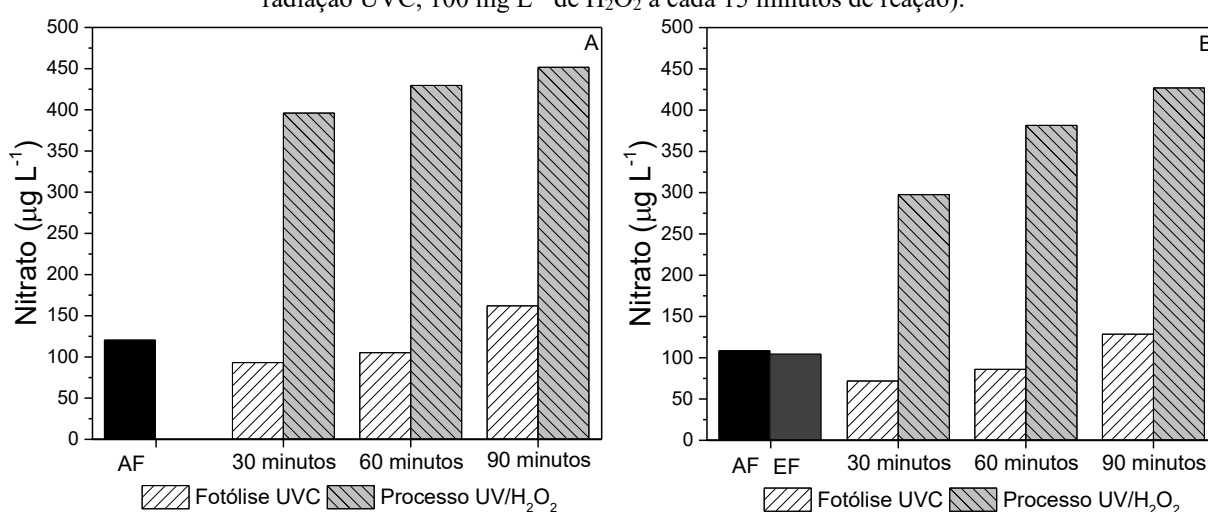
Assim como nos tratamentos isolados, o tratamento combinado UASB-UVC ao ser comparado com o tratamento UASB-UVC/H₂O₂ apresentou diferença estatística entre os processos (p-valor de 0,0046), mas não entre os tempos de tratamento (p-valor de 0,4583).

A comparação dos teores de nitrito entre a Fotólise UVC submetida ao tratamento isolado e ao pós-tratamento do efluente do tratamento biológico não foi estatisticamente

diferente (p-valor de 0,2537), assim como o processo UVC/H₂O₂ também não se demonstrou diferente entre o tratamento isolado e combinado (p-valor 0,0812).

Os resultados de nitrato antes e após os tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ para os tempos de tratamento de 30, 60 ou 90 minutos podem ser visualizados na Figura 24.

Figura 24 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: nitrato. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVC, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB.

Fonte: Autoria própria (2020).

A concentração de nitrato do substrato utilizado nos tratamentos isolados foi de 119,8 µg L⁻¹. Após a Fotólise UVC os valores obtidos foram de 93,1 µg L⁻¹ em 30 minutos, 105,2 µg L⁻¹ em 60 minutos e 162,1 µg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento e após o processo UVC/H₂O₂ as concentrações foram de 396,0 µg L⁻¹ em 30 minutos, 429,6 µg L⁻¹ em 60 minutos e 451,7 µg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento.

Foram constatadas pequenas remoções de nitrato nos tempos de tratamento de 30 ou 60 minutos e leve incremento em 90 minutos, sendo que em 30 minutos houve remoção de 22,3% e em 60 minutos 12,2%, enquanto que em 90 minutos de tratamento o incremento foi de 35,3%. Em relação ao processo UVC/H₂O₂, foram verificados incrementos de nitrato em todos os tempos avaliados, aumentando-se a concentração à medida que se aumentaram os tempos de reação, tendo sido observados incremento de 230,6% em 30 minutos, 258,6% em 60 minutos e 277,0% em 90 minutos.

Portanto, foram verificadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre a Fotólise UVC e o processo UVC/H₂O₂ nos tratamentos isolados com p-valor de 0,0009, mas os níveis de remoção (Fotólise UVC) e incrementos (UVC/H₂O₂) não foram suficientes para inferir em diferença estatística entre os tempos de tratamento, com p-valor de 0,0725.

Em relação aos tratamentos combinados, o substrato utilizado antes e após o tratamento biológico apresentou valores de nitrato praticamente iguais, sendo 108,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para amostra do afluente e 103,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para amostra do efluente. O tratamento combinado UASB-UVC apresentou o mesmo comportamento verificado no tratamento isolado, diminuição de nitrato nos dois tempos iniciais de tratamento, ao qual obteve-se concentração de 71,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos e 86,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e incremento em 90 minutos de tratamento, com concentração de 128,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos. O tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂, assim como no tratamento isolado pelo processo oxidativo, apresentou aumento de concentrações à medida que se aumentou os tempos de tratamento, tendo sido verificadas concentrações de 297,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 381,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e 426,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento.

Sendo assim, as remoções de nitrato no tratamento UASB-UVC para os tempos de 30 e 60 minutos de tratamento foram de 30,7% e 17,1%, respectivamente, e em 90 minutos o incremento foi de 23,9%. Os incrementos observados no tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂ nos tempos de tratamento em 30, 60 ou 90 minutos foram de 186,9%, 267,7% e 311,4%, respectivamente.

Para as amostras após os tratamentos combinados, foram constatadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre UASB-UVC e UASB-UVC/H₂O₂ com p-valor de 0,0073. Mas, os níveis de remoção ou incremento de nitrato entre os tempos de tratamento avaliados (30, 60 ou 90 minutos) não demonstraram diferença estatística, com p-valor de 0,1620.

Quando comparada a aplicação da Fotólise UVC submetida ao tratamento isolado e ao pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, verificou-se diferença significativa com p-valor de 0,0308. Porém não foram constatadas diferenças estatísticas para aplicação do processo UVC/H₂O₂ isolado e no tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂, com p-valor de 0,1165.

Em relação aos teores de incremento da concentração de nitrato após o tratamento por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂, entende-se que os íons nitrato são a forma mais oxidada de nitrogênio, portanto, é esperado que nos processos oxidativos as formas de nitrogênio

(nitrogênio orgânico, N_{amon} e nitrito) sejam oxidadas à forma final de nitrato, aumentando sua concentração ao passo que as outras formas vão diminuindo (BOURGIN et al., 2018).

De maneira geral, tanto para Fotólise UVC quanto para processo UVC/H₂O₂ avaliados no tratamento isolado ou no tratamento combinado após o tratamento biológico, foi possível verificar pequena diminuição na concentração de N_{amon} , diminuição de nitritos para os tratamentos realizados por Fotólise UVC e seu incremento nos tratamentos por processo UVC/H₂O₂, manutenção dos valores de nitrato nos tempos de 30 e 60 minutos de tratamento e incremento em 90 minutos nos tratamentos por Fotólise UVC e incrementos da concentração de nitratos com o aumento dos tempos de tratamento por processo UVC/H₂O₂.

Neste sentido, na Fotólise UVC não foi possível constatar a qual forma de nitrogênio a degradação do teor de N_{amon} está gerando, tendo em vista a diminuição de nitritos e manutenção dos valores de nitrato. Além disso, o nitrogênio orgânico não pôde ser determinado, em detrimento de limitações laboratoriais, o que poderia inferir na hipótese de complexação do nitrogênio amoniacal em nitrogênio orgânico. Por outro lado, nos tratamentos realizados por processo UVC/H₂O₂ os resultados permitem indicar que parte da degradação de N_{amon} estava sendo convertida em nitritos e nitratos. De todo modo, ressalta-se que os valores apresentados de N_{amon} foram na ordem de grandeza em mg L⁻¹ e as formas nitrito e nitrato em µg L⁻¹.

A radiação UVC é absorvida por nitratos e transformada em nitrito, que por sua vez, pode reagir com os radicais hidroxila produzindo os radicais de nitrito. Os radicais de nitrito são menos oxidativos, porém mais persistentes na reação (VIONE et al., 2014). Neste sentido, dependendo da taxa de formação de nitrato no sistema, os baixos teores de nitrito na Fotólise UVC podem ter sido em decorrência da transformação do radical de nitrito. No processo UVC/H₂O₂ pode ter ocorrido concorrência entre a atuação da oxidação pelo mecanismo radicalar, formando NO₃, efeito da fotólise sobre o nitrato, formando nitrito, e consumo do nitrito pela presença de radicais hidroxila. Wang, Roddick e Fan (2017) verificaram que a presença de nitratos em efluente secundário de lagoa de estabilização podiam formar HO• e NO₂•, promovendo a fotodegradação de micropoluentes.

Piras et al. (2020) verificaram no sistema de tratamento da ETE de Fasano na Itália, que as amostras do efluente após tratamento biológico com FCarA obteve concentrações das formas de nitrogênio para N_{amon} de 0,6 (1,1) mg L⁻¹, para nitrito 0,1 (0,1) mg L⁻¹ e para nitrato 7,1 (2,5) mg L⁻¹. Esse efluente após submetido ao processo de tratamento por processo UVC/H₂O₂ demonstrou N_{amon} de 0,5 (0,9) mg L⁻¹, nitrito de 0,1 (0,1) mg L⁻¹ e nitrato de

6,9 (2,1) mg L⁻¹. Portanto, os autores reportaram remoções de 16,7% de N_{amon}, manutenção nos valores de nitrito e remoção de 2,8% de nitrato. Neste sentido, os valores observados de remoção de nitrito foram maiores que os valores de remoção observados em todos os tempos de tratamento (valores variando entre 1,8% e 5,5%).

A avaliação do pós-tratamento do efluente biológico em FCalA com processo UVC/H₂O₂ realizada por Piras et al. (2020), foram apresentadas após o tratamento biológico concentrações de N_{amon} de 0,8 (0,6) mg L⁻¹, nitrito de 0,6 (0,4) mg L⁻¹ e nitrato de 6,7 (2,0) mg L⁻¹. Após a aplicação do processo UVC/H₂O₂ para esse efluente, os autores reportaram concentrações de N_{amon} de 0,8 (0,6) mg L⁻¹, nitrito de 0,7 (0,3) mg L⁻¹ e nitrato de 7,4 (1,8) mg L⁻¹. Sendo assim, os pesquisadores não observaram remoção do N_{amon}, incremento de 16,7% de nitrito e aumento de nitrato de 10,5%. Tais valores de incremento de nitrato observado pelos autores são menores que os valores encontrados neste estudo.

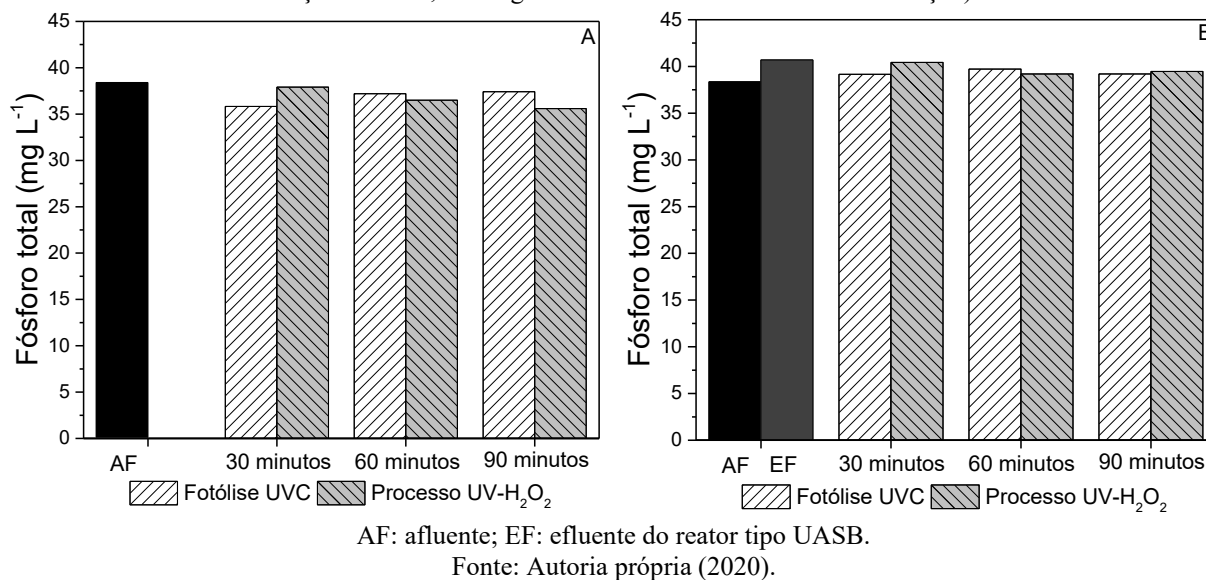
Na perspectiva de remoção de nitrogênio, os tratamentos combinados UASB-UVC e UASB-UVC/H₂O₂ não demonstraram capacidade de remoção de N_{amon}, sendo que os valores das amostras do efluente após os tratamentos foram superiores ao substrato antes do reator tipo UASB. Neste sentido, tanto a Fotólise quanto o processo oxidativo não são indicados para remover nitrogênio.

De todo modo, foi possível verificar que o tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂ apresentou maiores teores de nitrato. De acordo com Campos et al. (2012) e Wasielesky et al. (2017), os compostos tóxicos crônicos aos organismos de camarões, em ordem de maior toxicidade, são: N_{amon} > nitrito > nitrato, enquanto que Piedras et al. (2006) relataram efeito tóxico agudo da amônia e do nitrito em alevinos de cará. Portanto, a melhor indicação do sistema de tratamento seria de modo combinado UASB-UVC/H₂O₂-30min, onde parte da transformação do N_{amon} foi convertido em aumento de nitratos. A indicação corrobora com o comportamento da matéria orgânica em termos de remoção de C_{total} apresentado anteriormente (item 5.3.2).

5.3.4 Fósforo Total, Fósforo Inorgânico e Fósforo Orgânico

As concentrações de fósforo total (P_{total}) obtidas para as amostras antes e após os processos Fotólise UVC e UVC/H₂O₂ submetidos ao tratamento de modo isolado e nos pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB podem ser observadas na Figura 25.

Figura 25 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: P_{total}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação).



A amostra de água residuária sintética tratada isoladamente por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ apresentou teor inicial de P_{total} de 38,3 mg L⁻¹. Após o tratamento por Fotólise UVC as concentrações de P_{total} mantiveram-se praticamente inalteradas, sendo de 35,8 mg L⁻¹ em 30 minutos, 37,2 mg L⁻¹ em 60 minutos e 37,4 mg L⁻¹ em 90 minutos. O mesmo comportamento foi observado nos resultados após a aplicação do processo UVC/H₂O₂, aos quais os teores de P_{total} foram de 37,9 mg L⁻¹ em 30 minutos, 36,5 mg L⁻¹ em 60 minutos e 35,6 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento. Sendo assim, a Fotólise UVC inferiu em percentuais de remoção de 6,5% em 30 minutos, 2,9% em 60 minutos e 2,4% em 90 minutos, enquanto o processo UVC/H₂O₂ apresentou valores de remoção de 1,1% em 30 minutos, 4,4% em 60 minutos e 7,1% em 90 minutos de tratamento.

Desta maneira, os resultados de P_{total} do tratamento isolado não demonstraram diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) seja para a comparação dos dois processos avaliados (p-valor de 0,9157) ou para os tempos de tratamentos (p-valor de 0,9628).

O efluente do reator tipo UASB utilizado para combinação dos processos Fotólise UVC e UVC/H₂O₂ apresentou concentração de P_{total} antes e após o tratamento biológico de 38,3 e 40,7 mg L⁻¹, respectivamente, tendo sido verificado, portanto, incremento de 6,1% do teor de fósforo inicial do substrato.

De acordo com Chernicharo (2016) e Von Sperling (2016), a maioria dos microrganismos é capaz de utilizar o ortofosfato inorgânico, que pode ser incorporado pelas células em crescimento a partir da ação de enzimas denominadas fosfatases. No entanto, o processo de digestão anaeróbio não conta com mecanismos capazes de remoção de fósforo. Neste sentido, Souza et al. (2006) também constataram no tratamento de efluente sanitário em reator tipo UASB, operado com COV de 4,9 kg DQO m⁻³d⁻¹ e TDH de 3 horas, que as concentrações de P_{total} de 7,2 (1,2) mg L⁻¹ das amostras do afluente, permaneceu inalterada após o tratamento anaeróbio.

Após o tratamento combinado UASB-UVC foram obtidas concentrações de P_{total} de 39,2 mg L⁻¹ em 30 minutos, 39,7 mg L⁻¹ em 60 minutos e 39,2 mg L⁻¹ em 90 minutos. Portanto, também não foram constatadas remoções expressivas, assim como no tratamento de modo isolado, com valores de remoção de 3,7% em 30 minutos, 2,3% em 60 minutos e 3,6% em 90 minutos de tratamento. O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB pelo processo UVC/H₂O₂ demonstrou concentrações de P_{total} de 40,4 mg L⁻¹ em 30 minutos, 39,2 mg L⁻¹ em 60 minutos e 39,5 mg L⁻¹ em 90 minutos de reação. Sendo assim, os teores de remoção dessa variável foram de 0,6% em 30 minutos, 3,6% em 60 minutos e 2,9% em 90 minutos de tratamento.

Estatisticamente não foram verificadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) nos tratamentos combinados UASB-UVC e UASB-UVC/H₂O₂, obtendo-se p-valor de 0,5672 para comparação pareada dos processos e p-valor de 0,7637 em relação aos tempos de tratamentos avaliados.

Porém, a análise de variância dois critérios com pós-teste *t* de *Student* demonstrou diferença estatística entre o tratamento por Fotólise UVC de modo isolado e como pós-tratamento da digestão anaeróbia com p-valor de 0,0310. Mas, não houve diferença pareada entre os tempos de tratamento de 30, 60 ou 90 minutos (p-valor de 0,3812). O mesmo resultado estatístico foi observado ao comparar o processo UVC/H₂O₂ isolado e o tratamento combinado UASB-UVC/H₂O₂, tendo sido verificado p-valor de 0,0201 entre os processos e p-valor de 0,1665 entre os tempos de tratamento.

Os resultados para as concentrações de P_{inorg} para amostras antes e após os tratamentos isolados e combinados podem ser verificados na Figura 26 e os resultados de P_{org} podem ser observados, da mesma maneira que o P_{inorg}, na Figura 27.

Figura 26 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: P_{inorg}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação).

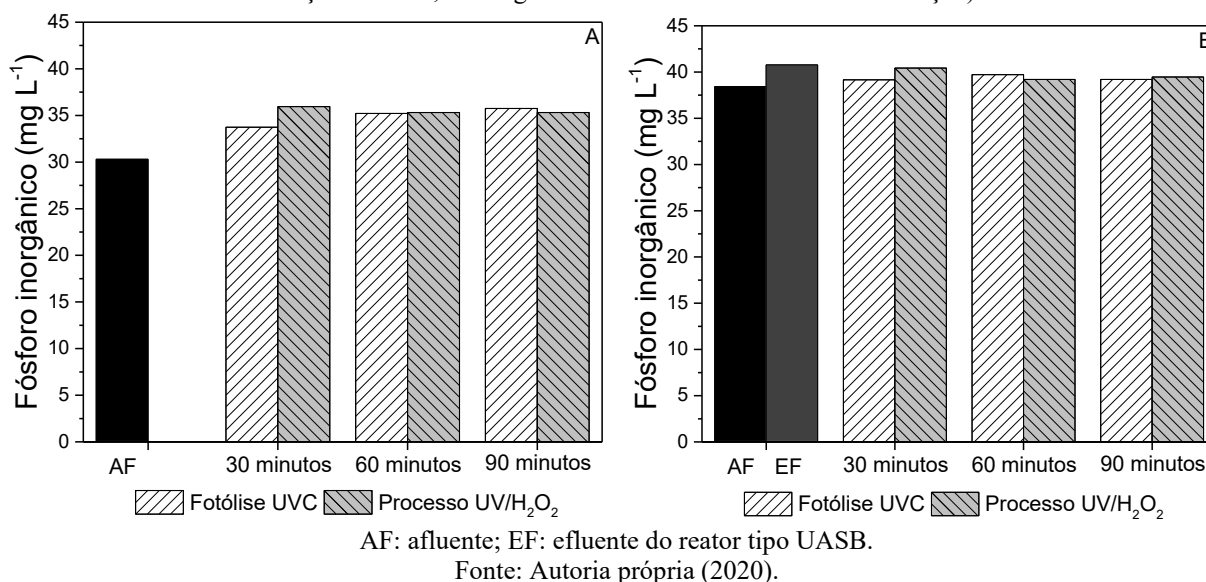
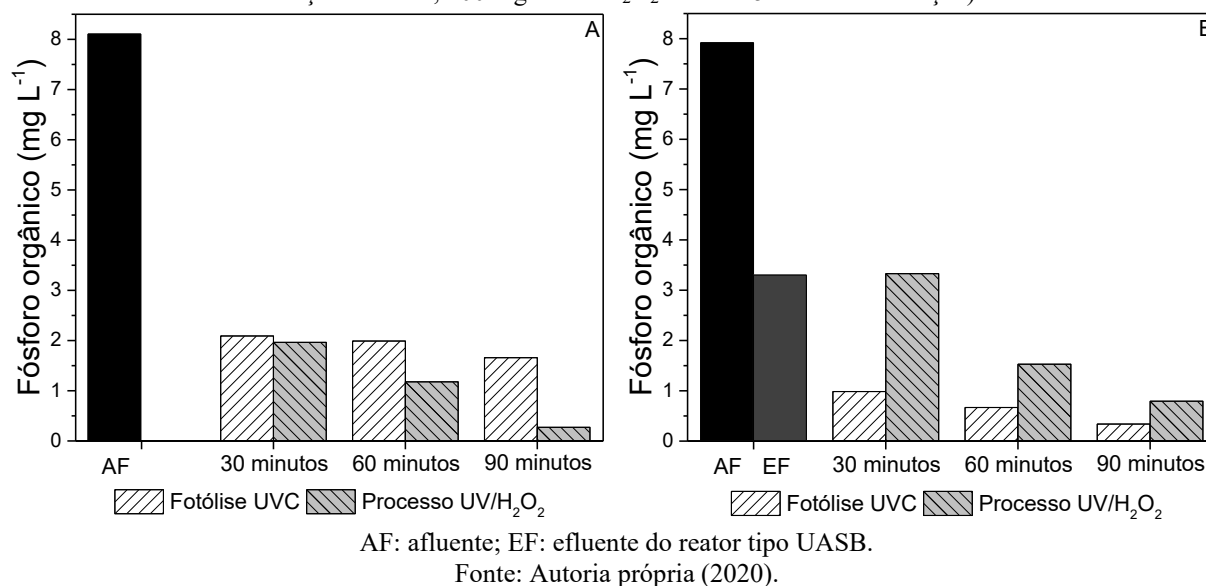


Figura 27 - Acompanhamento das variáveis na Fotólise UVC e Processo UVC/H₂O₂: P_{total}. A, tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UV-Vis, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos de reação).



O substrato utilizado no tratamento de modo isolado apresentou valores de P_{inorg} de 30,2 mg L⁻¹ e P_{org} de 8,1 mg L⁻¹, ou seja, a água residuária sintética demonstrou 78,7% de teor inorgânico e 21,3% de teor orgânico, em relação ao teor total de fósforo.

O tratamento isolado por Fotólise UVC resultou em concentrações de P_{inorg} e P_{org} , respectivamente, de 33,7 e 2,1 mg L⁻¹ em 30 minutos, 35,2 e 2,0 mg L⁻¹ em 60 minutos e 35,8 e 1,7 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento. O processo UVC/H₂O₂ demonstrou valores de P_{inorg} e P_{org} de 35,9 e 2,0 mg L⁻¹ em 30 minutos, 35,3 e 1,2 mg L⁻¹ em 60 minutos e 35,3 e 0,3 mg L⁻¹ em 90 minutos de degradação. Então, verificou-se que para Fotólise UVC os teores de P_{inorg} e P_{org} foram 94,2% e 5,8% em 30 minutos, 94,7% e 5,3% em 60 minutos e 95,6% e 4,4% em 90 minutos. O mesmo comportamento de pequeno incremento do teor inorgânico e diminuição do teor orgânico de fósforo foi observado nas amostras após o processo UVC/H₂O₂, sendo eles, respectivamente, de 94,8 e 5,2% em 30 minutos, 96,8 e 3,2% em 60 minutos e 99,2 e 0,8% em 90 minutos.

Sendo assim, as taxas de P_{inorg} e P_{org} para as amostras do tratamento isolado por Fotólise UVC demonstraram incremento de P_{inorg} em todos os tempos de tratamento, tendo sido verificado aumento de 11,8% em 30 minutos, 16,7% em 60 minutos e 18,5% em 90 minutos, enquanto os teores de P_{org} demonstraram maior remoção no tempo inicial de tratamento (30 minutos) e manutenção nos tempos de 60 ou 90 minutos de tratamento, com remoção de 74,3% em 30 minutos, 75,6% em 60 minutos e 79,6% em 90 minutos.

O processo UVC/H₂O₂ no tratamento isolado também demonstrou incremento de P_{inorg} , sendo de 19,1% em 30 minutos, 17,1% em 60 e 17,1% em 90 minutos de reação. Diferente da Fotólise UVC, foram constatados aumentos nas remoções de P_{org} à medida que se estenderam os tempos de tratamento, obtendo-se remoções de 75,9% em 30 minutos, 85,5% em 60 minutos e 96,7% em 90 minutos de tratamento.

Em termos estatísticos, os tratamentos isolados não demonstraram diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre os processos Fotólise UVC e UVC/H₂O₂ para os teores de P_{inorg} (0,5114) e P_{org} (0,1789).

O substrato de água residuária sintética antes e depois do tratamento biológico em reator tipo UASB apresentou, respectivamente, valores de P_{inorg} de 30,4 e 37,4 mg L⁻¹ e de P_{org} de 7,9 e 3,3 mg L⁻¹, ou seja, após a digestão anaeróbia 91,8% do teor total de fósforo foi de P_{inorg} e 8,2% de P_{org} .

O tratamento combinado UASB-UVC apresentou valores de P_{inorg} e P_{org} , respectivamente, de 33,7 e 2,1 mg L⁻¹ em 30 minutos, 35,2 e 2,0 mg L⁻¹ em 60 minutos e 35,8 e 1,7 mg L⁻¹ em 90 minutos. O efluente do reator tipo UASB combinado com o processo UVC/H₂O₂ demonstrou P_{inorg} e P_{org} , respectivamente, de 37,1 e 3,3 mg L⁻¹ em 30 minutos, 37,7

e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ em 60 minutos e $38,7$ e $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ em 90 minutos de reação. Deste modo, do teor total de fósforo, os resultados UASB-UVC foram 97,5% inorgânico e 2,5% orgânico em 30 minutos, 98,3 e 1,7% em 60 minutos e 99,1 e 0,9% em 90 minutos de tratamento. O tratamento UASB-UVC/H₂O₂ apresentou teores inorgânicos e orgânicos, respectivamente, de 91,8% e 8,2% em 30 minutos, 96,1% e 3,9% em 60 minutos, 98,0% e 2,0% em 90 minutos.

O mesmo comportamento observado no tratamento por Fotólise UVC isoladamente foi verificado no tratamento UASB-UVC, com incrementos de P_{inorg} de 2,1% em 30 minutos, 4,5% em 60 minutos e 4,0% em 90 minutos, enquanto que o P_{org} foram removidos em níveis de 98,3% em 30 minutos, 98,9% em 60 minutos e 99,4% em 90 minutos de tratamento.

Os resultados das amostras UASB-UVC/H₂O₂ demonstraram remoção de P_{inorg} de 0,7% em 30 minutos de tratamento e incremento de 0,8% em 60 minutos e 3,4% em 90 minutos, enquanto que os teores de P_{org} aumentaram em 1,5% em 30 minutos e foram removidos em 53,4% em 60 minutos e 75,8% em 90 minutos.

Em termos estatísticos, não foram constatadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) para os valores de P_{inorg} para comparação pareada entre os tratamentos UASB-UVC e UASB-UVC/H₂O₂ com p-valor de 0,1249, assim como observado para os teores de P_{org} , que apresentou p-valor de 0,1648.

Embora os níveis de P_{inorg} após Fotólise UVC terem apresentado mesmo comportamento nos tratamentos isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, o teste de variância dois critérios atrelado ao pós-teste *t* de *Student* demonstrou diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre a Fotólise UVC e UASB-UVC, com p-valor de 0,0206. Essa diferente estatística pode ser explicada pela variação dos teores iniciais de fósforo em água residuária utilizada como substrato aos tratamentos, tendo em vista que os tratamentos isolados e combinados não foram realizados no mesmo dia. O mesmo foi verificado para teores de P_{org} , com p-valor de 0,0048 na comparação dos tratamentos.

Em relação ao tratamento por processo UVC/H₂O₂ aplicado de modo isolado e combinado ao reator tipo UASB, estatisticamente não foram constatadas diferenças para P_{inorg} entre os tratamentos (p-valor de 0,0651), assim como também foi verificado para P_{org} (p-valor de 0,1497).

De modo geral, observou-se que os níveis de remoções de P_{total} nos tratamentos realizados por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ não foram significativos, variando de 1,1 a 7,1% de remoção. O incremento dos valores de P_{inorg} pode estar atrelado à quebra das

moléculas da matriz de efluente e até mesmo a solubilização dos sais que contém fosfatos utilizados na preparação da matriz do substrato. Além disso, foi verificado que a taxa de degradação do P_{org} nas amostras após os tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 foram aumentando à medida que o tempo de tratamento aumentou, removendo-se entre 53,4 e 99,4%, tendendo-se à mineralização dos compostos orgânicos de fósforo em 90 minutos de tratamento.

Pesquisas bibliográficas demonstraram certa escassez de dados referente à remoção ou comportamento de teores de fósforos de efluentes por processos avançados de oxidação (ANTONOPOULOU et al., 2016). De todo modo, He et al. (2019), avaliaram fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 na degradação de fosfato de tri(2- cloroisopropil) (TCP), que é retardante de chamas à base de fósforo, em matriz aquosa (fortificação de 5 mg L^{-1} , reator fotoquímico comercial XPA-7 Xujiang Power Plant, com lâmpadas UV 250 W e 50 mg L^{-1} de H_2O_2), corroborando com os resultados obtidos no tratamento isolado de efluente sintético, assim como no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. Os pesquisadores observaram que a remoção dos teores de TCP não foram significativos na fotólise UVC e à medida que havia aumento no tempo de tratamento por processo UVC/ H_2O_2 (0 a 900 minutos), o incremento de P_{inorg} foi de até 60%.

Assim como para remoção dos teores de nitrogênio, os tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 , tanto na aplicação isolada do tratamento quanto na combinação do reator tipo UASB, não resultaram em níveis expressivos de remoção dos teores de fósforo. Portanto, sob essa perspectiva e condições de contorno avaliadas, os tratamentos não são indicados para remoção de nutrientes.

De maneira geral, os componentes da matriz de efluentes incluem uma vasta gama de compostos orgânicos dissolvidos (ácidos húmicos e fúlvicos, carboidratos e proteínas) e espécies inorgânicas (carbonatos, bicarbonatos, nitritos, sulfatos, cloretos), que reagem com HO^\bullet , competindo com os compostos de interesse à oxidação ou na formação de radicais com menor potencial oxidativo (MICHAEL et al., 2012; MICHAEL-KORDATOU et al., 2015). De acordo com Katsoyiannis, Canonica e Von Gunten (2011), uns dos principais *scavengers* de HO^\bullet são espécies de carbonato e bicarbonato. Mas, segundo Wu e Linden (2010), os teores de fósforo da matriz podem interferir negativamente os níveis de remoção dos compostos de interesses, pois, o teor de fósforo da matriz pode reduzir os radicais gerados.

