

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

HEITOR DE OLIVEIRA RAMOS

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES E ECOTOXICIDADE**

CURITIBA

2022

HEITOR DE OLIVEIRA RAMOS

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES E ECOTOXICIDADE**

**Evaluation of the environmental impacts of advanced oxidative processes in
the removal of micropollutants and ecotoxicity**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Curitiba, como requisito parcial para obtenção do título de mestre. Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais. Linha de Pesquisa: Monitoramento e Gestão Ambiental

Orientador: Profa. Dra. Adriane Martins de Freitas
Coorientador: Profa. Dra. Cássia Maria Lie Ugaya

**CURITIBA
2022**



Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



HEITOR DE OLIVEIRA RAMOS

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES E ECOTOXICIDADE

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 08 de Julho de 2022

Dra. Adriane Martins De Freitas, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Cassia Maria Lie Ugaya, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Dra. Karina Guedes Cubas Do Amaral, Doutorado - Instituto 17

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 08/07/2022.

*Dedico este trabalho à minha mãe
Rosa Maria de Oliveira Ramos,
que sempre me incentivou, apoiou e
fiz tudo o que estava ao seu alcance para
me auxiliar na busca por meus objetivos e
em todas as decisões tomadas até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me permitir mais essa oportunidade em minha vida, por me dar forças e coragem de enfrentar todas as dificuldades. Agradeço à toda a minha família, pelo apoio, principalmente à minha mãe Rosa Maria de Oliveira Ramos por toda a paciência e incentivo em continuar mesmo nos momentos mais difíceis e desafiadores nesses longos anos. Agradeço a Mariana Azevedo, pela sua amizade e companhia nos estudos, no laboratório, pela maneira paciente em que sempre esteve junto comigo desde o começo dessa jornada, nos momentos bons e nas dificuldades. Às minhas Orientadoras Prof^a Dr^a Adriane Martins de Freitas e Prof^a Dr^a Cássia Maria Lie Ugaya pela oportunidade, orientação e por todo conhecimento.

Em especial a Prof^a Dr^a Adriane que foi um dos incentivos mais fortes durante essa jornada. Que mesmo com estes momentos difíceis que passamos por conta da pandemia de COVID-19 os quais nos trouxeram um novo momento na história da humanidade, esteve junto à distância para me ajudar no que foi preciso. Certamente sem seu apoio nada disso teria acontecido, obrigado por ter confiado em mim para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado por não desistir em me ajudar e sempre estender a mão para me apoiar sempre que foi preciso.

Aos alunos do GPTec, que auxiliaram de forma direta e indireta para realização de atividades. À comissão organizadora do III SIMDAQBI, que me recebeu para participar deste projeto fantástico e que foi um sucesso revolucionado nesta universidade, o laço profissional e de amizade que construímos foi incrível.

Aos colegas do Grupo de Pesquisas GYRO, agradeço a união e paciência em me ajudar. Pelos projetos que fizemos juntos e todo conhecimento adquirido até aqui. A união de vocês foi incrível e exemplar e com toda certeza vocês têm meu total reconhecimento e amizade por isso.

Agradeço a UTFPR pela bolsa de estudos fomentada por recursos próprios da instituição, o que me ajudou imensamente. Também pela oportunidade de utilizar a infraestrutura e recursos para concretização deste trabalho. Aos professores do PPGCTA 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

a todos, muito obrigado!

*“A medição é o primeiro passo que leva ao controle e, conseqüentemente, à melhoria.
Se você não mede algo, você não o entende. Se você não o entende, você não o controla.*

Se você não o controla, você não pode melhorá-lo.”

(H. James Harrington)

RESUMO

RAMOS, H. O. **Avaliação dos Impactos Ambientais de Processos Oxidativos Avançados na Remoção de Micropoluentes e Ecotoxicidade**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

Processos avançados de oxidação (AOPs) têm se mostrado eficientes na degradação e remoção de micropoluentes (MPs) em efluentes. Por outro lado, pouco se discute acerca do desempenho e dos impactos ambientais que estes processos podem gerar ao tratar esses efluentes. A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) tem se mostrado uma importante ferramenta para auxiliar na tomada de decisões no que diz respeito à melhor alternativa de tratamento, levando em consideração seus potenciais impactos ambientais. Neste contexto, o presente projeto avaliou os impactos ambientais de três processos (fotólise UVC, UVC/H₂O₂ e foto-Fenton/UVA) que foram utilizados como tratamento terciário de efluente doméstico sintético, com objetivo de remoção de micropoluentes e ecotoxicidade. A ACV foi utilizada como ferramenta para este estudo comparativo. Foram estipulados três diferentes cenários: a) processo anaeróbico + fotólise/UVC; b) processo anaeróbico + processo UVC/H₂O₂ e c) processo anaeróbico + processo foto-Fenton. A unidade funcional escolhida para fins de comparação foi 1 m³ de efluente sintético tratado. As entradas e saídas foram determinadas e a partir disso foi estabelecido o inventário considerando os tempos de tratamento de 30, 60 e 90 min. A análise do inventário revelou que dos três processos analisados, o processo UVC/H₂O₂ foi o que menos contribuiu para as categorias de impacto analisadas. Já a fotólise foi o processo que mais contribuiu para os impactos nas categorias Ecotoxicidade de água doce, Toxicidade humana (não cancerígena) e Toxicidade humana (cancerígena). O processo foto-Fenton foi o que mais contribuiu para os impactos nas categorias relativas ao aumento do aquecimento global (IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a) e Eutrofização Marinha. Em relação à maior eficiência na remoção dos MPs, do carbono orgânico total e da ecotoxicidade à *Daphnia magna* e *Lactuca sativa*, o processo foto-Fenton mostrou o melhor desempenho. Não houve diferença significativa em relação aos tempos de tratamento de cada processo (30, 60 e 90 min). Por fim, a falta de fatores de caracterização de ecotoxicidade e toxicidade humana é em parte devido à falta de dados de testes de toxicidade, especialmente ensaios de toxicidade crônica para muitos compostos orgânicos. Como micropoluentes estão presentes no ambiente em concentrações baixas (ng à ug/L), efeitos crônicos devem ser monitorados. Estas informações devem ser constantemente adicionadas aos bancos de dados, como USEtox, para que eles sejam atualizados e isto torne a avaliação dos impactos mais próxima da realidade.

Palavras-chave: Gestão Ambiental. Inventário. Avaliação do Ciclo de vida. Ecotoxicidade

ABSTRACT

RAMOS, H.O. **Evaluation of the Environmental Impacts of Advanced Oxidative Processes in the Removal of Micropollutants and Ecotoxicity.** 79 f. Qualification exam. Postgraduate Program in Environmental Science and Technology. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2022.

Advanced oxidation processes (AOPs) have been shown to be efficient in the degradation and removal of micropollutants (MPs) in effluents. On the other hand, little is discussed about the performance and environmental impacts that these processes can generate when treating these effluents. Life Cycle Assessment (LCA) has proved to be an important tool to assist in decision making regarding the best treatment alternative, taking into account its potential environmental impacts. In this context, the present project evaluated the environmental impacts of three processes (photolysis UVC, UVC/H₂O₂ and photo-Fenton/UVA) that were used as tertiary treatment of synthetic domestic effluent, with the objective of removing micropollutants and ecotoxicity. LCA was used as a tool for this comparative study. Three different scenarios were stipulated: a) anaerobic process + photolysis/UVC; b) anaerobic process + UVC/H₂O₂ process and c) anaerobic process + photo-Fenton process. The functional unit chosen for comparison purposes was 1 m³ of treated synthetic effluent. The inputs and outputs were determined and from that, the inventory was established considering the treatment times of 30, 60 and 90 min. The inventory analysis revealed that of the three analyzed processes, the UVC/H₂O₂ process contributed the least to the analyzed impact categories. Photolysis was the process that most contributed to the impacts in the categories Freshwater Ecotoxicity, Human Toxicity (non-carcinogenic) and Human Toxicity (carcinogenic). The photo-Fenton process was the one that most contributed to the impacts in the categories related to the increase in global warming (IPCC GWP 20a and IPCC GWP 100a) and Marine Eutrophication. Regarding the greater efficiency in the removal of PMs, total organic carbon and ecotoxicity to *Daphnia magna* and *Lactuca sativa*, the photo-Fenton process showed the best performance. There was no significant difference regarding the treatment times of each process (30, 60 and 90 min). Finally, the lack of ecotoxicity and human toxicity characterizing factors is in part due to a lack of toxicity test data, especially chronic toxicity assays for many organic compounds. As micropollutants are present in the environment at low concentrations (ng to ug/L), chronic effects must be monitored. This information must be constantly added to databases, such as USEtox, so that they are updated and this makes the impact assessment closer to reality.

Keywords: Environmental management. Inventory. Life Cycle Assessment. Ecotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases de uma metodologia ACV.....	23
Figura 2 - Representação esquemática das etapas da pesquisa desenvolvidas	26
Figura 3 - Fluxograma simplificado para o cenário 1 Combinado de UASB + Fotólise UVC.....	30
Figura 4 - Fluxograma simplificado para o cenário 2 - Combinado de UASB + UV/H ₂ O ₂	30
Figura 5 - Fluxograma simplificado para o cenário 3 – Combinado de UASB + foto-Fenton	30
Figura 6 - Fluxograma simplificado para os limites dos sistemas avaliados.....	31
Figura 7 - Levantamento do Inventário dos processos avançados de oxidação avaliados neste trabalho (Entradas e Saídas).....	41
Figura 8 - Valores obtidos dos impactos ambientais pela avaliação simulada de impacto no Software Open LCA	44
Figura 9 - Cenário 1: Comparativo – Efluente UASB 1 + Fotólise UVC (30/60/90min)	45
Figura 10 - Comparativo somente da Fotólise UVC (30/60/90min)	47
Figura 11 - Cenário 2: Efluente UASB 1 + Processo UV/H ₂ O ₂ (30/60/90min).....	48
Figura 12 - Comparativo Processo UVC/H ₂ O ₂ (30/60/90min).....	49
Figura 13 - Cenário 3: Efluente UASB 2 + Processo foto-Fenton/UVA (30/60/90min)	51
Figura 14 - Comparativo do Processo foto-Fenton/UVA (30/60/90min)	52
Figura 15 - Comparativo entre os todos os AOPs (30min)	54
Figura 16 - Comparativo entre os todos os AOPs (60min)	55
Figura 17 - Comparativo entre os todos os AOPs (90min)	56
Figura 18 - Ecotoxicidade do efluente UASB após tratamento terciário por AOPs em Daphnia magna e Lactuca sativa	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantificação do consumo de H_2O_2 no processo UVC/ H_2O_2 em 30 min .35

Tabela 2 - Quantificação do consumo de H_2O_2 no processo UVC/ H_2O_2 em 60 min .36

Tabela 3 - Quantificação do consumo de H_2O_2 no processo UVC/ H_2O_2 em 90 min .36

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação Geral dos Processos Avançados de Oxidação nos Tratamentos Isolados e Combinados.....	28
Quadro 2 - Consumo de energia elétrica por tempo em todos os AOPs.....	38
Quadro 3 - Concentrações obtidas de CO ₂ por tempo em todos os AOPs.....	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO GERAL	14
2.1 Objetivos específicos	14
3. REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Contaminantes emergentes em efluentes	15
3.2 Tratamento de Efluentes Convencional.....	17
3.2.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB)	17
3.3 Processos Avançados de Oxidação (AOPs)	18
3.3.1 Sistema de Radiação Ultravioleta com Peróxido de Hidrogênio (UV/H ₂ O ₂)	19
3.3.2 Sistema Foto-Fenton	20
3.4 Avaliação do Ciclo de vida (ACV).....	22
3.5 Avaliação de impactos em Processos Avançados de Oxidação com ACV	23
4. METODOLOGIA	26
4.1 Definição dos AOPs e cenários para aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)	27
4.2 Objetivo e Escopo	29
4.2.1 O sistema de produto estudado	29
4.2.2 Fronteiras do sistema de Produto	31
4.3 As funções do produto	32
4.4 Unidade funcional.....	32
4.5 Definição de Software de ACV e base de dados utilizados.....	32
4.6 Seleção e considerações do método aplicado na AICV	33
4.7 Análise de Inventário do Ciclo de Vida	34
4.8 Levantamento do inventário	34
4.8.1. Entradas	35
4.8.2 Emissões (Saídas)	39
4.9 Interpretação	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Avaliação de Impactos	43
5.2 Avaliação de impactos por tempo de tratamento	53
5.3 Avaliação da ecotoxicidade após AOPs.....	58
5.4 Definição e sugestão do processo mais adequado levando em consideração a eficiência e os impactos ambientais avaliados.....	61
6. CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICES	72

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a presença de substâncias de origem antropogênica no ambiente, como medicamentos e produtos de higiene pessoal em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ à ng L^{-1}), os chamados micropoluentes (MPs), chamam atenção devido à grande dificuldade em serem removidos por processos convencionais de tratamento. O potencial tóxico destes compostos à biota aquática e terrestre, especialmente os efeitos crônicos, ainda não foram totalmente compreendidos (RIVAS IBAÑEZ et al., 2017).

Uma das principais formas desses micropoluentes chegarem aos corpos d'água e, conseqüentemente, aos seres humanos, é por meio do lançamento de efluentes de estações de tratamento de águas residuais urbanas - ETARs (EEA, 2018).

Neste sentido, processos terciários, como os processos avançados de oxidação (AOPs, do inglês *advanced oxidation processes*), surgem como alternativas para a degradação e mineralização de diferentes tipos de poluentes orgânicos persistentes presentes em águas residuais (JALLOULI et al., 2018).

Diversos AOPs têm comprovado sua capacidade e eficiência na remoção de micropoluentes, seja por mineralização completa ou por transformação em subprodutos possivelmente menos nocivos. Tais tratamentos utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta (UV) combinada com H_2O_2 , processos baseados na reação de Fenton e fotocatalise heterogênea são alguns dos sistemas mais estudados (RIZZO et al., 2019).

AOPs são processos baseados na geração *in situ* de espécies altamente oxidantes como radicais hidroxila. Tradicionalmente, os AOPs são aplicados no tratamento de água, águas residuais e na remediação do solo (ZHOUA Z. et. al., 2019).

Para selecionar uma tecnologia que deve ser aplicada em cada caso, a conformidade com as normas regulatórias ambientais estipuladas e os custos da tecnologia também devem ser considerados juntamente com outros aspectos, como localização geográfica, condições socioeconômicas ou impactos ambientais regionais e globais (MARLOW et al., 2013; REN e LIANG, 2017; ARROYO e MOLINOS-SENANTE, 2018).

Um processo de tratamento não deve ser selecionado apenas com base em seu potencial para remover os poluentes alvo. É importante que a seleção considere a eficiência, mas também os aspectos ambientais, sociais e econômicos. Do ponto de vista ambiental, quando o objetivo é reduzir um impacto, orienta-se ao cuidado de garantir que a solução contribua o mínimo para outras questões ambientais, evitando o deslocamento do problema. É necessário um equilíbrio entre as vantagens devido à remoção de micropoluentes e consequente toxicidade evitada e as desvantagens como os impactos ambientais adicionais devido à implementação do tratamento (PESQUEIRA et al., 2020).

Em viés ambiental, ferramentas de gestão são bastante úteis para avaliar a melhor tomada de decisões e é neste ponto que a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) poderá servir como um meio de auxiliar este processo. Os impactos ambientais potenciais podem ser avaliados por meio da ACV, que é uma ferramenta de gestão ambiental padronizada pela ISO 14040:2006. Sua abordagem de ciclo de vida – desde a extração do recurso até a deposição final – garante que as etapas e consequentes impactos sejam contabilizados e, assim, os *hotspots* ambientais possam ser identificados para otimização. Esta metodologia pode ser usada para comparar diferentes sistemas se seu contexto e função forem equivalentes (ISO, 2009).

Por outro lado, o que se sabe é que ferramentas como a Avaliação do Ciclo de Vida ACV permitem uma melhor tomada de decisão devido à inclusão de mais variáveis (FLORES-ALSINA et al., 2010; LARREY-LASSALLE et al., 2017).

Neste contexto, o presente projeto tem como principal objetivo avaliar os impactos ambientais, utilizando a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), de três processos avançados de oxidação (fotólise UVC, foto-Fenton/UVA e UVC/H₂O₂) utilizados no tratamento terciário de efluente contendo os seguintes micropoluentes: atrazina, rifampicina e 17 α -etinilestradiol (EE2).

2. OBJETIVO GERAL

Comparar os impactos ambientais potenciais, por meio da avaliação do ciclo de vida (ACV), de três processos avançados de oxidação baseados em radiação UV (UVC, UVC/H₂O₂ e foto-Fenton UVA) usados como tratamento terciário para remoção de micropoluentes (ATZ, RIF, EE-2) e da ecotoxicidade de efluente sintético secundário

2.1 Objetivos específicos

- Realizar o levantamento de um inventário de três AOPs (Fotólise UVC, UVC/H₂O₂ e foto-Fenton-UVA) utilizando dados experimentais obtidos em estudo em escala piloto e de bancada;
- Avaliar e comparar os impactos ambientais de cada um dos três processos em relação às 14 categorias de impacto estabelecidas conforme metodologia do grupo de pesquisas Gyro em seu projeto de pesquisa desenvolvido para a ASCV do grupo, em função do tempo de tratamento (30, 60 ou 90 minutos);
- Comparar os resultados obtidos na categoria Ecotoxicidade em água doce após AICV com os dados primários observados após avaliação da ecotoxicidade aguda com *D. magna* e *L. sativa*
- Definir a opção mais adequada de tratamento terciário entre os processos avaliados, levando em consideração a eficiência na remoção dos micropoluentes e ecotoxicidade/tempo de tratamento x impactos ambientais de cada tecnologia.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Contaminantes emergentes em efluentes

A temática dos contaminantes emergentes ganha destaque por pesquisadores do mundo todo. Principalmente pelo fato de centenas de compostos estarem sendo detectados em diferentes compartimentos ambientais como solo, água e ar, sendo eles tanto de origem antrópica ou de ocorrência natural.

A definição mais reconhecida de compostos emergentes vem da United States Geological Survey (USGS), que identifica qualquer substância química seja ela sintética ou natural, ou qualquer microrganismo que geralmente não é monitorado no ambiente como um poluente ou poluente emergente e que não possua leis e regulamentações, mas com potencial para contribuir ou culminar no desequilíbrio ecológico ou intempéries na saúde humana (USGS, 2012) sendo que essa mesma ideia é apresentada por Rizzo et al., (2019).

Muitos desafios associados ao reuso de água potável, por exemplo, que estão ligados, justamente, a remoção de compostos orgânicos vestigiais ou contaminantes de interesse emergente, incluindo perfluorados, produtos farmacêuticos, hormônios naturais e sintéticos, pesticidas, surfactantes e produtos de higiene pessoal assim como produtos químicos industriais presentes nas águas residuais.

Essa minimização dos impactos adversos à saúde pública, por contaminantes químicos derivados de águas residuais, tem sido avaliada e testada por meio do tratamento de efluentes por processos avançados de oxidação (AOP) empregados para atenuar essas substâncias químicas que não são completamente removidas por processos convencionais de tratamento de efluente (RIZZO et al., 2019).

Estes estudos mostram os desafios e caminhos para o tratamento destes tipos de componentes dando uma visão mais detalhada sobre as melhores opções de combinação de tratamentos que podem ser mais efetivos nesses casos.

Constantemente tem-se descoberto novos compostos e substâncias e, de acordo com o Chemical Abstracts Service (CAS), uma divisão da American Chemical Society, existem mais de 100 milhões de substâncias químicas registradas possíveis. Produtos de uso diário, incluindo higiene pessoal, farmacêutico e alimentício (CAS,

2020). Para Mello-da-Silva e Fruchtengarten (2005), menos de 45% de todos os compostos produzidos foram testados toxicologicamente. Dessa forma, Kummerer (2009) discute o fato de que o comportamento desses compostos não está consolidado cientificamente, principalmente de uma perspectiva integrada, desde o processo de produção até sua disposição final no meio ambiente.

A definição mais aceita para compostos emergentes é do United States Geological Survey (USGS), agência de pesquisa geológica norte-americana, que define como poluentes ou novos poluentes quaisquer produtos químicos, sintéticos ou naturais, ou qualquer microrganismo que não seja comumente monitorado no meio ambiente e que não possua regulamentação legal, mas com potencial para contribuir ou culminar em desequilíbrio ecológico ou mau tempo na saúde humana (USGS, 2012), a mesma ideia é apresentada por Rizzo et al. (2019).

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 o que se observa é que algumas ações corroboram com a problemática. A União Européia (European Union - EU) e os Estados Unidos da América, por exemplo, 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).

No Brasil, a legislação, 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 clorados e HPAs. Sendo assim, 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.

3.2 Tratamento de Efluentes Convencional

3.2.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB)

As características vantajosas de baixo custo, operação simples e baixo rendimento de sólidos conduzem o processo de tratamento anaeróbio de efluentes a ocupar uma posição de destaque no Brasil, principalmente o reator de leito de lodo. (UASB) (VIEIRA, 1988). Atualmente, praticamente todas as análises de alternativas de tratamento incluem esses reatores como uma das principais opções. Em que pesem suas grandes vantagens, em muitos casos os reatores UASB têm dificuldades em produzir um efluente que se enquadre dentro da legislação ambiental brasileira. Por esse motivo o pós-tratamento do efluente de reatores UASB assume importância fundamental para a proteção dos corpos d'água receptores (GONÇALVES; DE ARAÚJO; CHERNICHARO, 1998).

Todas essas características e vantagens, ao longo dos anos, fizeram com que os sistemas anaeróbios crescessem no desenvolvimento de pesquisa em saúde ambiental, principalmente no Brasil, onde temperaturas favoráveis garantem uma melhor implementação e operação do sistema. De acordo com Chernicharo (2016), a digestão anaeróbia não só pode ser usada para tratamento de esgoto, mas também

como alternativa para resíduos sólidos na agricultura, lodo de estação de tratamento de esgoto, lixo municipal e indústria alimentícia.

3.3 Processos Avançados de Oxidação (AOPs)

Os AOPs são caracterizados pela geração *in situ* de radicais oxidantes. Os radicais produzidos são poderosos em oxidar compostos inertes, o que resulta em sua mineralização ou aumento da biodegradabilidade. Observa-se, no entanto, que a maioria dos AOPs reagem preferencialmente com compostos menos estáveis, como aqueles cujas ligações sejam duplas ou triplas. A reatividade dos AOPs no substrato depende do potencial de oxidação dos radicais gerados (M'ARIMI et al., 2020).

Além disso, este radical é responsável por iniciar reações em cadeia, sendo utilizado em tratamentos de águas contaminadas, uma vez que pode atuar como iniciador dos processos de purificação.

A produção de radicais hidroxila pode ser feita de diversas formas o que leva uma variedade de AOPs como exemplificado no Quadro 1. A escolha do processo deve levar em conta as características do efluente, do contaminante, sua concentração e objetivo do tratamento (LIMA, 2017; RIBEIRO et al., 2015).

Quadro 1 - Classificação dos processos avançados de oxidação.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV – Fotocatálise	Processos eletroquímicos
O ₃ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ – Fenton	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV – Fotocatálise	H ₂ O ₂ / Fe ⁰
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ – like Fenton	Fotoeletrocatalise	
Sono-foto-Fenton	Ultrassom/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ – sono-Fenton	Like-Fenton	
Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV – foto Fenton	Eletro Fenton		

Fonte: Adaptado de Lima (2017) e Ribeiro et al. (2015).

Entre as principais vantagens dos AOPs tem-se: forte poder oxidante, mineralização dos poluentes e oxidação de espécies inorgânicas, versatilidade e eficiência, decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente. Cada vez mais, os tratamentos de efluentes com a utilização de AOPs têm sido observados em uma série de estudos ao longo dos anos. Os diversos métodos considerados no desenvolvimento de abordagens eficientes para degradar micropoluentes, como fotólise, fotocatálise, ozonização, oxidação Fenton, biodegradação, se mostram como potenciais tecnologias de forma alternativa e complementar no tratamento para a remoção de compostos que anteriormente não seriam passíveis de remoção por processos convencionais (VALLEJO et al., 2015).

No entanto, apesar de estudos mostrarem que o consumo energético pode ser reduzido, estes processos possuem como desvantagem a limitação econômica que está relacionada ao alto custo da fonte de radiação UV quando comparado, por exemplo, com o custo de implementação do sistema eletroquímico, implicando o consumo de energia elétrica e custo de manutenção e ao alto custo do agente oxidante (VALLEJO et al., 2015).

3.3.1 Sistema de Radiação Ultravioleta com Peróxido de Hidrogênio (UV/H₂O₂)

Um dos processos bastante avaliados 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 UV/H₂O₂ (DENG; ZHAO, 2015).

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV (UV/H₂O₂) é um processo que pode ocorrer naturalmente, atuando como uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos.

Para Reddy e Kim (2015) a incidência da radiação UV-C, é capaz de realizar a clivagem da ligação O-O do peróxido de hidrogênio, o que por sua vez forma dois mols de •OH para cada mol de H₂O₂. Porém, elevados teores de •OH podem acarretar rearranjo molecular e levar à regeneração do H₂O₂, como podem ser observados nas Equações 1 e 2, respectivamente.



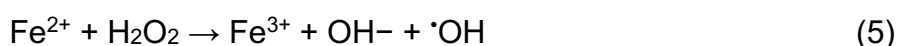
Dessa forma, há necessidade de se determinar a concentração adequada de peróxido de hidrogênio no processo de tratamento para sua otimização. Além disso, Deng e Zhao (2015) demonstraram que o excesso de H_2O_2 é capaz de reagir com outros $\cdot\text{OH}$, o que tende a geração do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), conforme Equação 3. Além disso, observa-se que este radical possui menor potencial de oxidação e pode consumir os $\cdot\text{OH}$ na formação de H_2O_2 e O_2 , como descrito na Equação 4.



3.3.2 Sistema Foto-Fenton

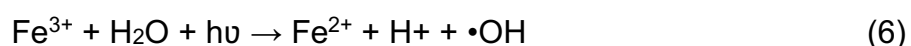
Processos baseados na reação de Fenton aplicam-se com sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes industriais. O processo se baseia em um radical hidroxila que é o responsável pela oxidação de compostos orgânicos realizada no escuro, conhecida como reação térmica de Fenton. Neste sistema Fenton os íons de Ferro são capazes de decompor peróxido de hidrogênio cataliticamente em água e oxigênio (NOGUEIRA et. al.; 2007).

A eficiência dos processos Fenton já é comprovada e utilizada para tratar efluentes, esta eficiência pode ser aumentada com a utilização de luz obtendo assim um processo com algumas particularidades chamado processo foto-Fenton. Este processo se baseia no fato de que quando complexos de Fe^{3+} são submetidos a luz, isto implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} . O Fe^{3+} gerado reage dando sequência a reação de Fenton. Conforme apresentado na Equação 5, o $\cdot\text{OH}$ é formado pela quebra da molécula de H_2O_2 catalizada pelo ion ferroso (Fe^{2+}).



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) avaliam 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 FeOH^{2+} , ao qual os íons ferrosos hidratados por água assumem a sua conformação de máxima eficiência na reação de catálise do H_2O_2 . Além disso, reações em faixas de pH acima de 3,0 precipitam os íons férricos (Fe^{3+}) na forma de oxi-hidróxidos, capaz de formar um lodo que adsorve os contaminantes da solução e os íons Fe^{2+} por coprecipitação. No entanto, uma limitação ao processo Fenton diz respeito ao rápido consumo de Fe^{2+} 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 (Fe^{3+}) para Fe^{2+} e o H_2O_2 é dissociado 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 Fe^{3+} (produzido na degradação do H_2O_2) e regeneração de Fe^{2+} (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 a fotólise e UV/ H_2O_2 necessitam de irradiação UV-C (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

É neste contexto que vários estudos relataram que a eficiência de degradação do processo de oxidação é melhorada sob iluminação ultravioleta (UV) quando comparada à reação de Fenton comum. Esta melhora se dá devido ao fato de a

decomposição do peróxido de hidrogênio ser acelerada sob irradiação. Segundo Liu (2010), a vantagem da oxidação de Fenton e foto-Fenton é que eles são capazes de oxidar e mineralizar alguns tipos de molécula orgânica.

Os AOPs movidos a luz são promissores para a remoção de compostos orgânicos e micro poluentes de matrizes de águas residuais (DAVIDIDOU et al., 2017; PRIETO-RODRÍGUEZ et al., 2013). Entre os diferentes AOPs movidos a luz, os processos movidos a energia solar, como o foto-Fenton solar, são considerados um dos processos ambientalmente melhores e econômicos e isso é atribuído ao fato de que a luz solar natural pode ser usada, ao invés de irradiação artificial, para gerar radicais hidroxila, que impulsionam o processo de tratamento (EXPÓSITO et al., 2016).

3.4 Avaliação do Ciclo de vida (ACV)

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) tem sido comumente utilizada para compilar e avaliar fatores ambientais assim como seus impactos potenciais no ciclo de vida de um processo ou produto. Em outras palavras, seu escopo pode englobar desde a extração da matéria prima, passando pela produção, utilização, tratamento, reciclagem e descarte (FELLER, 2016; ISO 14040, 2009).

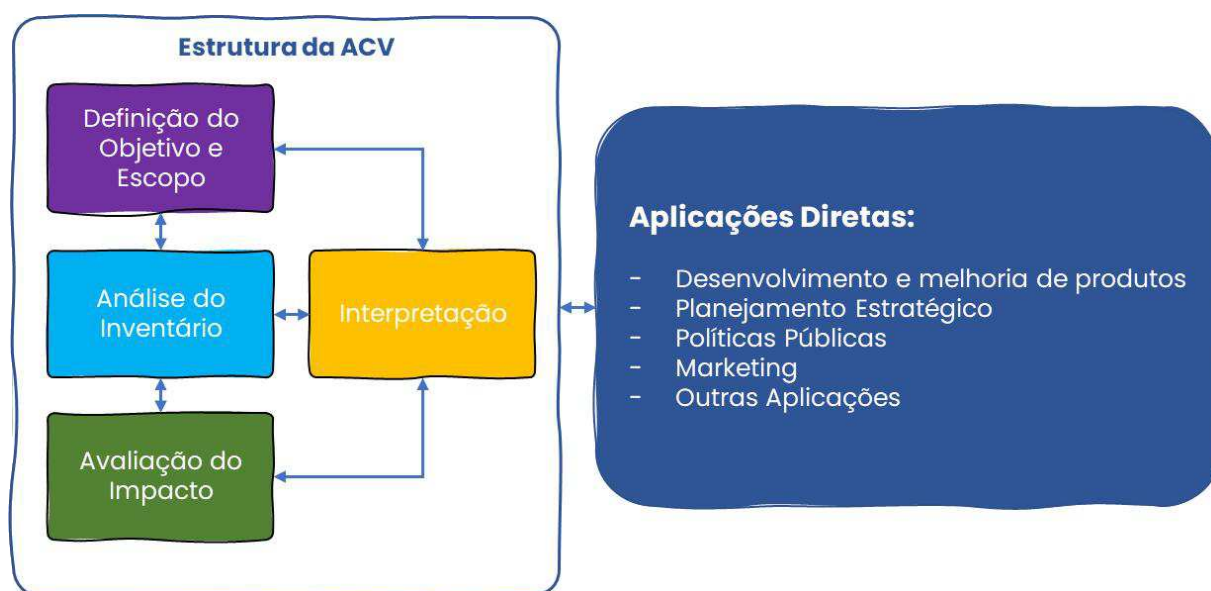
Sendo assim, torna-se bastante útil para avaliar oportunidades de melhorias ao longo do ciclo de vida e avaliar as escolhas entre diferentes impactos associados (MUÑOZ et al., 2006; RAHMAN et al., 2018).