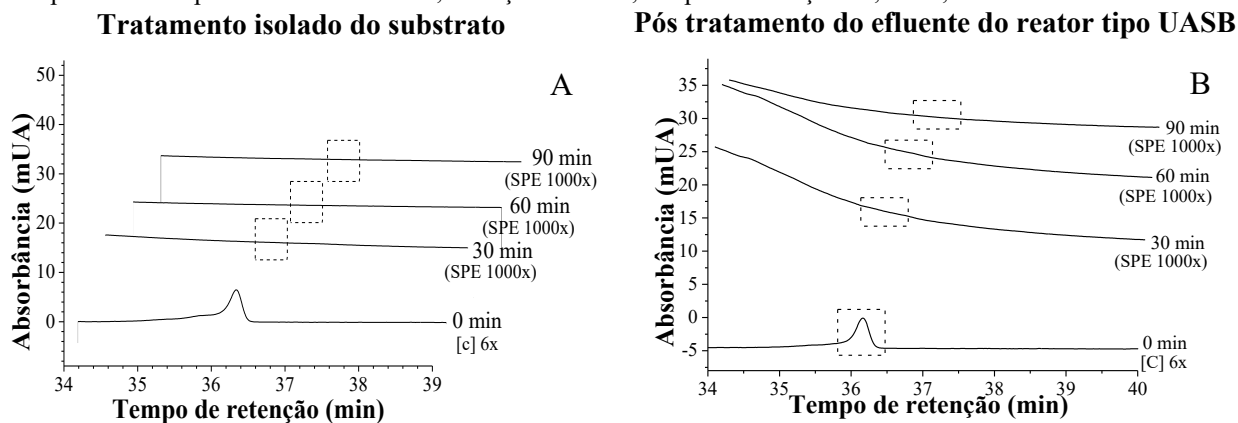
Nesse sentido, os níveis de matéria orgânica carbonácea, os teores de nitrogênio e fósforo apresentados nos itens anteriores podem influenciar negativamente os níveis de remoção dos micropoluentes, que serão apresentados no item 5.3.5, tendo em vista que os AOPs não são seletivos, assim como os níveis de alcalinidade no efluente do reator tipo UASB, que podem ter atuado como *scavengers* ao processo.

5.3.5 Micropoluentes Atrazina, Rifampicina e 17 α -etinilestradiol

As análises cromatográficas referentes ao monitoramento dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 foram realizadas com uso do segundo método analítico desenvolvido, tendo em vista às dificuldades referentes ao uso da pré-concentração em SPE. As amostras dos tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂, aplicados isoladamente no efluente sintético e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB nos tempos de 30, 60 e 90 minutos, foram pré-concentradas em 1.000 vezes a partir da técnica de SPE.

Como modelo das corridas cromatográficas para Fotólise UVC e UASB-UVC, as análises do analito RIF, podem ser visualizadas na Figura 28. Os retângulos pontilhados representam os tempos de retenção referentes aos compostos de interesse analisados nesse estudo. As corridas cromatográficas estão apresentadas paralelamente para o tratamento isolado da matriz de água residuária sintética e para o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. Para os compostos ATZ e EE2 foi feita somente a apresentação descritiva dos resultados.

Figura 28 - Corridas cromatográficas para Rifampicina (RIF) das degradações Fotólise UVC no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, Fotólise UVC; B, UASB-UVC. Lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, radiação UV-Vis, tempo de retenção 36,1 min, monitoramento 470 nm.



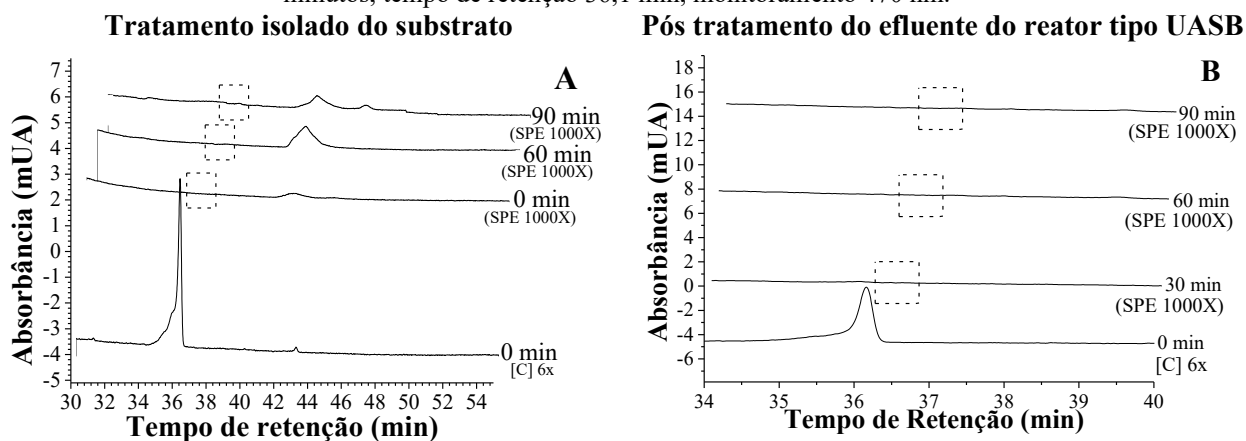
Fonte: Autoria própria (2020).

Não foi possível observar pico cromatográfico referente a ATZ no processo isolado no tempo de 90 minutos, enquanto que no tratamento combinado (UASB-UVC) foi observado o pico da Atrazina após o processo anaeróbio e nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos de tratamento. Para o tratamento isolado por Fotólise UVC o pico da RIF foi observado somente no tempo inicial ($t = 0$). Para o processo combinado (UASB-UVC) o pico da RIF foi observado após o tratamento UASB ($t = 0$, Figura 28 B), não sendo observado nos tempos avaliados de Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂.

Em relação ao EE2, foi determinada a sua concentração no tratamento isolado UVC em 0 e 30 minutos. No tempo de 60 minutos o pico do EE2 estava abaixo do LQ, sendo possível somente sua identificação, não sendo observado sinal dele em 90 minutos. No tratamento combinado (UASB-UVC) o pico do EE2 pôde ser determinado antes e após o processo anaeróbio e no tempo de 30 minutos. Novamente, em 60 minutos ele pôde apenas ser identificado e não apresentou sinal em 90 minutos de tratamento.

Os resultados do monitoramento cromatográfico para os tratamentos por processo UVC/H₂O₂ isolado e combinado UASB-UVC/H₂O₂ do analito RIF podem ser visualizados na Figura 29, enquanto os resultados para ATZ e EE2 serão apresentados somente de forma discursiva, porém, os valores determinados para os três analitos podem ser visualizados na Tabela 7.

Figura 29. Corridas cromatográficas para Rifampicina (RIF) das degradações UVC/H₂O₂ no tratamento isolado e nos pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, UVC/H₂O₂; B, UASB-UVC/H₂O₂. Lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, radiação UV-Vis, restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, tempo de retenção 36,1 min, monitoramento 470 nm.



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir dos resultados cromatográficos do processo UVC/H₂O₂ no tratamento isolado foi possível determinar as concentrações de ATZ nos tempos de 0, 30 e 60 minutos, mas o analito não foi identificado em 90 minutos. Em relação ao tratamento combinado (UASB-UVC/H₂O₂) a ATZ pôde ser determinada somente antes e após o tratamento anaeróbio, sem ser identificada em nenhum tempo posterior do processo oxidativo, 30, 60 ou 90 minutos. Em relação à RIF e o processo isolado UVC/H₂O₂, o analito só pôde ser determinado no tempo inicial. No tratamento combinado (UASB-UVC/H₂O₂) a RIF foi determinada antes e após o tratamento biológico, não sendo detectada nos tempos posteriores de 30, 60 ou 90 minutos do AOP.

Para o hormônio EE2 no tratamento isolado por UVC/H₂O₂ em 0 e 30 minutos foi possível a determinação da sua concentração, enquanto nos dois tempos subsequentes de tratamento, 60 ou 90 minutos, não foi possível observá-lo. No processo UASB-UVC/H₂O₂ o EE2 foi determinado antes e após o tratamento biológico, mas não foi possível verificar o pico cromatográfico correspondente ao analito nos tempos de tratamento de 30, 60 ou 90 minutos.

A quantificação dos micropoluentes antes e após os tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂, tanto no tratamento isolado quanto no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB pode ser observada na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentrações dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 antes e após os tratamentos isolados e pós-tratamentos do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂.

Analito Tratamento	ATRAZINA				RIFAMPICINA				17 α -ETINILESTRADIOL				
	Isolado*		Combinado**		Isolado*		Combinado**		Isolado*		Combinado**		
	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	
Ef. Sintético	492,79	n.a.	283,17	n.a.	203,3	n.a.	277,58	n.a.	98,81	n.a.	114,58	n.a.	
Ef. UASB	n.a.	n.a.	211,5	25,29	n.a.	n.a.	132,25	52,36	n.a.	n.a.	102,72	10,35	
Fotólise UVC	30 min	4,660	99,05	0,234	99,92	<LD	>99,99	<LD	>99,99	3,302	96,66	0,237	99,77
	60 min	0,946	99,80	0,201	99,93	<LD	>99,99	<LD	>99,99	0,500	99,49	0,231	99,78
	90 min	<LD	>99,99	0,200	99,93	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99
UVC/H ₂ O ₂	30 min	0,310	99,94	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	1,043	98,94	<LD	>99,99
	60 min	0,309	99,94	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99
	90 min	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99

*Isolado: tratamento isolado do efluente sintético; **Combinado: pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB; n.a.: não se aplica; Conc.: concentração; Rem.: remoção; Ef. Sintético: efluente sintético; Ef. UASB: efluente após o tratamento biológico no reator tipo UASB. Fonte: Autoria própria (2020).

Exceto para EE2 em 30 minutos, a fotólise UVC apresentou níveis de remoção superiores à 99% em todos os tempos de tratamento avaliados, para ambos os processos, isolado ou combinado, para todos os compostos.

No tratamento por Fotólise UVC de modo isolado a concentração de ATZ foi de 4,660 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos e 0,946 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos de tratamento. Para o tempo de 90 minutos não foi identificado o seu pico cromatográfico, ou seja, a concentração desse analito foi menor que o LD (0,0031 $\mu\text{g L}^{-1}$), atingindo-se remoção superior a 99,99%. Nos tempos avaliados de 30, 60 ou 90 minutos, para fotólise aplicada como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, verificou-se que as concentrações remanescentes foram diminuindo à medida que se aumentou o tempo de tratamento, sendo 0,234 $\mu\text{g L}^{-1}$ (99,92% de remoção) em 30 minutos, 0,201 $\mu\text{g L}^{-1}$ (99,93% de remoção) em 60 minutos e 0,200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (99,93% de remoção) em 90 minutos.

O processo UVC/H₂O₂ submetido à matriz de água residuária sintética de modo isolado apresentou concentrações de ATZ de 0,310 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 0,309 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos, tendo sido constatado remoções de 99,93% em ambos os casos. Em 90 minutos de tratamento a concentração foi menor que 0,0031 $\mu\text{g L}^{-1}$, assim como observado em todos os tempos do processo combinado UASB-UVC/H₂O₂, atingindo-se eficiências de remoções superiores à 99,99%.

Estatisticamente, para a ATZ, não foram observadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre a Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ no tratamento isolado (p-valor de 0,3457) e também nos tempos de tratamento avaliados (p-valor de 0,4529). No pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB foi possível verificar diferença estatística entre a Fotólise UVC e o processo UVC/H₂O₂ (p-valor de 0,0010), porém não entre os tempos de tratamento (p-valor de 0,0500). A comparação entre a Fotólise UVC nos tratamentos isolados e combinados, não apresentaram diferenças estatisticamente significantes para os tratamentos (p-valor de 0,3615) e os tempos de tratamento (p-valor de 0,4922). O mesmo foi verificado ao se comparar o processo UVC/H₂O₂ isoladamente e no pós-tratamento do reator tipo UASB, com p-valores de 0,1844 e 0,5000 para os tratamentos e seus tempos, respectivamente.

Em relação ao antibiótico Rifampicina, para todos os tempos de degradações por Fotólise UVC e do processo UVC/H₂O₂ no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB não foi detectado sinal cromatográfico referente ao composto. Deste modo, as concentrações ficaram abaixo do LD do método cromatográfico e, considerando a

pré-concentração de 1.000 vezes, o analito apresentou concentrações menores que $3,44 \text{ ng L}^{-1}$, atingindo-se eficiência de remoção de pelo menos 99,99% em todos os casos estudados. Somente o tratamento pelo reator tipo UASB não foi capaz de causar a remoção do analito. Mesmo assim, este foi o composto mais eficientemente removido pelo reator tipo UASB, atingindo remoções da ordem de 50%.

Tratando-se do hormônio EE2, a Fotólise UVC no tratamento isolado apresentou concentrações de $3,302 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos de tratamento e $0,500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 60 minutos e não foi identificado sinal cromatográfico do analito em 90 minutos de tratamento ($< 0,0031 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). As amostras do pós-tratamento do reator tipo UASB demonstraram concentrações de $0,237 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos e $0,231 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e também não foi detectado sinal cromatográfico de EE2 em 90 minutos de tratamento.

De maneira geral, o processo UVC/H₂O₂ isolado mostrou-se mais eficaz que a Fotólise UVC, tendo em vista que só foi possível detectar EE2 em 30 minutos do tratamento isolado, com concentração de $1,043 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e taxa de remoção de 98,94%. Para os demais tempos avaliados, 60 ou 90 minutos, a remoção atingiu valores superiores a 99,99%. Em relação ao processo combinado, UASB-UVC/H₂O₂, a concentração de EE2 foi inferior ao LD em todos os tempos avaliados.

Portanto, os níveis de remoção do EE2 na Fotólise UVC foram de 96,66% em 30 minutos, 99,49% em 60 minutos no tratamento isolado e 99,77% em 30 minutos e 99,78% em 60 minutos no tratamento combinado, sendo que em ambos os tratamentos em 90 minutos a remoção foi superior à 99,99% (<LD). As remoções do processo UVC/H₂O₂ foram de 98,94% em 30 minutos do tratamento isolado e superior a 99,99% nos tempos de 60 e 90 minutos do processo isolado, bem como, superior a 99,99% para os três tempos do tratamento combinado. Em relação ao processo combinado, na etapa do reator tipo UASB o EE2 foi o composto que apresentou menor tratamento, com remoções da ordem de 10%.

Em termos estatísticos, para o EE2, a Fotólise UVC comparada ao processo UVC/H₂O₂ não apresentou diferença significativa ($\alpha = 0,05$) no tratamento isolado (p-valor de 0,3127) e entre os tempos de tratamento (0,2007). O mesmo foi verificado ao pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, tendo sido obtido p-valor de 0,1845 entre os processos e p-valor de 0,5000 entre os tempos de tratamento avaliados. Quando realizada a comparação pareada entre a Fotólise UVC submetida aos tratamentos isolados e combinados, também não foram verificadas diferenças entre os tratamentos (p-valor de 0,3753) e entre os tempos das

reações (p-valor de 0,4528), assim como no processo UVC/H₂O₂ que apresentou p-valores de 0,5762 e 0,5000 para comparação da aplicação isolada e combinada e seus tempos de tratamento, respectivamente.

Giannakis et al. (2017) realizaram a degradação de esgoto sintético por fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ com o objetivo de tratar o fármaco antidepressivo venlafaxina. Os autores utilizaram uma lâmpada de germicida de Hg (254 nm) de 11W e demonstraram que a radiação UVC isolada promoveu a remoção de 90% do analito após 163 minutos, obtendo também a remoção de 4% da DQO. Após 240 minutos a remoção máxima de DQO foi de 20%. Esses resultados de remoção do fármaco são inferiores quando comparados ao fármaco Rifampicina, porém a configuração da fonte de irradiação foi mais branda que a utilizada neste estudo, bem como o tipo de irradiação que é específico em 254 nm no trabalho de Giannakis et al., e em todo o espectro UV-Vis no caso deste trabalho, o que poderia explicar essa diferença. Ainda, no trabalho de Giannakis et al. (2017) a baixa remoção de DQO foi atribuída à formação de subprodutos estáveis, os quais, após oxidação inicial rápida não apresentavam modificação ou mineralização do substrato, diferentemente deste trabalho.

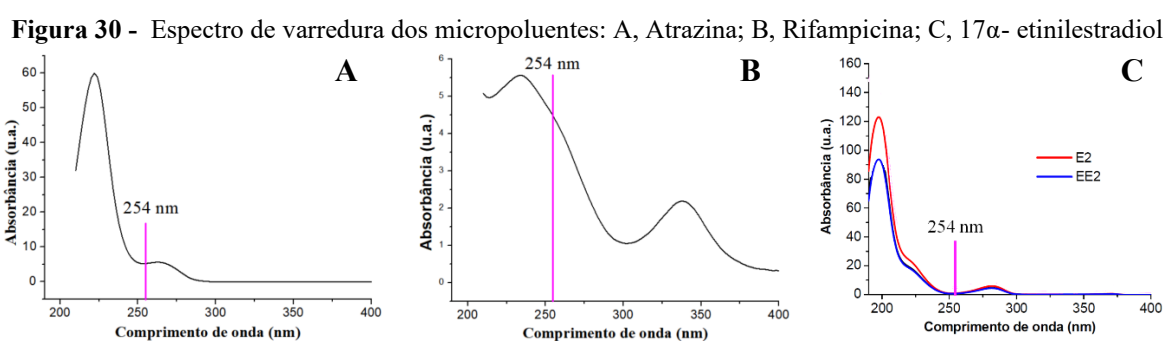
Segundo García-Galán et al., (2016) os ganhos de eficiência de remoção de dois fármacos usando o processo UVC/H₂O₂ com injeção inicial de 50 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, quando comparado com a fotólise UVC, demonstram que a produção de HO• pela quebra homolítica da ligação HO-OH age nas moléculas por via oxidativa, otimizando a degradação dos analitos.

A degradação de oito fármacos presentes no efluente sanitário de uma ETE da Suíça, operada por lodos ativados com DQO de 50 mg O₂ L⁻¹, demonstrou remoção de 80% dos micropoluentes em 30 minutos de reação para a fotólise UVC, sendo que no processo UVC/H₂O₂ em 5 minutos de tratamento já havia sido alcançada taxa de remoção de 98%. De todo modo, aborda-se que a maior complexidade de aplicação dos processos baseados na radiação UV em matrizes de esgoto, pois muitos fatores podem influenciar no processo de degradação (GIANNAKIS et al., 2015).

De modo geral, um fator complexante da aplicação do processo UVC/H₂O₂ se dá em detrimento da presença de substâncias de nitrogênio, fósforo e carbonatos presentes em esgotos podem atrapalhar o processo de mineralização por reagirem com HO• formando radicais de menor potencial oxidativo (CARRA et al., 2016; WU; LINDEN, 2010).

Cerreta et al. (2019) desenvolveram um estudo sobre a remoção de micropoluentes em diferentes matrizes, tal como o esgoto sanitário de uma ETE de Almeria, na Espanha, por processos baseados em radiação ultravioleta em escala piloto, tendo entre os analitos avaliados o antibiótico sulfametoxazol e o inseticida imidacloprida. Os autores observaram que para fotólise UVC submetida à água superficial os analitos foram degradados em 77% em reação estendida a 120 minutos, sendo que o antibiótico e o pesticida foram degradados totalmente ($< LD 4,0$ e $1,5 \mu g L^{-1}$, respectivamente) a partir de 30 minutos de tratamento, congruente com os dados obtidos no tratamento isolado e no pós-tratamento do reator tipo UASB para o antibiótico RIF. Os autores abordam que tais resultados podem ser decorrentes do comportamento espectral UV dos compostos, tendo sido observado maiores absorções no comprimento de onda de 254 nm (radiação UVC).

Neste sentido, os micropoluentes do presente estudo apresentam forte absorção na região UV (200-400nm), com máximos de absorção nos comprimentos de onda de 222 nm para ATZ, 237 nm para RIF e 197 nm para EE2. A lâmpada utilizada nesse estudo é de alta pressão de vapor de mercúrio, de 125 W, com emissão em toda o espectro UV-Vis, explicando a alta eficiência observada pelo processo de fotólise UVC, conforme os resultados observados. Os espectros de varredura dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 podem ser observados na Figura 30.



No estudo conduzido por Cerreta et al. (2019), a taxa global de degradação obtida para os compostos de interesse (sulfametoxazol, imidacloprida, carbamazepina e diclofenaco) foi de 87% em 60 minutos de tratamento por processo UVC/H₂O₂, sendo que o antibiótico foi removido a níveis menores que o LD após 6 minutos iniciais de tratamento e o pesticida após 12 minutos. Salienta-se que o esgoto sanitário submetido ao tratamento pelos autores era o

efluente secundário do processo de tratamento operado por lodos ativados, ou seja, após o sistema biológico de tratamento, ao qual possuía-se carbono orgânico total de 29,6 mg L⁻¹.

Literatura especializada reporta que a presença de carbonatos, bicarbonatos, matéria orgânica dissolvida e íons inorgânicos podem levar à formação de *scavengers* ou radicais com menor potencial oxidativo, inibindo a degradação de micropoluentes de modo mais rápido (RIBEIRO et al., 2019). No entanto, embora tenham sido verificadas diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre alcalinidade do substrato antes e após reator tipo UASB (224 e 263 mg CaCO₃ L⁻¹, respectivamente), teores de matéria orgânica dissolvida (C_{total} de 126 e 62 mg L⁻¹, respectivamente), bem como a presença de íons inorgânicos, as interferências, propiciadas pelas diferenças na matriz (tratamento isolado e combinado), não foram constatadas. Isso pode ser em detrimento dos tempos de tratamento, uma vez que o menor tempo avaliado (30 minutos) pode ter sido suficiente para conferir equilíbrio no meio reacional.

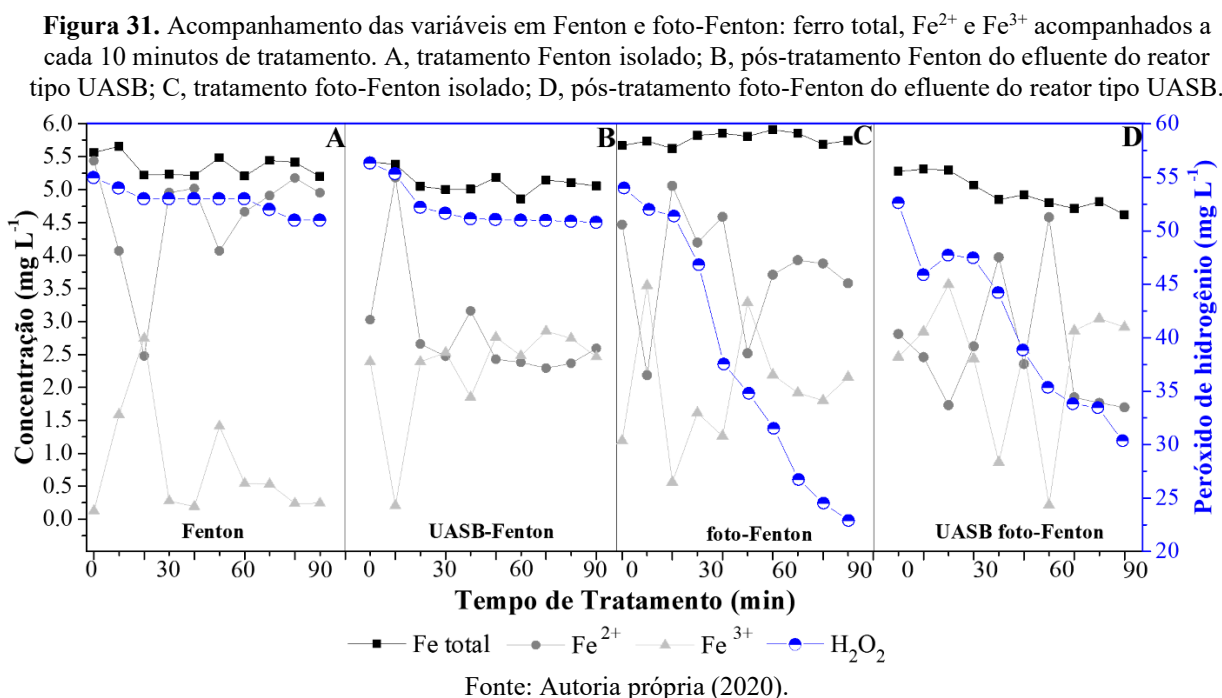
Em relação aos níveis obtidos para remoção de micropoluentes, tanto a Fotólise UVC quanto o processo UVC/H₂O₂ atingiram satisfatoriamente a degradação dos analitos. No entanto, levando-se em consideração as prerrogativas apresentadas anteriormente em relação aos níveis de matéria orgânica e nutrientes, o processo mais indicado para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB foi UVC/H₂O₂ em 30 minutos de reação (remoções de micropoluentes superiores a 99,9%). De todo modo, outro aspecto que deve ser levado em consideração na escolha dos processos está relacionado às respostas ecotoxicológicas após os tratamentos. Esses resultados serão abordados no item 5.5.

5.4 DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUETES ATRAZINA, RIFAMPICINA E 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA ANTES E APÓS TRATAMENTO ANAERÓBIO EM REATOR TIPO UASB POR FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS

Assim como no item 5.3, os tratamentos por reações Fenton e foto-Fenton foram realizados na matriz de água residuária sintética como substrato para tratamento isolado e pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

5.4.1 Comportamento das espécies de Ferro durante os processos Fenton e foto-Fenton e pH após os tratamentos

Os comportamentos das espécies de ferro durante os tratamentos isolados do substrato de água residuária sintética, assim como nos pós-tratamentos do efluente do reator tipo UASB podem ser verificados na Figura 31.



Foi possível constatar em todos os tratamentos realizados que as concentrações de ferro total na forma dissolvida durante as reações não sofreram reduções, portanto, não foi observado precipitação do ferro durante os tratamentos. Porém, foram observados que as concentrações iniciais de ferro total apresentaram, em todos os casos, valores acima de 5 mg L^{-1} . Isso por ter ocorrido em detrimento da presença compostos de ferro na água de abastecimento utilizada para preparo da água residuária sintética, o que pode justificar a diferença do valor teórico de adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Além disso, constatou-se forma predominante de Fe^{2+} no início do processo dos tratamentos isolados da matriz de água residuária sintética, tanto para a reação Fenton quanto para foto-Fenton, próximo aos valores iniciais de adição do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. No entanto, os teores de Fe^{3+} logo no início das reações aplicadas ao tratamento combinado UASB-Fenton e

UASB-foto-Fenton podem indicar que houve complexação do Fe^{2+} para Fe^{3+} logo no início da reação.

Soriano-Molina et al. (2019), que avaliaram o processo foto-Fenton em cinco matrizes de efluentes secundários de sistemas de lodos ativados com características de matéria orgânica e inorgânica distintas, demonstraram que as diferenças de cinéticas de degradação de micropoluentes em processo idêntico de tratamento não estão diretamente relacionados com a salinidade da matriz, mas em função da composição da matéria orgânica presente nas matrizes. Neste sentido, uma hipótese que pode ser abordada é que a digestão anaeróbia foi capaz de gerar certos subprodutos da degradação da matéria orgânica, e as amostras do efluente do reator tipo UASB ao serem adicionados Fe^{2+} pode ter reagido instantaneamente levando à formação de Fe^{3+} . Além disso, Ortega-Gomez et al. (2014) abordaram que os íons carbonato e bicarbonato, assim como fosfatos, têm efeito prejudicial duplo aos processos baseados nos reagentes Fenton, pois eles podem reagir com os íons de ferro e atuarem como *scavengers*. Nesse sentido, o efluente do reator tipo UASB, por conta das ações bioquímicas anaeróbias, apresentaram maiores concentrações de carbonatos e bicarbonatos (item 5.2.4), o que pode ter reagido com os íons de Fe^{2+} adicionados na matriz.

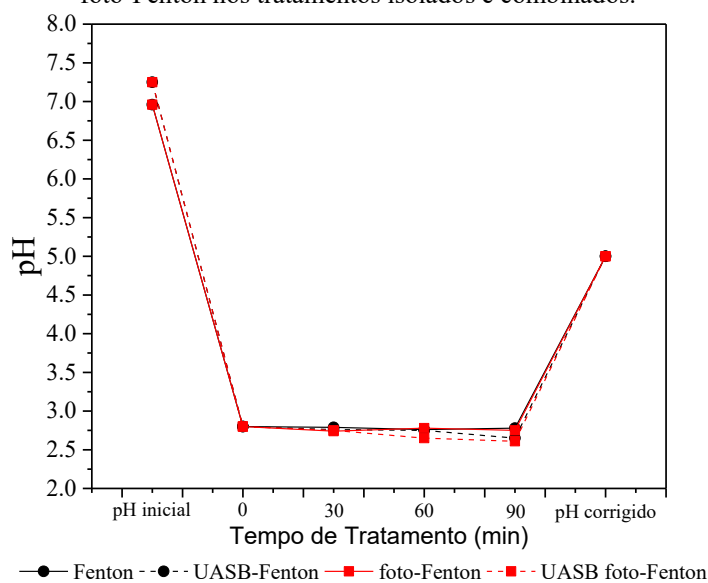
De modo geral, a geração de HO^\bullet a partir da reação Fenton somente acontece pela quebra da molécula de H_2O_2 catalisada pelo íon ferroso e formação de íon férrico. Sendo assim, em relação ao consumo de H_2O_2 , os monitoramentos dos tratamentos Fenton isolado e UASB-Fenton não demonstraram consumo expressivo desse reagente. O tratamento isolado pelo processo Fenton consumiu em 90 minutos de tratamento 7,3% do H_2O_2 inicial, sendo que 3,6% do consumo ocorreu em 20 minutos de reação, mantendo-se estável até 60 minutos e o consumo moderado de H_2O_2 foi retomado durante os 30 minutos finais de tratamento. Os pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB demonstrou consumo total de H_2O_2 de 9,8%, sendo que 8,3% do H_2O_2 foi consumido nos 30 minutos iniciais de reação, diminuindo-se lentamente até 90 minutos. Deste modo, mesmo que em baixa taxa de reação, verificou-se que as reações Fenton aconteceram predominantemente nos tempos iniciais dos tratamentos.

Os reagentes Fenton quando submetidos à irradiação, no caso deste estudo UVA-Vis, possuem taxa de reação mais acelerada que a reação Fenton convencional, pois a irradiação realiza a fotorredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , que reage com o H_2O_2 para formação do HO^\bullet , tornando-se um ciclo de reação. Neste sentido, o consumo de H_2O_2 pode ocorrer de maneira mais acelerada, conforme observado nos tratamentos foto-Fenton e UASB-foto-Fenton.

No tratamento isolado foto-Fenton o consumo de H_2O_2 em 90 minutos foi de 57,6%, apresentando-se consumo constante do reagente ao longo do tempo de tratamento, enquanto que no tratamento combinado UASB-foto-Fenton em 90 minutos o consumo de H_2O_2 foi de 47,7%, tendo sido verificado que 9,3% do consumo foi nos primeiros 20 minutos de reação, estabilização do consumo até 30 minutos e retomada do consumo gradativo entre 40 e 90 minutos de tratamento.

Além disso, nos tratamentos foto-Fenton, tanto de modo isolado quanto na combinação com o reator tipo UASB, as formas de Fe^{2+} e Fe^{3+} alternaram-se ao longo que se estendeu a reação, indicando as transformações do íon ferroso a íon férrico e, por conseguinte, a formação de radicais hidroxila. O comportamento do pH após as reações dos tratamentos Fenton e foto-Fenton tanto para os tratamentos isolados e combinado pode ser verificado na Figura 32.