A ISO, por meio das normas 14040 e 14044 (ABNT, 2009a; ABNT, 2009b), define quatro fases para a condução de uma ACV, os relacionamentos entre as fases e algumas aplicações diretas para a estrutura (Figura 1). A primeira fase é a “Definição de Objetivo e Escopo” que inclui a especificação do objetivo do estudo, a unidade funcional (que é a unidade de referência para o produto, o processo ou o serviço avaliado pelo sistema em estudo) e as fronteiras/limites do sistema; a segunda fase é a “Análise de Inventário” na qual os dados do sistema de entradas e saídas são coletados e quantificados; na terceira fase ocorre a “Avaliação do inventário do ciclo de vida” em que os dados coletados na segunda fase são caracterizados e agregados em categorias de impactos para melhor entendimento dos impactos potenciais; por

fim, a última fase é a “Interpretação” na qual os resultados são analisados, comparados e discutidos perante os objetivos e o escopo traçado para a ACV.

Em análise da Figura 1, nota-se que as quatro fases possuem inter-relações (flechas em duplo sentido), caracterizando a condução de uma ACV em um processo dinâmico. De acordo com a ABNT NBR ISO 14040 (2009a), as fases individuais de uma ACV utilizam e contribuem com os resultados de outras fases, a fim de garantir a completeza e consistência do estudo e dos resultados relatados. Vale ressaltar que é comum que o escopo seja ajustado durante o estudo dependendo dos resultados que vão sendo encontrados. As quatro fases da ACV são detalhadas nas seções subsequentes.

Figura 1 - Fases de uma metodologia ACV



Fonte: (Adaptado de ABNT, 2009)

3.5 Avaliação de impactos em Processos Avançados de Oxidação com ACV

Estudos mais recentes como o de Pesqueira et al., (2022), mencionam que com o avanço das sociedades e técnicas analíticas, um número crescente de contaminantes emergentes têm sido detectados dos quais não são tipicamente removidos pelo tratamento convencional de efluentes. Desta maneira, uma etapa avançada de tratamento de efluentes pode, assim, ser adicionada às estações de

tratamento de efluentes com o objetivo de remover esses micropoluentes, evitando seu lançamento no meio ambiente (PESQUEIRA et al., 2021; RIBEIRO et al., 2015; RIZZO et al., 2019). Países como Suíça e Alemanha já implementaram tais soluções em larga escala ou escala real, recorrendo a processos como ozonização e carvão ativado em pó (JOSS et al., 2015; UBA, 2018).

Pesqueira et al., (2022) destaca também que a avaliação dessas opções de tratamento deve considerar não apenas a eficiência, mas também a sustentabilidade em todos os seus níveis – ambiental, econômico e social. A sustentabilidade ambiental, em particular, é relevante, pois o objetivo dessas tecnologias é reduzir o impacto ambiental se tornando assim necessário garantir que estamos contribuindo minimamente para outros impactos e evitar deslocamentos dos problemas. E para isto, os impactos ambientais potenciais podem ser determinados usando a ferramenta de avaliação do ciclo de vida (ACV), considerando todas as fases desde a extração do recurso, até a produção, uso, fim de vida, reciclagem e deposição final (ISO, 2006a, 2006b).

Risch et al., (2022) também define que para encontrar tecnologias avançadas de tratamento de efluente adequadas para cumprir as metas de remoção de micropoluentes, é importante entender os benefícios ambientais alcançados para isto como, por exemplo, toxicidade reduzida, bem como, impactos ambientais não intencionais devido a requisitos adicionais de produtos químicos, energia e materiais. Neste ponto, estudos relacionados mencionam que a avaliação do ciclo de vida (ACV) tem sido usada extensivamente para caracterizar e quantificar os impactos ambientais líquidos das estações de tratamento de águas residuais e para comparar as opções de tratamento (COROMINAS et al., 2020).

Pesqueira et al., (2020) discute que os processos de tratamento devem ser avaliados para determinar quais são os melhores economicamente, ambientalmente e socialmente, para que sua seleção e implementação sejam adequadas. Ao desenvolver processos para resolver um determinado problema ambiental, deve-se estar ciente de que o uso de recursos e energia por esses processos resultará em cargas ambientais adicionais. Estes devem ser minimizados para que a solução do problema inicial não resulte em outros problemas ambientais.

A avaliação do ciclo de vida (ACV), permite a determinação de potenciais impactos ambientais desses sistemas em humanos e recursos, e consequentes emissões ao longo de um ciclo de vida (ou seja, de todas as fases desde a extração

de recursos, produção, uso, fim de vida, reciclagem e deposição final). Sua abordagem “do berço ao túmulo” evita a transferência de impactos ambientais de uma parte do ciclo de vida para outra. Conseqüentemente, pode ser usado para melhorar o desempenho ambiental e ajudar os tomadores de decisão a definir prioridades e reformular projetos e políticas (ISO, 2006a).

Visto isso, algo que tem-se notado é que, poucos trabalhos consideram MPs devido à falta de potencial de toxicidade e/ou ecotoxicidade (ARZATE et al., 2019; IGOS et al., 2012, 2021; RAHMAN et al., 2018). Outro ponto é que os efeitos dos MPs no meio ambiente ainda não são totalmente compreendidos (EGGEN et al., 2014) e, por essa razão, afetados pela alta incerteza e baixa cobertura das vias de impacto. Além disso, a extensa identificação e quantificação de todos os MPs em águas residuais é uma tarefa complicada tanto técnica quanto economicamente. Por esse motivo, muitas vezes apenas alguns compostos-alvo são relatados em estudos de monitoramento e os impactos potenciais são calculados com esses dados incompletos (AEMIG et al., 2021; ALFONSÍN et al., 2014; RAHMAN et al., 2018). Por exemplo, produtos de transformação oriundos de tratamentos oxidativos e não incluídos na ACV podem aumentar a ecotoxicidade do efluente tratado. Como o escopo da ACV inclui tanto as emissões diretas das ETEs quanto às emissões indiretas da produção e transporte de todos os produtos químicos, energia e infraestrutura necessários para o tratamento, a ACV torna-se aplicável para estudar os benefícios ambientais para atender aos regulamentos rigorosos.

4. METODOLOGIA

Para a metodologia aplicada a este projeto, uma representação das etapas envolvidas pode ser observada esquematicamente no fluxograma apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática das etapas da pesquisa desenvolvidas



Fonte: Autoria Própria (2022).

Anteriormente às etapas realizadas neste projeto, destaca-se que os dados coletados, para o levantamento do inventário, foram gerados por Silva (2020). Portanto, maiores detalhes das metodologias envolvidas nestas etapas podem ser consultados no trabalho original do autor (SILVA, 2020).

4.1 Definição dos AOPs e cenários para aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

A escolha dos AOPs para o levantamento do inventário foi realizada com base em estudos prévios realizados por Silva (2020). Utilizou-se como parâmetros de escolha a porcentagem de remoção global dos micropoluentes e a redução da ecotoxicidade. Também foram considerados todos os tempos de tratamento para comparação entre os processos (30, 60 e 90 minutos).

As porcentagens de remoção bem como os resultados da ecotoxicidade obtidos nos três processos escolhidos para este trabalho estão descritos no Quadro 2. 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.

Quadro 1 - Comparação Geral dos Processos Avançados de Oxidação nos Tratamentos Isolados e Combinados.

Comparação Geral dos Processos Avançados de Oxidação nos Tratamentos Isolados e Combinados									
Tempo	Processo	Modo de tratamento	Valores de remoção				Taxa global dos MP (%)	Ecotoxicidade	
			DQO (%)	Ctotal (%)	Namon (%)	Ptotal (%)		<i>Daphnia magna</i> (FT)	<i>Lactuca sativa</i> (Efeito)
Tratamento em 30 minutos	Fotólise	Combinado UASB + Fotólise	95,96	47,01	-26,51	-2,20	99,93	2	NS
	UV/H ₂ O ₂	Combinado UASB + UV/H ₂ O ₂	97,98	68,38	-34,15	5,51	>99,99	2	I
	foto-Fenton	Combinado UASB + foto-Fenton	92,93	94,44	-24,25	28,49	>99,99	1	I
Tratamento em 60 minutos	Fotólise	Combinado UASB + Fotólise	96,97	47,86	-23,82	-3,65	99,94	1	NS
	UV/H ₂ O ₂	Combinado UASB + UV/H ₂ O ₂	98,70	71,79	-30,97	-2,30	>99,99	2	NS
	foto-Fenton	Combinado UASB + foto-Fenton	94,74	92,59	-11,23	27,78	>99,99	1	I
Tratamento em 90 minutos	Fotólise	Combinado UASB + Fotólise	97,69	49,57	-16,12	-2,30	99,97	2	NS
	UV/H ₂ O ₂	Combinado UASB + UV/H ₂ O ₂	99,86	76,07	-29,20	-2,98	>99,99	2	NS
	foto-Fenton	Combinado UASB + foto-Fenton	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; Ctotal: carbono total dissolvido; Namon: nitrogênio amoniacal; Ptotal: fósforo total; MP: micropoluentes; FT: fator de toxicidade; I: inibição de crescimento das radículas de sementes de *Lactuca sativa*; NS: efeito fitotoxicológicos 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: Adaptado de Silva (2020).

Como pode-se observar, de acordo com os dados obtidos os melhores resultados foram obtidos como os processos UVC/H₂O₂ e foto-Fenton/UVA combinados ao tratamento biológico no reator UASB (UASB + AOP). Dessa forma, limitou-se o escopo da aplicação da ACV aos processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton, nos três tempos de tratamento (30, 60 e 90min). A fotólise UVC também foi escolhida para a aplicação da ACV, especialmente para fins de comparação dos três cenários envolvendo tecnologias que utilizam radiação UV.

4.2 Objetivo e Escopo

O objetivo deste estudo focou avaliar os impactos ambientais de tratamentos avançados de oxidação baseados em radiação UV (fotólise UVC, UVC/H₂O₂ e foto-Fenton UVA), a fim de prever qual é a opção mais adequada para a remoção de micropoluentes (ATZ, RIF, EE-2) e da ecotoxicidade de efluente sintético secundário (tratado). O público-alvo, por sua vez, constitui a comunidade científica e os decisores na área do tratamento de águas residuais.

Os limites deste estudo consideram o efluente pós-tratamento secundário por sistema anaeróbio (efluente UASB) até o momento antecedente ao seu descarte, sendo focado na operacionalização dos processos avançados e seus respectivos tempos para comparação dos impactos associados. Importante ressaltar que neste estudo não foram considerados os materiais estruturais dos sistemas. Um ponto importante é que os dados experimentais obtidos foram originados de um efluente sintético composto por uma matriz e contaminantes emergentes como fármacos, hormônios e pesticidas.

A partir disto, elaborou-se um cenário com apenas o tratamento convencional considerando uma avaliação para os dados do Efluente UASB 1 e do Efluente UASB 2 e mais três cenários para cada AOP em seus respectivos tempos de tratamento de 30, 60 e 90 minutos para simulação dos resultados e comparação.

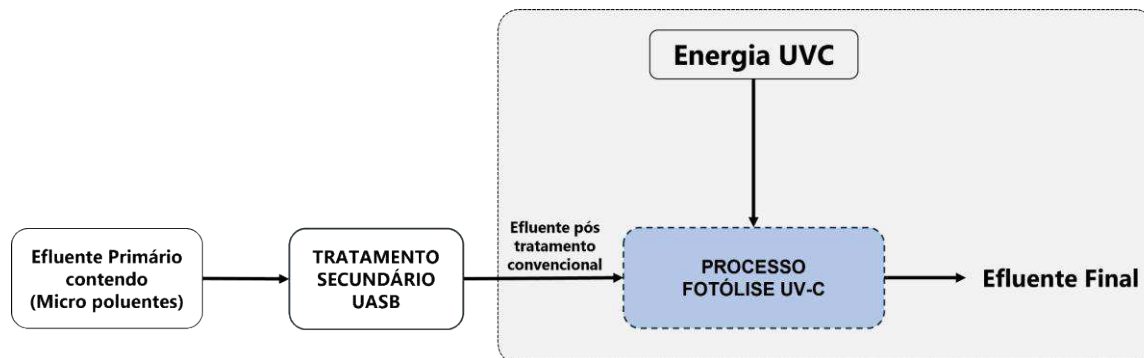
4.2.1 O sistema de produto estudado

Neste sistema a fase de operação considerada neste estudo é composta pelo tratamento convencional (secundário) em reator do tipo UASB e posterior complementação com os tratamentos terciários pelos AOPs. As fontes de geração de eletricidade utilizadas durante a fase de operação serão da região sul do Brasil baseado no *dataset* disponível na base de dadosecoinvent.

O sistema de produto para o ciclo de vida dos tratamentos de efluente para remoção de contaminantes emergentes combinados é ilustrado nas Figuras 3, 4 e 5.

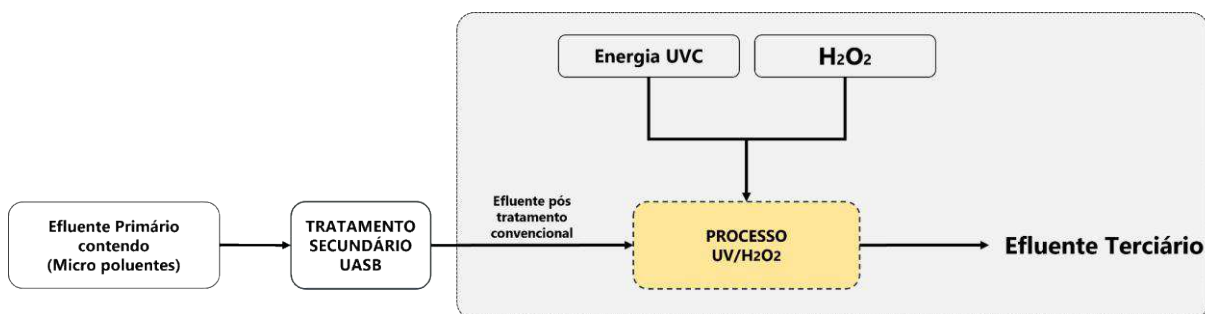
O sistema de produto compreende as etapas de tratamento tanto convencionais quanto avançadas em escala de bancada.

Figura 3 - Fluxograma simplificado para o cenário 1 Combinado de UASB + Fotólise UVC



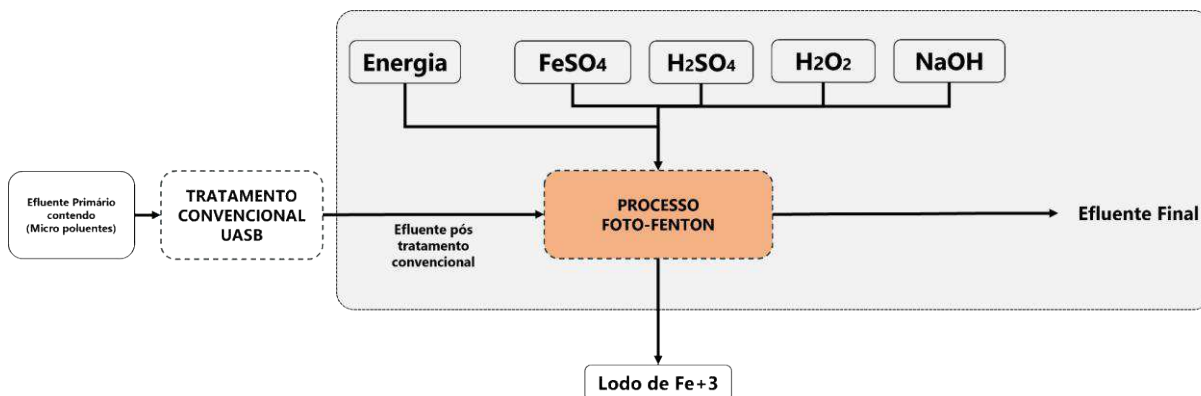
Fonte: Autoria Própria, 2022.

Figura 4 - Fluxograma simplificado para o cenário 2 - Combinado de UASB + UV/H₂O₂



Fonte: Autoria Própria, 2022.

Figura 5 - Fluxograma simplificado para o cenário 3 – Combinado de UASB + foto-Fenton



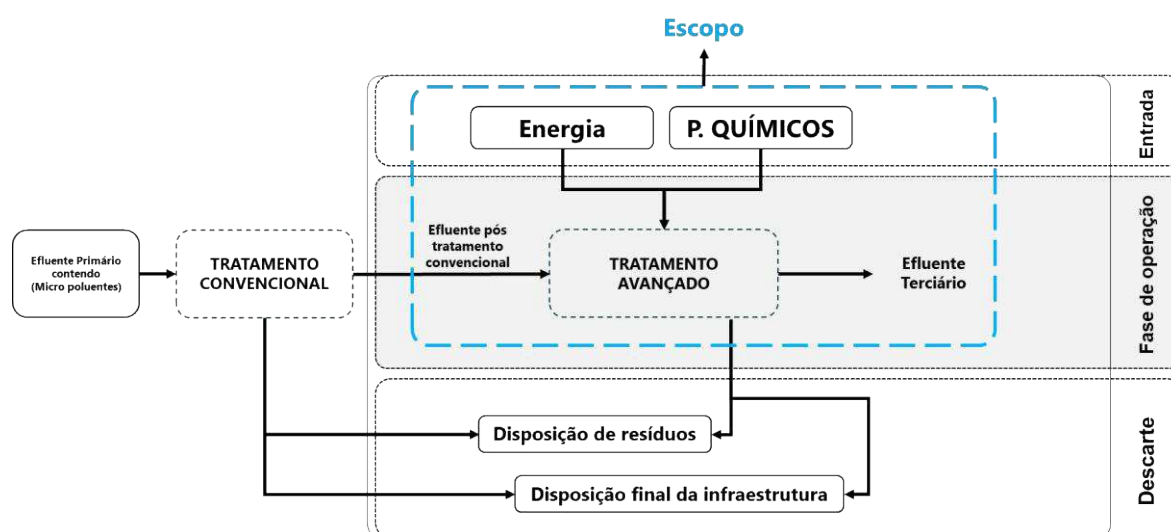
Fonte: Autoria Própria, 2022.

É possível observar através das ilustrações acima que, para este estudo, os sistemas são compostos para a simulação de cenários onde o efluente é tratado apenas por processo convencional (UASB) e combinado com os demais processos avançados de oxidação (Fotólise UVC, UV/H₂O₂ e foto-Fenton).

4.2.2 Fronteiras do sistema de Produto

As fronteiras dos processos avaliados foram definidas com base nas informações pertinentes aos estudos e dentro do que foi estabelecido no escopo. Os limites se estabeleceram considerando a entrada do efluente sintético bruto no sistema convencional e oxidativos avançados até o descarte no meio ambiente conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma simplificado para os limites dos sistemas avaliados



Fonte: Autoria Própria, 2022.

4.3 As funções do produto

A função dos processos (sistemas) avaliados é de remover micropoluentes e ecotoxicidade de um efluente após tratamento em reator UASB (secundário), atuando como tratamento terciário.

4.4 Unidade funcional

Alguns trabalhos como o de Risch et al. (2022), mencionam que, geralmente, os estudos de ACV em sistemas de tratamento de águas residuais utilizam uma unidade funcional em cargas per capita assumidas, como o equivalente populacional (PE), por exemplo, definido por normas diretivas (COROMINAS et al., 2020). Como neste caso a escala do projeto é em bancada, optou-se por uma unidade equivalente como base que pudesse ser dimensionada em outras escalas conforme pertinente sem interferência na análise do inventário. Desta forma, a unidade funcional foi definida como o tratamento de 1m³ de efluente secundário (pós UASB) contendo rifampicina (211 ug/L), atrazina (132 ug/L) e 17 α -etinilestradiol (102 ug/L) como micropoluentes de acordo com o que foi utilizado por Silva (2020).

4.5 Definição de Software de ACV e base de dados utilizados

O software utilizado para a avaliação dos impactos ambientais dos cenários previamente determinados foi a versão do OpenLCA 1.10.3. Uma vez que, este possui interatividade com a Base de Dados de Inventários do Ciclo de Vida ecoinvent v.3.3. Os dados coletados foram alimentados e modelados no software para posterior comparação e avaliação dos impactos de acordo com as categorias de impactos selecionadas.

4.6 Seleção e considerações do método aplicado na AICV

Para este estudo adotou-se como um dos métodos na avaliação o método denominado GYRO que foi elaborado e personalizado pelo Grupo de pesquisas Gyro para a avaliação de impactos o qual considerou 14 categorias de impacto no ponto médio (Midpoint), a saber: Depleção abiótica (combustíveis fósseis), Ecotoxicidade de água doce, Acidificação terrestre, IPCC GWP 20a, Índice de escassez de água (do Inglês: Water Scarcity Index - WSI), Uso da água, IPCC GWP 100a, HH, escassez de água doce, Formação de material particulado fino, Eutrofização marinha, Depleção abiótica, Toxicidade humana, não-cancerígena, HH, escassez de água agrícola, Toxicidade humana, cancerígena.

Conforme Ugaya et al. (2020), os modelos de avaliação de impacto foram escolhidos de acordo com as recomendações da Rede de Pesquisa em Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (RAICV) para o contexto brasileiro (RAICV, 2019), da UNEP e SETAC (2016), o JRC (2011) e o UseTox. Foram considerados os seguintes modelos:

- **Acidificação:** Disponível no RECIPE I (2016);
- **Depleção de Recursos Abióticos:** Disponível no ADP CML- IA
- **Escassez hídrica:** WSI (Pfister et al, 2009), Domestic water scarcity (Motoshita_10_HH), Agricultura water scarcity (MotoshitaHH) e AWARE (Boulay et al, 2018).
- **Eutrofização:** Marine eutrophication (Disponível no RECIPE I, 2016);
- **Mudanças climáticas:** IPCC GWP 20yr, IPCC GWP 100 yr, GTP100 Max e GTP100 Min., seguindo a recomendação do JRC (2011) e UNEP / SETAC (2016);
- **Ecotoxicidade:** USEtox, recomendação do CCI (2011);
- **Toxicidade humana carcinogênica:** Disponível no RECIPE I (2016);
- **Toxicidade humana não carcinogênica:** Disponível no RECIPE I (2016)

A avaliação de impacto ambiental potencial foi calculada usando o software OpenLCA.

4.7 Análise de Inventário do Ciclo de Vida

Esta etapa consistiu na construção e na análise do inventário para a avaliação dos aspectos e impactos ambientais dos processos de tratamento de efluentes. O inventário foi elaborado com base no balanço de massa e energia, como recomendado pelas normas NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a; ABNT, 2009b).

Para a construção do inventário foram considerados os dois tipos de efluentes pós-tratamento UASB utilizados por Silva (2020). O efluente UASB 1 (EF.U-1), que foi utilizado nos tratamentos por fotólise UVC e UV/H₂O₂, e o efluente UASB 2 (EF.U-2), o qual foi utilizado no tratamento por processo foto-Fenton/UVA. Dessa forma, as características de cada efluente foram preservadas com as informações organizadas separadamente no inventário para comparação com seus respectivos POAs.

As unidades de medidas foram ajustadas para g/m³ bem como os valores foram redimensionados para se adequar à unidade funcional (1 m³ de efluente tratado).

4.8 Levantamento do inventário

Para o levantamento do inventário foram selecionados parâmetros físico-químicos. Neste momento, foram definidas as entradas e saídas bem como as unidades que cada uma foi expressa (Figura 9). Inicialmente para a coleta de dados do inventário, as informações priorizadas foram de dados primários coletados in loco, ou seja, diretamente dos sistemas de bancada obtidos no estudo anterior realizado por Silva (2020).

Com o levantamento realizado, os parâmetros de entrada foram os insumos utilizados na aplicação dos AOPs: peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 35%, sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄•7H₂O) ácido sulfúrico (H₂SO₄) e hidróxido de sódio (NaOH). Já as saídas se deram pelas concentrações analisadas nos parâmetros do efluente tratado sendo: ferro (Fe³⁺), amônia (N-Amoniacal), carbono total dissolvido (CTd), CO₂ (ar/mineralização + ar/acidificação), demanda química de oxigênio (DQO),

nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), total phosphorus (P_{Total}), and the micropollutants atrazine (ATZ), rifampicin (RIF) and 17 α -ethinylestradiol (EE2).

4.8.1. Entradas

4.8.1.1 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

Segundo Silva, (2020), a concentração de H_2O_2 inicial no processo UVC/ H_2O_2 foi de 100 mg/L. A solução-estoque de H_2O_2 era de 35%, ou seja, havia uma concentração de 350.000mg/L. Portanto, utilizando-se a fórmula $C_1V_1=C_2V_2$ foi possível calcular o volume gasto de H_2O_2 em todos os tempos dos processos. No caso do processo UVC/ H_2O_2 , a cada 15 minutos o H_2O_2 foi medido adicionando-se o volume necessário para restabelecer a concentração de 100mg/L conforme equações na sequência.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (9)$$

Os valores obtidos destes cálculos são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 abaixo:

Tabela 1 - Quantificação do consumo de H_2O_2 no processo UVC/ H_2O_2 em 30 min

Tempo	Total consumido em g/m ³
0 min	300
15 min	209
30 min	509

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 2 - Quantificação do consumo de H₂O₂ no processo UVC/H₂O₂ em 60 min

Tempo	Total consumido em g/m ³
0 min	300
15 min	216
30 min	241,2
45 min	241,6
60 min	999

Fonte: Autor, 2022.

Total H₂O₂ Para UVC/H₂O₂ em 60 min = 999 g/m³ ou 1000 g/m³.

Tabela 3 - Quantificação do consumo de H₂O₂ no processo UVC/H₂O₂ em 90 min

Tempo	Total consumido em g/m ³
0 min	300
15 min	219,2
30 min	229,2
45 min	238,4
60 min	231,2
75 min	220
90 min	1438

Fonte: Autor, 2022.

Total H₂O₂ Para UVC/H₂O₂ em 90 min = 1438 g/m³ (arredondado para 1440g/m³).

No processo foto-Fenton/UVA, a concentração inicial de H₂O₂ foi de 50 mg/L e nenhuma adição complementar foi feita, sendo aplicado 140 mL/L ou 140 g/m³ nos três tempos.

4.8.1.2 Íons ferrosos (Fe^{2+})

A concentração inicial de Fe^{2+} no processo foto-Fenton/UVA foi de **5mg/L**, sem nenhuma adição complementar. Para calcular a massa de Fe^{2+} utilizada, a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram feitos os seguintes cálculos:

A massa molar de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é de 278 g/mol. A massa molar correspondente ao Fe^{2+} é de 56g/mol. Portanto, para calcular a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ necessária para se estabelecer a concentração de 5mg/L foi a seguinte:

$$278g \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 56g \text{ Fe}^{2+} +$$

$$X \text{ g} \rightarrow 0,005 \text{ g (50 mg)} \quad (10)$$

$$X = 0,025 \text{ g}$$

Então:

$$0,025 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ L}$$

$$X \text{ g} \rightarrow 1000 \text{ L} \quad (11)$$

$$X = 25 \text{ g/m}^3 \text{ Fe}^{2+}$$

4.8.1.3 Ácido Sulfúrico H_2SO_4

Para o tratamento por foto-Fenton/UVA, foi necessário a acidificação do meio para pH 2,8. Para isto, foi utilizado o volume correspondente a 8 gotas de H_2SO_4 concentrado (98%). Da mesma forma que os demais, uma regra de 3 simples foi utilizada para calcular seu volume total utilizado.

$$0,4 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1 \text{ L}$$

$$X \text{ mL} \rightarrow 1000 \text{ L}$$

$$X = 400 \text{ mL/L ou } 400 \text{ g/m}^3$$

4.8.1.4 Hidróxido de Sódio NaOH

Após o tratamento por foto-Fenton/UVA, o pH ácido foi neutralizado para aproximadamente pH 5,0. Para isto, foi utilizada a solução NaOH 1M em quantidade total de 17 gotas o equivalente a 0,85 mL.

$$0,85 \text{ mL NaOH} \rightarrow 1 \text{ L}$$

$$X \text{ mL} \rightarrow 1000 \text{ L}$$

$$X = 850 \text{ mL/L ou } 850 \text{ g/m}^3$$

4.8.1.5 Energia Elétrica

O consumo de energia elétrica para todos os processos foi calculado levando em consideração a potência da lâmpada UV de alta pressão de mercúrio utilizada (125W) e o tempo de reação/tratamento (30, 60 ou 90 min). Os resultados foram expressos em kWh. Como a lâmpada utilizada foi a mesma para os três processos, o que realmente variou foi o tempo de consumo conforme Quadro 2 abaixo.

Quadro 2 - Consumo de energia elétrica por tempo em todos os AOPs

Tempo	Consumo (kWh)
30 min	6,25. 10⁻²
60 min	12,5. 10⁻²
90 min	18,75. 10⁻²

Fonte: Autor, 2022.

4.8.2 Emissões (Saídas)

4.8.2.1 Fe³⁺ (Lodo)

Quando o hidróxido de sódio (NaOH) foi adicionado para elevar o pH de 2,8 para 5,0, no processo foto-Fenton/UVA, ocorreu a precipitação do Fe³⁺ dissolvido em pH ácido. Assumindo que a concentração total inicial de Fe²⁺ (5 mg/L) foi convertida em Fe³⁺, assumiu-se que 5mg/L de Fe³⁺ precipitou na forma de lodo ao final do processo (após etapa de neutralização do pH com NaOH).

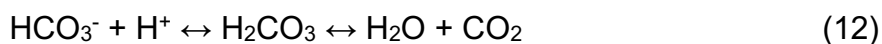
4.8.2.2 Peróxido de Hidrogênio H₂O₂ (Residual)

No trabalho utilizado como referência (Silva, 2020), as concentrações iniciais de H₂O₂ para o processo UVC/H₂O₂ (100 mg/L) e foto-Fenton/UVC (50 mg/L) foram selecionadas de acordo com estudos prévios de otimização. Portanto, em ambos os processos se assumiu que o H₂O₂ residual foi totalmente consumido ao final dos processos não sendo contabilizado nas saídas do inventário do ciclo de vida.

4.8.2.3 Dióxido de Carbono CO₂ (por acidificação)

O processo foto-Fenton/UVA, por não ter utilizado agente complexante, necessitou de uma acidificação do efluente para evitar a precipitação de ferro (pH 2,8). Esta etapa resultou em emissões de CO₂ devido à transformação de bicarbonato em ácido carbônico e conseqüentemente em CO₂ e H₂O.

O CO₂ emitido foi estimado levando em consideração a estequiometria da Eq. (1):



A concentração de C inorgânico (HCO_3^-) ao final de 30 min de tratamento foi 4mg/L (ou 0,004 g/L) e para 60 e 90 min foi 3mg/L (ou 0,003 g/L). Considerando a estequiometria da Equação X, 0,004 g de HCO_3^- equivale a $6,5 \cdot 10^{-5}$ mols de HCO_3^- e 0,003 g de HCO_3^- equivale a $4,9 \cdot 10^{-5}$ mols de HCO_3^- . Dessa forma, os resultados quantificados de emissões por tempo foram expressos conforme Quadro 3 abaixo:

Quadro 3 - Concentrações obtidas de CO_2 por tempo em todos os AOPs

Tempo	Concentração (g/m^3)
30 min	2,86
60 min	2,16
90 min	2,16

Fonte: Autoria própria, 2022.