Figura 32 - Acompanhamento das variáveis em Fenton e foto-Fenton: pH antes e após as reações Fenton e foto-Fenton nos tratamentos isolados e combinados.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os tratamentos baseados nos reagentes Fenton foram conduzidos em pH 2,8. Em todos tratamentos realizados não foram verificadas variações bruscas de pH ao longo das reações, mantendo-se entre 2,6 e 2,8, o que corrobora com a forma dissolvida de ferro no meio reacional e condição de máxima foto-atividade do complexo $[Fe(OH)^{2+}]$.

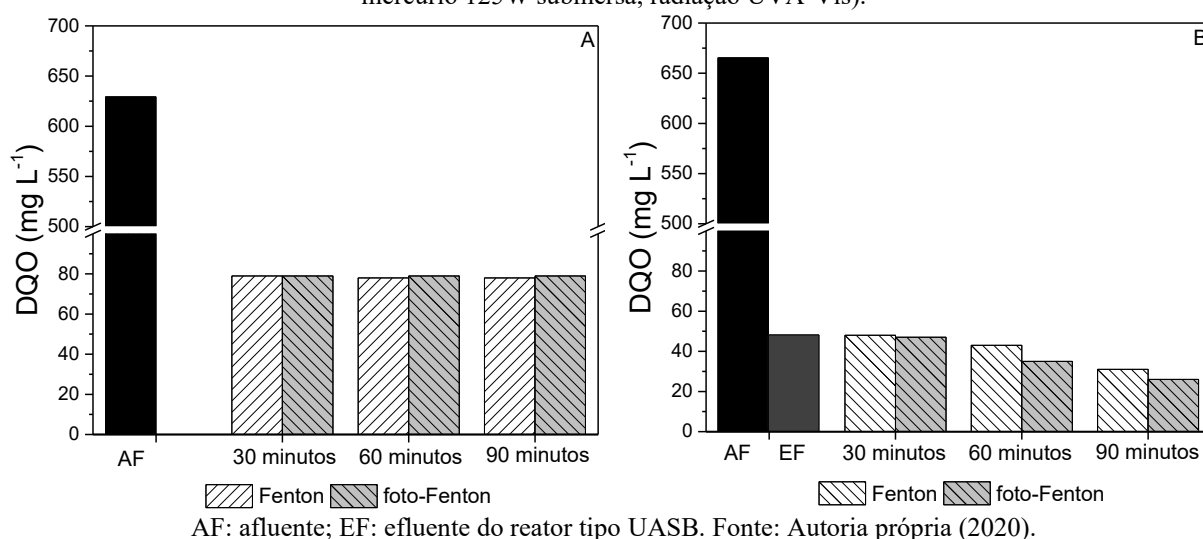
Em detrimento da faixa de pH preconizada pela Resolução CONAMA n. 430/2011 para lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores, após os tratamentos Fenton e foto-Fenton, conduzidos isoladamente e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB,

o pH de todas as amostras foram corrigidos para 5,0 com NaOH. Toda caracterização subsequente foi realizada após a correção de pH.

5.4.2 Demanda Química de Oxigênio e Carbono Total Dissolvido

Os resultados de DQO após as reações Fenton e foto-Fenton nos tratamentos isolado e combinado com reator tipo UASB podem ser visualizados na Figura 33.

Figura 33 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: DQO. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



A água residuária sintética utilizada como substrato aos processos Fenton e foto-Fenton isolados, apresentou matéria orgânica em termos de DQO de 629 mg O₂ L⁻¹. Os valores de DQO após os processos Fenton e foto-Fenton apresentaram-se inalterados, sendo que para o processo Fenton os resultados de DQO foram de 79 mg O₂ L⁻¹ em 30 minutos, 78 mg O₂ L⁻¹ em 60 minutos e 78 mg O₂ L⁻¹ em 90 minutos de tratamento, enquanto que após o processo foto-Fenton os valores de DQO foram de 79 mg O₂ L⁻¹ em 30, 79 mg O₂ L⁻¹ em 60 minutos e 79 mg O₂ L⁻¹ em 90 minutos de tratamento. A DQO foi removida predominantemente nos 30 minutos iniciais de tratamento tanto para Fenton quanto para foto-Fenton, com percentuais de remoção de 87,4% para ambos os processos estudados.

De todo modo, ambos os processos demonstraram valores de DQO inferiores a $250 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, limite para lançamento de efluentes em águas superficiais do Estado do Paraná (SEMA-PR, 2009).

Estatisticamente, não foram observadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre o processo Fenton e foto-Fenton nos tratamentos isolado do substrato (p-valor de 0,1844) e também entre os tempos de tratamento avaliados, 30, 60 ou 90 minutos (p-valor de 0,5000).

As amostras do substrato utilizado nos pós-tratamentos do reator tipo UASB apresentaram valores de DQO antes e depois do processo biológico de 665 e $48 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente. O tratamento combinado UASB-Fenton inferiu em valores de DQO de $48 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em 30 minutos, $43 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em 60 minutos e $31 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em 90 minutos de reação, enquanto os valores obtidos no tratamento UASB-foto-Fenton foram de $47 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em 30 minutos, $35 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em 60 minutos e $26 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ em 90 minutos.

Os níveis de remoção de DQO no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processo foto-Fenton demonstraram valores pouco superiores ao UASB-Fenton. Sendo que em 30 minutos de reação Fenton não houve remoção de DQO (apenas o teor removido pelo tratamento biológico), remoção de 10,4% em 60 minutos e 35,4% em 90 minutos. Para o tratamento combinado UASB-foto-Fenton as remoções foram de 2,1% em 30 minutos, 27,1% em 60 minutos e 45,8% em 90 minutos.

Ambos os processos Fenton e foto-Fenton nos pós-tratamentos do efluente do reator tipo UASB, apresentaram teores de DQO inferiores ao limite de lançamento em corpos hídricos receptores do estado ($225 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), tendo em vista que 92,8% de DQO já havia sido removida apenas na digestão anaeróbia.

Os processos Fenton e foto-Fenton submetidos como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB não demonstraram diferença estatística ($\alpha = 0,05$) entre os processos, com p-valor de 0,1487. Porém, o teste de variância dois critérios com pós-teste *t* de *Student* indicou diferença significativa entre os tempos de tratamento de 30 e 90 minutos (p-valor de 0,0166).

Em relação à comparação do processo Fenton no tratamento isolado e nos pós-tratamento do efluente secundário, foi verificado diferença entre os tratamentos (p-valor de 0,0159), mas não para os tempos avaliados (p-valor de 0,4523), justificado pela remoção biológica da matéria orgânica em termos de DQO. O mesmo foi verificado nos tratamentos para o processo foto-Fenton no tratamento isolado e combinado, tendo obtido p-valor de 0,0194 na comparação dos tratamentos e p-valor de 0,5000 nos tempos de tratamento.

Estrada-Arriaga et al. (2016) estudaram a aplicação do processo Fenton (30 mg L⁻¹ de FeCl₃, 25 mg L⁻¹ de H₂O₂, pH natural) no pós-tratamento do efluente de duas ETEs no México, sendo uma configurada por valos de oxidação (DQO de 25 mg O₂ L⁻¹) e outra por sistema de lodos ativados (DQO de 35 mg O₂ L⁻¹). Os autores verificaram que após 72 minutos de reação Fenton para o efluente do sistema de valos de oxidação houve remoção de DQO de 32% (17 mg O₂ L⁻¹), valor superior à remoção de 10% observada no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB em 60 minutos, mas próximo à remoção de 35% atingida em 90 minutos de tratamento.

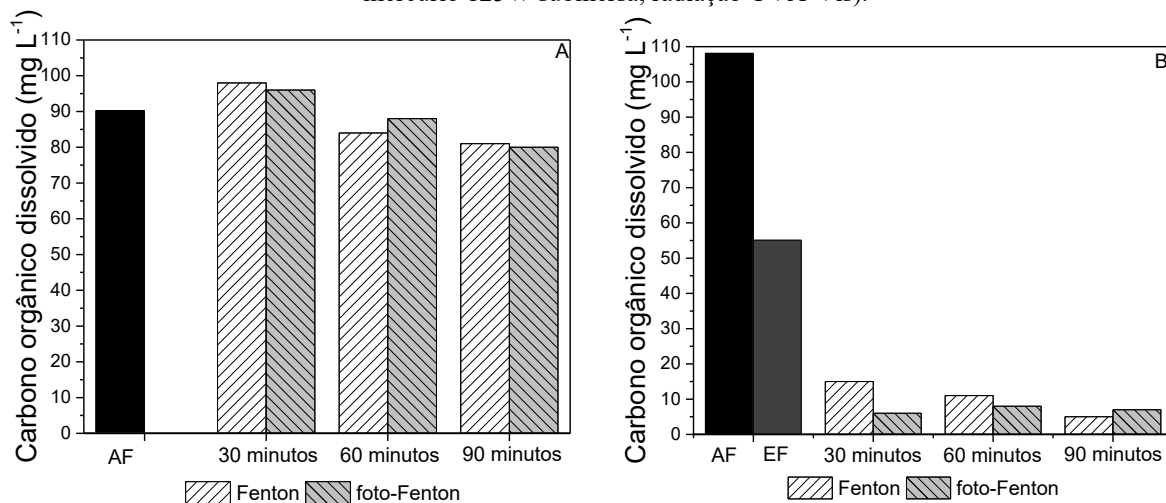
Para o pós-tratamento do efluente de lodos ativados, os autores (ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016) reportaram remoção de DQO de 90% (3 mg O₂ L⁻¹ de DQO), valores superiores às remoções verificadas no tratamento combinado UASB-Fenton do presente trabalho. De todo modo, ressalta-se que o percentual de remoção de DQO para o tratamento Fenton isolado atingiu valores de remoção de DQO de 87% em todos os tempos avaliados, 30, 60 ou 90 minutos.

Giannakis et al. (2015), também avaliaram os processos Fenton e foto-Fenton (5 mg L⁻¹ de FeSO₄•7H₂O e 25 mg L⁻¹ de H₂O₂) aplicados no pós-tratamento de esgoto sanitário de sistemas de lodos ativados (DQO de 63 mg O₂ L⁻¹), reator MBBR (DQO de 35 mg O₂ L⁻¹) e coagulação e floculação (DQO de 90 mg O₂ L⁻¹). Os pesquisadores verificaram remoções de DQO em 60 minutos de processo Fenton de 32% no pós-tratamento do efluente de lodos ativados, 17% no pós-tratamento do efluente de reator MBBR e 12% no pós-tratamento do processo de coagulação e floculação, em todos os casos valores de remoção superiores aos encontrados no tratamento combinado UASB-Fenton do presente estudo.

Giannakis et al. (2015) avaliaram o processo foto-Fenton através da irradiação solar simulada com controle constante de 900 W/m² nas mesmas condições da reação Fenton. Os autores reportaram remoções de DQO de 42% para pós-tratamento do efluente de lodos ativados, 31% para pós-tratamento de reator MBBR e 7% para pós-tratamento do processo de coagulação e floculação. Nesse sentido, a remoção de DQO de 27% encontrada no presente estudo em 60 minutos do tratamento combinado (UASB-foto-Fenton) foi similar à remoção reportada pelos autores no pós-tratamento do efluente do reator MBBR.

Os resultados de C_{total} antes e após os processos Fenton e foto-Fenton nos tratamentos isolados e combinados em 30, 60 ou 90 minutos, podem ser constatados na Figura 34.

Figura 34 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: C_{total} . A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB. Fonte: Autoria própria (2020).

A matéria orgânica dissolvida em termos de C_{total} (amostras filtradas em fibra de vidro ~0,45 μ m) para água residuária sintética utilizada no tratamento isolado foi de 90 mg L⁻¹. O tratamento isolado por processo Fenton demonstrou valores de C_{total} de 98 mg L⁻¹ em 30 minutos, 84 mg L⁻¹ em 60 minutos e 81 mg L⁻¹ em 90 minutos. O processo foto-Fenton inferiu em concentrações de C_{total} de 96 mg L⁻¹ em 30 minutos, 88 mg L⁻¹ em 60 minutos e 80 mg L⁻¹ em 90 minutos.

Sendo assim, foram verificados incremento de C_{total} em 30 minutos de tratamento para ambos os processos, sendo que o tratamento Fenton aumentou 8,9% e foto-Fenton 6,7%. Os aumentos de valores nos tempos iniciais de tratamento podem estar relacionados com a dissolução dos componentes da matriz capazes de conferir carbono ao sistema. Para a reação Fenton as remoções foram de 6,7% em 60 minutos e 10,0% em 90 minutos, enquanto que para o tratamento foto-Fenton as taxas de remoção foram de 2,2% em 60 minutos e 11,1% em 90 minutos.

Os tratamentos isolados por processos Fenton e foto-Fenton não apresentaram diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre eles (p-valor de 0,8672), porém, foi possível verificar diferenças estatística entre os tempos de tratamento de 30 e 60 minutos (p-valor de 0,0401) e 30 e 90 minutos (p-valor de 0,0184), mas não entre 60 e 90 minutos (p-valor de 0,1366).

Para os tratamentos combinados, a água residuária sintética utilizada como substrato antes e após a digestão anaeróbia demonstrou C_{total} de 108 e 55 mg L⁻¹, respectivamente. O tratamento combinado UASB-Fenton demonstrou decaimento de C_{total} à medida que aumentou o tempo de tratamento, sendo que as concentrações obtidas de C_{total} foram de 15 mg L⁻¹ em 30 minutos, 11 mg L⁻¹ em 60 minutos e 5 mg L⁻¹ em 90 minutos. O tratamento UASB-foto-Fenton apresentou valores de C_{total} de 6 mg L⁻¹ em 30 minutos, 8 mg L⁻¹ em 60 minutos e 7 mg L⁻¹ em 90 minutos.

Diferente dos tratamentos isolados, não foram observados incrementos de C_{total} nos tempos iniciais dos tratamentos, o que pode estar atrelado ao fato de que após o tratamento biológico as amostras apresentaram-se mais homogêneas e o teor de matéria carbonácea que não estava dissolvido nas amostras era menor, quando comparado com o substrato bruto, portanto, não houve a solubilização destes componentes a partir das reações baseadas em reagente Fenton.

Em relação aos níveis de remoção de C_{total} no tratamento UASB-Fenton foram verificados valores de 72,7% em 30 minutos, 80,0% em 60 minutos e 90,9% em 90 minutos, enquanto que o tratamento UASB-foto-Fenton as remoções C_{total} foram de 89,1% em 30 minutos, 85,4% em 60 minutos e 87,3% em 90 minutos. Em ambos os processos, foram verificadas que as maiores taxas de remoção de C_{total} ocorreu nos 30 minutos iniciais de reação.

Levando-se em consideração o sistema conjugado, ou seja, o reator tipo UASB e os AOPs, verificou-se que o a digestão anaeróbia e o pós-tratamento do efluente secundário por processo Fenton removeu entre 97,7% e 99,2% de C_{total} , sendo que o sistema biológico foi responsável pela remoção de 49,1%. Nessa mesma perspectiva, o *layout* de tratamento UASB- foto-Fenton foi capaz de remover de 94,4% a 93,5%.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB não demonstrou diferenças significativas entre os tratamentos UASB-Fenton e UASB-foto-Fenton (p-valor de 0,4056) e, também, para nenhuma comparação pareada dos tempos de 30, 60 ou 90 minutos (p-valor de 0,5760). Porém, constatou-se que o processo Fenton aplicado isoladamente foi estatisticamente diferente do pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, com p-valor < 0,0010, sendo que o mesmo resultado foi obtido para o processo foto-Fenton.

De la Cruz et al. (2012) realizaram o pós-tratamento de efluente sanitário de um sistema de lodos ativados (C_{total} de 35 mg L⁻¹) por processo foto-Fenton para remoção de micropoluentes, utilizando um reator fotoquímico comercial (Wedeco®) com 5 lâmpadas de

baixa pressão de vapor de mercúrio de 150 W cada, conduzido em pH natural do efluente (6,7). O pós-tratamento realizado com 1,4 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 16,2 mg L^{-1} de H_2O_2 apresentou valor de C_{total} de 32 mg L^{-1} (remoção de 9%), enquanto o tratamento realizado com 1,4 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 16,2 mg L^{-1} de H_2O_2 obteve C_{total} de 31 mg L^{-1} (remoção de 11%), em ambos os casos os valores reportados foram inferiores às remoções de C_{total} em todos os tempos do tratamento combinado UASB-foto-Fenton (remoções entre 85 e 89%) e igual ao tratamento isolado do efluente sintético em 90 minutos (remoção de 11%).

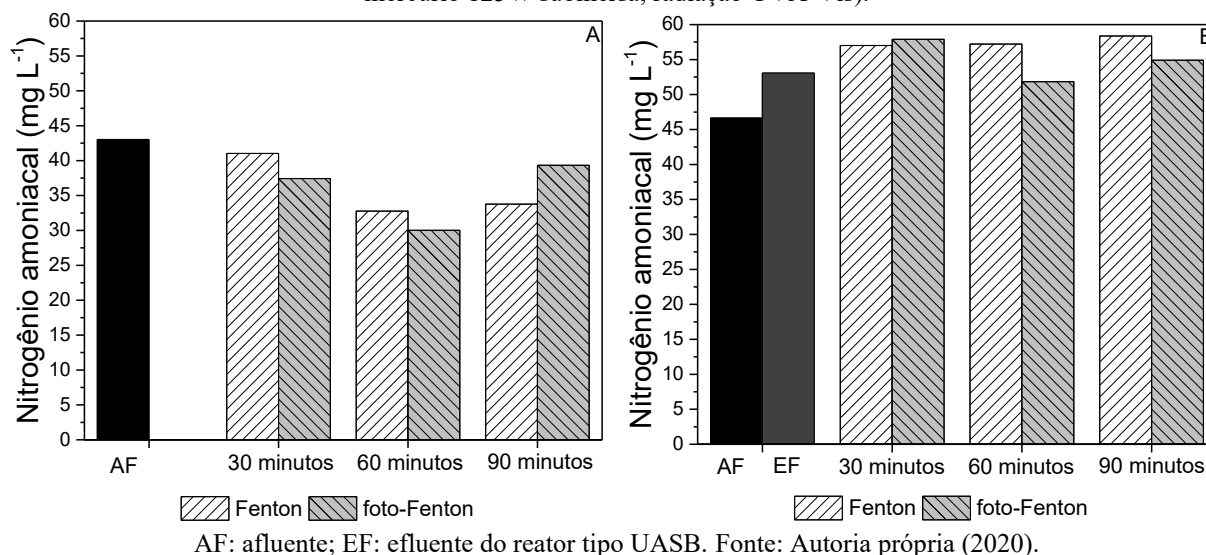
No estudo de Giannakis et al. (2015), as concentrações de C_{total} após sistema de lodos ativados foi de 37 mg L^{-1} , após reator MBBR 20 mg L^{-1} e após coagulação e floculação foi de 57 mg L^{-1} . Os autores verificaram remoções de C_{total} por processo Fenton em 60 minutos de 28% de C_{total} para efluente de lodos ativados; 2% para efluente do reator MBBR e 12% para efluente do processo de coagulação e floculação. Além disso, os valores de remoção de C_{total} por tratamento foto-Fenton em 60 minutos foram de 25% para efluente de lodos ativados, 29% de para efluente do reator MBBR e 5% para o efluente do processo de coagulação e floculação, valores inferiores às remoções de C_{total} em todos os casos avaliados nessa pesquisa.

De modo geral, em termos de remoção de DQO, os valores obtidos não apresentaram diferença expressiva entre os processos, sendo que a maior parte do teor removido foi em detrimento do processo biológico. No entanto, a matéria carbonácea em termos de C_{total} apresentou melhores níveis de remoção nos tratamentos combinados UASB-Fenton e UASB-foto-Fenton, indicando mineralização do efluente. Nesta perspectiva, atrelada ao menor consumo de reagentes o processo mais indicado foi UASB-Fenton em 30 minutos de tratamento, tendo em vista que a extrapolação para um sistema em plena escala inferiria em menor TDH, quando comparado com os outros tempos de tratamento, logo, menor área requerida para implementação, além de que não é necessário fonte de irradiação ao sistema, diminuindo o custo de operação do tratamento. Mas, mais uma vez destaca-se que a aplicação prioritária desses processos é baseada na remoção de micropoluentes e frente às respostas ecotoxicológicas que serão apresentadas nos itens 5.4.5 e 5.5.

5.4.3 Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato

Os resultados obtidos para N_{amon} após aplicação das reações Fenton e foto-Fenton nos tratamentos isolado e combinado podem ser verificados na Figura 35.

Figura 35 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: N_{amon} . A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



O substrato utilizado nos tratamentos isolados apresentou valor de N_{amon} de 43,0 mg L⁻¹. Após a reação Fenton as concentrações dessa variável foram de 41,0 mg L⁻¹ em 30 minutos, 32,7 mg L⁻¹ em 60 minutos e 33,8 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento, enquanto o processo foto-Fenton os valores observados foram de 37,4 mg L⁻¹ em 30 minutos, 30,0 mg L⁻¹ em 60 minutos e 39,3 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento.

Deste modo, foi possível verificar que em ambos os casos houve pequena redução dos teores de N_{amon} em comparação com a concentração inicial. Foi verificado que os maiores níveis de remoção de N_{amon} no tratamento por Fenton ocorreu em 60 minutos de reação tendo sido verificado estabilização deste valor em 90 minutos, sendo 4,7% em 30 minutos, 23,8% em 60 minutos e 21,5% em 90 minutos. Para o processo foto-Fenton a maior remoção também foi observada em 60 minutos, aos quais os valores observados de remoção N_{amon} foram de 13,0% em 30 minutos, 30,2% em 60 minutos e 8,6% em 90 minutos de tratamento.

Em termos estatísticos, o teste de variância ANOVA dois critérios não identificou diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre o tratamento Fenton e foto-Fenton realizados na matriz de água residuária sintética no tratamento isolado, com p-valor de 0,9366, assim como para os tempos de tratamento avaliados, que apresentou p-valor de 0,2886.

Para o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, o substrato antes e após o tratamento biológico apresentou concentrações de N_{amon} de 46,6 e 53,0 mg L⁻¹, respectivamente,

portanto, conforme esperado, demonstrou amonificação da matéria orgânica no sistema de tratamento.

Os resultados de concentração de N_{amon} após as reações Fenton foram de 57,0 mg L⁻¹ em 30 minutos, 57,2 mg L⁻¹ em 60 minutos e 58,4 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento. Tais valores para o pós-tratamento via foto-Fenton nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos foram de 57,9, 51,8 e 54,9 mg L⁻¹, respectivamente. Sendo assim, foi possível constatar que na combinação da digestão anaeróbia seguido do processo Fenton houve incrementos de 7,5% em 30 minutos, 7,9% em 60 minutos e 10,1% em 90 minutos de tratamento, enquanto que para a combinação com o processo foto-Fenton foram verificados incrementos de N_{amon} de 9,2% em 30 minutos e 3,5% em 90 minutos de tratamento, sendo que em 60 minutos de tratamento foi constatado remoção de 2,2%.

De modo geral, os incrementos das concentrações de N_{amon} em 90 minutos do processo Fenton, quando comparadas com o tratamento em 60 minutos, assim como os incrementos de valores observados após o tratamento do efluente do reator tipo UASB, podem estar relacionados com a capacidade de dissolução da matéria nitrogenada no sistema, que antes encontrava-se em suspensão no substrato a partir do ataque não seletivo dos radicais formados durante os processos de oxidação (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Os tratamentos combinados UASB-Fenton e UASB-foto-Fenton também não apresentaram diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre os processos, com p-valor de 0,2895, assim como na comparação entre os tempos de tratamento avaliados de 30, 60 ou 90 minutos (p-valor de 0,5287).

No entanto, ao comparar o processo Fenton de modo isolado e combinado foi verificada diferença entre os tratamentos (p-valor de 0,0168), mas não entre os tempos avaliados (p-valor de 0,5826), assim como constatado para o processo foto-Fenton, que apresentou p-valor de 0,0096 para comparação do processo submetido de modo isolado e combinado e 0,1631 para os tempos dos tratamentos.

Embora Borba et al. (2018) tenham trabalhado com matriz distinta do presente estudo, ao avaliarem o tratamento de efluente de curtume (DQO de 1296 mg O₂ L⁻¹ e nitrogênio total de 6,8 mg L⁻¹) por processo Fenton convencional (5 mg L⁻¹ de FeSO₄•7H₂O, 75 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH 4,0), os resultados relatados pelos autores foram semelhantes com os resultados de remoções de N_{amon} no tratamento Fenton isolado (de 4,7 a 23,8%) e incremento das concentrações no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, sendo que os autores

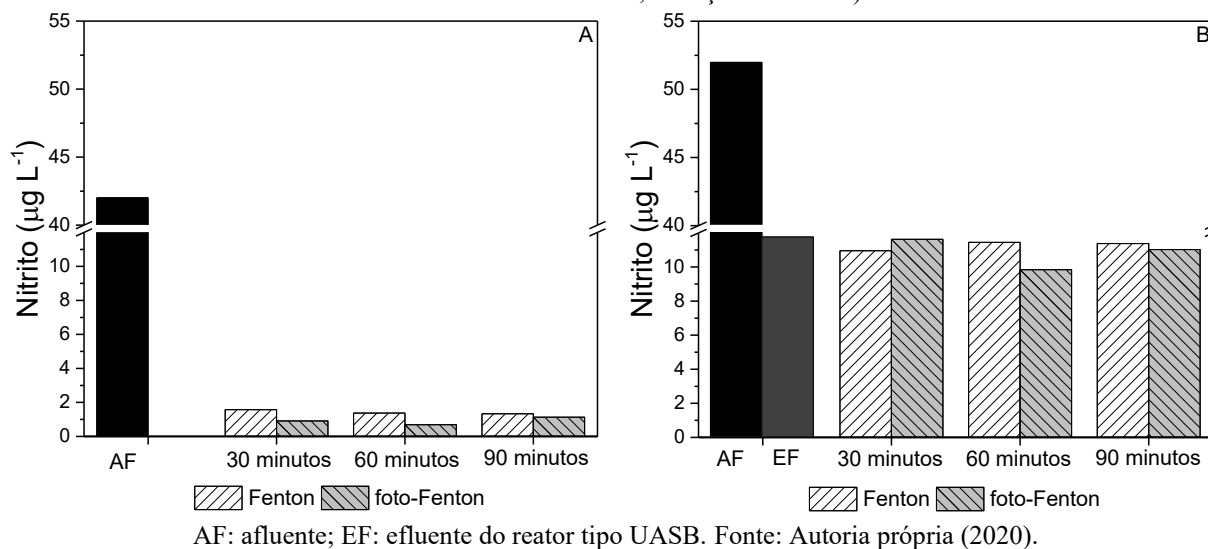
demonstraram que em 15 minutos de tratamento houve incremento dos teores de nitrogênio de 6 para 40 mg L⁻¹, indicando a degradação da matéria orgânica e formação de compostos nitrogenados.

Estrada-Arriaga et al. (2016) também verificaram a remoção de nitrogênio total nos pós-tratamento de efluente sanitário pelo processo Fenton (30 mg L⁻¹ de FeCl₃, 25 mg L⁻¹ de H₂O₂, pH natural). O tratamento Fenton realizado para efluente de ETE operada por valos de oxidação (nitrogênio total de 30 mg L⁻¹) demonstrou remoção de 43,3% nos teores de nitrogênio (nitrogênio total de 17 mg L⁻¹) em 72 minutos. O efluente de ETE operada por lodos ativados apresentou concentrações de nitrogênio de 8 e 1 mg L⁻¹ em amostras anterior e após o processo Fenton também em 72 minutos, respectivamente, ou seja, remoção de 87,5% dos compostos nitrogenados. Nesse sentido, a verificação de incremento dos valores de N_{amon} nos pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB podem indicar a degradação da matéria orgânica nitrogenada nas amostras do efluente, tendo em vista que esses compostos são transformados em N_{amon}.

Além disso, Silva et al. (2013) avaliaram o tratabilidade de lixiviado do aterro sanitário municipal (DQO de 4235 mg O₂ L⁻¹, DBO 340 mg O₂ L⁻¹, N_{amon} de 2000 mg L⁻¹, nitrito de 500 mg L⁻¹ e nitrato < 1 mg L⁻¹), próximo à cidade de Porto em Portugal após o tratamento em lagoa de estabilização por processo foto-Fenton solar em reator parabólico em escala pré-industrial (80 mg L⁻¹ de FeSO₄•7H₂O, 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH 2,8). Após a aplicação foto-Fenton solar, os autores verificaram incremento de 6,2% de N_{amon} (2125 mg L⁻¹). Neste sentido, os resultados do pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, embora tenha sido conduzido com carga de nitrogênio 2,6% do teor de N_{amon} do lixiviado, corroboraram com o comportamento de incremento do teor de N_{amon} para o processo foto-Fenton, em detrimento das reações não terem sido realizadas em tempo suficiente para mineralização dos compostos nitrogenados.

Os resultados obtidos para concentração de nitrito tanto no tratamento isolado quanto no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processos Fenton e foto-Fenton pode ser verificado na Figura 36.

Figura 36 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: nitrito. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



A concentração do íon nitrito, espécie instável e intermediário da oxidação da matéria nitrogenada, na matriz de trabalho nos tratamentos isolados apresentou valor de 42,3 µg L⁻¹. O tratamento por processo Fenton indicou redução da concentração de nitritos, comparados com seu teor inicial, em 30 minutos de tratamento e estabilização dos valores, tendo sido obtidas concentrações de 1,6 µg L⁻¹ em 30 minutos, 1,4 µg L⁻¹ em 60 minutos e 1,3 µg L⁻¹ em 90 minutos. Em relação ao processo foto-Fenton, o mesmo comportamento foi observado, apresentando concentrações estimadas de 0,9 µg L⁻¹ em 30 minutos, 0,7 µg L⁻¹ em 60 minutos e 1,1 µg L⁻¹ 90 minutos de tratamento. Tais concentrações foram estimadas em detrimento do LQ do método analítico utilizado em sua determinação (LQ = 5 µg L⁻¹). De todo modo, em termos estimativos, verificou-se que para Fenton houve a redução dos valores de nitrito em ordem de grandeza de 96,3% e para o tratamento foto-Fenton a remoção foi de 97,3%.

Em detrimento da proximidade dos resultados obtidos de nitrito, não se constatou diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre os tratamentos isolados pelos processos Fenton e foto-Fenton (p-valor de 0,5762) sem diferenciação para os tempos de tratamento (p-valor de 0,5000).

Para o tratamento combinado o teor de nitrito antes e após a digestão anaeróbia foi de 51,9 e 11,7 µg L⁻¹, respectivamente, portanto, houve conversão de 77,4% desse íon. Após o tratamento combinado UASB-Fenton a concentração de nitrito foi de 10,9 µg L⁻¹ em 30

minutos, $11,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $11,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento, enquanto para o pós-tratamento por foto-Fenton esses valores foram de $11,6 \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $9,8 \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $11,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento.