4.8.2.4 Dióxido de Carbono CO_2 (por mineralização)

Outro tipo de emissão de CO_2 (g) foi calculada através da diferença entre a concentração inicial de carbono orgânico dissolvido (COD) e a final. Assume-se que esta diferença corresponde à massa que foi mineralizada pelos processos de tratamento e portanto, liberada para a atmosfera na forma de CO_2 (g).

Estas informações foram compiladas a partir de históricos de dados registrados por Silva (2020) em seus experimentos que foram reorganizadas e identificadas conforme tabelas de A a N no APÊNDICE.

Após compilação dos dados, as quantidades de insumos utilizados no tratamento para cada processo, assim como, a concentração de compostos após a combinação dos tratamentos, foram organizadas em um inventário simples conforme Figura 7 abaixo.

Figura 7 - Levantamento do Inventário dos processos avançados de oxidação avaliados neste trabalho (Entradas e Saídas).

Entradas (Insumos)	Parâmetros	Unidade	EFL UASB 1	EFL UASB 2	UASB-UVC			UASB-UVC/H2O2			UASB-Foto-Fenton/UVA		
					30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
	H2O2	g/m ³	-	-	-	-	-	509	1000	1440	140	140	140
	FeSO4.7H2O (Fe2+)	g/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25
	H2SO4 (18M)	g/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	400	400	400
	NaOH (1M)	g/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	850	850	850
	Energia elétrica consumida	kW.h	-	-	0,0625	0,125	0,1875	0,0625	0,125	0,1875	0,0625	0,125	0,1875

Saídas (Emissões)	Parâmetros	Unidade	EFL UASB 1	EFL UASB 2	UASB-UVC			UASB-UVC/H2O2			UASB-Foto-Fenton/UVA		
					30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min
	Fe3+ (lodo)	g/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25
	H2O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Amônia - (N amoniacal)	g/m ³	73,00	53,00	67,00	66,00	62,00	71,00	70,00	69,00	58,00	52,00	58,00
	Atrazina (ATZ)	ug/m ³	211.500,00	375.781,05	234,25	200,48	199,92	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
	Atrazina (ATZ)	g/m ³	211,50	375,78	0,2343	0,2005	0,1999	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028
	Carbono Total Dissolvido (CTd)	g/m ³	62,00	55,00	62,00	61,00	59,00	37,00	33,00	28,00	6,00	8,00	7,00
	CO2 (ar/mineralização + ar/acidificação)	g/m ³	62	55	0	1	3	25	29	34	51,86	49,16	50,16
	DQO (mg O2/L)	g/m ³	62	48	28	21	16	14	9	1	47	35	26
	EE2	g/m ³	0,1027249	0,1134520	0,0002371	0,0002311	0,0000031	0,0000031	0,0000031	0,0000031	0,0000031	0,0000031	0,0000031
	Nitrato	g/m ³	0,1040	0,1540	0,0720	0,0860	0,1290	0,2980	0,3810	0,4270	0,1590	0,1840	0,2940
	Nitrito	g/m ³	0,0490	0,0120	0,0079	0,0066	0,0148	0,1395	0,1734	0,1654	0,0110	0,0110	0,0110
	P total	g/m ³	40,70	34,00	39,20	39,70	39,20	40,40	39,20	39,50	37,90	38,30	34,00
	RIF	g/m ³	0,1322510	0,1774745	0,0000034	0,0000034	0,0000034	0,0000034	0,0000034	0,0000034	0,0000034	0,0000034	0,0000034

Fonte: Autoria própria, 2022.

4.9 Interpretação

Na fase de Interpretação, foi realizado um resumo dos resultados da análise de inventário e da avaliação de impacto obtidos no estudo em uma matriz que compilou as 14 categorias de impacto selecionadas pelo método Gyro para que se pudesse realizar uma avaliação e comparação dos resultados obtidos pelo software com os resultados obtidos por Silva (2020). Importante ressaltar que os resultados desta fase são conclusões e recomendações.


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As informações e avaliações realizadas neste projeto estabelecem uma análise comparativa dos resultados obtidos, experimentalmente, com o que foi processado pela base de dados do Ecoinvent no software Open LCA. A avaliação dos impactos realizada por meio da perspectiva de ACV nos processos de tratamento de efluentes convencional (UASB) e AOPs definidos no escopo do estudo (fotólise UVC, UV/H₂O₂ e foto-Fenton/UVA) no tratamento para a remoção de contaminantes emergentes resultaram em informações as quais serão apresentadas pela análise do inventário elaborados para estes.

5.1 Avaliação de Impactos

Com os dados do inventário levantados, os impactos potenciais associados ao ciclo de vida do tratamento de efluente sintético por meio de AOPs foram avaliados de acordo com cada cenário elaborado. Desta maneira, se obteve a comparação dos processos avançados, assim como, suas eficiências, tanto do que foi medido por Silva (2020) quanto do que foi calculado pela base de dados Ecoinvent. Os dados do inventário foram correlacionados com as categorias de impactos selecionadas no método elaborado pelo grupo de pesquisas Gyro da UTFPR (UGAYA et. al., 2020) conforme a Figura 8 abaixo.

Figura 8 - Valores obtidos dos impactos ambientais pela avaliação simulada de impacto no Software Open LCA

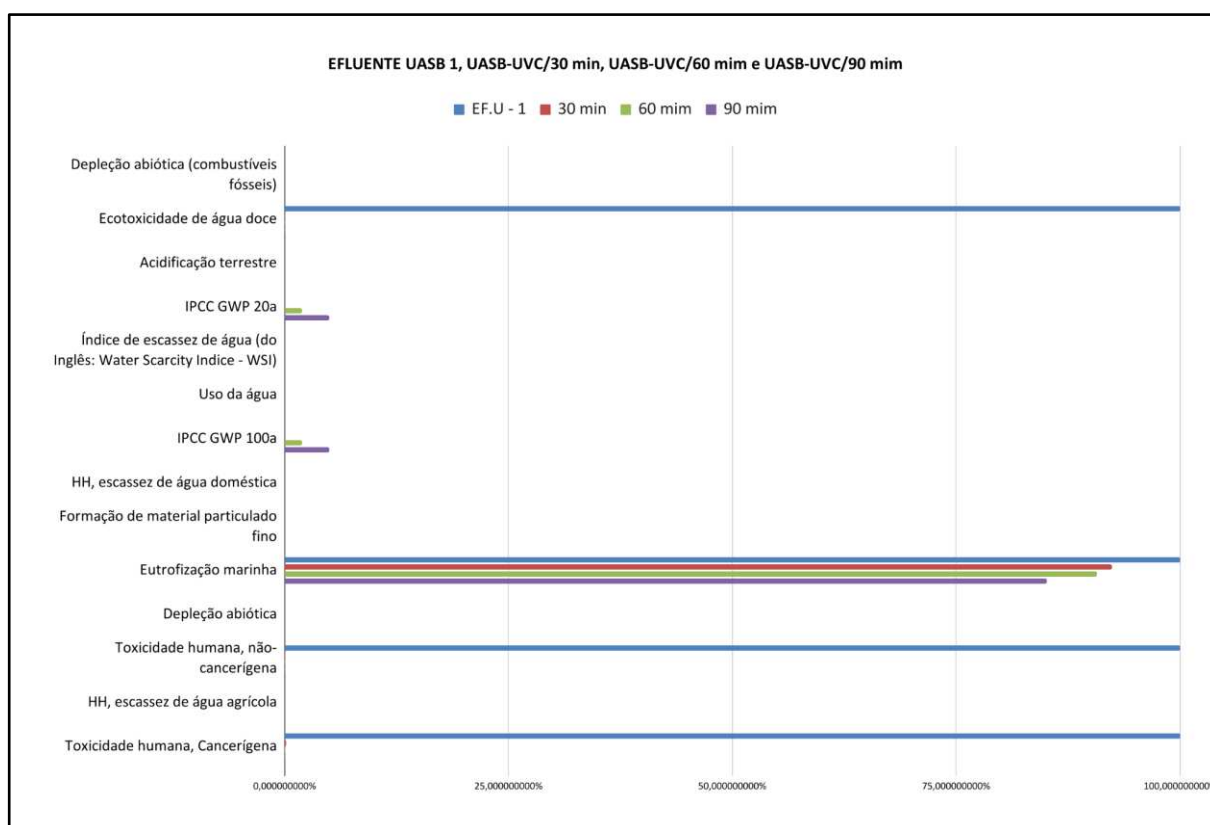
		Relatório geral de Impacto											
		Comparativo dos processos - Impacto Resultante											
Categoria de Impacto		UNIDADE	EF.U - 1	EF.U - 2	UASB-UVC 30 min	UASB-UVC 60 min	UASB-UVC 90 min	UASB-UVC/H2O2 30 min	UASB-UVC/H2O2 60 min	UASB-UVC/H2O2 90 min	UASB-Foto-Fento n/UVA 30 min	UASB-Foto-Fento n/UVA 60 min	UASB-Foto-Fento n/UVA 90 min
1	Depleção abiótica (combustíveis fósseis)	MJ	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
2	Ecotoxicidade de água doce	species.yr	2,690E-08	4,750E-08	3,040E-11	2,610E-11	2,500E-11	3,640E-13	3,640E-13	3,640E-13	3,640E-13	3,640E-13	3,640E-13
3	Acidificação terrestre	species.yr	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
4	IPCC GWP 20a	kg CO2 eq	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	1,000E-03	2,590E-03	2,500E-02	2,900E-02	3,400E-02	5,186E-02	4,916E-02	5,016E-02
5	Índice de escassez de água (do Inglês: Water Scarcity Indice - WSI)	m3	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	5,016E-02
6	Uso da água	m3	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	5,016E-02
7	IPCC GWP 100a	kg CO2 eq	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	1,000E-03	2,590E-03	2,500E-02	2,900E-02	3,400E-02	5,186E-02	4,916E-02	5,016E-02
8	HH, escassez de água doméstica	DALY	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
9	Formação de material particulado fino	DALY	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
10	Eutrofização marinha	species.yr	3,030E-11	2,210E-11	2,800E-11	2,750E-11	2,580E-11	2,960E-11	2,920E-11	2,880E-11	2,410E-11	2,170E-11	2,420E-11
11	Depleção abiótica	kg Sb eq	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
12	Toxicidade humana, não-câncer	cases	9,050E-07	1,610E-06	1,000E-09	8,580E-10	8,560E-10	1,200E-11	1,200E-11	1,200E-11	1,200E-11	1,200E-11	1,200E-11
13	HH, escassez de água agrícola	DALY	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
14	Toxicidade humana, câncer	cases	8,510E-07	1,470E-06	1,030E-09	9,000E-10	7,400E-10	1,250E-11	1,250E-11	1,250E-11	1,250E-11	1,250E-11	1,250E-11

Fonte: Autoria própria, 2022.

Legenda: **HH, escassez de água doméstica e agrícola ou Escassez hídrica:** WSI (Pfister et al, 2009), Domestic water scarcity (Motoshita_10_HH), Agricultura water scarcity (MotoshitaHH) e AWARE (Boulay et al, 2018. **IPCC GWP:** IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, do Inglês: Intergovernmental Panel on Climate Change) GWP (Potencial de aquecimento global do Inglês: Global Warming Potential) seguindo a recomendação do JRC (2011) e UNEP / SETAC (2016);

Com os valores obtidos após simulação no software, foi possível realizar o comparativo de cada processo por tempo de tratamento e dos três processos pelos três tempos separadamente.

Figura 9 - Cenário 1: Comparativo – Efluente UASB 1 + Fotólise UVC (30/60/90min)



Fonte: Autor, 2022.

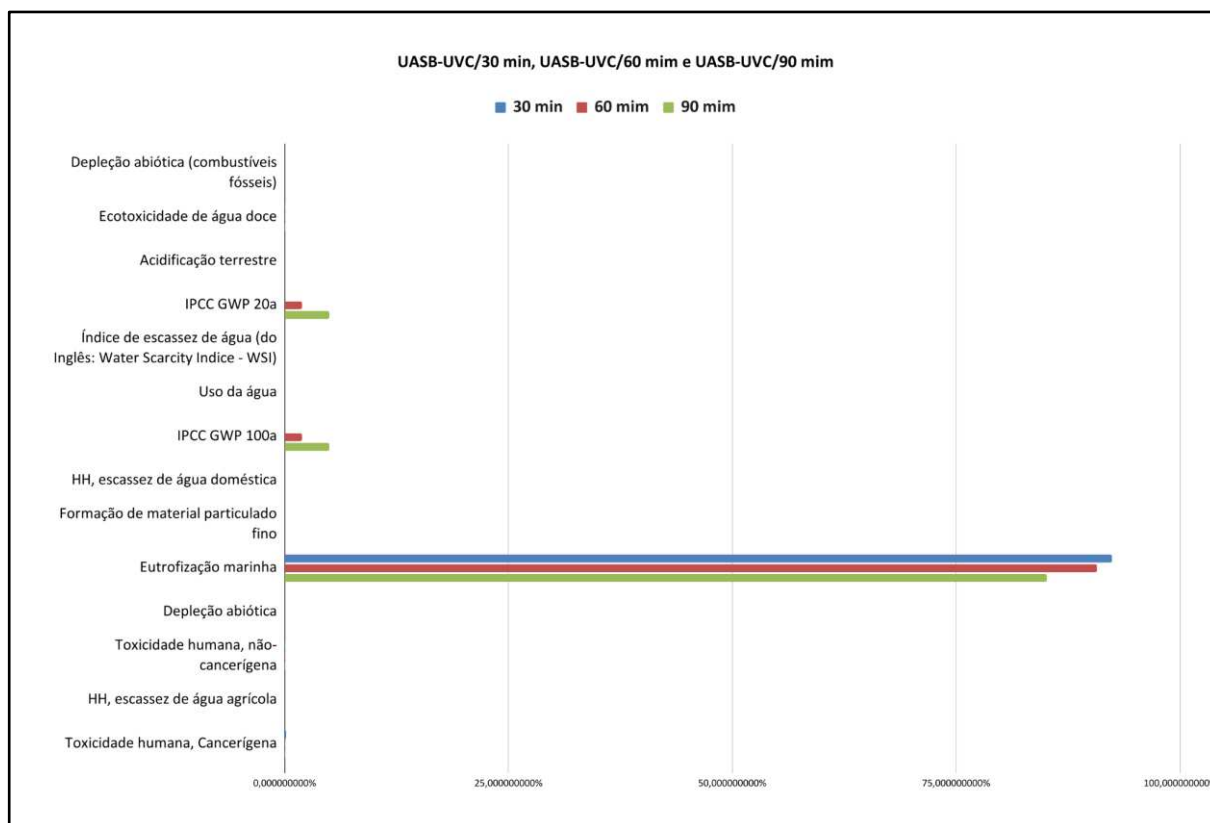
No cenário 1 (Figura 9), composto pela comparação do Efluente UASB 1 (EF.U-1) e efluente pós-tratamento pelo processo Fotólise UVC, observou-se que o efluente EF.U-1 apresentou maior contribuição na categoria de ecotoxicidade de água doce, assim como nas categorias de impacto relacionadas à toxicidade humana (não - cancerígena e cancerígena). Isto já era esperado, uma vez que, este efluente ainda não havia sido tratado pelos processos avançados para remoção de micropoluentes (MPs) corroborando com os resultados medidos por Silva (2020). É sabido que tecnologias convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na remoção de MPs. Porém, isto representa um desafio técnico e econômico, pois requer a implementação de etapas de tratamento terciário de efluentes por um processo avançado para melhorar a qualidade do efluente secundário especificamente

direcionado aos MPs (ARZATE et al, 2019). Na Suíça, primeiro país do mundo a controlar a descarga de MPs, um extenso programa de pesquisa mostrou a viabilidade e eficácia de duas tecnologias principais: adsorção usando carvão ativado em pó e ozonização (BUI et al., 2016). A combinação tratamento UASB + fotólise UVC resultou em taxas de remoção total dos MPs de 99,93; 99,94 e 99,97% após 30, 60 e 90 min, respectivamente.

Para as categorias de impactos relacionadas ao aquecimento global (IPCC GWP 20a e 100a), aos 30 min a contribuição apresentou valores insignificantes comparados aos tempos de 60 e 90 min, que apresentaram valores de 1.10^{-3} kg CO₂ eq e $2,59.10^{-3}$ kg CO₂ eq, respectivamente. Após 90 min de tratamento a emissão de CO₂ foi maior devido à maior taxa de mineralização (Silva, 2020). Segundo os resultados gerados pelo autor, a taxa de remoção de C_{orgânico} foi de 47,01% aos 30 min, 47,86% aos 60 min e 49,57% aos 90 min. A baixa taxa de mineralização obtida pela fotólise UVC já foi relatada em trabalhos anteriores. Este fato é decorrente da incapacidade da fotólise em produzir radicais suficientes para oxidar a matéria orgânica (POSTIGO et al, 2011). A Eutrofização Marinha apresentou também maior valor em EF.U-1 e foi diminuindo conforme o aumento do tempo de tratamento pelo AOP, que também era esperado. De acordo com os resultados apresentados por Silva (2020), as concentrações dos compostos que contribuem para essa categoria como N-amoniaco, nitrito, nitrato e fósforo total também reduziram conforme o tempo de tratamento aumentou. A única exceção foi em relação ao tempo de 90 min, que levou a um aumento da concentração de nitrato após o tratamento terciário.

Por se tratarem de valores em escala maior, principalmente, aos resultados que se referem aos efluente bruto (EF.U-1) a Figura 12 detalha o comparativo entre as contribuições nas categorias de impacto de Ecotoxicidade de água doce, e toxicidade humana (não - cancerígena e cancerígena) na Fotólise UVC nos três tempos avaliados.

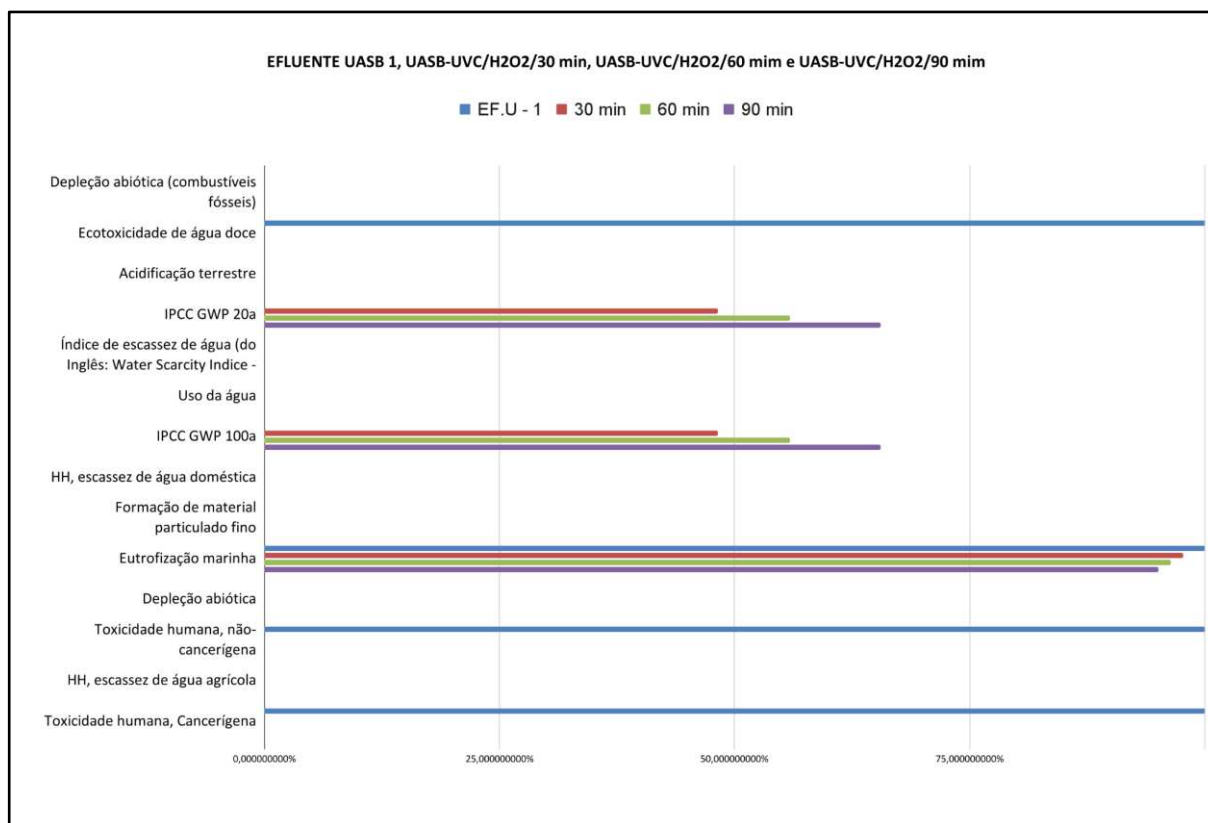
Figura 10 - Comparativo somente da Fotólise UVC (30/60/90min)



Fonte: Autor, 2022.

Nesta configuração (Figura 10), percebe-se que nos tempos 60 e 90 min de tratamento houve contribuição para as categorias relacionadas a aquecimento global (IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a). Tal situação pode ser justificada pelo fato de este processo apresentar maior eficiência na mineralização da matéria orgânica em relação à fotólise em todos os tempos de tratamento, diferentemente do tempo 30 min onde está emissão provavelmente não foi significativa. Outro ponto é a eutrofização marinha que decaiu conforme o aumento do tempo de tratamento indicando maiores remoções de contaminantes que contribuem para este impacto.

Figura 11 - Cenário 2: Efluente UASB 1 + Processo UV/H₂O₂ (30/60/90min)



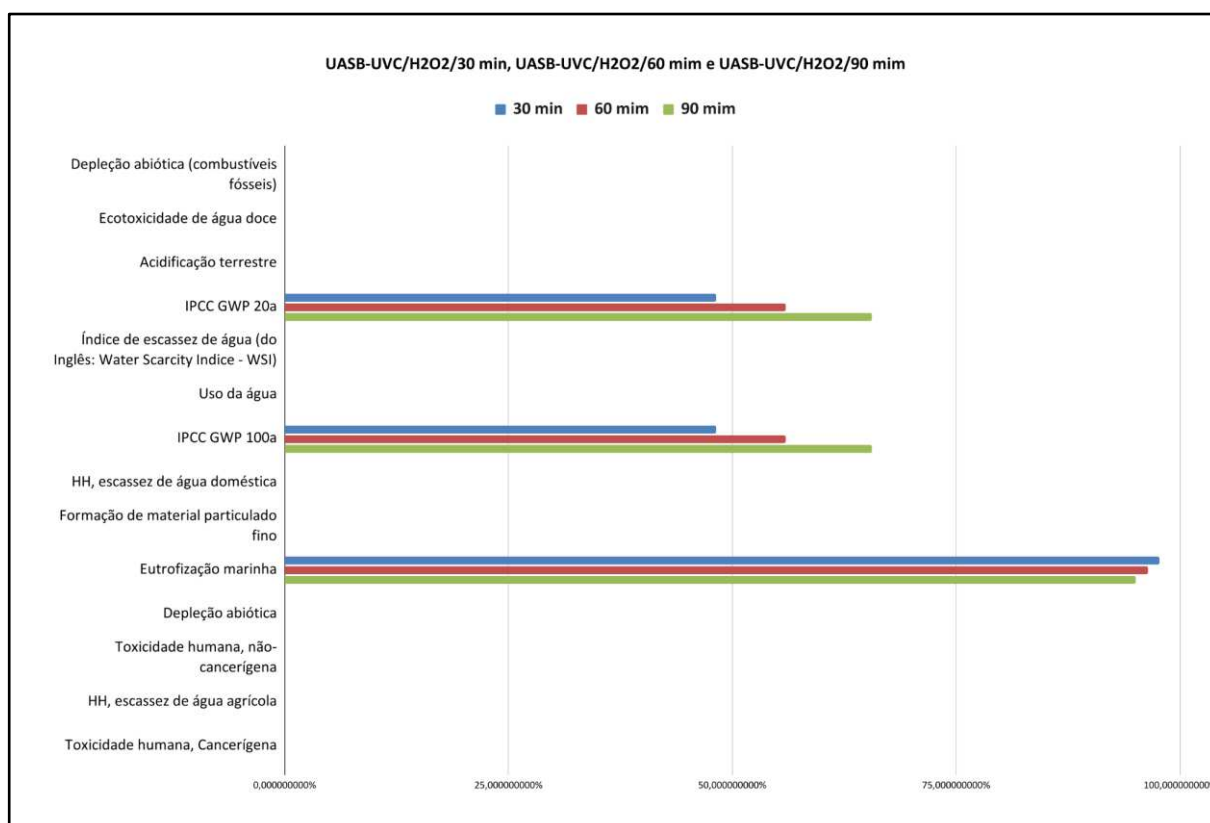
Fonte: Autor, 2022.

No Cenário 2 (Figura 12), composto pela comparação do Efluente UASB 1 (EF.U-1) e efluente pós-tratamento com UV/H₂O₂, foi possível verificar que as maiores contribuições foram nas categorias de Ecotoxicidade em águas doces, Toxicidade Humana não-carcinogênica, Toxicidade Humana carcinogênica e Eutrofização Marinha para EF.U-1. Nota-se que, diferentemente da fotólise UVC, em todos os tempos de tratamento também houve contribuição para as categorias relacionadas a aquecimento global (IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a). Tal situação pode ser justificada pelo fato de este processo apresentar maior eficiência na mineralização da matéria orgânica em relação à fotólise em todos os tempos de tratamento. A taxa de mineralização aumentou à medida que o tempo de tratamento aumentou. Frontistis et al. (2015) compararam a eficiência da fotólise UVC e do processo UVC/H₂O₂ na degradação do 17 α -etinilestradiol (EE2) em efluente secundário. A fotólise UVC removeu 47% da concentração inicial de EE2 após 60 min de tratamento; já o processo UV/H₂O₂ removeu 100% do composto após 15 minutos de tratamento.

A eutrofização marinha novamente apresenta maior contribuição do efluente bruto (EF.U-1) e esta contribuição foi reduzida conforme o aumento do tempo de tratamento por UV/H₂O₂. Porém, a diferença entre o EF.U-1 e os tempos de tratamento por UV/H₂O₂ não foram muito expressivas. Isto pode estar relacionado ao fato de que houve aumento das concentrações de nitrato e nitrito após o tratamento por UV/H₂O₂, nos três tempos e também a remoção de N amoniacal e P total, apesar de ter ocorrido, foi pouco expressiva. Trabalhos recentes têm observado que, a depender das condições experimentais utilizadas, o processo UV/H₂O₂ pode levar a um aumento das concentrações de nitrato e nitrito em relação às iniciais (WANG et al, 2017; SEMITSOGLU-TSIAPOU et al., 2016).

Por se tratarem de valores em escala maior, principalmente, aos resultados que se referem aos efluente bruto (EF.U-1) a Figura 14 detalha melhor o comparativo entre as contribuições nas categorias de impacto de Ecotoxicidade de água doce, e toxicidade humana (não - cancerígena e cancerígena) no processo UVC/H₂O₂ nos três tempos avaliados.

Figura 12 - Comparativo Processo UVC/H₂O₂ (30/60/90min)



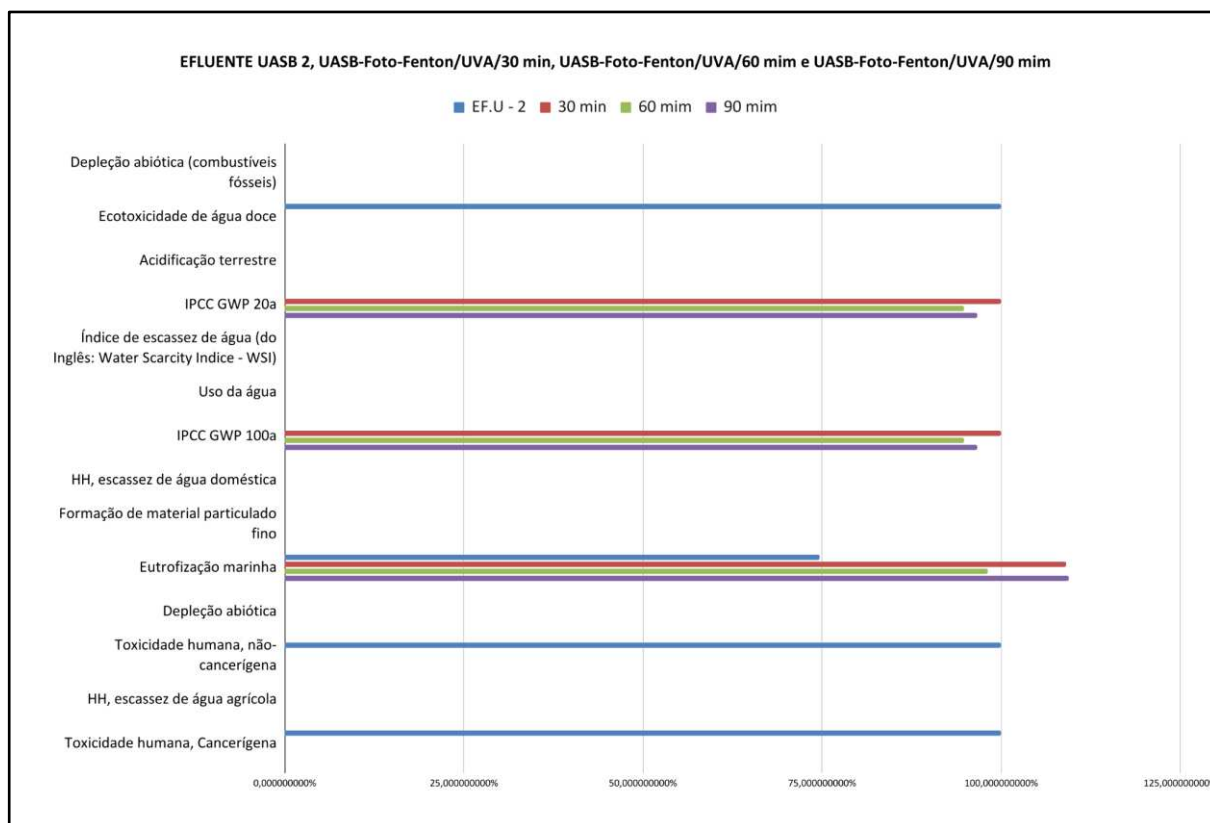
Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 12, observa-se o comparativo de impactos ambientais associados ao efluente tratado pelo processo UV/H₂O₂ em todos os tempos de tratamento. Neste caso pode-se verificar que não houveram mudanças significativas entre as categorias de impactos e seus respectivos tempos. Portanto, conclui-se que neste caso a variável mais significativa seria consumo de energia; logo, o menor tempo seria mais recomendado conforme Quadro 4.

Quando AOPs baseados em luz são utilizados, a origem da geração de fótons é novamente determinante para os impactos ambientais totais (FOTEINIS et al., 2018; RAHMAN et al., 2018). Em uma comparação entre radiação UV-A e UV-C, sem uso de H₂O₂ ou qualquer catalisador, Foteinis et al. (2018) concluíram que a radiação UV-C é aproximadamente 3 vezes menos impactante que a UV-A, pois é significativamente mais eficiente, removendo micropoluentes como o EE2 a uma taxa muito maior, apesar de também consumir mais energia. Se H₂O₂ for adicionado ao tratamento UV-C, como no processo UV/H₂O₂, o impacto ambiental geral será reduzido ainda mais. No caso do trabalho de Foteinis et al. (2018) a redução observada nos impactos foi de até 88%. Essa significativa redução se dá devido a uma combinação de eficiência de tratamento e tempo de tratamento reduzido (FOTEINIS et al., 2018). De fato, diversos trabalhos já demonstraram que a fotólise UVC é menos eficiente na mineralização da matéria orgânica quando comparada aos AOPs (PESQUEIRA et al , 2021).