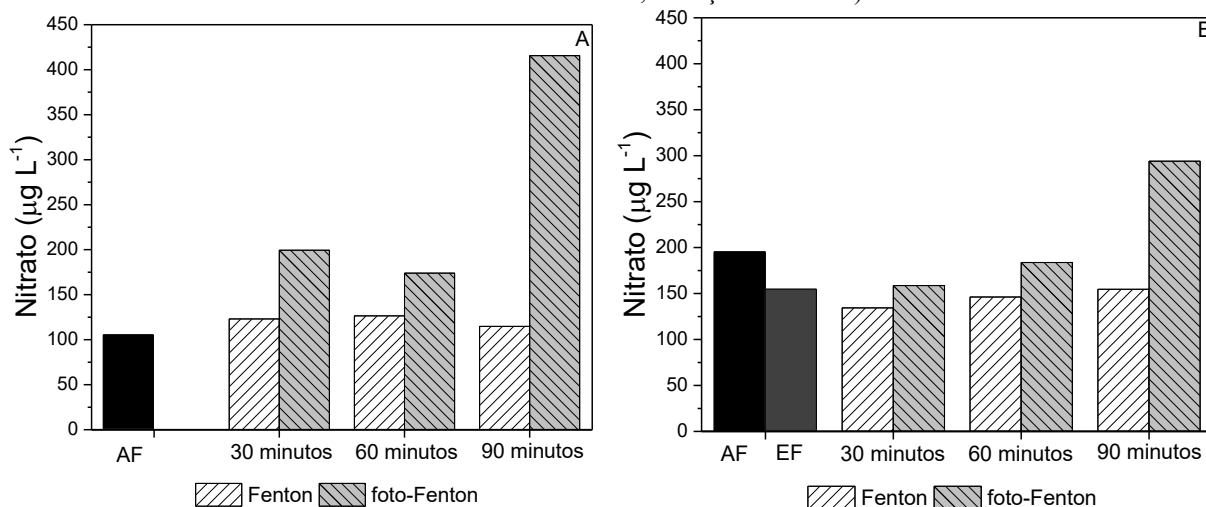
Portanto, os valores de remoção de nitrito no pós-tratamento por processo Fenton foram de 6,4% em 30 minutos, 2,8% em 60 minutos e 2,8% em 90 minutos de reação. O tratamento combinado UASB-foto-Fenton demonstrou remoções de 0,8% em 30 minutos, 15,9% em 60 minutos e 5,9% em 90 minutos.

Assim como no tratamento isolado, não foram constatadas diferenças estatísticas ($\alpha = 0,05$) entre os pós-tratamentos Fenton e foto-Fenton (p-valor de 0,9955) e para nenhuma comparação pareada entre os tempos de tratamento de 30, 60 ou 90 minutos (p-valor de 0,5000).

No entanto, foi constatada diferença de comportamento nos tratamentos isolados e combinados, tendo em vista que nos processos isolados houve remoção de nitrito e no processo combinado os valores mantiveram-se quase que os mesmos que o efluente do reator tipo UASB, a comparação pareada entre o tratamento Fenton isolado e Fenton combinado inferiu diferença significativa ($\alpha = 0,05$) com p-valor $< 0,0010$, tal como para a comparação entre os a aplicação do processo foto-Fenton de modo isolado e como pós-tratamento (p-valor $< 0,0010$).

Os resultados de nitratos para ambos os processos nos tratamentos isolado e combinado podem ser vistos na Figura 37.

Figura 37 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: nitrito. A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 mg L^{-1} de H_2O_2) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 mg L^{-1} de H_2O_2) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB. Fonte: Autoria própria (2020).

O teor de nitratos do substrato utilizado no tratamento de modo isolado foi de $104,4 \mu\text{g L}^{-1}$. O reagente Fenton aplicado no tratamento isolado demonstrou valores de nitratos de $123,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $126,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $114,8 \mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos. No tratamento foto-Fenton esses teores foram de $199,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $173,9 \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $415,6 \mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos.

De maneira geral, no processo Fenton no tratamento isolado os valores de nitrato permaneceram quase que inalterados, indicando que os compostos nitrogenados nas amostras do afluente não foram convertidos à sua forma mais oxidada. Em relação aos teores de nitrato após tratamento foto-Fenton, os resultados inferiram em incremento de concentrações mais expressivas à medida que se estendeu tempos de tratamento.

Para o tratamento Fenton os aumentos de nitratos foram de 18,0% em 30 minutos, 21,2% em 60 minutos e 10,0% em 90 minutos de tratamento, enquanto que no tratamento foto-Fenton esses incrementos foram de 91,0% em 30 minutos, 66,7% em 60 minutos e 298,2% em 90 minutos de reação, o que corrobora com os níveis de remoção de N_{amon} nessas amostras, tendo em vista que os nitratos é o último estágio da via de oxidação dos compostos nitrogenados.

Para o pós-tratamento do efluente biológico, os valores de nitrato antes e depois do reator tipo UASB foram de $195,0$ e $154,4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, demonstrando que houve consumo de 20,8% do teor de nitratos pelos microrganismos anaeróbios, que segundo Chernicharo (2016), Madigan et al. (2010) e Metcalf e Eddy (2016), em condições anóxicas (ausência de oxigênio e presença de nitratos) esses microrganismos podem utilizar o nitrato como acceptor final de elétrons e reduzi-lo à nitrogênio gasoso (desnitrificação).

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processo Fenton demonstrou nitratos em $134,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $146,2 \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $154,6 \mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento. Para o tratamento combinado UASB-foto-Fenton, as concentrações de nitrato foram de $158,7 \mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, $183,7 \mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e $294,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos de tratamento.

Sendo assim, verificou-se que o sistema UASB-Fenton demonstrou redução de nitratos de 13,0% em 30 minutos, 5,3% em 60 minutos e incremento de 0,5% em 90 minutos, o que indica, mais uma vez, que a reação não foi suficiente para oxidar as moléculas nitrogenadas, corroborando com as remoções inexpressivas de N_{amon} . As amostras dos pós-tratamento do efluente secundário por processo foto-Fenton demonstraram incrementos gradativos nas

concentrações de nitratos ao longo dos tempos de tratamento, sendo eles 2,8% em 30 minutos, 19,1% em 60 minutos e 90,4% em 90 minutos de tratamento.

Os resultados não indicaram diferença estatística ($\alpha = 0,05$) entre os processos Fenton e foto-Fenton no tratamento isolado da matriz (p-valor de 0,2198) em nenhum tempo analisado (p-valor de 0,5419). O mesmo foi notado para os processos (Fenton e foto-Fenton) aplicados como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB (p-valor de 0,2035) e também para os tempos de tratamento (p-valor de 0,3692).

A comparação pareada entre aplicação do processo Fenton em água residuária sintética utilizada como substrato no tratamento isolado e na combinação com reator tipo UASB também não apresentou diferença significativa entre os resultados de nitrito (p-valor de 0,1099), assim como para o processo foto-Fenton (p-valor de 0,3192). Ou seja, em nenhum caso avaliado houve diferença com relevância estatística para as concentrações de nitrato dessas amostras.

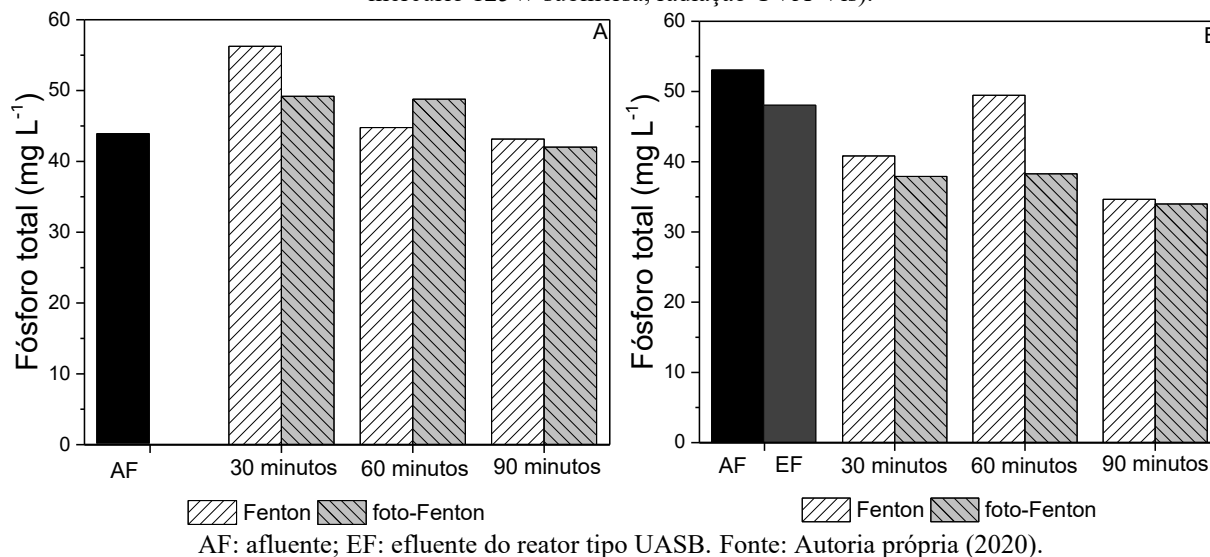
Comparando os processos Fenton e foto-Fenton com o processo oxidativo UVC/H₂O₂, podem ser constatadas que, exceto para nitritos, a via de oxidação dos compostos nitrogenados foi similar, em detrimento de terem sido observados pequenas remoções de N_{amon} e incrementos de nitratos. Porém, não foi possível indicar o motivo da diferença do comportamento de nitritos, tendo em vista que o processo UVC/H₂O₂ apresentou incremento enquanto que os processos baseados em reagentes Fenton demonstraram diminuição.

Além disso, em termos de remoção de nitrogênio mais uma vez os processos oxidativos não se demonstraram atrativos para tratamento de nutrientes. Porém, sob a perspectiva apresentada anteriormente em relação à matéria orgânica atrelada aos níveis observados de nitrogênio, sem levar em consideração os micropoluentes, o processo UASB-foto-Fenton continua sendo mais indicado do que o processo UVC/H₂O₂, tendo em vista os custos operacionais reduzidos com reagentes e a possibilidade de fonte alternativa de irradiação.

5.4.4 Fósforo Total, Fósforo Inorgânico e Fósforo Orgânico

Os resultados de P_{total} podem para ambos os tratamentos isolados e combinados por processo Fenton e foto-Fenton podem ser visualizados na Figura 38.

Figura 38 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: P_{total} . A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



A água residuária sintética no tratamento isolado apresentou concentrações de P_{total} de 43,8 mg L⁻¹. Após o tratamento isolado por processo Fenton foram observadas concentrações de P_{total} de 56,3 mg L⁻¹ em 30 minutos, 44,8 mg L⁻¹ em 60 minutos e 43,1 mg L⁻¹ em 90 minutos de reação, respectivamente. Para o processo foto-Fenton as concentrações foram de 49,2 mg L⁻¹ em 30 minutos, 48,8 mg L⁻¹ em 60 minutos e 42,0 mg L⁻¹ em 90 minutos de reação. Portanto, em ambos os processos avaliados verificou-se que em 30 minutos as concentrações de P_{total} foi superior ao teor inicial de fósforo, demonstrando ter ocorrido a quebra de moléculas que liberaram fósforo às amostras.

Para o processo Fenton foram constatados incrementos de P_{total} de 28,6% em 30 minutos e 2,3% em 60 minutos de reação, enquanto que em 90 minutos foi observada remoção de 1,4%, indicando que nos dois primeiros tempos de tratamento avaliados (30 e 60 minutos) a oxidação do meio reacional foi liberando teores de fósforo ao sistema até o equilíbrio da dissolução/degradação dos compostos fosforados e à medida que se aproximou ao final de 60 minutos o P_{total} começou a ser removido. No entanto, estender a reação a 90 minutos de tratamento não inferiu em níveis mais expressivos de remoção dos teores de fósforo.

O mesmo comportamento pôde ser verificado nas reações foto-Fenton, porém, os níveis finais de incremento dos tempos avaliados foram menores que as constatadas nas reações Fenton, tendo sido apresentado incrementos de P_{total} de 12,4% em 30 minutos e 11,5% em 60

minutos, com remoção de 4,0% em 90 minutos de tratamento. Nesse sentido, conforme esperado, os resultados inferiram que o processo foto-Fenton possuía mecanismo de reação mais acelerado que o processo Fenton, tendo em vista que a dissolução e/ou liberação a partir da degradação de compostos à base de fósforo na amostra aconteceram mais rapidamente que o processo Fenton.

Os resultados estatísticos não demonstraram diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre os tratamentos isolados realizados pelo processo Fenton e foto-Fenton (p-valor de 0,7009) para nenhum tempo de reação (p-valor de 0,2277).

O substrato utilizado antes e após o tratamento biológico em reator tipo UASB apresentou concentrações de P_{total} antes e após digestão anaeróbia de 53,0 e 48 mg L⁻¹, respectivamente. O pós-tratamento do efluente secundário por processo Fenton apresentou concentrações de P_{total} de 40,8 mg L⁻¹ em 30 minutos, 49,5 mg L⁻¹ em 60 minutos e 34,6 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento. O tratamento isolado através do processo foto-Fenton resultou em concentrações de P_{total} de 37,9 mg L⁻¹ em 30 minutos, 38,3 mg L⁻¹ em 60 minutos e 34,0 mg L⁻¹ em 90 minutos.

Deste modo, para o tratamento combinado UASB-Fenton, verificou-se remoções dos teores iniciais de fósforo em amostra do afluente do reator tipo UASB de 23,0% em 30 minutos, 6,7% em 60 minutos e 34,6% em 90 minutos, indicando que em 60 minutos, por algum motivo desconhecido, não havia apresentado o equilíbrio da liberação de P_{total} ao meio reacional, podendo estar relacionado a falta de homogeneidade no substrato, assim como verificado em matrizes ambientais.

As remoções de P_{total} propiciadas pelo tratamento combinado UASB-foto-Fenton foram similares às observadas no tratamento UASB-Fenton, exceto em 60 minutos de reação, que não demonstrou baixo valor de remoção de P_{total} . As remoções de P_{total} nesse sistema foram de 28,5% em 30 minutos, 27,8% em 60 minutos e 35,9% em 90 minutos, indicando que a remoção dos teores de P_{total} após 30 minutos de tratamento foi estagnada e retomada, lentamente, após 60 minutos.

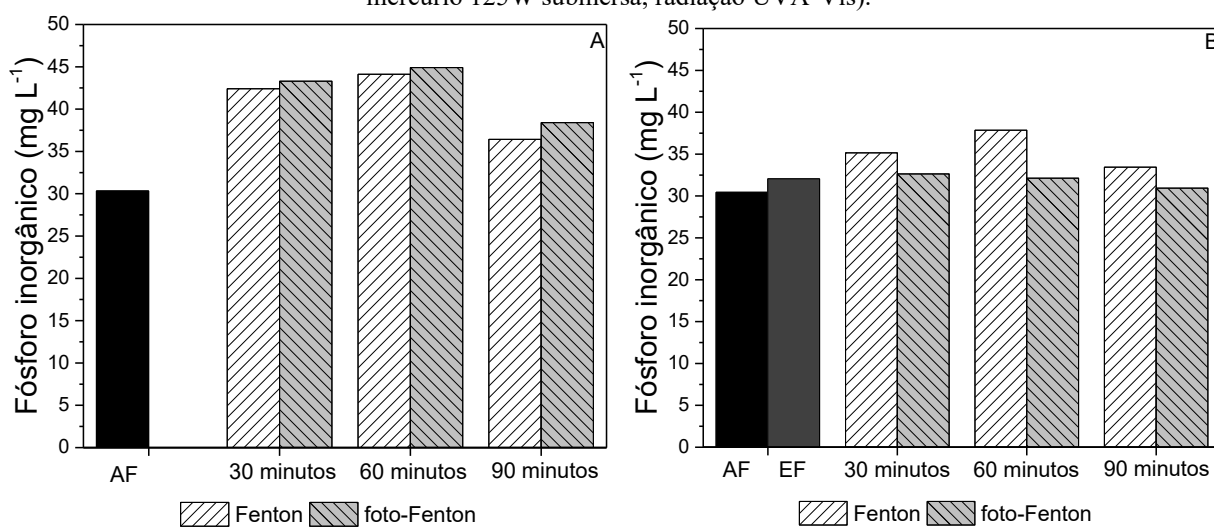
O pós-tratamento do reator tipo UASB também não apresentou diferenças estatísticas ($\alpha = 0,05$) com p-valores de 0,2681 para comparação entre os processos e 0,2523 entre os tempos de tratamento.

Quando comparados os tratamentos Fenton e UASB-Fenton, p-valores de 0,3918 e 0,4891 demonstraram que a matriz não teve influência nos níveis de incrementos ou remoções

de P_{total} para nenhum tempo de tratamento avaliado (30, 60 ou 90 minutos). Porém, a comparação pareada entre o processo foto-Fenton UASB-foto-Fenton apresentou diferença entre os tratamentos (p-valor de 0,0099).

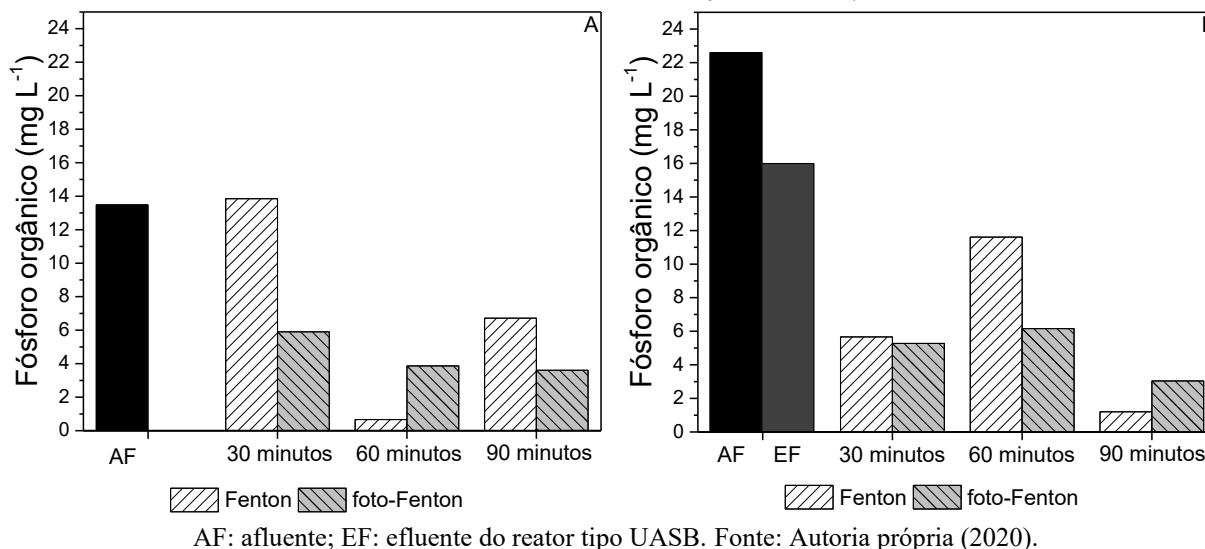
Os valores obtidos de concentrações de P_{inorg} no tratamento isolado através do processo Fenton e foto-Fenton podem ser verificados na Figura 39 e as concentrações de P_{org} na Figura 40.

Figura 39 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: P_{inorg} . A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



AF: afluente; EF: efluente do reator tipo UASB. Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 40 - Acompanhamento das variáveis para Fenton e foto-Fenton: P_{inorg} . A, tratamento isolado por Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis); B, pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fenton (pH, 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis).



Os resultados obtidos para concentrações de P_{inorg} e P_{org} na matriz de água residuária sintética utilizada nos tratamentos isolados foram de 30,3 e 13,5 mg L⁻¹, respectivamente, ou seja, em relação ao teor total de fósforo da amostra, o substrato apresentou 69,2% de teor inorgânico e 30,8% de teor orgânico.

Os valores de P_{inorg} e P_{org} para amostras do tratamento isolado via Fenton foram de 42,2 e 13,9 mg L⁻¹ em 30 minutos, 44,1 e 0,7 mg L⁻¹ em 60 minutos e 36,4 e 50,1 mg L⁻¹ em 90 minutos de tratamento, respectivamente. Tais valores para o tratamento pelo processo foto-Fenton foram de 43,3 e 5,9 mg L⁻¹ em 30 minutos, 44,9 e 3,9 mg L⁻¹ em 60 minutos e 38,4 e 3,6 mg L⁻¹ em 90 minutos. No processo Fenton, em relação ao teor de fósforo total, as parcelas inorgânica e orgânica foram de 75,4% e 24,6% em 30 minutos, respectivamente, 98,5% e 1,5% em 60 minutos e 84,4% e 15,6% em 90 minutos.

Nesse sentido, verificou-se que o processo Fenton em todos os tempos estudados inferiram em incremento dos teores inorgânicos de fósforo para os tempos de 30, 60 ou 90 minutos, sendo os valores de 40,0%, 45,6% e 20,3%, respectivamente. Foram observadas remoções de P_{org} em todos os tempos de tratamento avaliados, em 30, 60 ou 90 minutos, com valores de 24,6%, 1,5% e 15,6%, respectivamente.

O mesmo comportamento do tratamento isolado Fenton foi constatado para o tratamento isolado por processo foto-Fenton, com incrementos de P_{inorg} nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos

de 42,9%, 48,3% e 26,8%, respectivamente, enquanto que as remoções de P_{org} nos tratamentos em 30, 60 ou 90 minutos foram de 12,0%, 7,9% e 8,6%, respectivamente.

Em termos estatísticos, os tratamentos isolados do substrato não demonstraram diferença significativa ($\alpha = 0,05$) para P_{inorg} entre os processos Fenton e foto-Fenton (p-valor de 0,0840), mas infeririam significância estatística entre os tempos de 30 e 90 minutos (p-valor de 0,0074) e entre 60 e 90 minutos (p-valor $< 0,0001$), mas não entre os tempos de 30 e 60 minutos (p-valor de 0,0726).

O efluente do reator biológico apresentou concentrações de P_{inorg} e P_{org} antes do da digestão anaeróbia de 30,4 e 22,6 mg L⁻¹ e após o tratamento os valores foram de 32,0 e 16,0 mg L⁻¹, respectivamente, ou seja, após o tratamento anaeróbio em reator tipo UASB 66,7% do teor de fósforo total foi de compostos inorgânicos, enquanto 33,3% foi de teor orgânico.

O processo Fenton aplicado no pós-tratamento do efluente secundário inferiu em concentrações de P_{inorg} e P_{org} de 35,2 e 5,7 mg L⁻¹ em 30 minutos, 37,8 e 11,6 mg L⁻¹ em 60 minutos e 33,4 e 1,2 mg L⁻¹ em 90 minutos, respectivamente. O tratamento combinado UASB-foto-Fenton demonstrou valores de P_{inorg} e P_{org} de 32,6 e 5,3 mg L⁻¹ em 30 minutos, 32,1 e 6,2 mg L⁻¹ em 60 minutos e 30,9 e 3,0 mg L⁻¹ em 90 minutos de reação, respectivamente. De maneira geral, os valores para ambos os processos permaneceram próximos.

Em relação aos teores inorgânicos e orgânicos após UASB-Fenton, os valores observados foram de 86,1% e 13,9% em 30 minutos, 76,5% e 23,5% em 60 minutos e 96,5% e 3,5% em 90 minutos, respectivamente. De maneira análoga, o tratamento combinado UASB-foto-Fenton resultaram em teores inorgânicos e orgânicos de fósforo de 86,1% e 13,9% em 30 minutos, 83,9% e 16,1% em 60 minutos e 91,1% e 8,9% em 90 minutos de tratamento.

Sendo assim, foi possível verificar que que à medida que as reações se estenderam o percentual de P_{org} diminuiu, também verificado no processo UVC/H₂O₂, o que pode indicar que a produção dos radicais HO• nos processos oxidou mais facilmente a parcela orgânica dos compostos fosforados das matrizes estudadas.

O tratamento combinado UASB-Fenton resultou em incremento de P_{inorg} em todos os tempos avaliados, 30, 60 ou 90 minutos, sendo os valores de 9,8%, 18,2% e 4,4%, respectivamente. A fração orgânica de fósforo apresentou remoções para os tempos de tratamento em 30, 60 ou 90 minutos de 64,5%, 27,3% e 92,5%, respectivamente.

Para pós-tratamento via foto-Fenton os aumentos de P_{inorg} em 30 e 60 minutos foram de 1,9% e 0,3%, respectivamente, enquanto que em 90 minutos de remoção foi verificada remoção

de 3,4%. O tratamento UASB-foto-Fenton apresentou remoções de P_{org} nos tempos de tratamento em 30, 60 ou 90 minutos de 67,0%, 61,5% e 81,0%.

Os resultados obtidos de P_{inorg} para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processos Fenton e foto-Fenton não demonstraram diferença significativa entre os AOPs (p-valor de 0,0742) e também para nenhuma combinação de tempos de tratamento avaliados, 30, 60 ou 90 minutos (p-valor de 0,2924). Em relação aos teores de P_{org} , em nenhuma comparação foi constatada diferença significativa, apresentando-se p-valores de 0,5028 para comparação entre os processos e 0,3482 para comparações entre os tempos de tratamento.

Além disso, quando avaliado os teores de P_{inorg} dos tratamentos isolado Fenton e combinado UASB-Fenton foi obtido p-valor de 0,0499, demonstrando que a matriz de trabalho e suas características distintas diferiram os resultados. O mesmo foi verificado para comparação do tratamento isolado foto-Fenton e tratamento combinado UASB-foto-Fenton (p-valor de 0,0215), tendo em vista que os processos aplicados no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB alcançaram níveis de remoção de P_{total} mais expressivos que nos tratamentos isolados.

O processo Fenton (30 mg L⁻¹ de FeCl₃, 25 mg L⁻¹ de H₂O₂, pH natural) para remoção de micropoluentes em efluente sanitário avaliado por Estrada-Arriaga et al. (2016), ao qual a ETE operada por valos de oxidação apresentou concentração de P_{total} em amostra do efluente de 14 mg L⁻¹, resultou P_{total} de 17 mg L⁻¹, ou seja, incremento de 21,4% através da reação Fenton conduzida em 72 minutos.

O mesmo comportamento foi observado na aplicação do processo Fenton na matriz de água residuária sintética deste estudo, porém em outras proporções, tendo em vista que em 30 minutos de reação Fenton o incremento foi de 28,6% e em 60 minutos 2,35%, sendo que em 90 minutos houve pequeno valor de remoção de P_{total} , podendo estar atrelado às diferenças de pH nas conduções da reação de Estrada-Arriaga et al. (2016) e no presente estudo, tendo em vista que o pH entre 2,6 e 3,0 são condições ideais para complexação de ferro no sistema.

Além disso, Estrada-Arriaga et al. (2016) também analisaram o comportamento do P_{total} na aplicação de Fenton no pós-tratamento do efluente de um sistema de lodos ativados nas mesmas condições citadas anteriormente. Os autores constataram que da concentração residual de P_{total} após o tratamento secundário (10 mg L⁻¹) o valor observado após 72 minutos de reação Fenton foi de 0,1 mg L⁻¹, portanto, remoção atingida de 99,0%, valor superior aos resultados encontrados no presente estudo. Os autores não atribuíram causa a esse efeito, no entanto, uma abordagem possível é a baixa concentração de matéria orgânica (C_{total} de 4 mg L⁻¹) presente no

efluente utilizado como matriz de estudo, diminuindo as possíveis interações *scavengers* da matéria orgânica dissolvida, enquanto que as reações Fenton isolada e no pós-tratamento do reator tipo UASB apresentaram C_{total} inicial de 90 e 55 mg L^{-1} , respectivamente.

Senn, Russo e Litter (2014) avaliaram o tratamento de efluente de limpeza alcalina de uma indústria de processamento final de metal por processo de coagulação e floculação (pH 8,0, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,1% (m/v), 30 minutos de agitação) seguido de processo foto-Fenton (pH 3,0, lâmpada UV MP 3U 15 W, 17 mM de Fe_{total} remanescente da coagulação, 1,2 nM H_2O_2 com reinjeções). Os autores verificaram concentração de P_{total} inicial de 400 mg L^{-1} , após o processo de coagulação e floculação 33 mg L^{-1} , ou seja, remoção de 91,7%. O processo foto-Fenton aplicado no efluente após o processo de coagulação e floculação apresentou concentração de P_{total} de 1 mg L^{-1} , inferindo em remoção de 97,0% em 510 minutos.

Embora os resultados das remoções de fósforo não tenham sido significativos para o tratamento Fenton e foto-Fenton em ambos os tratamentos isolados e combinados na presente pesquisa, os resultados de Senn, Russo e Litter (2014), mesmo que tenham demonstrado que grande parte da remoção de P_{total} tenha sido realizado pelo processo de coagulação e floculação, à medida que os pesquisadores estenderam o tratamento foto-Fenton (510 minutos) foi possível remover teores de fósforos do efluente expressivamente, mesmo em efluente com carga de DQO elevada (DQO antes do processo foto-Fenton de 27.000 mg L^{-1}), atingindo-se, sobretudo, remoção de 99,0% de DQO (valor final de 280 mg L^{-1}), indicando que se as reações do presente processo se fossem estendidas neste trabalho poderia haver níveis mais significativos de remoção dos teores de fósforo.

Por outro lado, Silva (2009) avaliou o pós-tratamento de efluente sanitário de reator tipo UASB por precipitação química. A autora observou que a utilização de 120 mg L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 5 mg L^{-1} de polímero catiônico (PC) inferiu em remoção de 95% do P_{total} ; 200 mg L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 4 mg L^{-1} de PC removeu 98% do P_{total} ; e 75 mg L^{-1} de FeCl_3 e 6 mg L^{-1} de PC apresentou remoção de 83% de P_{total} , todos valores superiores aos encontrados no tratamento isolado e pós-tratamento de efluente por Fenton e foto-Fenton do presente estudo.

No entanto, deve-se levar em consideração que parte da remoção das variáveis apresentadas até o momento através dos processos baseados nos reagentes Fenton pode ser em detrimento da precipitação química dos compostos de ferro após os tratamentos, tendo em vista que após as reações o peróxido de hidrogênio residual foi abatido e o pH das amostras corrigidas em 5,0 complexando os íons dissolvidos de ferro a hidróxidos de ferro. Neste sentido, os

compostos podem ter sido coprecipitados, ao passo que o ferro pode ter agido como agente coagulante no meio reacional.

Neste sentido, no mesmo estudo da aplicação de processos baseados em reagentes Fenton no pós-tratamento de efluente sanitário após ETEs por Estrada-Arriaga et al. (2016), os autores avaliaram a remoção das variáveis a partir da precipitação química com 65 mg L^{-1} de FeCl_3 para pós-tratamento do efluente de valos de oxidação, ao qual atingiu remoções de 40% de DQO, 23% de nitrogênio total e 82% de P_{total} , enquanto que a reação com 15 mg L^{-1} FeCl_3 de para o pós-tratamento do efluente de sistema de lodos ativados removeu 28% de DQO, 72% e 75% de P_{total} . Embora a dosagem do composto de ferro tenha sido realizada em níveis superiores ao utilizado nos reagentes Fenton do presente estudo, essa hipótese deve ser levada em consideração.

Portanto, estudos paralelos nas mesmas condições operacionais do tratamento em termos de pH, concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, agitação, tempo das reações, na ausência e presença de irradiação (sem adição de H_2O_2) poderiam elucidar os resultados obtidos para níveis de remoção da matéria orgânica, compostos nitrogenados e fosforados dos tratamentos isolados e combinados pelos processos Fenton e foto-Fenton.

De todo modo, tendo em vista os resultados anteriores apresentados, na perspectiva de remoção de DQO, C_{total} e P_{total} e possíveis condições operacionais, o sistema mais indicado para pós-tratamento do efluente tipo UASB foi UASB-Fenton em 90 minutos, que apresentou remoções de 95% de DQO, 95% de C_{total} e 35% de P_{total} .