Rahman et al. (2018) compararam osmose reversa, UV/H₂O₂, ozonização e carvão ativado granular. Enquanto a osmose reversa resultou nos maiores impactos neste estudo, o processo UV/H₂O₂ foi a segunda pior opção, resultando em maiores cargas ambientais em todas as categorias em comparação com ozonização e carvão ativado granular (Rahman et al., 2018). Da mesma forma que a osmose reversa, o processo UV/H₂O₂ também consome muita energia e isso se reflete nas categorias de impacto, por exemplo. aquecimento global (GWP), destruição da camada de ozônio (ODP) e potencial de acidificação (AP).

Figura 13 - Cenário 3: Efluente UASB 2 + Processo foto-Fenton/UVA (30/60/90min)

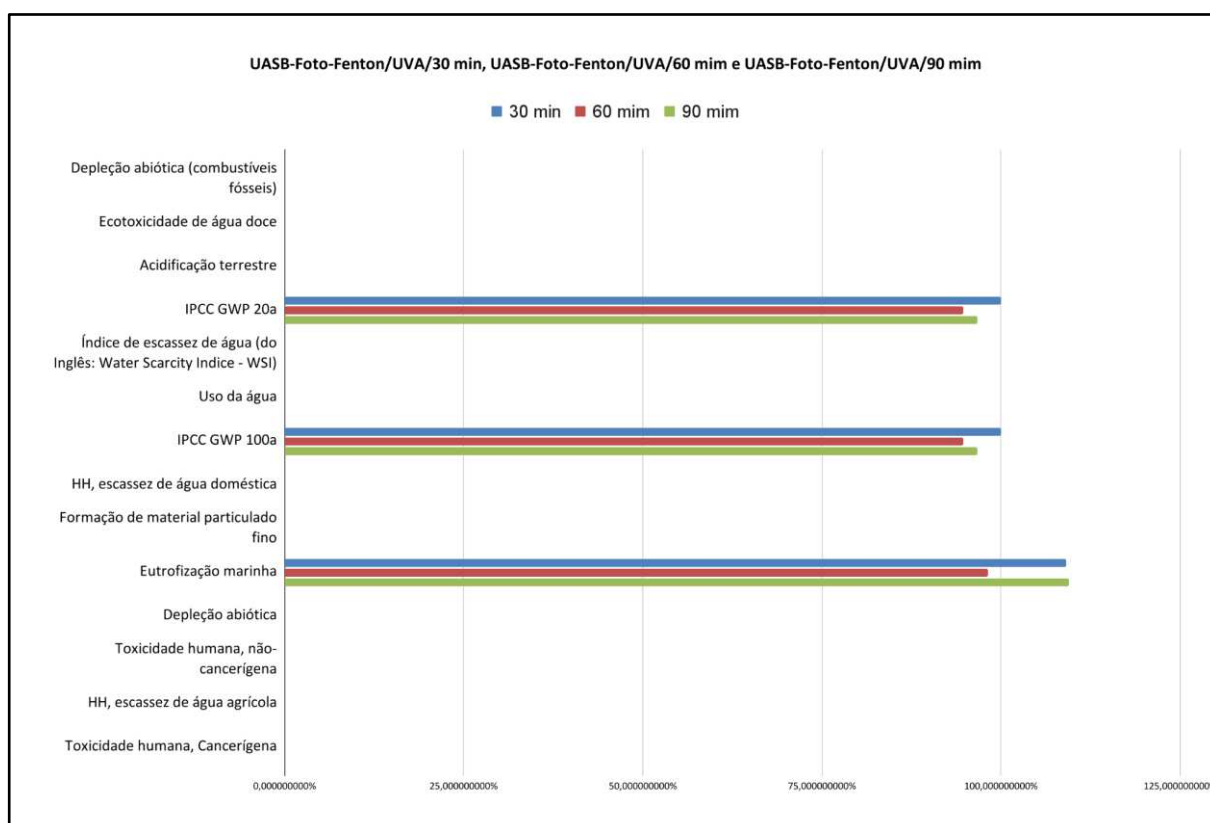


Fonte: Autor, 2022.

No cenário 3 (Figura 13), deu-se o comparativo entre o Efluente UASB 2 com o efluente pós-tratamento pelo processo foto-Fenton/UV-A. Neste caso podemos verificar que as categorias de impacto relacionadas à toxicidade e ecotoxicidade apresentam contribuição apenas no Efluente UASB 2 (EF.U-2) o que já se esperava, uma vez que, este efluente ainda não havia sido tratado pelos processos avançados corroborando com os resultados medidos por Silva (2020). Com relação às categorias de impactos relacionadas a aquecimento global (IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a) os valores apresentaram percentuais muito próximos em todos os tempos de tratamento, no entanto apresentando melhor percentual aos 60 min. Para eutrofização marinha as contribuições apresentaram ser menores em EF.U-2 do que após o tratamento pelo processo foto-Fenton. Isso se deve ao fato de o processo foto-Fenton/UVA ter aumentado as concentrações de N amoniacal, nitrato e P total após 30 e 90 minutos de tratamento, bem como de nitrato após 60 minutos (SILVA, 2020). Elmolla e Chaudhuri (2009) observaram o mesmo comportamento após realizar a degradação de antibióticos por processo foto-Fenton/UV. A concentração tanto de N amoniacal quanto de nitrato aumentaram após o processo. Os autores atribuíram este

fato à mineralização dos compostos nitrogenados que ocorreu por conta do processo. Por se tratarem de valores em escala maior, principalmente, aos resultados que se referem aos efluente bruto (EF.U-1) a Figura 16 detalha melhor o comparativo entre as contribuições nas categorias de impacto de Ecotoxicidade de água doce, e toxicidade humana (não - cancerígena e cancerígena) no processo foto-Fenton/UVA nos três tempos avaliados.

Figura 14 - Comparativo do Processo foto-Fenton/UVA (30/60/90min)



Fonte: Autor, 2022.

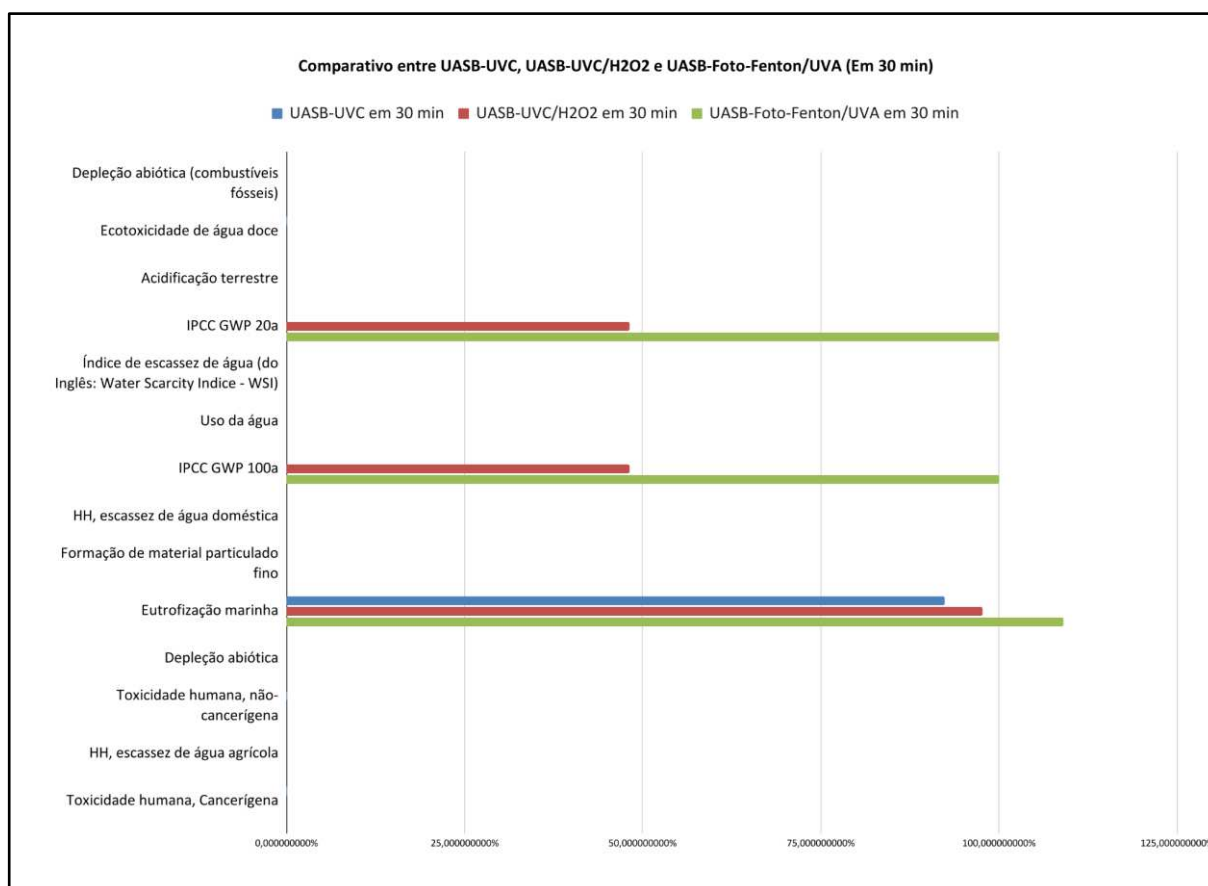
Conforme Figura 14, percebe-se que não há uma discrepância significativa entre os tempos embora aos 60 min algumas categorias de impacto como IPCC GWP (20a e 100a) e eutrofização Marinha tenham apresentado valores menores em relação aos demais tempos de tratamento sendo $5,18 \cdot 10^{-2}$ kg CO₂ eq, $4,91 \cdot 10^{-2}$ kg CO₂ eq e $5,16 \cdot 10^{-2}$ kg CO₂ eq respectivamente para 30, 60 e 90 min nas categorias IPCC GWP e $2,41 \cdot 10^{-11}$ kg CO₂ eq, $2,17 \cdot 10^{-11}$ kg CO₂ eq e $2,42 \cdot 10^{-11}$ kg CO₂ eq respectivamente para 30, 60 e 90 min na categoria de Eutrofização Marinha. Isso mostra que se avaliarmos a melhor proposta, neste caso, o tempo seria uma variável a se considerar. Como os

60 min as concentrações se apresentaram relativamente mais baixas do que os demais tempos, certamente seria a opção mais viável para este processo. Considerando otimização de tempo, e conseqüentemente consumo de energia, que é um dos fatores que mais apresenta significativa contribuição e que é mencionado em estudos como Pesqueira et al.,(2022) e Risch et al., (2022).

5.2 Avaliação de impactos por tempo de tratamento

A avaliação estabelecida aqui visou comparar os processos por tempo de tratamento. O intuito foi verificar em quais cenários e respectivos tempos de tratamento (30, 60 ou 90 min) os resultados obtidos pela análise do inventário e os resultados experimentais obtidos por Silva (2020) corroboram ou não. O objetivo foi detectar o melhor tempo de tratamento entre os que foram utilizados por Silva (2020), visando uma otimização. Pesqueira et al. (2022) e Risch et. al. (2022) concluíram em seus estudos mais recentes que o consumo de energia é um dos parâmetros que mais contribui para os impactos ambientais associados ao longo do ciclo de vida de seus processos avaliados. Com esta informação já considerada, nesta análise realizada focou-se na avaliação dos impactos associados pela eficiência de remoção de MPs de cada processo em seu respectivo tempo.

Figura 15 - Comparativo entre os todos os AOPs (30min)

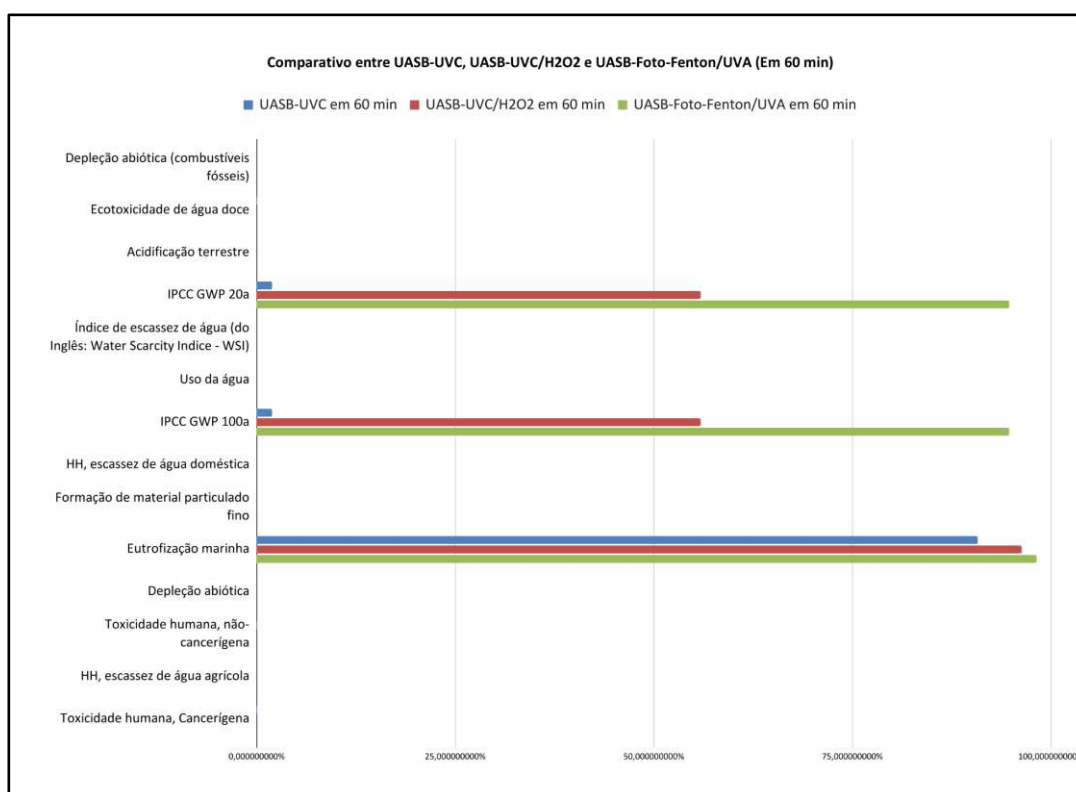


Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 15, observamos o comparativo de impactos ambientais associados pelo efluente tratado entre todos os AOPs aos 30 minutos de tratamento. Neste caso, foi possível verificar que houve uma contribuição muito maior nas categorias de IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a pelo processo foto-Fenton, o que se acredita ser possível, uma vez que, neste AOP o carbono emitido pelo processo de mineralização fora maior devido sua maior eficiência na remoção dos poluentes. Silva (2020) também constata, experimentalmente, pelos valores calculados de emissões de CO₂ a contribuição destes parâmetros. Maiores contribuições foram detectadas também nas categorias de Ecotoxicidade em águas doces, Toxicidade Humana não-carcinogênica, Toxicidade Humana carcinogênica e Eutrofização Marinha para o processo Fotólise UVC, corroborando com seus resultados, uma vez que, foi o processo com menor eficiência entre os demais AOPs. Pesqueira et. al. (2020) avalia em sua revisão bibliográfica que, no geral, o foto-Fenton solar apresenta baixos impactos ambientais e quando comparado a outros tratamentos, apenas a nanofiltração se mostra como menos impactante (TARPANI; AZAPAGIC, 2018).