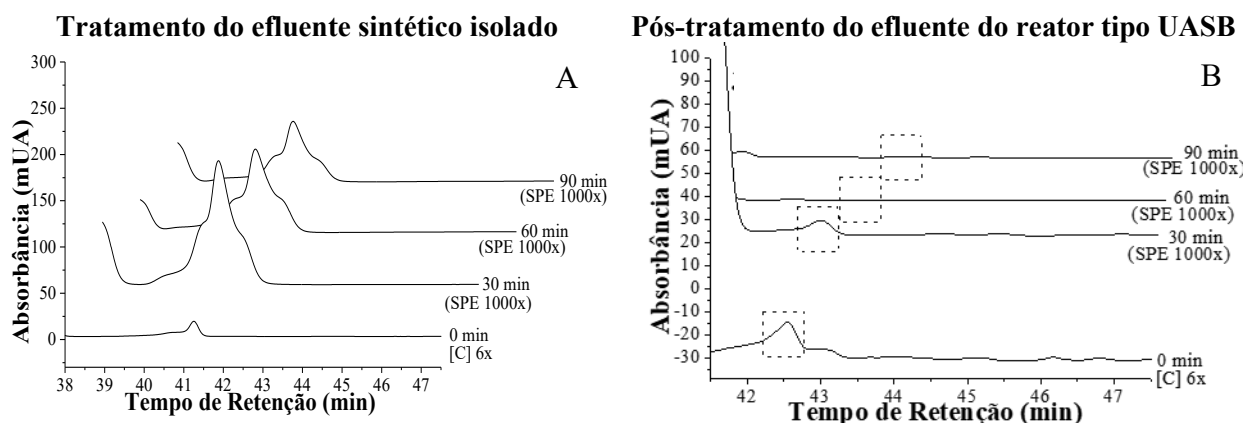
5.4.5 Micropoluentes Atrazina, Rifampicina e 17 α -etinilestradiol

As análises cromatográficas referentes ao monitoramento dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 foram realizadas com uso do segundo método analítico desenvolvido. As amostras dos tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 , aplicados isoladamente em água residuária sintética e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos, foram pré-concentradas de acordo com a necessidade para sua quantificação, podendo chegar até 1.000 vezes a partir da técnica de SPE.

As corridas cromatográficas dos processos Fenton e foto-Fenton, para EE2, podem ser visualizadas na Figura 41. Os retângulos pontilhados representam os tempos de retenção

referentes aos compostos de interesse analisados nesse estudo. As corridas cromatográficas estão apresentadas paralelamente para o tratamento isolado da matriz de água residuária sintética e para o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

Figura 41 - Corridas cromatográficas para 17α -etinilestradiol (EE2) das degradações por Fenton no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, Fenton; B, UASB-Fenton. pH 2,8, 5 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , tempo de retenção 42,3 min, monitoramento por detector de fluorescência com energias de excitação em 280 nm e emissão em 306 nm.



Fonte: autoria própria (2020).

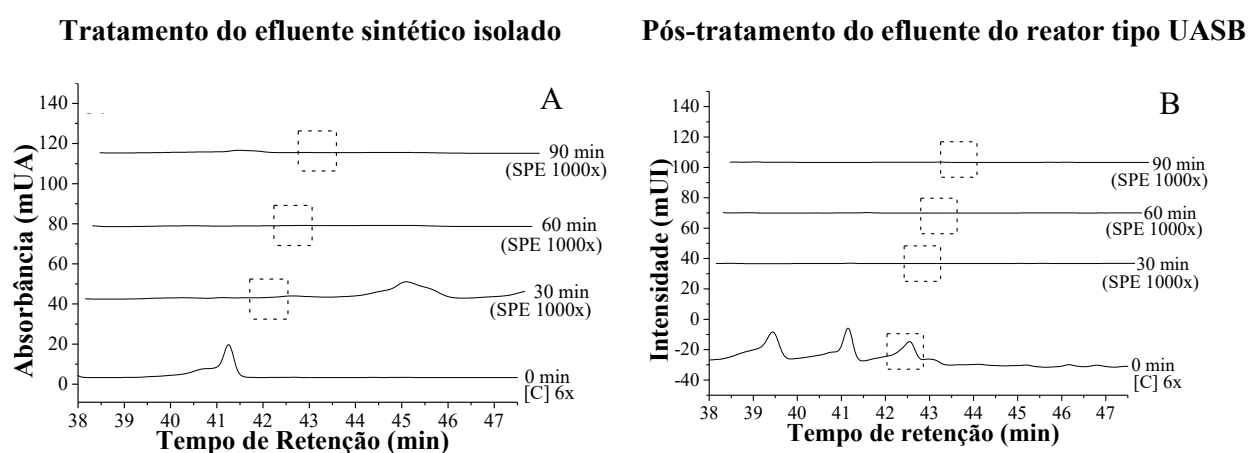
Para os compostos ATZ e RIF foi feita somente a apresentação descritiva dos resultados, porém os valores determinados para todos os analitos analisados pelos processos Fenton e foto-Fenton, isolados ou combinados, podem ser vistos na Tabela 8.

Em relação aos processos Fenton, isolado ou combinado, foi possível observar em todas as análises sinais referentes à ATZ. Para a RIF só foi possível observar sinais referente ao analito no tempo zero, para o processo Fenton isolado, e antes e após o tratamento biológico para o processo combinado. Em todos os demais tempos, 30, 60 ou 90 minutos não foram observados sinais de rifampicina. Em relação ao EE2 (figura 41), não foi possível realizar a determinação do analito para o processo Fenton isolado devido a formação de interferentes que apresentaram sinais cromatográficos no mesmo tempo de retenção do EE2. Em relação ao processo combinado, o tratamento biológico removeu apenas 27% da concentração inicial, mas não foram observados sinais de EE2 após 30, 60 ou 90 minutos de tratamento.

Os resultados do monitoramento cromatográfico para os tratamentos foto-Fenton isolado e combinado (UASB-foto-Fenton) para EE2 são mostrados na figura 42, enquanto as determinações para ATZ e RIF estão apresentadas na Tabela 8.

A partir dos resultados cromatográficos do processo foto-Fenton isolado foi possível determinar a concentração de ATZ em todos os tempos analisados, 30, 60 ou 90 minutos, entretanto, em relação ao processo combinado, a ATZ somente pôde ser determinada antes e após o processo biológico, com sua concentração ficando abaixo do limite de detecção nas análises de 30, 60 ou 90 minutos.

Figura 42 - Corridas cromatográficas para 17 α -etinilestradiol (EE2) das degradações por foto-Fenton no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. A, foto-Fenton; B, UASB-foto-Fenton. pH 2,8,0, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W submersa, radiação UVA-Vis, tempo de retenção 42,3 min, monitoramento por detector de fluorescência com energias de excitação em 280 nm e emissão em 306 nm.



Fonte: autoria própria (2020).

Para a RIF, o analito pôde ser determinado somente antes e depois de passar pelo processo biológico, havendo remoção da ordem de 50%. Para todos os tempos analisados, por processos foto-Fenton isolados ou combinados não foi possível ser determinado em nenhum dos tempos deste estudo. A mesma situação da RIF também foi observada para o EE2, sendo constatada remoção da ordem de 27% no tratamento biológico, mas nenhum sinal do hormônio foi observado nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos de tratamento para processo foto-Fenton isolado ou combinado.

Os resultados da quantificação dos micropoluentes degradados pelos processos Fenton ou foto-Fenton, isolados ou combinados ao processo biológico, podem ser observados na Tabela 8.

Exceto para a ATZ, que apresentou sinal cromatográfico para os processos Fenton (isolado e combinado) e foto-Fenton (isolado), assim como para o EE2, que não pôde ser

determinado nos processos Fenton isolado, devido a interferências analíticas, em todas as demais situações a remoção dos analitos foi superior a 99,99% nos primeiros 30 minutos de reação oxidativa.

Tabela 8 - Concentrações dos micropoluentes antes e após os tratamentos isolados e pós-tratamentos do efluente do reator tipo UASB por processo Fenton e foto-Fenton.

Analito Tratamento	ATRAZINA				RIFAMPICINA				17 α -ETINILESTRADIOL				
	Isolado*		Combinado**		Isolado*		Combinado**		Isolado*		Combinado**		
	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	Conc. μgL^{-1}	Rem. (%)	
Ef. Sintético	388,32	n.a.	388,32	n.a.	349,22	n.a.	349,22	n.a.	132,33	n.a.	132,33	n.a.	
Ef. UASB	n.a.	n.a.	375,78	3,23	n.a.	n.a.	177,47	49,18	n.a.	n.a.	113,45	27,00	
Fenton	30 min	216,59***	44,22	117,45***	68,75	<LD	>99,99	<LD	>99,99	-	-	<LD	>99,99
	60 min	210,64***	45,76	92,43***	75,40	<LD	>99,99	<LD	>99,99	-	-	<LD	>99,99
	90 min	207,76***	46,50	72,68***	80,66	<LD	>99,99	<LD	>99,99	-	-	<LD	>99,99
foto Fenton	30 min	148,35***	61,80	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99
	60 min	60,41***	84,44	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99
	90 min	29,38***	92,44	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99	<LD	>99,99

*Isolado: tratamento isolado do efluente sintético; **Combinado: pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB; ***amostras analisadas sem pré-concentração de 1.000 vezes em SPE; - Analito interferido pela matriz, não sendo possível determinar sua concentração; n.a.: não se aplica; Conc.: concentração; Rem.: remoção; Ef. Sintético: efluente sintético; Ef. UASB: efluente após o tratamento biológico no reator tipo UASB; Fonte: Autoria própria (2020).

O fato dos analitos terem sido removidos até abaixo do limite de detecção do equipamento não garantem que os resultados obtidos não serão tóxicos para o meio ambiente ou aos organismos testes. De acordo com Rizzo et al. (2019) a formação de subprodutos das degradações AOPs podem apresentar efeitos tóxicos superiores às moléculas parentais e, por isso, é importante avaliar os efeitos ecotoxicológicos de amostras submetidas aos tratamentos por AOPs, sobretudo quando a instrumentação analítica não permite identificar quais subprodutos estão sendo gerados, como no caso desse estudo. Os resultados para os testes ecotoxicológicos serão apresentados no item 5.5.

Referente ao micropoluente EE2 (Figura 35), ficou evidente a formação de subprodutos do processo, os quais impediram a determinação do composto. Outros sinais da presença de interferentes também puderam ser observados nas demais situação analisadas, porém as técnicas de detecção cromatográfica utilizadas não permitiram inferir informações a respeito da origem destes subprodutos.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, em relação ao tratamento do substrato no tratamento isolado, ambos os processos apresentaram maior remoção em

90 minutos de tratamento. As concentrações de ATZ no tratamento por processo Fenton foram de 216,59 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 210,64 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e 207,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos, atingindo-se eficiências de remoções de 44,22% em 30 minutos, 45,76% em 60 minutos e 46,50% em 90 minutos. O processo foto-Fenton apresentou concentrações desse analito de 148,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 60,41 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e 29,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos, inferindo em valores de remoção de 61,80%, 84,44% e 92,44%, respectivos a esses tempos de reação.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processo Fenton apresentou concentrações de ATZ de 117,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 30 minutos, 92,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 60 minutos e 72,68 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 90 minutos, portanto, foi possível verificar que à medida que se estendeu os tempos de tratamento, as eficiências de remoção do analito também aumentaram, sendo verificadas taxas de remoção em 30, 60 e 90 minutos de 68,75%, 75,40% e 80,66%, respectivamente. Para o tratamento foto-Fenton combinado todos os tempos de reação avaliados demonstram níveis de remoção do composto de interesse superior ao limite de detecção do método desenvolvido ($< 0,0028 \mu\text{g L}^{-1}$) apresentando níveis de remoção de ATZ superior a 99,99%.

As comparações pareadas entre o processo Fenton e UASB-Fenton em relação à concentração inicial de ATZ demonstraram diferença significativa para os tempos de 30 minutos (p-valor de 0,0369), 60 minutos (p-valor de 0,0215) e 90 minutos (p-valor de 0,0181), indicando que os níveis de remoção foram significativos. Os pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB apresentou diferença entre o processo Fenton e foto-Fenton (p-valor de 0,0184). Além disso, para os tempos de 30, 60 e 90 minutos foram obtidos p-valores de 0,0030, 0,0027 e 0,0025, respectivamente, portanto, diferentes em relação à concentração inicial de ATZ. Para ambos os tratamentos (isolados e combinados), não foram constatadas diferenças estatísticas entre os tempos de tratamento (30-60, 60-90 e 30-90 minutos) dos AOPs.

As comparações pareadas entre o tratamento isolado da água residuária sintética e o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB demonstraram diferença significativa para o processo Fenton (p-valor de 0,0077), assim como observado para os tratamentos realizados via processo foto-Fenton (p-valor de 0,0465).

Todos os tratamentos Fenton e foto-Fenton realizados de modo isolado e combinado com o tratamento biológico demonstraram níveis de degradações de RIF maiores que a

capacidade de detecção do micropoluente pelo método analítico (HPLC-SPE), portanto, as concentrações desse analito foram $< 0,0034 \mu\text{g L}^{-1}$ com taxa de remoção superior a 99,99%.

O processo foto-Fenton aplicado no tratamento isolado apresentou níveis de remoção do estrogênio superior ao LD do método analítico aliado à pré-concentração ($< 0,0031 \mu\text{g L}^{-1}$), sendo assim, foram observadas remoções superiores à 99,99% do analito. O mesmo foi verificado para ambos os processos (Fenton e foto-Fenton) no pós-tratamento do efluente secundário para todos os tempos de tratamento.

De modo geral, a ATZ foi o micropoluente mais recalcitrante aos processos Fenton e foto-Fenton, tendo sido verificado que a composição da matriz apontou diferentes níveis de remoção do analito. Neste sentido, os dados corroboraram com Li et al. (2013), que avaliaram o tratamento de micropoluentes (fortificação de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada substância de interesse) em efluente secundário da ETE de West Point na China (C_{total} de 12 mg L^{-1} e N_{amon} de $23,2 \text{ mg L}^{-1}$) por processo Fenton em pH 3,0, razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 2,5 com valores de Fe^{2+} de 1,25, 2,50, 3,75, 5,00 e $10,00 \text{ mg L}^{-1}$. Os autores reportaram que entre os 19 micropoluentes selecionados (fármacos e pesticidas) a ATZ foi um dos micropoluentes mais resistentes ao processo Fenton, com remoção (Fenton com 5 mg L^{-1} de Fe^{2+}) de 80% em 30 minutos de tratamento, valor próximo ao obtido neste trabalho após 90 minutos de tratamento combinado (68,75%).

Nesse sentido, observou-se que os teores de matéria orgânica dissolvida podem ter influenciado os níveis de remoções desse composto de interesse, a partir da geração de *scavengers* no meio reacional, tendo em vista que o efluente secundário utilizado Li et al. (2013) possuía C_{total} de 12 mg L^{-1} , enquanto que o substrato antes e após o tratamento no reator tipo UASB, submetidos ao processo Fenton desse estudo, possuíam C_{total} de 90 e 55 mg L^{-1} , respectivamente.

No pós-tratamento de efluente secundário tratado por lodos ativados (C_{total} de 35 mg L^{-1}) por processo foto-Fenton em reator fotoquímico comercial (Wedeco® - I de 18 W m^{-2}) (pH 6,59, $4,32 \text{ mg}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $30,4 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2), avaliado por De la Cruz et al. (2012), a concentração inicial de 40 ng L^{-1} de ATZ foi removida em 87%. Sendo assim, embora deva-se levar em consideração as especificidades de condução do processo pelos autores (fluxo contínuo) em comparação com estudo, os resultados de remoção de ATZ obtidos no tratamento isolado em 60 e 90 minutos de tratamento (84,4 e 92,2%, respectivamente) ficaram dentro do valor reportado na literatura. Além disso, verificou-se que os valores de remoção em todos os

tempos avaliados (30, 60 ou 90 minutos) no pós-tratamento do efluente secundário apresentaram remoções superiores que os valores demonstrados pelos pesquisadores (99,99%).

Não foram encontrados estudos que avaliassem a remoção do antibiótico RIF em efluente sanitário por processo Fenton e foto-Fenton. No entanto, Duarte et al. (2018) conduziram processo Fenton (pH, 3,0, 0,1 mmol L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O e concentrações de H₂O₂ de 5, 10 e 20 mmol L⁻¹ de H₂O₂) para avaliar a degradação de 200 mg L⁻¹ de Rifampicina (padrão analítico) em solução aquosa. Os autores reportaram que em 15 minutos de tratamento para concentrações de H₂O₂ em 5, 10 e 20 mmol L⁻¹ as remoções de RIF foram de 84%, 88% e 91% e em 120 minutos de reação houve remoção de 95% do analito nos casos avaliados.

Embora as diferenças das condições das reações Fenton e UASB-Fenton na matriz de água residuária sintética em comparação com o estudo de Duarte et al. (2018), tais como os teores de matéria orgânica, íons inorgânicos, fortificação e composição comercial do analito, deva ser levada em consideração, os resultados obtidos para tratamento do substrato antes e após reator tipo UASB por processo Fenton da presente pesquisa demonstrou níveis de remoção superiores aos encontrados pelos autores.

Estrada-Arriaga et al. (2016) reportaram que o antibiótico sulfametoxazol, utilizado em concomitância à RIF no tratamento de tuberculose, apresentou remoção de 93% no pós-tratamento de efluente secundário de ETE de valos de oxidação por processo Fenton (30 mg L⁻¹ de FeCl₃, 25 mg L⁻¹ de H₂O₂, pH natural, 72 minutos), sendo que as concentrações de sulfametoxazol inicial e final ao AOP foram de 2,33 e 0,17 µg L⁻¹, respectivamente. Nesse sentido, a partir dos resultados de remoções de RIF nos tratamentos isolados e combinados do presente estudo, sob suas condições de contorno, foi possível verificar que os processos Fenton e foto-Fenton são mais eficazes na degradação desse antibiótico, quando comparado com sulfametoxazol.

Stets et al. (2018) avaliaram a degradação de RIF e isoniazida (padrões analíticos) em solução aquosa (10 mg L⁻¹) por AOPs baseados em irradiação UV, entre eles o processo foto-Fenton (pH 3,0, 15 mg L⁻¹ de Fe₂(SO₄)₃, 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W imersa na solução com bulbo de vidro). Os autores constataram remoção de RIF de 80% em 60 minutos, portanto, valores inferiores aos observados no presente estudo. Assim como no estudo de Duarte et al. (2018) para o processo Fenton, a composição da matriz e a concentração do analito deve ser considerada.

Frontistis et al. (2011) avaliaram a cinética de degradação do EE2 no pós-tratamento de efluente secundário da ETE de Chania na Grécia (DQO de 27 mg L⁻¹, C_{total} de 8,4 mg L⁻¹, bicarbonatos de 194 mg L⁻¹, nitrito e nitrato de 37 mg L⁻¹) nos processos Fenton e foto-Fenton em diversas condições operacionais (Fe²⁺ e H₂O₂). Os autores demonstraram que reações Fenton e foto-Fenton em condição de pH 3,0, variações de Fe²⁺ entre 1 e 5 mg L⁻¹, H₂O₂ entre 1,5 e 86 mg L⁻¹ foram capazes de degradar 200 µg L⁻¹ de EE2 à níveis menores que o LD do método analítico (0,63 µg L⁻¹) entre 15 e 30 minutos de reação, obtendo-se remoções de pelo menos 99,7%.

Portanto, os resultados observados para remoção de EE2 nos tratamentos realizados de modo isolado e combinado ao reator tipo UASB, para todos os tempos, corroboraram com os níveis de degradações do analito reportados em literatura, tendo sido verificado nesse estudo remoções superiores a 99% mesmo frente às diferenças e especificidades de cada matriz de efluente.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica no item 3.3.2, o governo suíço estabeleceu uma lista prioritária de 12 micropoluentes, os quais devem ser selecionados 6 analitos e removidos 80% após o tratamento de esgotos sanitários em ETEs, comparados com a concentração inicial do esgoto (FOEN, 2014). Sob essa perspectiva, atrelada às variáveis apresentadas anteriormente de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, o tratamento combinado UASB-Fenton em 90 minutos de reação demonstrou ser o *layout* de sistema de tratamento mais indicado no presente estudo, corroborando com a escolha apresentada no item 5.4.4.

No entanto, os resultados de ecotoxicidade podem demonstrar que a transformação da matriz durante as reações pode gerar subprodutos com respostas tóxicas aos organismos estudados e, nesse sentido, o item 5.5 apresentará essa avaliação, podendo ou não corroborar com a escolha realizada até o presente momento.

5.5 ECOTOXICIDADE

5.5.1 Teste Agudo com *Daphnia magna*

Conforme mencionado no item 4.7.1 da metodologia, as amostras foram submetidas a análise com *Daphnia magna* antes e após os tratamentos, sendo analisados o efluente e diluições deste. Quando a imobilização observada nos testes foi inferior a 10% dos organismos isso

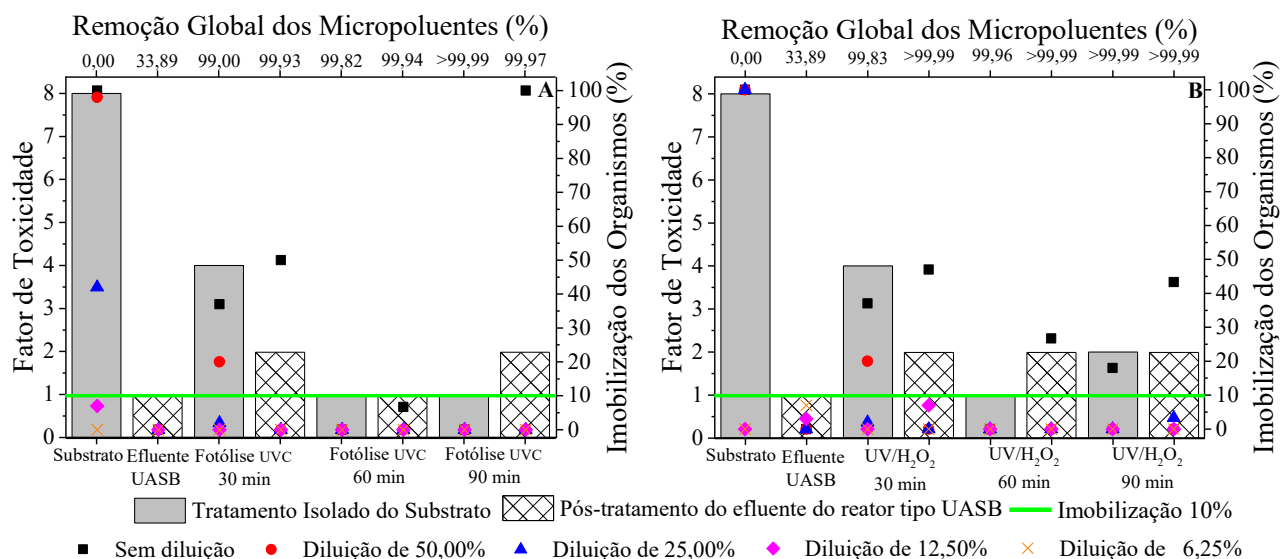
implicou que a amostra não foi tóxica aos organismos e, portanto, fator de toxicidade (FT) 1, ou seja, não foram necessárias diluições da amostra para se chegar a uma situação que o meio deixasse de ser considerado tóxico. Quando o percentual de imobilização dos organismos foi superior a 10% procedeu-se sua diluição conforme orientação da NBR n. 12.713 (ABNT, 2016).

Resumidamente, uma diluição para 50% do teor do efluente e 50% da água de diluição implica em FT 2, pois a concentração inicial da matriz caiu duas vezes em seu valor, atribuindo-se FT 2. Se a nova amostra (diluída) ainda apresentasse imobilidade aos organismos superior a 10% uma nova diluição foi submetida aos ensaios, fazendo com que a composição inicial do efluente fosse de 25%. Como a concentração inicial da matriz foi diluída 4 vezes o FT foi 4. Assim, sucessivamente, apresentando fatores de toxicidade de 8, 16, 32, etc., conforme novas diluições fossem aplicadas até se encontrar situação aonde a imobilização de *Daphnia magna* fosse inferior a 10% dos organismos expostos.

Os resultados dos testes agudos realizados com microcrustáceos *Daphnia magna* antes e após Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ realizados nos tratamentos isolados e pós-tratamentos do reator tipo UASB podem ser visualizados na Figura 43, ao qual pode ser observados os fatores de toxicidade das amostras, os percentuais de imobilização dos organismos nas diluições testadas e a remoção global dos micropoluentes. As amostras que não foram possíveis identificar os micropoluentes, isto é, concentração menor que o LD do método HPLC-SPE, foram representadas como remoções > 99,99%.

Em relação as amostras submetidas à Fotólise UVC, foi possível observar que a água residuária sintética apresentou concentração acumulada dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 de 794,90 µg L⁻¹ e FT 8, tendo sido observado imobilizações de 100% dos organismos sem diluição da amostra, 98% com diluição de 50,00%, 42% com diluição de 25,00%, 12% com diluição de 12,5% e sem imobilização com diluição de 6,25%. Após o tratamento biológico em reator tipo UASB a taxa global de remoção dos micropoluentes foi de 33,9% (concentração 446,67 µg L⁻¹) e não foram verificadas imobilizações dos organismos (FT 1). Além disso, as amostras que foram verificadas com efeitos tóxicos agudos para *Daphnia magna* foram em tempos de tratamento de 30 minutos para ambos as condições do tratamento (isolado e combinado) e 60 minutos do tratamento combinado.

Figura 43 - Ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna*. A, amostras antes e após Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB; B, amostras antes e após processo UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. (n = 3), 10 neonatos em 20 mL de amostra sem diluição e diluídas em 50,00%, 25,00%, 12,50% e 6,25%, incubadas por 48h sem fotoperíodo a 20(2) °C.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Fotólise UVC aplicada no tratamento isolado em 30 minutos demonstrou remoção global de 99,00% dos micropoluentes e FT 4, com imobilizações de 37% dos organismos sem diluição da amostra, 20% em diluição de 50,00% e 2% de imobilização em diluição de 25,00%. Os tratamentos em 60 e 90 minutos não inferiram imobilizações aos organismos, tendo sido constatadas remoções de 99,82 e >99,99% dos micropoluentes, respectivamente. De maneira geral, foi possível constatar diminuição do FT nos tratamentos isolados por Fotólise UVC, sendo que o efluente sintético antes do processo apresentou FT 8, após 30 minutos FT 4 e sem imobilizações (FT 1) em 60 e 90 minutos.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC em 30 minutos demonstrou taxa global de remoção dos analitos de 99,93%, imobilização de 50% dos organismos sem diluição da amostra e sem imobilização em diluição de 50,00%, resultando em FT 2. Em 60 minutos de tratamento o percentual total de remoção dos micropoluentes foi de 99,94% e a imobilização dos organismos sem diluição da amostra foi de 7%, portanto, FT 1. Por outro lado, verificou-se que em 90 minutos de reação, mesmo com remoção de 99,97% houve imobilização de 100% dos organismos sem diluição e sem imobilizações em diluição de 50,00% (FT 2).

Para o processo UVC/H₂O₂, a água residuária sintética utilizada como substrato antes e após o tratamento biológico apresentou FT 8 e 1, respectivamente, com concentração total dos micropoluentes de 675,33 µg L⁻¹ antes da digestão anaeróbia e 446,47 µg L⁻¹ depois. O substrato antes do tratamento biológico produziu imobilizações de 100% sem diluição da amostra, 100% em diluição de 50,00%, 100% em diluição 25,00% e sem imobilização para diluição de 12,5%, portanto, FT 8, enquanto que após o reator tipo UASB a amostra não promoveu imobilizações (FT 1). De modo geral, o processo UVC/H₂O₂ só não apresentou efeito tóxico agudo ao microcrustáceo *Daphnia magna* no tratamento isolado em 30 minutos de reação.

No tratamento isolado por processo UVC/H₂O₂ foi constatado em 30 minutos de reação remoção de 99,83% dos micropoluentes e FT 4, com imobilizações dos organismos de 37% para amostra sem diluição, 20% em diluição de 50% e 2% em diluição de 25%. Em 60 minutos, a degradação dos micropoluentes atingiu remoção total de 99,96% e não foram observadas imobilizações dos organismos. Porém, em 90 minutos de tratamento, mesmo tendo sido constatado remoção global dos micropoluentes >99,99%, verificou-se 18% de imobilização dos organismos na amostra sem diluição e sem imobilizações na série de diluições, portanto, FT 2.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processo UVC/H₂O₂ inferiu em FT 2 para todos os tempos de tratamento avaliados (30, 60 e 90 minutos), sendo que as remoções dos micropoluentes foram de 100%. Em 30 minutos verificou-se imobilização de 47% dos organismos sem diluição da amostra e sem imobilização em diluição de 50,00%; em 60 minutos 27% dos organismos apresentaram imobilização na amostra sem diluição e sem imobilização nas diluições subsequentes; e em 90 minutos de reação foi observado 43% de imobilização dos organismos em 100,00% da amostra e sem imobilização em 50,00% de diluição.

Os resultados após o tratamento do reator tipo UASB, que não demonstraram efeito tóxico agudo para esse organismo, corroboraram com Palli et al. (2019), que avaliaram os efeitos ecotoxicológicos de três ETEs operadas por lodos ativados em Toscana na Itália. Embora os autores tenham identificados imobilidades de *Daphnia magna* em algumas amostras do afluente (100% de imobilização), após o tratamento biológico não foram verificadas imobilizações desses organismos.

Jaén-Gil et al. (2019) avaliaram a toxicidade relativa de *Daphnia magna* no tratamento de fármacos metropolol e ácido metropolol em diferentes matrizes aquosas (água ultrapura, efluente hospitalar e efluente industrial) por processo UVC/H₂O₂ (lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio 15W, H₂O₂ em 25 mg L⁻¹ por 10 minutos). Os autores observaram redução

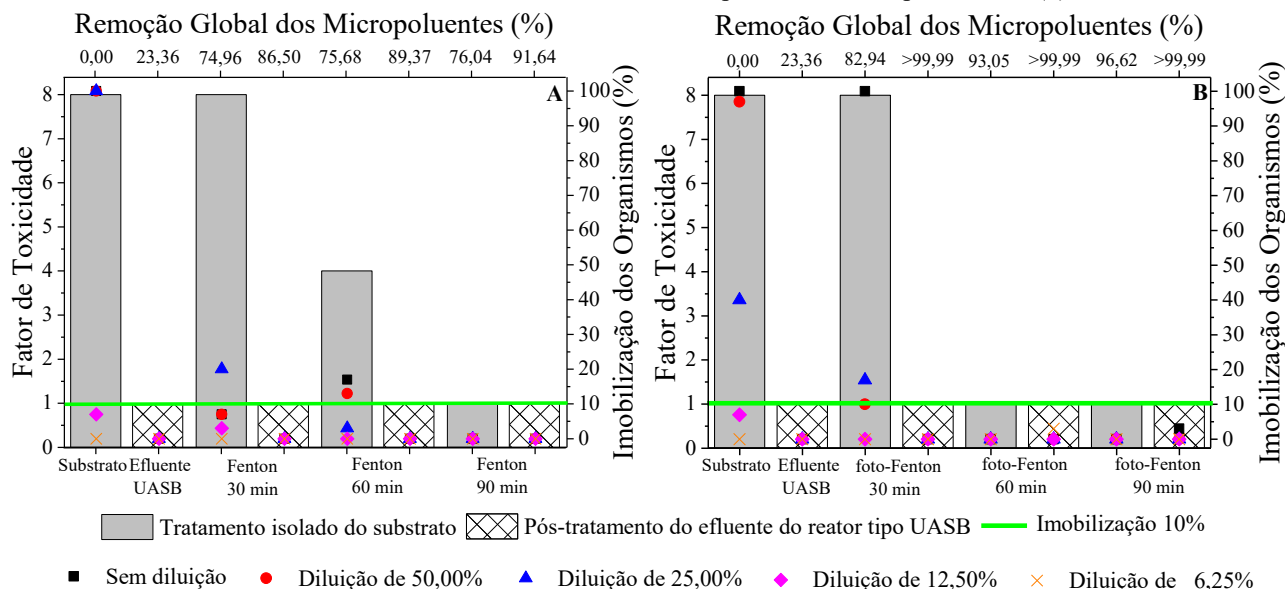
de 100% da toxicidade relativa para *Daphnia magna* no tratamento dos compostos em água ultrapura e 40% no pós-tratamento do efluente hospitalar, mas incremento na toxicidade relativa no pós-tratamento do efluente industrial de 25%, indicando que a matriz e os subprodutos da degradação do meio reacional influenciam os teores ecotoxicológicos, o que pode ter influenciado os resultados de toxicidade observados após Fotólise e processo de oxidação nos tratamentos isolados e combinados com o reator tipo UASB do presente estudo.

Maniakova et al. (2020) avaliaram a remoção de fármacos em efluente secundário de ETE por fotólise solar e processo radiação solar/H₂O₂ com avaliação de efeito ecotoxicológicos agudos com *Daphnia magna*. Os autores verificaram remoções dos contaminantes por ambos os processos avaliados. O efluente secundário não apresentou imobilização dos organismos, enquanto a fotólise solar demonstrou 10% de imobilização em 60 minutos e não foram observadas imobilizações em 300 minutos. No processo radiação solar/H₂O₂ os pesquisadores verificaram imobilização de 10% dos organismos em 60 minutos de reação, sendo que em 300 minutos a imobilização dos organismos aumentou para 30%. Portanto, na perspectiva das variações de imobilizações à medida que se estendeu as reações, bem como a possível correlação com as especificidades das matrizes de trabalho, os resultados do presente estudo corroboram com os efeitos agudos encontrados pelos autores.

As variações das imobilizações dos organismos ao se estender o tempo dos processos, bem como observado nos tratamentos isolados e combinados, em relação aos produtos de transformações da matriz de trabalho durante as degradações, indicaram que os subprodutos formados da totalidade da matriz, podem apresentar efeitos mais tóxicos que o substrato sem tratamento, tendo em vista que após o tratamento biológico as amostras não apresentaram imobilizações em nenhuma diluição e a taxa global de remoção dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 foram de 33,89%.

Os resultados dos bioensaios realizados com *Daphnia magna* para os processos Fenton e foto-Fenton nos tratamentos aplicados de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB podem ser visualizados na Figura 44.

Figura 44. Ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna*. A, amostras antes e após processo Fenton (pH 3,0, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB; B, amostras antes e após processo foto-Fenton (pH 3,0, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125w, irradiação UVA-Vis) no tratamento isolado e no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. (n = 3), 10 neonatos em 20 mL de amostra sem diluição e diluídas em 50,00%, 25,00%, 12,50% e 6,25%, incubadas por 48h sem fotoperíodo a 20(2) °C.



Fonte: Autoria própria (2020).

Para os tratamentos Fenton, o substrato antes do tratamento biológico apresentou FT 8 com imobilizações de 100% dos organismos na amostra sem diluição, 100% em diluição de 50,00%, 100% em diluição em 25,00%, 7% de imobilização dos organismos em diluição de 12,50% e sem imobilizações observadas em diluição de 6,25%. Após o tratamento anaeróbio não foram observadas imobilizações de *Daphnia magna* em nenhuma diluição da amostra, portanto FT 1, com remoção global dos micropoluentes de 23,36%.

No tratamento isolado por processo Fenton, foi possível verificar diminuição dos FTs à medida que se estendeu o tempo de tratamento. Após 30 minutos de reação foram constatadas imobilizações de 8% dos organismos para amostra sem diluição e com diluição de 50,00 e 25,00%, no entanto, em diluição de 12,50% foi verificada imobilização de 20% dos organismos e em diluição de 6,25% imobilização de 3%, tendo sido adotado FT 8 para essa amostra. O tratamento em 60 minutos resultou FT 4, tendo sido observadas imobilizações de 17% na amostra sem diluição, 13% em diluição de 50,00%, 3% em diluição de 25,00% e sem imobilizações em diluições de 12,50 e 6,25%, enquanto que no tratamento em 90 minutos não foram observadas imobilizações para amostra sem e com diluições.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processo Fenton em todos os tempos de reação avaliados, 30, 60 ou 90 minutos, não apresentou efeito tóxico agudo aos organismos de *Daphnia magna*, mesmo a taxa de remoção global dos analitos terem variado entre 86,50 e 91,64%.

De maneira geral, foi possível constatar que o processo Fenton quando submetido às amostras com carga orgânica elevada (efluente sintético com C_{total} inicial de 98 mg L⁻¹, item 5.4.2) apresentou teores tóxicos aos organismos de *Daphnia magna* e os processos submetidos com menor concentração de matéria orgânica (efluente do reator tipo UASB com C_{total} de 55 mg L⁻¹) não inferiu fatores tóxicos aos organismos. Porém, vale ressaltar que os níveis tóxicos, expressados pelos FTs, no tratamento isolado do efluente apresentou diminuição com o aumento do tempo das reações, indicando que o processo se estendeu em tempo suficiente para remoção da carga tóxica inicial aos organismos de *Daphnia magna*.

Deve-se levar em consideração que o processo aplicado na matriz de água residuária sintética com valor expressivo de C_{total} pode ter gerado subprodutos intermediários tóxicos aos bioensaios e, possivelmente, por isso os níveis de toxicidade não foram removidos nos tempos iniciais de tratamento. Esses produtos de transformação podem ser tanto da matéria orgânica dissolvida quanto dos micropoluentes ou ainda de modo concomitante, tendo em vista que as taxas globais de remoção das substâncias de interesse em 30, 60 ou 90 minutos foram de 74,96%, 75,68% e 76,04%, respectivamente. Por outro lado, foi constatado que a reação Fenton em 90 minutos no tratamento isolado se estendeu em tempo suficiente para remoção da toxicidade inicial.

Em relação a aplicação do processo Fenton em amostras com menor teor de C_{total} (efluente do reator tipo UASB), a não identificação de toxicidade aguda para *Daphnia magna* demonstrou que a diminuição da matéria orgânica dissolvida corroborou para que os produtos de transformação da matriz não resultassem em toxicidade às amostras. Embora subprodutos tóxicos observados no tratamento isolado possam ter sido formados também no tratamento combinado, o mecanismo de menor competição de oxidação do meio reacional (matéria orgânica, micropoluentes e subprodutos) pode ter resultado em transformação das substâncias tóxicas.

De todo modo, não foi possível afirmar se os níveis tóxicos identificados ao processo Fenton isolado foi decorrente apenas da matéria orgânica dissolvida, uma vez que o processo Fenton aplicado após o reator UASB apresentou níveis de remoções globais dos micropoluentes

superiores e diferentes estatisticamente ($\alpha = 0,05$, item 5.4.5) em comparação com o processo Fenton isolado, sendo eles em 30, 60 ou 90 minutos remoções de 86,50%, 89,37% e 91,64%.

Em relação ao tratamento foto-Fenton, o substrato bruto também apresentou FT 8, tendo sido verificado imobilizações dos organismos de 100% para amostra sem diluição, 97% em diluição de 50,00%, 40% em diluição de 25,00%, 7% em diluição de 12,25% e sem imobilização em diluição 6,25%. Após o tratamento biológico em reator tipo UASB não foram observadas imobilizações dos organismos (FT 1).

O processo foto-Fenton aplicado no tratamento isolado demonstrou efeito tóxico agudo para *Daphnia magna* em 30 minutos de tratamento, com imobilização de 100% dos organismos em amostra sem diluição, 10% de imobilização em diluição de 50,00%, 17% em diluição de 25,00% e sem imobilizações para as diluições de 12,50% e 6,25%, portanto, FT 8. Os tempos de tratamento em 60 e 90 minutos não promoveram imobilizações, resultando em FT 1.

Assim como verificado em todos os tempos de tratamento combinado Fenton-UASB, a aplicação do processo foto-Fenton no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB não conferiu efeito tóxico agudo aos organismos desse bioensaio nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos de reação.

Nesse sentido, o processo foto-Fenton nos tratamentos isolados foi mais eficiente na conversão da toxicidade inicial do substrato, em comparação com o processo Fenton, nos tratamentos isolados, tendo sido demonstrado que os tempos de tratamento em 60 e 90 minutos foram suficientes para transformar os produtos tóxicos da matriz e/ou micropoluentes. Além disso, no tratamento combinado com o processo biológico (menor teor de matéria orgânica dissolvida) a reação se estendeu em tempos suficientes para não gerar subprodutos tóxicos aos organismos desse bioensaio e, mesmo assim, degradar os micropoluentes em níveis superiores aos limites de detecção do método analítico aliado à técnica de pré-concentração em SPE (> 99,99%).

Em termos de padrões de lançamento de efluentes, a Resolução n. 81/2010 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA, 2010) dispõe sobre os padrões de toxicidade para controle de efluentes líquidos em águas superficiais no Estado do Paraná e estabeleceu que o limite máximo em termos de FT para lançamento de efluentes industriais deveria ser FT 8 entre os quatro primeiros anos de publicação da resolução, com metas progressivas resultando em FT 2 a partir de 2018.

No entanto, essa resolução definiu que o limite em fator de toxicidade para lançamento após o tratamento de esgoto sanitários seria elaborado e publicado em resolução complementar, porém, até o momento não foi verificada a publicação dessa normativa. Sendo assim, o presente trabalho enquadrado como limite de toxicidade FT 2, assim como para outros efluentes líquidos. Desta maneira, foi possível verificar que os tratamentos isolados por todos os processos avaliados, Fotólise UVC, UVC/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton em 30 minutos não poderiam ser lançados em água superficial do Estado do Paraná, assim como em 60 minutos do processo Fenton. Todos os tratamentos combinados, UASB-UVC, UASB-UVC/H₂O₂, UASB-Fenton e UASB-foto-Fenton apresentaram FT iguais ou menores que 2.

Michael et al. (2012) relataram respostas toxicológicas com bioensaios de *Daphnia magna* antes e após a degradação dos antibióticos ofloxacina e trimetoprima fortificados em 100 µg L⁻¹ em efluentes sanitários após tratamento secundário em ETE e em amostras do pós-tratamento desse efluente por processo foto-Fenton solar. Os autores verificaram que o efluente sem os micropoluentes e fortificado com as substâncias de interesse demonstraram em ambos os casos imobilização dos organismos menores que 13%. Os pesquisadores constataram que após 30 minutos de reação houve incremento na imobilização dos organismos para 60%, ao qual foi atribuído aos produtos intermediários da oxidação da matéria orgânica dissolvida. Os pesquisadores relataram diminuição da imobilização em 60 minutos (45%), aumento em 120 minutos (90%) e diminuição progressiva em 150 e 180 minutos com 60 e 33% de imobilizações dos organismos, respectivamente, sendo que nos tempos de 240 e 300 minutos as imobilizações dos organismos foram menores que 10%.

De acordo com Michael et al. (2012), as variações dos percentuais de imobilização dos organismos ao se estender o tempo das reações podem estar atreladas à oxidação dos subprodutos formados em tempos de tratamentos inferiores e a possível formação de novos subprodutos. Em suma, os autores atribuíram tal comportamento em virtude do mecanismo de competição em relação à degradação dos compostos orgânicos, que inclui os micropoluentes, a completa oxidação dos componentes a CO₂ e a formação de espécies mais tóxicas durante esse processo. Portanto, os dados obtidos neste trabalho, dos processos Fenton e foto-Fenton, nos tratamentos isolados e combinados corroboraram com os autores, principalmente sob a perspectiva da formação de subprodutos da matriz de trabalho (substrato sem tratamento e com tratamento) em função da concentração de matéria orgânica dissolvida.

Segundo Manikova et al. (2020), o efluente secundário com fortificação de fármacos (carbendazim, trimetoprima e diclofenaco em $200 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) também não apresentou efeito ecotoxicológico agudo para *Daphnia magna*, tendo sido verificada imobilização menor que 10% dos organismos, assim como observado nas amostras após o tratamento biológico do reator tipo UASB. No entanto, os autores verificaram que o pós-tratamento via processo foto-Fenton solar imobilizou aproximadamente 17% dos organismos em 60 minutos de reação e 100% de imobilização em 300 minutos, indicando que à medida que o tratamento se estendeu, produtos de transformação da matriz foram sendo gerados com efeitos tóxicos à *Daphnia magna*.

Esse comportamento foi diferente do observado nos tratamentos isolados e combinados (Fenton e foto-Fenton) dessa pesquisa, pois, ao se estender o tempo de tratamento não foram verificados aumento ou geração de efeito tóxico agudo a esse organismo teste, diferente dos resultados observados nos tratamentos por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂.

Desta maneira, os resultados de efeito tóxico agudo aos organismos de *Daphnia magna* corroboram com a indicação do sistema de tratamento UASB-Fenton em 90 minutos, realizada anteriormente, como melhor sistema de tratamento, tendo em vista os níveis de remoção de matéria orgânica carbonácea, compostos nitrogenados e fosforados, taxa global de remoção dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 de 91,64%, sendo que todos os compostos de interesse apresentaram remoções superiores a 80%.

5.5.2 Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*

Os resultados obtidos para as avaliações de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* antes e após os tratamentos isolado por Fotólise UVC podem ser observados na Tabela 8, assim como os resultados do processo UVC/H₂O₂ podem ser vistos na Tabela 9.

Young et al. (2012) avaliaram a fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* do efluente de um reator anaeróbico em escala piloto na co-digestão de resíduos de cereais, os autores estabeleceram que o índice de crescimento relativo (ICR) superior a 1,2 corresponde a efeito tóxico significativo de estímulo (E) ao crescimento das sementes de alface, valores de ICR inferiores a 0,8 correspondem ao efeito significativo de inibição (I) do crescimento, enquanto que os valores entre esses intervalos não apresentam efeito significativo para avaliação toxicológica em questão. Esses índices também foram utilizados por Utzig et al.

(2019) na avaliação fitotoxicológica do pesticida clorpirifós após degradações por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂.

Tabela 8 - Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para tratamento isolado de água residuária sintética utilizada como substrato aos tratamentos por Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) e processo UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis). ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3.

Amostra	Remoção global de MP (%)	Dunnett	Crad (DesvP) (cm)	CV (%)	IG (%)	ICR	Efeito	
Controle Negativo	NA	NA	2,1 (0,5)	24,3	100,0	NA	NA	
Substrato	NA	p < 0,05	3,4 (0,4)	9,7	100,0	1,6	E	
Fotólise UVC	30 min	99,00	p < 0,05	1,4 (0,6)	29,5	91,1	0,6	I
	60 min	99,82	p < 0,05	2,9 (0,5)	18,7	100,0	1,4	E
	90 min	>99,99	p < 0,05	2,2 (0,4)	19,5	100,0	1,1	NS
UVC/H ₂ O ₂	30 min	99,83	p < 0,05	1,9 (0,5)	25,0	100,0	0,9	NS
	60 min	99,96	p < 0,05	1,9 (0,4)	20,3	100,0	0,9	NS
	90 min	>99,99	p < 0,05	1,4 (0,3)	18,8	100,0	0,7	I

MP: micropoluentes ATZ, RIF e EE2; Crad: crescimento da radícula; DesvP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo; NA: não aplicável; E: estímulo; I: inibição; NS: não significativo. Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 9 - Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis) e processo UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125 W, irradiação UVC-Vis). ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3.

Amostra	Remoção global de MP (%)	Dunnett	Crad (DesvP) (cm)	CV (%)	IG (%)	ICR	Efeito	
Controle Negativo	NA	NA	2,2 (0,4)	16,7	100,0	NA	NA	
Substrato	NA	p < 0,05	2,8 (0,7)	24,0	100,0	1,3	E	
Efluente do Reator tipo UASB	33,89	p < 0,05	3,2 (0,7)	22,2	100,0	1,5	E	
Reator tipo UASB e Fotólise UVC	30 min	99,93	p < 0,05	2,2 (0,4)	19,3	100,0	1,0	NS
	60 min	99,94	p < 0,05	2,1 (0,6)	29,3	100,0	1,0	NS
	90 min	99,97	p < 0,05	2,1 (0,6)	24,6	100,0	1,0	NS
Reator tipo UASB e UVC/H ₂ O ₂	30 min	>99,99	p < 0,05	1,6 (0,4)	24,7	100,0	0,8	I
	60 min	>99,99	p < 0,05	2,2 (0,5)	22,3	100,0	1,0	NS
	90 min	>99,99	p < 0,05	2,1 (0,5)	19,8	100,0	1,0	NS

MP: micropoluentes ATZ, RIF e EE2; Crad: crescimento da radícula; DesvP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo; NA: não aplicável; E: estímulo; I: inibição; NS: não significativo. Fonte: Autoria própria (2020).

Todas as amostras apresentaram distribuição gaussiana dos dados. Os controles positivos com solução a 3% (m/v) de glifosato comercial não apresentaram índice de germinação (IG) na totalidade das sementes (IG = 0%), o que corrobora à sensibilidade das sementes de *Lactuca sativa* frente à exposição ao herbicida. Além disso, em todos os testes realizados os coeficientes de variação (CV) de crescimento das radículas apresentaram valores inferiores a 30%.

O substrato utilizado no tratamento isolado por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ demonstrou ICR 1,6, portanto efeito fitotxicológico de E ao crescimento das sementes. Para tais processos realizados no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB foi possível observar mesmo comportamento antes e após o tratamento biológico, com ICR 1,3 e 1,5 (efeito estímulo). Os testes de variância um critério aliado ao pós-teste Dunnett corroboraram com significância estatística desses resultados (p-valor < 0,05).

No tratamento isolado por Fotólise UVC foram identificados efeitos distintos à medida que se estendeu os tempos do processo, ICR 0,6 em 30 minutos (p-valor < 0,05), ICR 1,4 em 60 minutos (p-valor < 0,05) e ICR 1,1 em 90 minutos (p-valor > 0,05). Portanto, em 30 minutos de tratamento verificou-se efeito de estímulo ao crescimento das sementes, com taxa global de remoção dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 de 99,00% e em 60 minutos houve inibição do crescimento com remoção dos micropoluentes de 99,82%, sendo que em ambos os tempos de tratamento foram constatadas diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre o crescimento das radículas do controle negativo. O tempo de 90 minutos não apresentou efeito toxicológico significativo, tanto na perspectiva do ICR quanto no teste de variância, tendo observado remoção dos micropoluentes de LD para todos os analitos (> 99,99%).

No pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por Fotólise UVC não foram observados efeitos ecotoxicológicos para sementes de *Lactuca sativa* em nenhum tempo de tratamento, tendo sido verificado ICR 1,0 e comparação com controle negativo com p-valores > 0,05. No entanto, diferente da Fotólise UVC em 90 minutos de tratamento (remoção de praticamente 100% dos micropoluentes), nenhum tempo do pós-tratamento por Fotólise UVC apresentou níveis de remoção menores que o LD do método analítico (HPLC-SPE), indicando que os efeitos ecotoxicológicos para sementes de *Lactuca sativa* não estão apenas atrelado aos teores dos micropoluentes na amostra, podendo estar relacionado com as especificidades de cada matriz de trabalho (efluente antes e após o tratamento biológico) em

termos físico-químicos (matéria orgânica carbonácea, compostos nitrogenados, teores de fósforo) e os produtos de transformação do meio reacional.

Em relação ao processo UVC/H₂O₂ submetido ao tratamento isolado, foram observados ICR 0,9 para ambos os tempos de reação em 30 ou 60 minutos, onde as taxas globais de remoção dos micropoluentes avaliados foram de 99,83% e 99,96%, respectivamente, com p-valores > 0,05. Porém, em 90 minutos de tratamento, ao qual a remoção dos micropoluentes foi > 99,99%, o ICR 0,7 e p-valor < 0,05 demonstraram efeito inibitório do crescimento das radículas.

Esse comportamento pode estar correlacionado ao mecanismo de atuação da Fotólise UVC no meio reacional, indicando que, embora os níveis de remoção dos micropoluentes tenham sido maiores que 99,80%, as reações não foram capazes de gerar subprodutos com efeitos ecotoxicológicos significativos às sementes de *Lactuca sativa*. Por outro lado, níveis de remoção dos micropoluentes superiores a 99,99%, pode ter levado à transformação de algum produto da matriz (efluente e micropoluentes) que corroborou para inibição ao crescimento.

Para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, embora o processo UVC/H₂O₂ em 30 minutos de reação tenha obtido ICR 0,8, a comparação com o crescimento das sementes do controle negativo indicou diferença estatística (p-valor < 0,05), demonstrando efeito de inibição do crescimento, mesmo com remoção >99,99% da taxa global dos micropoluentes. Para ambos os tempos do pós-tratamento realizado em 60 e 90 minutos os micropoluentes também não foram detectados nas amostras e ICR 1,0 (p-valores > 0,05).

Neste sentido, os resultados permitem indicar que em 30 minutos de reação algum produto de transformação do meio reacional tenha sido gerado com efeito tóxico às sementes e à medida que se estendeu o tempo de tratamento esses possíveis produtos gerados da degradação foram modificados, gerando outros subprodutos sem efeitos fitotoxicológicos significativos para sementes de *Lactuca sativa*.

O levantamento dos usos potencialmente negativos da Atrazina pela Divisão de Efeitos e Destinos Ambientais do Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*Environmental Fate and Effects Division of USA Environmental Protect Agency – EFED EPA*) (2009) apresentou que a concentração de efeito em 25% (CE₂₅) de ATZ para *Lactuca sativa* é 0,11 g do composto ativo por metro quadrado de aplicação e indicaram o teste agudo com esse organismo para avaliação fitotoxicológica.

De maneira geral, a fortificação da água residuária sintética com a mistura de micropoluentes, entre eles valor médio de $390,76 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ, apresentou efeito toxicológico de estímulo ao crescimento das sementes de *Lactuca sativa*. Rizzo et al. (2019) sugeriram realizar tratamento biológico após os tratamentos de esgotos por AOP, quando níveis ecotoxicológicos forem elevados a fim de diminuir tais fatores. No entanto, foi possível verificar neste estudo que o efluente proveniente do reator tipo UASB (sem polimento por AOPs) também apresentou efeito toxicológico significativo ao crescimento das sementes de alface, tendo sido removido em média 16,5 % do micropolvente ATZ nas amostras do efluente do reator tipo UASB.

Algumas substâncias, mesmo que sejam tóxicas em altas concentrações, podem apresentar estímulo ou efeito benéfico quando os organismos são expostos em baixas concentrações. Esse fenômeno bifásico de dose-resposta é conhecido como hormesis e é característico para vários herbicidas e outras fitotoxinas (BELZ; CEDERGREEN; SORENSEN, 2008). Literatura especializada reporta que a faixa média de efeito de estímulo observada em testes experimentais é entre 30 e 60%, em relação ao controle, para diferentes organismos e compostos (BELZ; CEDERGREEN; DUKE, 2011). Portanto, o efeito estimulativo ao crescimento das sementes propiciado pela água residuária sintética utilizada como substrato antes do tratamento biológico variou entre 27% e 62%, próximo aos valores reportados.

Young et al. (2012) também observaram efeito tóxico no efluente do reator de co-digestão anaeróbia, tendo sido observado ICR de 0,01 (inibição) na saída do reator ($\text{DQO}_{\text{total}}$ de 4.707 (2.059) $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$). Após a saída do reator o efluente era encaminhado a um sistema de tratamento por três lagoas subsequentes, sendo que ao final da terceira lagoa o valor de $\text{DQO}_{\text{total}}$ foi 1.382 (396) $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ e, o efeito observado ainda foi de inibição do crescimento das sementes (ICR 0,65). Outro ponto na planta de tratamento analisado pelos autores foi na recirculação desse efluente no reator de co-digestão anaeróbia que, já havia sido tratado pelas três lagoas e ainda subsequente a uma lagoa de sedimentação ($\text{DQO}_{\text{total}}$ 781 (325) $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$), nesse ponto não foi observado efeito significativo à *Lactuca sativa* com ICR 1,2.

Trabalhos vêm relatando a formação de produtos intermediários nas degradações por Fotólise UVC e AOPs para pesticidas, desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos ativos e de cuidado e higiene pessoal (ESPLUGAS et al., 2007), o que podem inferir níveis ecotoxicológicos superiores às matrizes sem passarem por tais processos (GMUREK et al.,

2017; MICHAEL et al., 2013, RIZZO et al., 2019; SORNALINGAM, McDONAGH; ZHOU, 2016; ZHANG et al., 2019). Portanto, atrelado aos resultados obtidos nesse estudo, ressalta-se a importância da avaliação ecotoxicológica das amostras submetidas aos processos avançados de oxidação. Salienta-se ainda a necessidade de diferentes bioensaios, a fim de abordar de maneira mais ampla e profunda essa perspectiva, como realizado com microcrustáceos *Daphnia magna* (RIZZO et al., 2019).

Rizzo (2011) e Rizzo et al. (2019) apresentaram uma vasta revisão de literatura das aplicações de AOPs em diversas matrizes de esgotos, tendo sido abordado que os processos avançados de oxidação para tratar micropoluentes em matrizes orgânicas complexas, tal como os esgotos, tipicamente não apresentam rápida mineralização (transformação da matriz em gás carbônico e espécies inorgânicas), resultando na formação de produtos intermediários que podem ser mais tóxicos que a matriz e a molécula parental. Portanto, os resultados fitotoxicológicos apresentados nos tratamentos isolados e combinados por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ corroboraram com possíveis formações de subprodutos que resultaram efeitos tóxicos às sementes de alface, embora níveis significativos dos micropoluentes tenham sido removidos (de 99,00% a níveis superiores a 99,99%).

Os resultados dos tratamentos realizados de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processos Fenton e foto-Fenton podem ser observados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para tratamento isolado de água residuária sintética utilizada como substrato aos tratamentos por processos Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis). ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3.

Amostra	Remoção global de MP (%)	Dunnett	Crad (DesvP) (cm)	CV (%)	IG (%)	ICR	Efeito
Controle Negativo	NA	NA	2,5 (0,3)	12,6	100,0	NA	NA
Substrato	NA	p < 0,05	3,1 (0,7)	22,0	100,0	1,3	E
Fenton 30 min	74,96	p < 0,05	1,9 (0,4)	22,9	100,0	0,7	I
Fenton 60 min	75,68	p < 0,05	1,4 (0,4)	28,4	100,0	0,6	I
Fenton 90 min	76,04	p < 0,05	1,3 (0,3)	25,7	100,0	0,5	I
foto-Fenton 30 min	82,94	p < 0,05	1,5 (0,3)	23,6	100,0	0,6	I
foto-Fenton 60 min	93,05	p < 0,05	1,6 (0,4)	22,3	100,0	0,7	I
foto-Fenton 90 min	96,62	p < 0,05	1,4 (0,4)	25,2	100,0	0,6	I

MP: micropoluentes ATZ, RIF e EE2; Crad: crescimento da radícula; DesvP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo; NA: não aplicável; E: estímulo; I: inibição; NS: não significativo. Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 11 - Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* para pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processos Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis).. ANOVA um critério pós-teste Dunnett ($\alpha = 0,05$), n = 3.

Amostra		Remoção global de MP (%)	Dunnett	Crad (DesvP) (cm)	CV (%)	IG (%)	ICR	Efeito
Controle Negativo		NA	NA	1,9 (0,4)	24,0	100,0	NA	NA
Afluente do Reator tipo UASB		NA	p < 0,05	2,7 (0,5)	18,6	100,0	1,4	E
Efluente do Reator tipo UASB		23,36	p < 0,05	3,8 (0,6)	16,9	100,0	2,1	E
Reator tipo UASB e Fenton	30 min	86,50	p < 0,05	1,0 (0,3)	29,1	100,0	0,5	I
	60 min	89,37	p < 0,05	1,1 (0,3)	28,5	100,0	0,6	I
	90 min	91,64	p < 0,05	1,4 (0,4)	27,6	100,0	0,7	I
Reator tipo UASB e foto-Fenton	30 min	>99,99	p < 0,05	1,3 (0,4)	27,1	100,0	0,7	I
	60 min	>99,99	p < 0,05	1,3 (0,3)	25,7	100,0	0,7	I
	90 min	>99,99	p > 0,05	1,6 (0,4)	22,5	100,0	0,9	NS

MP: micropoluentes ATZ, RIF e EE2; Crad: crescimento da radícula; DesvP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; IG: índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo; NA: não aplicável; E: estímulo; I: inibição; NS: não significativo. Fonte: Autoria própria (2020).

Os bioensaios realizados com as sementes de *Lactuca sativa* para os tratamentos isolados por processos Fenton e foto-Fenton demonstraram ICR 1,3 e p-valor < 0,05 em comparação com o crescimento do controle negativo, inferindo em efeito ecotoxicológico de estímulo ao crescimento das sementes. Os tratamentos isolados por processo Fenton não apresentaram remoção geral dos micropoluentes superior a 76% e em todos os tempos avaliados foram observados efeitos de inibição do crescimento das sementes. O tratamento em 30 minutos apresentou 74,96% de remoção geral dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 e ICR 0,7. Para reações conduzidas em 60 e 90 minutos foram constatados níveis de remoção dos micropoluentes de 75,68 e 76,04% e ICRs 0,6 e 0,5, respectivamente. Em todos os casos, análises de variância um critério aliado ao pós-teste de Dunnett corroboraram com a significância estatística ($\alpha = 0,05$) dos resultados, quando comparados com o crescimento do controle negativo.

Assim como verificado para o substrato submetido a Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂, as amostras da água residuária sintética antes e após o tratamento secundário em reator tipo UASB demonstraram estímulo de crescimento das sementes, tendo sido verificado ICR 1,4 (p-valor < 0,05) antes do tratamento e 2,1 (p-valor < 0,05) após a digestão anaeróbia, com remoção de 23,36% da totalidade dos micropoluentes avaliados.

Embora o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB por processo Fenton tenha apresentado níveis de remoção superiores aos observados no tratamento isolado, após as reações UASB-Fenton foram verificadas diferenças estatísticas (p -valor $< 0,05$) em todos os tempos avaliados, 30, 60 ou 90 minutos e, assim como nos tratamentos isolados, efeito de inibição do crescimento das sementes de *Lactuca sativa*, sendo que a reação Fenton em 30 minutos apresentou remoção global de 86,50% dos micropoluentes e ICR 0,5. A aplicação da reação em 60 e 90 minutos inferiram em remoções de 89,37% e 91,64% dos micropoluentes e ICRs 0,6 e 0,7, respectivamente.

Diferente das aplicações do processo UVC/H₂O₂ (isolado e combinado), que apresentaram remoção entre 99,83% e $> 99,99\%$ dos micropoluentes e diferenças nos efeitos ecotoxicológicos entre os tempos de tratamento, em ambos os casos de aplicação da reação Fenton foram observados níveis de remoção dos micropoluentes entre 74,96% e 91,64%, com mesmo efeito toxicológico de inibição do crescimento das radículas das sementes de alface. No entanto, os bioensaios realizados não puderam indicar se esse efeito foi referente aos níveis remanescentes dos micropoluentes ou dos produtos de transformações durante as degradações.

De maneira geral, foi possível inferir que os tempos avaliados das reações Fenton nas matrizes estudadas (substrato antes e após reator tipo UASB) não se estenderam à remoção dos micropoluentes em níveis maiores que os limites de detecção analítica e a transformação do meio reacional conferiu efeito tóxico às sementes.

O tratamento isolado por processo foto-Fenton resultou efeitos tóxicos significativos para bioensaios com *Lactuca sativa* em todos os tempos avaliados, 30, 60 ou 90 minutos (p -valor $< 0,05$), com efeitos inibitórios de crescimento. As remoções globais dos micropoluentes foram de 82,94% em 30 minutos de reação (ICR 0,6), 93,05% em 60 minutos (0,7) e 96,62% em 90 minutos (0,6), demonstrando que os tempos de reação não foram suficientes para transformar os efeitos tóxicos das amostras antes e após os tratamentos.

O pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB demonstrou remoção dos micropoluentes em níveis maiores que o LD do método analítico (HPLC-SPE). No entanto, as amostras após as reações foto-Fenton em 30 e 60 minutos também demonstraram efeito tóxico significativo para sementes de *Lactuca sativa*, sendo que ambos demonstraram ICR 0,7, portanto, inibindo o seu crescimento. Não obstante, o tratamento em 90 minutos demonstrou que o tratamento combinado (UASB-foto-Fenton), além de ser capaz de remover $>99,99\%$ da

taxa global dos analitos, estendeu-se em tempo suficiente para transformar a matriz à nível fitotoxicológicos não significativo (p -valor $> 0,05$) para as sementes de alface (ICR 0,9).

Além disso, os resultados permitem indicar que nos tempos de 30, 60 ou 90 minutos de tratamentos UASB-foto-Fenton o efeito tóxico nos tempos iniciais não foram conferidos pela presença dos micropoluentes ($ATZ < 28 \text{ ng L}^{-1}$, $RIF < 34 \text{ ng L}^{-1}$ e $EE2 < 31 \text{ ng L}^{-1}$), mas pelos produtos de transformação da matriz durante as reações, tendo em vista que em todos os casos o nível de remoção dos micropoluentes foi o mesmo e ao se estender em 90 minutos de reação não foi verificado o mesmo comportamento tóxico observado em 30 ou 60 minutos.

Michael et al. (2012) avaliaram a degradação de dois antibióticos (oflaxacina e trimetoprima fortificados em $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em efluentes sanitários por processos Fenton e foto-Fenton solar (5 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 75 mg L^{-1} de H_2O_2) monitorando efeitos fitotoxicológicos com sementes de *Lepidium sativum* (agrião), *Sinapsi alba* (mostarda branca) e *Sorghum saccharatum* (sorgo). Os autores também verificaram estímulo do crescimento das radículas das sementes após o tratamento biológico do efluente e esse efeito foi atribuído aos níveis de nutrientes presentes no efluente, principalmente de nitratos, que segundo Rizzo et al. (2009) é um fator muito importante no desenvolvimento das radículas das sementes. Deste modo, ressalta-se que os nutrientes (N_{amon} , nitritos, nitratos e fósforo) antes e após o tratamento do substrato em reator tipo UASB também estavam presentes nas matrizes (itens 5.3.3 e 5.3.4 para Fotólise UVC e processo UVC/ H_2O_2 ; itens 5.4.3 e 5.4.4 para Fenton e foto-Fenton), o que corrobora com essa prerrogativa.

Além disso, Michael et al. (2011) também constataram efeito inibitórios de crescimento das sementes nos tempos de tratamento de 30, 60 e 120 minutos para ambos os processos e diminuição da inibição de crescimento em 150 e 180 minutos, ao qual foram atribuídos a remoção ou transformação de subprodutos tóxicos durante a degradação, assim como observado na aplicação do processo foto-Fenton em 90 minutos no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB neste trabalho.

Esses autores demonstraram que os valores percentuais de inibição do crescimento das radículas das sementes para esgoto sanitário secundário sem a fortificação e com a fortificação dos antibióticos apresentaram valores próximos, o que tende a indicar que o efeito tóxico significativo aos testes fitotoxicológicos realizados pelos pesquisadores estavam atrelados à matéria orgânica dissolvida e seus subprodutos nos processos de degradações.

De modo geral, os ensaios ecotoxicológicos representam demanda crescente após processos de tratamento, sobretudo por processos oxidativos, tendo em vista que a remoção do analito nem sempre está atrelada à remoção da toxicidade e, em alguns casos, a transformação do meio reacional a partir da degradação das moléculas inferem em níveis mais tóxicos. Sendo assim, a avaliação ecotoxicológica com organismos de *Daphnia magna* e *Lactuca sativa* se demonstrou importante para tomada de decisão e indicação do melhor sistema de tratamento. A comparação final da Fotólise UVC e processos avançados de oxidação será apresentada a seguir no item 5.6.

5.6 COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS FOTÓLISE UVC, UVC/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON

A comparação dos resultados dos diferentes processos aplicados no tratamento isolado do substrato e após o tratamento biológico em reator tipo UASB, tais como os níveis de remoção da matéria orgânica em termos de DQO e C_{total}, nutrientes N_{amon} e P_{total}, taxa global de remoção dos micropoluentes, toxicidade aguda para *Daphnia magna* e teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* pode ser observada na Tabela 12.

Foram destacados os valores de remoção de DQO superior a 90%, C_{total} superior a 60%, taxa global dos micropoluentes superior a 80%, efeito de toxicidade aguda para *Daphnia magna* até FT 2 e sem efeito ecotoxicológicos agudo para sementes de *Lactuca sativa*. Além disso, os processos que atingiram remoção global dos micropoluentes superior a 99,99% e níveis ecotoxicológicos descritos anteriormente estão destacados com retângulos em bordas pretas.

Os tratamentos com níveis de remoção de matéria orgânica em termos de DQO superior a 90% foram referentes ao pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, demonstrando eficácia na remoção de DQO a partir da digestão anaeróbia e polimento do efluente por Fotólise UVC e processos avançados de oxidação. De todo modo, constatou-se que a Fotólise UVC, mesmo submetida no tratamento combinado, não foi capaz de remover níveis superiores a 50% do carbono total dissolvido.

De maneira geral, todos os processos aplicados como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB inferiram em incremento dos teores de nitrogênio amoniacal. Exceto para o processo de Fotólise UVC, os processos combinados com tratamento anaeróbio do efluente por

processos Fenton e foto-Fenton obtiveram os maiores níveis de remoção de P_{total} , sendo que a remoção via Fenton variou de 6,7 a 34,6% e via foto-Fenton de 27,8 a 35,9%.

Tabela 12 - Comparação dos resultados de DOQ, C_{total} , N_{amon} , P_{total} , taxa global de remoção dos micropoluentes, toxicidade aguda com *Daphnia magna* e fitotoxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa* para Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVC-Vis) e processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVC-Vis), Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis) no tratamento de água residuária sintética de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

Tempo	Processo	Modo de tratamento	pH	Valores de remoção					Ecotoxicidade	
				DQO (%)	C_{total} (%)	N_{amon} (%)	P_{total} (%)	Taxa global dos MP (%)	<i>Daphnia magna</i> (FT)	<i>Lactuca sativa</i> (Efeito)
Tratamento em 30 minutos	Fotólise UVC	Isolado	7,21	14,86	-26,19	11,46	6,50	99,00	4	I
		Combinado	7,48	95,96	47,01	-26,51	-2,20	99,93	2	NS
	UV/H ₂ O ₂	Isolado	6,95	20,87	6,35	16,58	1,06	99,83	4	NS
		Combinado	6,98	97,98	68,38	-34,15	5,51	>99,99	2	I
	Fenton	Isolado	5,00*	87,44	-8,89	4,67	-28,57	74,96	8	I
		Combinado	5,00*	92,78	86,11	-22,34	22,99	86,50	1	I
	foto-Fenton	Isolado	5,00*	87,44	-6,67	13,03	-12,43	82,94	8	I
		Combinado	5,00*	92,93	94,44	-24,25	28,49	>99,99	1	I
Tratamento em 60 minutos	Fotólise UVC	Isolado	7,28	24,37	-10,32	14,56	2,91	99,82	1	E
		Combinado	7,44	96,97	47,86	-23,82	-3,65	99,94	1	NS
	UV/H ₂ O ₂	Isolado	6,85	28,42	0,79	19,78	4,75	99,96	1	NS
		Combinado	6,45	98,70	71,79	-30,97	-2,30	>99,99	2	NS
	Fenton	Isolado	5,00*	87,60	6,67	23,85	-2,35	75,68	4	I
		Combinado	5,00*	93,53	89,81	-22,76	6,69	89,37	1	I
	foto-Fenton	Isolado	5,00*	87,44	2,22	30,23	-11,48	93,05	1	I
		Combinado	5,00*	94,74	92,59	-11,23	27,78	>99,99	1	I
Tratamento em 90 minutos	Fotólise UVC	Isolado	7,20	57,38	-10,32	19,38	2,37	100,00	1	NS
		Combinado	7,28	97,69	49,57	-16,12	-2,30	99,97	2	NS
	UV/H ₂ O ₂	Isolado	6,48	59,89	33,33	22,27	7,12	>99,99	2	I
		Combinado	5,00*	99,86	76,07	-29,20	-2,98	>99,99	2	NS
	Fenton	Isolado	5,00*	87,60	10,00	21,54	1,39	76,04	1	I
		Combinado	5,00*	95,34	95,37	-25,26	34,64	91,64	1	I
	foto-Fenton	Isolado	5,00*	87,44	11,11	8,58	3,99	96,62	1	I
		Combinado	5,00*	96,09	93,52	-17,81	35,89	>99,99	1	NS

*pH corrigido para menor valor da faixa permissível de lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores (CONAMA, 2011). DQO: demanda química de oxigênio; C_{total} : carbono total dissolvido; N_{amon} : nitrogênio amoniacal; P_{total} : fósforo total; MP: micropoluentes; FT: fator de toxicidade; I: inibição de crescimento das radículas de sementes de *Lactuca sativa*; NS: efeito fitotóxicológicos não significativo; E: estímulo de crescimento das radículas de sementes de *Lactuca sativa*. Os valores negativos expressam a taxa de incremento das variáveis após os processos. Fonte: Autoria própria (2020).

O órgão federal de meio ambiente da Suíça (*Federal Office for TGE Environmental - FOEN*) apresentou que a partir de 2016 as ETEs do país devem remover pelo menos 80% de

seis micropoluentes relatados em uma listagem de 12 substâncias prioritárias (FOEN, 2014). De maneira análoga, foi possível constatar que apenas os tratamentos isolados por processo Fenton não apresentaram remoção em termos globais dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 em níveis superiores a 80%.

Foram verificadas remoções das substâncias de interesse em níveis superiores à detecção do método analítico aliado à pré-concentração em SPE. Esse nível de remoção (> 99,99%) foi alcançado nos tratamentos isolados por Fotólise UVC em 90 minutos e processo UVC/H₂O₂ também em 90 minutos, enquanto nos tratamentos combinados tais resultados foram observados nos processos UVC/H₂O₂ e foto-Fenton em todos os tempos avaliados, 30, 60 ou 90 minutos.

Em relação à diferenciação dos processos na degradação dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2, os resultados de p-valores das análises de variância dois critérios aliados ao teste *t* de *Student*, demonstram se houve diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre os processos aplicados nas matrizes do substrato bruto e após reator tipo UASB em termos de remoção global das substâncias de interesse. Estes resultados podem ser observados na Tabela 13, onde estão destacados os p-valores inferiores a 0,05 com preenchimento na cor cinza e as comparações entre cada processo aplicado nas matrizes ($AOP_{\text{isolado}} \times AOP_{\text{combinado}}$) foram destacados em retângulos com bordas pretas.

Tabela 13 - Análise de variância dois critérios com pós-teste *t* de *Student* para diferenças significativas ($\alpha = 0,05$) entre Fotólise UVC (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVC-Vis) e processos avançados de oxidação UVC/H₂O₂ (restabelecimento de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ a cada 15 minutos, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVC-Vis), Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂) e foto-Fenton (pH 2,8, 5 mg L⁻¹ de FeSO₄7H₂O e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio 125W, irradiação UVA-Vis) no tratamento de água residuária sintética de modo isolado e como pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB.

AMOSTRAS		Tratamento em 30 minutos									
		Fotólise UVC		UVC/H ₂ O ₂		Fenton		foto-Fenton			
		I	C	I	C	I	C	I	C		
Diferença entre os processos de tratamento	Tratamento em 30 minutos	Fotólise UVC	I	NA	0,3732	0,3354	0,3302	< 0,001	0,0129	0,1483	0,3302
			C	0,3732	NA	0,7232	0,0472	< 0,001	0,0182	0,1573	0,0472
		UVC/H ₂ O ₂	I	0,3354	0,7232	NA	0,3064	< 0,001	0,0174	0,1552	0,3064
			C	0,3302	0,0472	0,3064	NA	< 0,001	0,0183	0,1564	1
		Fenton	I	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	NA	0,0073	0,0534	< 0,001
			C	0,0129	0,0182	0,0174	0,0183	0,0073	NA	0,5874	0,0183
	foto-Fenton	I	0,1483	0,1573	0,1552	0,1564	0,0534	0,5874	NA	0,1564	
		C	0,3302	0,0472	0,3064	1	< 0,001	0,0183	0,1564	NA	
	Tratamento em 60 minutos	Fotólise UVC	I	0,4687	0,4687	0,3377	0,5000	0,0068	0,3094	0,4255	0,5000
			C	0,4687	0,4687	0,3137	0,5000	0,4664	0,4925	0,4975	0,5000
		UVC/H ₂ O ₂	I	0,3377	0,3137	0,5000	0,5000	0,3430	0,4666	0,4878	0,5000
			C	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	1
Fenton		I	0,0068	0,4664	0,3430	0,5000	0,2972	0,2972	0,4232	0,5000	
		C	0,3094	0,4925	0,4666	0,5000	0,2972	0,2972	0,1868	0,5000	
foto-Fenton	I	0,4255	0,4975	0,4878	0,5000	0,4232	0,1868	0,5000	0,5000		
	C	0,5000	0,5000	0,5000	1	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000		
Tratamento em 90 minutos	Fotólise UVC	I	0,4687	0,4687	0,3377	0,5000	< 0,001	0,3094	0,4255	0,5000	
		C	0,4687	0,4687	0,3137	0,5000	0,4664	0,4925	0,4975	0,5000	
	UVC/H ₂ O ₂	I	0,3377	0,3137	0,5000	0,5000	0,3430	0,4666	0,4878	0,5000	
		C	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	1	
	Fenton	I	< 0,001	0,4664	0,3430	0,5000	0,2972	0,2972	0,4232	0,5000	
		C	0,3094	0,4925	0,4666	0,5000	0,2972	0,2972	0,1868	0,5000	
foto-Fenton	I	0,4255	0,4975	0,4878	0,5000	0,4232	0,1868	0,5000	0,5000		
	C	0,5000	0,5000	0,5000	1	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000		

NA: não se aplica; I: isolado - tratamento do efluente sintético de modo isolado; C: combinado - pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB. Fonte: Autoria própria (2020).

Na perspectiva de avaliação das diferenças estatísticas de remoção global dos micropoluentes para cada processo aplicado de modo isolado e como pós-tratamento do

efluente do reator tipo UASB, os únicos processos que demonstraram diferença significativa foram os tratamentos via Fenton (p -valor 0,0073).

Em relação a outras comparações, foi possível observar diferenciação entre UASB-UVC e UASB-UVC/H₂O₂; Fotólise UVC isolada e Fenton isolado; UASB-UVC e Fenton isolado; UVC/H₂O₂ isolado e Fenton isolado; UASB-UVC/H₂O₂ e Fenton isolado; Fotólise UVC isolada e UASB-Fenton; UASB-UVC combinado e Fenton combinado; UVC/H₂O₂ isolado e UASB-Fenton; UASB-UVC/H₂O₂ UASB-Fenton; e, por fim, entre Fenton isolado e UASB-foto-Fenton.

Além disso, os resultados de variância estatística indicaram não haver diferença entre os tempos de tratamento estudados para cada processo pareados entre si, exceto para tratamento isolado por Fotólise UVC isolado e Fenton isolado entre os tempos de 30 e 60 minutos e entre 30 e 90 minutos, mas não entre 60 e 90 minutos (dados não apresentados).

Em relação às diferenças observadas na remoção global dos micropoluentes comparadas entre cada processo aplicado de maneira isolada e combinada com o tratamento biológico, foi verificado que a maioria estava relacionada com os níveis obtidos nos processos Fenton. Nesse sentido, Outsiou et al. (2017) abordaram o fato de que os níveis de degradação diminuem com aumento da complexidade da matriz, tendo em vista que pode haver inúmeros componentes orgânicos e inorgânicos que competem com as substâncias de interesse à oxidação. Além disso, (MICHAEL et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015) relataram que os componentes dos efluentes podem reagir com HO• tanto na competição de oxidação dos micropoluentes, quanto na formação de outros radicais que, embora possuam menor potencial de oxidação, também promovem remoção dos analitos.

Ribeiro et al. (2019) relataram que as diferenças nos níveis de remoção dos micropoluentes em matrizes de efluentes podem estar atrelados aos efeitos promotores e inibitórios. Os autores apresentaram que o processo baseado nas reações Fenton têm como característica inibitória da remoção de micropoluentes, em ordem do grau de atenuação, os teores de matéria orgânica e a presença de íons inorgânicos, tendo em vista a possível formação de *scavengers*.

Portanto, os dados obtidos corroboraram a prerrogativa, sendo que a matriz do tratamento isolado pelo processo Fenton demonstrou diferenças significativas de remoção global dos micropoluentes e também entre os teores de matéria orgânica em comparação com a matriz do tratamento combinado (C_{total} inicial de 90 mg L⁻¹ no tratamento isolado e 55 mg L⁻¹ no

tratamento combinado - item 5.4.2). No entanto, não foram verificadas diferenças significativas nos níveis de remoção dos micropoluentes entre os tratamentos isolado e combinado através do processo foto-Fenton, podendo estar relacionada com a taxa de reação mais acelerada do processo fotocatalisado.

Os resultados que não foram diferentes estatisticamente na aplicação da Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ frente às remoções globais dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 na matriz de efluente sintético antes e após o tratamento biológico podem estar relacionadas ao fato de que em ambos os processos a matéria orgânica pode atuar concomitantemente na promoção e inibição da oxidação das substâncias de interesse, a partir da formação de radicais oxidativos (promoção) e formação de *scavengers* e subprodutos (inibição) (RIBEIRO et al., 2019).

De todo modo, os processos avançados de oxidação não podem ser observados como a solução estrita da problemática em relação ao tratamento dos micropoluentes em efluentes, pois durante os processos de oxidação das reações vários produtos de transformações vão sendo gerados, tanto pela presença da matéria orgânica dissolvida, quanto pela degradação dos micropoluentes, podendo apresentar efeitos tóxicos (GMUREK et al., 2017; PIRAS et al., 2020; RIZZO et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Nesse sentido, de acordo com Michael et al. (2013) e Rizzo (2011) testes ecotoxicológicos com organismos de *Daphnia magna* e sementes de espécies de plantas são consideradas indicados para avaliação tóxica após os tratamentos AOPs antes da disposição ambientalmente adequada em corpos hídricos receptores ou destinação à irrigação de culturas, respectivamente.

Embora na Resolução n. 81/2010 da CEMA-PR (2010) não apresente limite de toxicidade para despejo de efluente sanitário em corpos hídricos receptores, a normativa preconize que a destinação final de efluentes líquidos industriais em corpos hídricos receptores devam apresentar toxicidade aguda máxima para *Daphnia magna* FT 2. Portanto, optou-se por restringir os níveis de toxicidade para comparação dos processos para FT 2, pois, na perspectiva dos produtos de transformação das matrizes, entende-se que mesmo que a zona de mistura no despejo pontual do efluente no corpo hídrico corrobore para a diluição dos teores, a recalitrância, persistência e fator cumulativo das substâncias devem ser levadas em consideração.

Os tratamentos que demonstraram taxa de remoção >99,99% dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2 (< LD), FT menor ou igual 2 para organismos de *Daphnia magna* e sem efeito

fitotoxicológicos significativo para sementes de *Lactuca sativa* foram os tratamentos combinados da digestão anaeróbia em reator tipo UASB seguido por processo UVC/H₂O₂ em 60 e 90 minutos e processo foto-Fenton em 90 minutos.

Sob a perspectiva das condições de contorno desse estudo em relação às quantidades de reagentes e insumos utilizados nos processos, observou-se que o processo UVC/H₂O₂ foi realizado com reinjeções de H₂O₂ para restabelecimento de concentração em 100 mg L⁻¹ no meio reacional a cada 15 minutos (347,23 mg L⁻¹ utilizado em 60 minutos e 502,45 mg L⁻¹ utilizado em 90 minutos), enquanto que no processo foto-Fenton em 90 minutos foi utilizado 50 mg L⁻¹ de H₂O₂. A fonte de irradiação no processo UVC/H₂O₂ foi UVC (bulbo de quartzo) e no processo foto-Fenton UVA (bulbo de vidro). Além disso, os níveis de remoção dos nutrientes N_{amon} e P_{total} em ambos os processos inferiram na indicação de que os melhores processos para aplicação do tratamento de efluentes em ETEs em ordem decrescente foi UASB-foto-Fenton-90min > UASB-UVC/H₂O₂-60min > UASB-UVC/H₂O₂-90min. De todo modo, ressalta-se que o processo foto-Fenton foi realizado em pH 2,8, portanto, deve-se levar em consideração os insumos H₂SO₄ e NaOH para correções do pH antes e após os processos.

6 CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver métodos analíticos para determinação dos micropoluentes Atrazina, Rifampicina, β -estradiol e 17α -etinilestradiol. Em função da complexidade da matriz de trabalho, água residuária sintética, dois métodos cromatográficos foram avaliados, sendo que ambos apresentaram linearidade adequada. A técnica de pré-concentração em SPE de 1.000 vezes possibilitou menores valores de limite de detecção e quantificação do método cromatográfico, demonstrando-se uma ferramenta importante na avaliação de micropoluentes.

Os níveis médios de recuperação dos analitos em SPE foram de 82,3% para ATZ, 110,2% para RIF e 116,0% para EE2, dentro dos níveis preconizados pela ANVISA (70% - 120%). No entanto, a extração do E2 não demonstrou nível de recuperação adequada e, portanto, esse composto não foi quantificado após as degradações por Fotólise UVC e AOPs. Os limites de detecção do método cromatográfico aliado à técnica pré-concentração em SPE foram de $0,0028 \mu\text{g L}^{-1}$ para herbicida ATZ, $0,0034 \mu\text{g L}^{-1}$ para antibiótico RIF e $0,0031 \mu\text{g L}^{-1}$ para hormônio EE2.

Os resultados do monitoramento do reator tipo UASB, em função da faixa de pH das amostras do efluente entre 6,85 e 7,64, o incremento médio da alcalinidade, valor médio da relação AI/AP 0,21, diminuição dos ácidos voláteis, remoção média de 90% de $\text{DQO}_{\text{total}}$ e 86% de $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$, possibilitaram indicar estabilidade da digestão anaeróbia mesmo frente à presença dos micropoluentes ATZ ($390,76 \mu\text{g L}^{-1}$), RIF ($220,77 \mu\text{g L}^{-1}$), E2 ($127,67 \mu\text{g L}^{-1}$) e EE2 ($120,33 \mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, o tratamento do substrato por processo biológico em reator tipo UASB, embora não tenha função de remoção dos micropoluentes, apresentou capacidade média de remoção de 16,5% de ATZ, 45,9% de RIF, 62,1% de E2 e 15,7% de EE2. Porém, a presente pesquisa não avaliou os teores de adsorção desses analitos no lodo e, portanto, não foi possível identificar quais foram as taxas de remoção por biodegradação ou os mecanismos atuantes, mas foi abordado como remoção total do analito em fase aquosa.

Até o presente momento não foi identificado em literatura especializada outros estudos com aplicação de Fotólise UVC e processos avançados de oxidação UVC/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton homogêneos em efluentes anaeróbios de reatores UASB. Nesse sentido, o presente estudo ganha importância e demonstra a possível degradação de ATZ, RIF e EE2 da água residuária sintética antes e após reator tipo UASB. Com exceção do tratamento isolado por processo Fenton em 30, 60 e 90 minutos, os processos avaliados alcançaram remoções globais dos micropoluentes superiores a 80%. Além disso, foram constatadas remoções globais dos

micropoluentes em níveis superiores ao limite de detecção do método cromatográfico aliado à técnica de pré-concentração em SPE (remoções > 99,99%) para os tratamentos isolados por Fotólise UVC e processo UVC/H₂O₂ em 90 minutos e para os pós-tratamentos do efluente do reator tipo UASB realizados por processos UVC/H₂O₂ e foto-Fenton em todos os tempos estudados, 30, 60 e 90 minutos de reações.

A partir da aplicação da Fotólise UVC e processos oxidativos conduzidos no substrato antes e após o tratamento biológico, em função das especificidades e características de alcalinidade, matéria orgânica e nutrientes, foi possível constatar se havia diferença significativa ($\alpha = 0,05$) da taxa global de remoção dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2. Nesse sentido, quando comparado o tratamento isolado e o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB, apenas o processo Fenton resultou em diferenças significativas. De todo modo, em termos estatísticos, alguns processos se demonstraram mais eficientes que outros.

O acompanhamento da variável de N_{amon} demonstrou remoções de até 19,4% por Fotólise UVC, 22,3% por UVC/H₂O₂, 23,8% por Fenton e 30,2% por foto-Fenton nos tratamentos isolados. No entanto, o pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB apresentou incrementos de N_{amon} de até 26,5% por Fotólise UVC, 34,1% por UVC/H₂O₂, 25,3% por Fenton e 24,3% por foto-Fenton, em comparação com valores do efluente antes dos tratamentos biológicos e processos citados anteriormente, em detrimento da amonificação da matéria orgânica nitrogenada durante a digestão anaeróbia. De maneira geral, os resultados obtidos permitiram indicar que os processos avançados de oxidação, sob as condições deste estudo, não são a tecnologia mais indicada para tratamento de nutrientes.

Por outro lado, foi possível verificar que os processos baseados em reagentes Fenton apresentou maiores taxas de remoções de fósforo total, sendo que o tratamento UASB-foto-Fenton apresentou remoções entre 28,8% e 35,9%. Esses níveis de remoção dos teores de fósforo podem estar atrelados à coprecipitação de hidróxido de ferro, tendo em vista que o pH foi corrigido para 5,0 após as reações.

A avaliação ecotoxicológica demonstrou ser uma ferramenta de grande importância no processo de seleção e indicação de um processo avançado de oxidação, tendo sido verificado que mesmo frente à remoção global dos micropoluentes a níveis superiores a 99,99% o efluente pode apresentar efeito ecotoxicológico. Foi possível verificar que produtos de transformação da matriz de água residuária sintética nos tratamentos isolados ou combinados resultaram efeitos tóxicos para pelo menos um organismo (*Daphnia magna* ou *Lactuca sativa*).

Os melhores resultados em termos de níveis ecotoxicológicos foram observados no pós-tratamento do efluente do reator tipo UASB pelo processo UVC/H₂O₂ em 60 e 90 minutos, fator de toxicidade 2 para *Daphnia magna* e sem efeito fitotoxicológico significativo para sementes de *Lactuca sativa*, enquanto que apenas o pós-tratamento por processo foto-Fenton em 90 minutos não apresentou efeitos tóxicos para ambos os organismos.

A aplicação efetiva desses processos no pós-tratamento de efluente de reator tipo UASB, visando-se o tratamento de micropoluentes atrelados às respostas ecotoxicológicas, propicia uma nova abordagem frente à preservação do meio ambiente e à saúde pública, tendo em vista a importância que o tratamento anaeróbio em reatores tipo UASB se configura no Brasil e possibilidade de tratar efetivamente tais compostos de interesse sem gerar efluente tóxico ao ser despejado nos corpos hídricos receptores ou utilizados em fertirrigação. Além disso, tais resultados podem ser bases para processos de escolha no pós-tratamento de efluentes anaeróbios e subsidiar informações aos gestores de meio ambiente responsáveis por políticas públicas frente ao esgotamento sanitário, sobretudo na falta de legislação específica no país.

De maneira geral, o presente estudo demonstrou especificidades das aplicações de distintos processos avançados de oxidação e remoções dos micropoluentes ATZ, RIF e EE2. As remoções desses analitos, atreladas às remoções de matéria orgânica, comportamento dos compostos nitrogenados e fosforados, bem como os resultados ecotoxicológicos obtidos, esta pesquisa indicou que as melhores condições de aplicação dos processos frente ao pós-tratamento de efluentes em ETEs operadas por reatores tipo UASB foram: UASB-foto-Fenton-90min > UASB-UVC/H₂O₂-60min > UASB-UVC/H₂O₂-90min, em ordem decrescente e dentro das condições avaliadas neste trabalho. Porém, salienta-se a importância de estudos em matriz de esgoto sanitário secundário de processo biológico em reatores tipo UASB.

7 RECOMENDAÇÕES

Em relação à remoção dos micropoluentes durante o tratamento biológico em reator tipo UASB, recomenda-se que trabalhos futuros avaliem a fase sólida do tratamento e verifiquem as taxas de adsorção dos micropoluentes no lodo inativado, inferindo, nesse modo, a taxa efetivamente biodegradada durante operação do reator.

Sugere-se que outras cargas orgânicas sejam aplicadas ao sistema de tratamento anaeróbio de efluente, bem como cargas hidráulicas, correlacionando com as taxas de remoção dos micropoluentes.

Para os processos avançados de oxidação, indica-se que ensaios de degradações dos micropoluentes sejam realizados em matriz aquosa de água ultrapura, a fim de se comparar os níveis de remoção dos analitos frente à fortificação da água residuária sintética antes e após o tratamento secundário em reator tipo UASB para melhor comparação entre os efeitos de matriz.

Tendo em vista a operacionalidade em escala plena, indica-se que reações Fenton e foto-Fenton sejam realizadas em pH natural do efluente, bem como estudos em reatores de fluxo contínuo a fim de se aproximar com a realidade das ETEs.

Em relação aos bioensaios, sugere-se que outros organismos testes de distintos níveis tróficos sejam utilizados para compor panorama mais amplo dos efeitos tóxicos das amostras antes e após os processos de tratamento, como, por exemplo, bioensaios com algas e peixes.

Outra sugestão acerca dos bioensaios é avaliar amostras de degradação do substrato sem a fortificação dos micropoluentes para verificar, de maneira mais efetiva, se as respostas tóxicas obtidas se referem à degradação dos micropoluentes ou à matéria orgânica dissolvida na matriz de trabalho.

Sugere-se que sejam realizados trabalhos abordando viabilidades técnica-operacional, econômica e financeira dos processos para instalação (CAPEX) e operação (OPEX) em ETEs, bem como estudos do ciclo de vida, embora extrapolada em dados de escala laboratorial, para discussão mais ampla da possibilidade de usá-los no polimento dos efluentes sanitários tratados biologicamente em reatores tipo UASB.

REFERÊNCIAS

ADRIAN, N. R.; SUFLITA, J. M. Anaerobic biodegradation of halogenated and nonhalogenated N-, S- and O-heterocyclic compounds in aquifers slurries. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 1551-1557, 1994.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Atlas Esgotos: despolição de bacias hidrográficas**. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, 88 p., Brasília, 2017. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em 22 de abril de 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n. 166 de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Ministério da Saúde**. Brasília, 2017. Disponível em: <<https://www20.anvisa.gov.br/coifa/pdf/rdc166.pdf>>. Acesso em maio de 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução -RE n. 899 de 29 de maio de 2003. Publica o guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Ministério da Saúde**. Brasília, 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b>. Acesso em maio de 2018.

ALVERINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Understanding the removal mechanism of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB e aerobic CAS reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 506-513, 2014.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition, **American Public Health Association**, Washington, D.C. 2017.

ANTONOPOULOU, M.; KARAGIANNI, P.; KONSTANTINOOU, I. K. Kinetic and mechanistic study of photocatalytic degradation of flame retardant Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP). **Applied Catalysis B Environment**, v. 192, p. 152-160, 2016.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.3, p. 187-204, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12713**. Ecotoxicologia aquática – toxicidade aguda – método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2016.

NBR 15.469. Ecotoxicologia – Coleta, preservação e preparo das amostras. Rio de Janeiro, 2016.

BELZ, R. G.; CEDERGREEN, N.; DUKE, S. O. Herbicide hormesis – can it be useful in crop production? **Weed Research**, v. 51, p. 321-332, 2011.

BELZ, R. G.; CEDERGREEN, N.; SORENSEN, H. Hormesis in mixtures – Can it be predicted? **Science of the Total Environment**, v. 404, p. 77-87, 2008.

BEVANS, H. E.; GOODBRED, S. L.; MIESNER, J. F.; WATKINS, S. A.; GROSS, T. S.; DENSLOW, N. D.; SCHOEB, T. **Synthetic Organic Compounds and Carp Endocrinology and Histology in Las Vegas Wash and Las Vegas and Callville Bays of Lake Mead, Nevada, 1992 and 1995**. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 96-4266, 1996. Disponível em: <<https://pubs.er.usgs.gov/publication/wri964266>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

BORBA, F. H.; PELLEZ, L.; BUENO, F.; INTICHER, J. J.; BRAUN, L.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; PAULI, A. R.; MODENES, A. N. Pollutant removal and biodegradation assessment of tannery effluent treated by conventional Fenton oxidation process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7070-7079, 2018.

BORECKA, M.; BIALK-BIELINSKA, A.; SIEDLEWICZ, G.; STEPNOWSKI, P.; PAZDRO, K. The influence of matrix effects on trace analysis of pharmaceutical residues in aqueous environmental samples. **Insights on Environmental Changes, GeoPlanet: Earth and Planetary Science**, p. 1-16, 2014.

BOURGIN, M.; BECK, B.; BOEHLER, M.; BOROWSKA, E.; FLEINER, J.; SALHI, E.; TEICHLER, R.; VON GUNTEN, U.; SIEGRIST, H.; MCARDELL, C.S. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological posttreatments: abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. **Water Research**, n. 129, p. 486-498, 2018.

BRANDT, E. M. F.; QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 718-726, 2013.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 357 de 17 de março de 2005: dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 22 de abril de 2018.

_____. Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente**. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 22 de abril de 2018.

_____. Resolução n. 475 de 29 de agosto de 2006: Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**. Brasília, 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em 22 de abril de 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA: Instrução Normativa n. 17 de 18 de junho de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/organicos/legislacao/portugues/instrucao-normativa-no-17-de-18-de-junho-de-2014.pdf/view>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Editora ABES, 464 p., Rio de Janeiro, 1999.

CAMPOS, B. R.; MIRANDA FILHO, K. C.; D'INCAO, F.; POERSCH, L.; WASIELESKY, W. Toxicidade aguda da amônia, nitrito e nitrato sobre os juvenis de camarão rosa *Farfantepenaeus brasiliensis* (Latreille, 1817) (crustacea: decapoda). **Revista Atlântica**, v. 34, n. 1, p. 75-81, 2012.

CAPPELINI, L. T. D.; CORDEIRO, D.; BRONDI, S. H. G.; PIETRO, K. R.; VIEIRA, E. M. Development of methodology for determination of pesticides residue in water by SPE/HPLC/DAD. **Environmental Technology**, v. 33, n. 20, p. 2299-2304, 2012.

CARLSEN, E., GIWERCMAN, A., KEIDING, N., SKAKKEBAEK, N. E. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. **British Medical Journal**, v. 305, n. 6854, p. 609-613, 1992.

CARRA, I.; SANCHEZ PEREZ, J.A.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 1, p. 72-81, 2016.

CARVALHO, K.Q.; SALGADO, M.T.; PASSIG, F.H.; PIRES, E.C. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 226-235, 2008

CERRETA, G.; ROCCAMANTE, M. A.; OLLER, I.; MALATO, S.; RIZZO, L. Contaminants of emerging concern removal from real wastewater by UV/free chlorine process: a comparison with solar/free chlorine and UV/H₂O₂ at pilot scale. **Chemosphere**, n. 236, p. 1-10, 2019.

CHEMICAL ABSTRACT SURVEY(CAS). **Empowering Innovation**. American Chemical Society, 2020. Disponível em: <<https://www.cas.org/>>. Acesso em 20 de janeiro de 2020.

CHENG, G.; LIN, J.; LU, J.; ZHAO, X.; CAI, Z.; FU, J. Advanced treatment of pesticide-containing wastewater using Fenton reagent enhanced by microwave electrodeless ultraviolet. **Biomed Research International**, v. 15, p. 1-8, 2015.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 2. ed. ampl. atual., Editora UFMG, 379 p., Belo Horizonte, 2016.

CHERNICHARO, C.A.L., VAN LIER, J.B., NOYOLA, A., BRESSANI RIBEIRO, T. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Journal of Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, p. 649-679, 2015.

CHUANG, Y. H.; PARKER, K. M., MITCH, W. A. Development of predictive models for the degradation of halogenated disinfection byproducts during the UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Environment Science Technology**, v. 50, p. 1209-1217, 2006

CHUANG, Y.-H., SZCZUKA, A., MITCH, W. A. Comparison of Toxicity-Weighted Disinfection Byproduct Concentrations in Potable Reuse Waters to Conventional Drinking Waters as a New Approach to Assess the Quality of Advanced Treatment Train Waters. **Environment Science and Technology**, v. 53, p. 3729-3738, 2019b.

CHUANG, Y.-H., SZCZUKA, A., SHABANI, F., MUNOZ, J., AFLAKI, R., HAMMOND, S.D., MITCH, W. A. Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse. **Water Research**, v. 152, p. 215-225, 2019a.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE-PARANÁ (CEMA-PR). Resolução n. 81 de 16 de outubro de 2010, dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para Controle de Efluentes Líquidos Lançados em Águas Superficiais no Estado do Paraná. **Governo do Estado do Paraná**, Diário Oficial n. 8326 de 19 de outubro de 2010. Disponível em: <<https://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=exibirImpressao&codAto=60027>>. Acesso em janeiro de 2020.

CZAJKA, C. P.; LONDRY, K. L. Anaerobic biotransformation of estrogens, **Science of the Total Environment**, n. 367, p. 932 – 994, 2006.

DE LA CRUZ, N. D. L.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, 46, p. 1947-1957, 2012.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Process (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Report**, n. 1, p. 167-176, 2015.

DÍAZ-GARDUÑO, B.; RUEDA-MÁRQUEZ, J. J.; MANZANO, M. A.; GARRIDO-PÉREZ, C.; MARTÍN-DÍAZ, M. L. Are combined AOPs effective for toxicity reduction in receiving marine environment? Suitability of battery of bioassays for wastewater treatment plant (WWTP) effluent as an ecotoxicological assessment. **Marine Environmental Research**, v. 114, p. 1-11, 2016.

DERAKHSHAN, Z.; MAHVI, A. H.; GHANEIAN, M. T.; MAZLOOMI, S. M.; FARAMARZIAN, M.; DEHGHANI, M.; FALLAHZADEH, H.; YOUSEFINEJAD, S.; BERIZI, E.; EHRAMPOUSH, M. H.; BAHRAMI, S. Simultaneous removal of atrazine and organic matter from wastewater using anaerobic moving bed biofilm reactor: A performance analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 515-524, 2018.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile Acids by Direct Titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, p. 356-365, 1961.

DUARTE, J. L. S.; SOLANO, A. M. S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; TONHOLO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ZANTA, C. L. P. S. Evaluation of treatment of effluents

contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 250-257, (2018).

EFED-EPA – ENVIRONMENTAL FATE AND EFFECTS DIVISION OF ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY. **Pesticide Effects Determinations: potential risks of atrazine use to federally threatened *Rana aurora draytonii* and *Hypomesus transpacificus***. Autores: CORBIN, M.; ANDERSON, B. Washington, DC, 2009. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/pesticides/endanger/litstatus/effects/redleg-frog/atrazine/analysis.pdf>>. Acesso em agosto de 2019.

ESPUGLAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 631-642, 2007.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; CORTÉS-MUÑOZ, J. E.; GONZÁLEZ-HERRERA, A.; CALDERÓN-MÓLGORA, C. G.; RIVERA-HUERTA, M. L.; RAMÍREZ-CAMPEROS, E.; MONTELLANO-PALACIOS, L.; GELOVER-SANTIAGO, S. L.; PÉREZ-CASTREJÓN, S.; CARDOSO-VIGUEROS, L.; MARTÍN-DOMÍNGUEZ, A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1172-1182, 2016.

EUROPEAN UNION (EU). Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the council of the 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending directive 2000/60/EC. 2001. Disponível em: <<https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/309e2a94-6831-4bac-b15b-a9cac54cbae0/language-en>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

EUROPEAN UNION (EU). Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. 2013. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

EUROPEAN UNION (EU). Directive 88/146/EEC prohibiting the use in livestock farming of certain substances having a hormonal action, 1988. Disponível em: <<https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/c02489b5-c461-4610-97fb-69beed5b04d7/language-en>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

FEDERAL OFFICE FOR TGE ENVIRONMET (FOEN). Swiss Federal Office for the Environment. 2014. Disponível em: <<https://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/index.html?lang=en>>. Acesso em 14 de março de 2018.

FREIRE, F. B.; PIRES, E. C.; FREIRE, J. T. Influência da imobilização de biomassa e do tamanho da partícula na fluidodinâmica de um reator anaeróbio de leito fluidizado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, p. 73-81, 2008.

FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 175-182, 2011.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. D. C.; SCHNEIDER, M. V.; SOUZA, N. E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; ANFRUNS, A.; GONZALES-OLMOS, R.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; COMAS, J. UV/H₂O₂ degradation of the antidepressants venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine: Elucidation of their transformation pathway and environmental fate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 311, p. 70-80, 2016.

GERARDI, M. H., Wastewater Bacteria. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pages 272, Ed 22th, 2006.

GHANGREKAR, M. M.; ASOLEKAR, S. R.; RANGANATHAN, K. R.; JOSHI, S. G. Experience with UASB reactor start-up under different operating conditions. **Water Science Technology**, v. 34, p. 421-428, 1998.

GIANNAKIS, S.; HENDAOU, I.; JOVIC, M.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; GIRAULT, H.; PULGARIN, C. Solar photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes against the antidepressant Venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 492-504, 2017.

GIANNAKIS, S.; VIVES, F. A. G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 2015

GIMENO, O.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12-20, 2016.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 437-456, 2017.

GODINHO, J. P.; ARANTES, E. J.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; KREUTZ, C.; NAGALLI, A.; SILVA, M. S. A. Comportamento dinâmico e hidrodinâmico de reator tipo UASB submetido à variação de carga hidráulica. **Revista DAE**, n. 209, v. 66, 2018.

GOLDSTEIN, S.; RABANI, J. Mechanism of Nitrite Formation by Nitrate Photolysis in Aqueous Solutions: The Role of Peroxynitrite, Nitrogen Dioxide, and Hydroxyl Radical. **Journal of American Chemical Society**, n. 129, p. 10597-10601, 2007.

GONZALEZ-GIL, L. MAURICIO-IGLESIAS, M.; SERRANO, D.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Role of methanogenesis on the biotransformation of organic micropollutants during anaerobic digestion. **Science of Total Environment**, v. 622-623, p. 459-466, 2018.

GUERMOUCHE, S.; GUERMOUCHE, M. H. Solid-phase extraction and HPTLC determination of isoniazid and acetylisoniazidnin serum. Comparison with HPLC. **Journal of Chromatographic Science**, v. 42, p. 250-252, 2004.

GUILLETTE, L. J.; PICKFORD, D. B.; CRAIN, D. A.; ROONEY, A. A.; PERCIVAL, H. F. Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment. **General and Comparative Endocrinology**, v. 101, n. 1, p. 32-42, 1996.

HARB, M.; LOU, E.; SMITH, A. L.; STADLER, L. B. Perspectives on the fate of micropollutants in mainstream anaerobic wastewater treatment. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 57, p. 94-100, 2019.

HE, H.; QIUYI, J.; ZHANGI, G.; SHAOGUI, Y.; CHENG S.; SHIYIN L.; LIMIN Z. Degradation of tri(2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation. **Chemosphere**, n. 236, p. 1-8, 2019.

HERRERA, F.; PULGARIN, C.; CADTOCHENKO, V.; KIWI, J. Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, n. 1 e 2, p. 141-156, 1988.

IGLESIA, M. R. de L. Avaliação de um sistema piloto composto de reator UASB seguido de lagoa aerada aeróbia e lagoa de decantação no tratamento de esgotos sanitários com elevada contribuição de despejos industriais. Dissertação (Mestrado em Hidráulica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **População residente enviado ao tribunal de contas da União 2001-2017**. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2017/serie_2001_2017_tcu.sh>. Acesso em 19 de abril de 2018.

INSTITUTO DE PESQUISA E PLANEJAMENTO URBANO DE CURITIBA (IPPUC). **Desenvolvimento sustentável: indicadores de sustentabilidade de Curitiba – 2010**. Curitiba: IPPUC, 2011. 77 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Normais climatológicas do Brasil 1981 a 2010**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>>. Acesso em janeiro de 2020.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **DOQ-CGRCRE-008 julho de 2011**. Orientação sobre a validação de métodos analíticos. Documento de caráter Orientativo. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>. Acesso em: maio de 2018.

JAÉN-GIL, A.; BUTTIGLIERI, G.; BENITO, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; BARCELÓ, D.; RODRÍGUEZ-MOZAZA, S. Metoprolol and metoprolol acid degradation in UV/H₂O₂ treated wastewaters: An integrated screening approach for the identification of hazardous transformation products. **Journal of Harzadous Materials**, v. 380, p. 1-10, 2019.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1998.

JORDÃO, E. P.; PÊSSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 7. ed., Editora ABES, 1050 p., Rio de Janeiro, 2014.

KATSOYIANNIS I. A.; CANONICA S.; VON GUNTEN, U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. **Water Research**, v. 45, p. 3811–3822, 2011.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg LL1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v. 44, p. 545-554, 2010.

KRAMER, R. D. **Avaliação do Desempenho Ambiental de uma ETE Considerando a Presença dos Contaminantes Emergentes**. 2016. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/46424>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

KRZEMINSKI, P.; TOMEI, M. C.; KARAOLIA, P.; LANGEHOFF, A.; ALMEIDA, C. M. R.; FELIS, E.; GRITTEN, F.; ANDERSEN, H. R.; FERNANDES, T.; MANAIA, C. M.; RIZZO, L.; FATTA-KASSINOS, D. Performance of secondary wastewater treatment Methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in croup uptake and antibiotic resistance spread: A review. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 1052-1081, 2019.

KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **The Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354-2366, 2009.

LÉMAN 21. Scientific Concepts for the Sustainable Management of Mid-Sized Lakes in the 21th Century. Suíça, 2018. Disponível em: <<http://www.leman21.ch/accueil.htm>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

LEMOS, C. R. **Avaliação do Potencial de Processos Fenton na Degradação de Isoniazida e Rifampicina, e Efeitos sobre a Ecotoxicidade e Atividade Antimicrobiana**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

LETTINGA, G.; MAN, A.; LAST, A.; WIEGANT, W.; KNIPPENBERG, K.; FRIJNS, J.; BUREN, J. Anaerobic treatment of domestic sewage and wastewater. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 9, p. 67-63, 1993.

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHINC, G. V. Changes of excitation/emission matrixes of wastewater caused by Fenton- and Fenton-like treatment and their associations with the generation of hydroxyl radicals, oxidation of effluent organic matter and degradation

of trace-level organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 698-708, 2013.

LIMA, D.A. et al. Controle e remoção de sulfetos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário. *Revista DAE*, v. 64, p. 65-75, 2016.

LIMA, R. B. **Avaliação da Radiação UV-C, Processo UV/H₂O₂, foto-Fenton na Degradação do Agrotóxico Clorpirifós com Acompanhamento da Ecotoxicidade**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

LIZ, M. V.; AMARAL, B.; STETS, S.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Sensitive Estrogens Determination in Wastewater Samples by HPLC and Fluorescence Detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 8, p. 1453-1460, 2017.

LJUNGGREN, S. A.; HELMFRID, I.; SALIHOVIC, S.; VAN BAVEL, B.; WINGREN, G.; LINDAHL, M.; KARLSSON, H. Persistent organic pollutants distribution in lipoprotein fractions in relation to cardiovascular disease and cancer. **Environmental International**, v. 65, p. 93-99, 2014.

LOPES, M. M.; CASTELO BRANCO, V. T. F.; SOARES, J. B. Utilização dos testes estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilke para verificação da normalidade para materiais de pavimentação. **Revista Transportes**, v. 21, n. 1, p. 59-66, 2013.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LAING, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary Nationwide Survey of the Presence Emerging Contaminants in Drinking and Source Waters in Brazil. **Science of the Total Environmental**, v. 572, p. 138-146, 2016.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. Tradução: Andrea Queiroz Maranhão et al., 12. ed., Editora Artmed, Porto Alegre, 2010.

MAMIRAUÁ – INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL MAMIRAUÁ. **Documentos e Downloads – Programas**. Disponível em: <<https://www.mamiraua.org.br/downloads/programas/>>. Acesso em junho de 2019.

MANIAKOVA, G.; KOWALSKA, K.; MURGOLO, S.; MASCOLO, G.; LIBRALATO, G.; LOFRANOF, G.; SACCO, O.; GUIDAE, M.; RIZZÓ, L. Comparison between heterogeneous and homogeneous solar driven advanced oxidation processes for urban wastewater treatment: Pharmaceuticals removal and toxicity. **Journal of Separation and Purification Technology**, v. 236, p. 1-9, 2020.

MELLO-DA-SILVA, C. A.; FRUCHTENGARTEN, L. Riscos químicos ambientais à saúde da criança. **Jornal de Pediatria**, v. 81, n. 5, p. 205-211, 2005.

MENDONÇA, F.; DUBREUIL, V. Termografia de superfície e temperatura do ar na RMC (Região Metropolitana de Curitiba/PR). **Rev. Ra'ega UFPR**, n. 9, p. 25-35, 2005.

MES, T.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Anaerobic biodegradation of estrogens – Hard to digest. **Water Science & Technology**, v.57, n.8, p.1177-1182, 2008.

MES, T.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -etiniestradiol in STPs for domestic wastewater. **Environmental Science and Bio/Technology**, v.4, p. 275-311, 2005.

MESQUITA, P. L.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; LEITE, G. S. Validação de método de cromatografia líquida para a determinação de sete ácidos graxos voláteis intermediários da digestão anaeróbia. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 295-302, 2013.

METCALF e EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Tradução: Ivanildo Hespenthal, José Carlos Mierzwa. 5. ed., AMGH, 1980 P., Porto Alegre, 2016.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; VARELA, A. R.; KIRIAKOU, S.; MANAIA, C. M.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. **Water Research**, v. 46, p. 5621-5634, 2012.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; OSORIO, V.; PEREZ, S.; PETROVIC, M.; ZAPATA, A.; MALATO, S.; BARCELO, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: transformation products and ecotoxicity evaluation, **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 167–173, 2011.

MICHAEL, I.; RIZZO, L.; McARDELL, C. S.; MANAIA, C. M.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; FATTA-KASSINOS, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. **Water Research**, v. 47, p. 957-995, 2013.

MICHAEL-KORDATOU, I.; MICHAEL, C. DUAN, X.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D.; MILLS, M. A.; FATTA-KASSINOS, D. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. **Water Research**, v. 77, p. 213–248, 2015.

MICHAEL-KORDATOU, I.; MICHAEL, C.; DUAN, X.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D.; MILLS, M. A.; FATTA-KASSINOS, D. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. **Water Research**, v. 77, p. 213–248, 2015.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical Review. **Water Research**, v. 139, n. 1, p. 118-131, 2018.

MINISTÉRIO DAS CIDADES (MCIDADES). **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto - 2016**. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental - SNSA, 218 p., Brasília, 2018. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016>>. Acesso em 22 de abril de 2018.

MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1452-1462, 2011.

MORASH, B.; BONVIN, F.; REISER, H.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L.F.; PERAZZOLO, C.; CHEVRE, N.; KHON, T. Occurrence and fate of micropollutants in the vidy bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, p. 1658-1668, 2010.

MURCIA, M. D.; VERSHININ, N. O.; BRIANTCEVA, N.; GOMEZ, M.; GOMEZ, E.; CASCALES, E.; HIDALGO, A. M. Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemical Engineering Journal**, 266, p. 356-367, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVAPRASAD, H. Z.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M. J. I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, n. 6975, p. 630-633, 2004.

OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; GARCÍA, E. B.; MARTÍN, M. M. B.; IBÁÑEZ, P. F.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v. 63, p. 316-324, 2014.

OUTSIOU, A.; FRONTISTIS, Z.; RIBEIRO, R. S.; ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOY, I. K.; SILVA, A. M. T.; FÁRIA, J. L.; GOMES, H. T.; MANTZAVINOS, D. Activation of sodium persulfate process variables effects, matrix effects and reaction pathways. **Water Research**, v. 124, p. 97-107, 2017.

PALLI, L.; SPINA, F.; VARESE, G. C.; VINCENZI, M.; ARAGNO, M.; ARCANGELI, G.; MUCCI, N.; SANTIANNIE, D.; CAFFAZ, S.; GORI, R. Occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Tuscany: An effect-based approach to

evaluate the potential environmental impact. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 222, p. 717-725, 2019.

PAULOZZI, L. J.; ERICKSON, J. D.; JACKSON, R. J. Hypospadias trends in two US surveillance systems. **Pediatrics**, v. 100, p. 831-834, 1997.

PEREIRA, M. N.; MATOS, B. N.; GRATIERI, T.; CUNHA-FILHO, M.; GELFUSO, G. M. Development and validation of a simple chromatographic method for simultaneous determination of clindamycin phosphate and rifampicin in skin permeation studies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 159, p. 331-340, 2018.

PESSOA G. P.; DE SOUZA N. C.; VIDAL C. B.; ALVES J. A. C.; FIRMINO P. I. M.; NASCIMENTO R.F.; DOS SANTOS A.B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288-295, 2014.

PETROVIC, M.; GONZALEXZ, S.; BARCELO, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.

PETTA, L.; DE GISI, S.; CASELLA, P.; FARINA, R.; NOTARNICOLA, M. Evaluation of the treatability of a winery distillery (vinasse) wastewater by UASB, anoxic-aerobic UF-MBR and chemical precipitation/adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 177-189, 2017.

PIEDRAS, S. R. N.; OLIVEIRA, J. L. R.; MORAES, P. R. R.; BAGER, A. Toxicidade aguda da amônia não ionizada e do nitrito em alevinos de *Cichlasoma facetum* (JENYNS, 1842). **Ciênc. agotec.**, v. 30, n. 5, p. 1008-1012, 2006.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PIRAS, F.; SANTORO, O.; PASTORE, T.; PIO, I.; DOMINICS, E.; GRITTI, E.; CARICATO, R.; LIONETTO, M. G.; MELE, G.; SANTORO, D. Controlling micropollutants in tertiary municipal wastewater by O₃/H₂O₂, granular biofiltration and UV₂₅₄/H₂O₂ for potable reuse applications. **Chemosphere**, n. 239, p. 1-5, 2020.

PLOSZ, B. G.; LEKNES, H.; LILTVED, H.; THOMAS, K. V. Diurnal variations in the occurrence and the fate of hormones and antibiotics in activated sludge wastewater treatment in Oslo, Norway. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 8, p. 1915-1924, 2010.

POMIÈS, M.; CHOUBERT, J. M.; WISNIEWSKI, C.; COQUERY, M. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 733-748, 2013.

PONTES, P. P.; CHERNICHARO, C. A. L. Efeito do retorno do lodo aeróbio sobre as características da biomassa presente em reatores UASB tratando esgoto sanitário. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 2, 2009.

PULGARIN, C.; KIWI, J. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. **Chimia**, v. 50, n. 3, p. 50-55, 1996.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science & Technology**, v. 66, n. 12, p. 2562-2569, 2012.

QUEIROZ, S. C. B.; TEIXEIRA, R. J. O.; QUEIROZ, A. B. S.; SILVA, G. G.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; OLIVEIRA, L. R. A.; MARTINS, F. M. S. Avaliação de desempenho do tratamento de esgoto sanitário por sistema combinado anaeróbio seguido de aeróbio. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 217-228, 2018.

QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A.; BELTRÁN, F. J. Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 132-139, 2015.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, 285, p. 325-335, 2015.

RIBEIRO, A. R. L.; MOREIRA, N. F. F.; PUMA, G. L.; SILVA, A. M. T. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p. 155-173, 2019.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environmental International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, 75, p. 33-51, 2015.

RIPLEY, Leonard E.; BOUYLE, William C.; CONVERSE, James C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, p. 406-411, 1986.

RIPPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 4006- 4011, 1986.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation process in water and wastewater treatment. **Water Research**, n. 45, p. 4311-4340, 2011.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V. G.; DOLIC, M. B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; INVANCEV-I.; KARAOLIA, P.; LADO RIBEIRO, A. R.; MASCOLO, G.; McARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATA-KASSINOS, D. Consolidated vs new advanced treatment Methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 665, p. 986-1008, 2019.

RIZZO, L.; MANAIA, C.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; PLOY, M.C.; MICHAEL, I.; FATTA-KASSINOS, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. **Science of the Total Environment**, v. 447, n. 0, p. 345-360, 2013.

SARGIS, R. M.; JOHNSON, D. N.; CHOUDHURY, R. A.; BRADY, M. J. Environmental endocrine disruptors promote adipogenesis in the 3T3-L1 cell line through glucocorticoid receptor activation. **Obesity**, v. 18, n. 7, p. 1283-1288, 2010.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DO PARANÁ (SEMA). **Resolução n. 21 de 22 de abril de 2009**, dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/RESOLUCAO_SEMA_21_2009_LICENCIAMENTO_PADROES_AMBIENTAIS_SANEAMENTO.pdf>. Acesso em dezembro de 2020.

SENN, A. M.; RUSSO, Y. M.; LITTER, M. Treatment of wastewater from an alkaline cleaning solution by combined coagulation and photo-Fenton processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 552-560, 2014.

SIGMA-ALDRICH. **Enzymatic Assay of Catalase**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/biology/enzymatic-assay-of-catalase.html>>. Acesso em janeiro de 2020.

SILVA, C. V. A. **Remoção de fósforo em estação compacta de tratamento de esgotos sanitários através de precipitação química**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2009.

SISTMA DE TECNOLOGIA E MONITORAMENTO AMBIENTAL DO PARANÁ (SIMEPAR). **Boletim climático**. Disponível em: <http://www.simepar.br/prognozweb/simepar/timeline/boletim_climatologico>. Acesso em janeiro de 2020.

SORIANO-MOLINA, P.; MIRALLES-CUEVAS, S.; GARCÍA, B. E.; PLAZA-BOLANÓS, P.; SÁNCHEZ PÉRES, J. A. Two strategies of solar photo-Fenton at neutral pH for the simultaneous disinfection and removal of contaminants of emerging concern. Comparative assessment in raceway pond reactors. **Catalysis Today**, in press, 2019.

SORNALINGAM, K.; McDONAGH, A.; ZHOU, J. L. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: progress and future challenges. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 209-224, 2016.

STARLING, M. C. V. M.; SOUZA, P. P.; LE PERSON, A.; AMORIM, C. C.; CRIQUET, J. Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UVC/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. x, p. xxxx-xxxx, 2019b.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019a.

STETS, S.; AMARAL, B.; SCHNEIDER, J. T.; BARROS, I. R.; LIZ, M. V.; RIBEIRO, R. R.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Antituberculosis drugs degradation by UV-based advanced oxidation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 26-33, 2018.

STAZI, V.; TOMEI, M. C. Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: state of the art, innovative Technologies and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 78-91, 2018.

SWAN, G. E.; CUTHBERT, R.; QUEVEDO, M.; GREEN, R. E.; PAIN, D. J.; BARTELS, P.; CUNNINGHAM, A. A.; DUNCAN, N.; MEHARG, A. A.; OAKS, L.; PARRY-JONES, J.; SHULTZ, S.; TAGGART, M. A.; VERDOOM, G.; WOLTER, K. Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. **Biology Letters**, v. 2, p. 279-282, 2006.

TEIXEIRA, A. R.; CHERNICHARO, C. A. L.; AQUINO, S. F. Influência da redução do tamanho de partículas na taxa de hidrólise de esgotos bruto e doméstico. **Rev. Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 4, 405-415, 2008.

TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. **Processos Oxidativos Avançados**. Editora Unicamp, IQ, Campinas, 2004.

THE UNITED STATES PHARMACOPOEIA (USP). **36, National Formulary 31**. U.S. Pharmacopoeia Convention, Rockville, MD, 2007.

TORRES, P. **Desempenho de um reator anaerobio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários**. 1992. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Tradução: Aristóbolo Mendes da Silva et al., 10. ed., Editora Artmed, Porto Alegre, 2012.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182-207, 2018.

SOBRERO, M. S.; RONCO, A. Ensayo de Toxicidad aguda con semillas de lechuga. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad del Agua: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **IDRC**, Ottawa, p. 71-79, 2008.

UEMURA, S.; HARADA, H. Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions. **Journal of Bioresource Technology**, v. 72, p. 275-282, 2000.

UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (US-FDA). **Guidance for Industry: Bioanalytical Method Validation**. 2018. Disponível em: <<https://www.fda.gov/media/70858/download>>. Acesso em julho de 2019.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Emerging contaminants in the environmental program**. 2012. Disponível em: <<https://toxics.usgs.gov/investigations/cec/index.php>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

UTZIG, L. M.; LIMA, R. M.; GOMES, M. F.; RAMSDORF, W. A.; MARTINS, L. R. R.; LIZ, M. V.; FREITAS, A. M. Ecotoxicity response of chlorpirifos in *Aedes aegypti* larvae and *Lactuca sativa* seeds after UV/H₂O₂ and UVC oxidation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 196, p. 449-456, 2019.

VAN DE STEENE, J. C.; STOVE, C. P.; LAMBERT, W. E. A field study on 8 pharmaceuticals and 1 pesticide in Belgium: removal rates in wastewater treatment plants and occurrence in surface water. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 3448-3453, 2010.

VELKOSKA-MARKOVSKA, L.; PETANOVSKA-ILIEVSKA, B. Optimization and development of SPE-HPLC-DAD method for the determination of atrazine, malathion, fenitrothion and parathion pesticide residues in apple juice. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, 2013.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review. **Science of the Total Environment**, v. 429, p. 123-155, 2012.

VIONE, D.; MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINERO, C. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species. **Chemistry a European Journal**, v., 20, n. 34, p. 10590-10606, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed., Editora UFMG, 472 p., Belo Horizonte, 2014.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 2. ed., Editora UFMG, 211 p., Belo Horizonte, 2016b.

VON SPERLING, M. **Urban Wastewater Treatment in Brazil**. Inter-American Development Bank, technical note, 970, p. 101, 2016a.

WANG, Y.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, v. 185, p. 297-308, 2017.

Wasielieskya, W. J.; Poerscha, L. H.; Martinsa, T. G.; Miranda Filho, K. C. Chronic effects of nitrogenous compounds on survival and growth of juvenile pink shrimp. **Brazilian Journal of Biology**, v. 77, n. 3, p. 558-565, 2017.

WATERS CORPORATION. **Care and Use Manual: Oasis HLB cartridges and 96-Well Plates**. USA, 2014. Disponível em: <
<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/715000109.pdf>>. Acesso em março de 2019.

WU, C.; LINDEN, K.G. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: roles of hydroxyl and carbonate radicals. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3585-3594, 2010.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from a anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 76, p. 182-186, 2012.

ZHANG, Z.; CHUANG, Y-H.; SZCZUKA, A.; ISHIDA, K. P.; ROBACK, S.; PLUMLEE, M. H.; MITCH, W. A. Pilot-scale evaluation of oxidant speciation, 1,4-dioxane degradation and disinfection byproduct formation during UV/Hydrogen peroxide, UV/Free chlorine and UV/ Chloramines advanced oxidation process treatment for potable reuse. **Water Research**, v. -, p. -; 2019.

ZUPANC, M.; KOSJEK, T.; PETKOSVEK, M.; DULAR, M.; KOMPARE, B.; SIROK, B.; BLAZEKA, Z.; HEATH, E. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 1104-1112, 2013.

ZUO, Y.; DENG, Y. The near-UV absorption constants for nitrite ion in aqueous solution. **Chemosphere**, v, 36, n. 1, p. 181-188, 1998.