Foteinis et al. (2018) compararam UV-A (com e sem TiO₂) e UV-C (com e sem H₂O₂) com foto-Fenton solar, e enquanto o processo UV-A + TiO₂ teve impactos bastante baixos, o foto-Fenton solar ainda apresentou uma pegada ambiental menos significativa, como consequência de não exigir eletricidade (neste estudo, baseada em combustível fóssil), isso demonstra que energias limpas possuem grande contribuição para a redução de impactos, uma vez que, o principal fator ambiental positivo para esse tipo de energia é a luz solar (Foteinis et al., 2018). A exceção foi o estudo de ACV de Tarpani e Azapagic (2018) que compararam foto-Fenton solar com ozonização, nanofiltração e carvão ativado granular. Concluiu-se que o foto-Fenton solar resultou nos maiores impactos ambientais (Tarpani e Azapagic, 2018). O mesmo foi encontrado por Arzate et al. (2019) ao comparar a ozonização e foto-Fenton solar (ARZATE et al., 2019). Por exemplo, um potencial de aquecimento global de 5.000 kg CO₂ equiv./1.000 m³ foi encontrado em comparação com Muñoz et al. (2007) que calcularam um valor médio de 248 kg CO₂ equiv./1000 m³ (MUÑOZ et al., 2007). Essa diferença decorre do fato de que Tarpani e Azapagic (2018) consideraram maior uso de H₂O₂ e catalisador, e tais parâmetros afetam significativamente os impactos do foto-Fenton solar (TARPANI; AZAPAGIC, 2018).

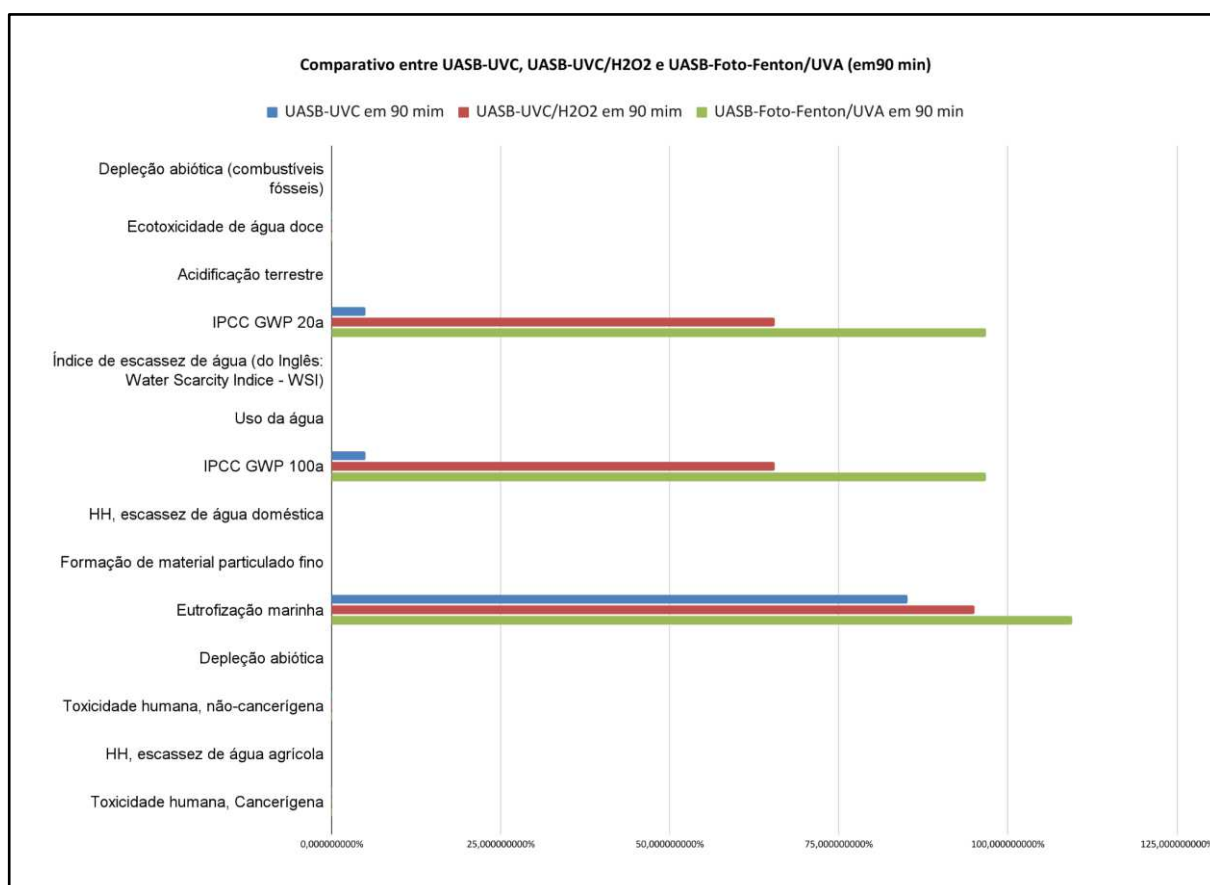
Figura 16 - Comparativo entre os todos os AOPs (60min)



Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 16, deu-se o comparativo de impactos ambientais associados pelo efluente tratado entre todos os AOPs aos 60 minutos de tratamento. Novamente neste comparativo, foi possível verificar que houve uma contribuição muito maior nas categorias de IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a pelo processo foto-Fenton, o que se acredita ser possível, uma vez que, neste AOP carbono emitido pelo processo de mineralização fora maior devido sua maior eficiência na remoção dos poluentes. Maiores contribuições também foram detectadas nas categorias de Ecotoxicidade em águas doce, Toxicidade Humana não-carcinogênica e Toxicidade Humana carcinogênica para o processo Fotólise UVC, corroborando com seus resultados, uma vez que, foi o processo com menor eficiência entre os demais AOPs.

Figura 17 - Comparativo entre os todos os AOPs (90min)



Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 17, deu-se o comparativo de impactos ambientais associados pelo efluente tratado entre todos os AOPs aos 90 minutos de tratamento. Novamente neste

comparativo, foi possível verificar que houve uma contribuição maior nas categorias relativas ao aquecimento global (IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a) pelo processo foto-Fenton. Este fato está relacionado com a maior mineralização obtida pelo processo aliada à emissão de CO₂ como resultado da acidificação do efluente. Maiores contribuições também foram detectadas nas categorias de Ecotoxicidade em águas doce, Toxicidade Humana não-carcinogênica e Toxicidade Humana carcinogênica para o processo Fotólise UVC, uma vez que foi o processo com menor eficiência de remoção dos MPs entre os três AOPs. Outro ponto a ser destacado foram as categorias de Uso de água e Escassez de água que também apresentaram valores para o processo foto-fenton/UVA. Uma possível relação aqui seria o consumo de ferro no processo uma vez ser o único insumo a mais utilizando em relação aos demais AOPs.

O impacto dos produtos químicos utilizados nos processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton/UVA é proporcional à dose aplicada no tratamento. No caso do processo foto-Fenton, seja com radiação artificial ou solar, os reagentes normalmente são o grande inconveniente do processo. Arzate et al. (2019) realizaram uma análise comparativa entre o processo de ozonização e foto-Fenton/solar como processos terciários de tratamento de efluentes utilizados para recuperação de efluentes para irrigação agrícola. Foi aplicada a ACV para quantificar impactos ambientais com ReCiPe e USEtox como métodos de avaliação de impacto de ciclo de vida (AICV). Os resultados mostraram que ambas as opções de tratamento terciário foram eficientes na remoção dos micropoluentes avaliados. Porém, a ozonização teve um melhor desempenho ambiental geral em comparação com o processo foto-Fenton/solar. Esta diferença foi atribuída principalmente aos reagentes envolvidos no foto-Fenton/solar. Os produtos químicos utilizados para acidificar e neutralizar o efluente tiveram maior impacto do que o peróxido de hidrogênio e o ferro. Segundo os autores, para reduzir as doses, e consequentemente os impactos causados pelo H₂SO₄ e NaOH, é necessário reduzir a concentração de carbono inorgânico total inicial, alterando a operação de tratamento secundário. A adição de ácido é inevitável para ajustar o pH no processo foto-Fenton. Mesmo que a operação fosse em pH neutro, a presença de carbonatos ou outros compostos inorgânicos atua como um eliminador (scavenger) de radicais hidroxila, retardando o processo e exigindo remoção (PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006). A quantidade de ácido necessária para remover o carbonato ou para acidificar o efluente secundário são semelhantes, consequentemente, a liberação de CO₂

também é semelhante em ambos os casos (ARZATE et al, 2019). Para a neutralização do efluente, que neste estudo foi utilizado o NaOH, CaCO₃ obtido a partir de resíduos da indústria de rochas poderia ser utilizado (ARZATE et al, 2019; ELAZHAR et al., 2013).

Além disso, a redução da concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ ajuda a diminuir o impacto dos produtos químicos no processo. Por este motivo, é importante que se realize estudos de otimização para definir as concentrações mínimas necessárias de reagentes para o máximo desempenho do processo.

Ainda em relação ao processo foto-Fenton/UVA, o uso da radiação UVA poderia ser substituído por radiação com lâmpadas de LED ou ainda pela luz solar, esta última, por tratar-se de uma energia limpa e renovável ainda que fosse necessário uma complementação de outras fontes para o funcionamento de equipamentos e bombas no processo ainda assim teria seu impacto ambiental menor (PESQUEIRA et. al., 2020). Estudos recentes têm avaliado o desempenho de lâmpadas de LED no processo foto-Fenton, visando diminuir o consumo de energia elétrica (DE LA OBRA et al., 2017).

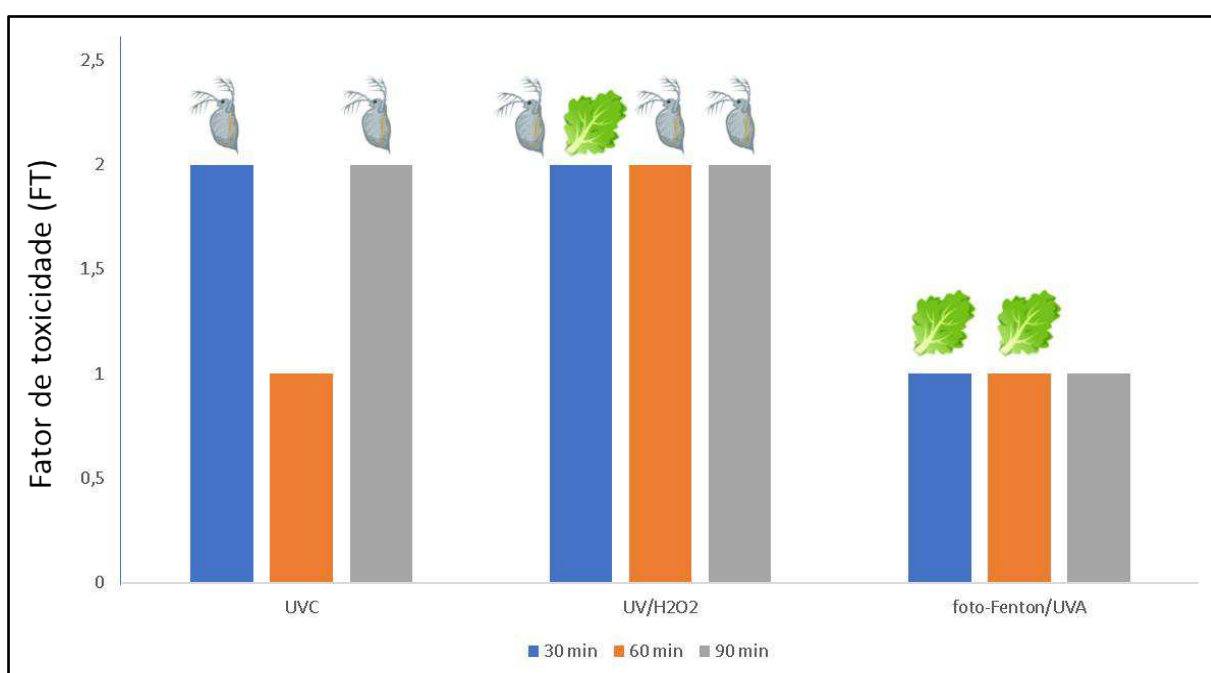
5.3 Avaliação da ecotoxicidade após AOPs

Um dos objetivos do presente trabalho foi comparar os dados primários de ecotoxicidade com o impacto nas categorias relacionadas a este aspecto após análise do inventário. Vale salientar que um diferencial neste trabalho é que em nenhum outro estudo dos quais foram avaliados, mesmo aqueles que foram focados em revisões bibliográficas (PESQUEIRA et. al. 2020), observou-se a obtenção de dados experimentais de ecotoxicidade como fonte primária. Todos os trabalhos até então desenvolvidos utilizaram com parâmetros dados de bases pré disponíveis, mas não verificadas ou medidas in loco com organismos vivos (PESQUEIRA et. al., 2022; RISCH et. al., 2022; PESQUEIRA et. al., 2020).

A Figura 20 mostra os resultados obtidos por Silva (2020) quando da avaliação da ecotoxicidade do efluente após tratamento terciário pelos AOPs. Dois organismos foram utilizados: *Daphnia magna* e semente de *Lactuca sativa* (alface). Os resultados de *D.magna* foram expressos em função do fator de toxicidade (FT), que é um valor

diretamente proporcional à toxicidade da amostra. Um fator de toxicidade 1 significa ausência de toxicidade, enquanto valores iguais ou superiores a 2 indicam toxicidade (proporcional ao valor). No caso de *L. sativa*, foram calculados os índices de crescimento relativo das radículas (ICR) e em função destes valores, o efeito tóxico foi interpretado como I = inibição do crescimento das radículas; E = estímulo do crescimento da radícula; e NS = efeito não significativo no crescimento das radículas (não tóxico).

Figura 18 - Ecotoxicidade do efluente UASB após tratamento terciário por AOPs em *Daphnia magna* e *Lactuca sativa*



Fonte: Autor, 2020.

De acordo com os resultados, observa-se que em todos os processos houve toxicidade em pelo menos um tempo de tratamento (30, 60 ou 90 min). Porém, quando se compara com os resultados apresentados nas Figuras 11, 12 e 13, as categorias Ecotoxicidade de água doce, Toxicidade humana não-cancerígena e Toxicidade humana cancerígena foram impactadas somente pelo efluente UASB, ou seja, o tratamento terciário por AOPs teria removido a ecotoxicidade/toxicidade.

Uma possível explicação para esta diferença é que a avaliação do inventário considerou somente os valores iniciais e finais dos micropoluentes presentes no efluente (ATZ, RIF e EE-2). Como a taxa de remoção global dos micropoluentes (MPs) foi maior que 99,9% nos três processos e em todos os tempos de tratamento, a

ecotoxicidade/toxicidade destes MPs foi nula no efluente após tratamento pelo AOPs. Já os resultados primários obtidos frente à *D. magna* e *L. sativa* revelaram que a ecotoxicidade foi relacionada à complexidade da mistura presente no efluente e não diretamente aos MPs. Isto pode ser observado especialmente com *D. magna*, que se mostrou mais sensível do que *L. sativa* nas medições de Silva (2020). Mesmo com praticamente 100% de remoção dos MPs, o efluente pós-tratamento por UVC e UV/H₂O₂ apresentou toxicidade (FT = 2) ao organismo. Entretanto, o efluente pós processo foto-Fenton/UVA (30, 60 e 90 min) não foi tóxico à *D. magna*. Em relação à *L. sativa*, as amostras UV/H₂O₂ em 30min (ICR = 0,8), foto-Fenton/UVA em 30min (ICR = 0,7) e foto-Fenton/UVA em 60min (ICR = 0,7) inibiram o crescimento das radículas em comparação ao controle. Apesar dos organismos apresentarem sensibilidades distintas, ambos revelaram toxicidade em todos os AOPs utilizados, mesmo sendo capazes de redução significativa nos MPs, geraram subprodutos que foram tóxicos aos organismos testados em algum tempo de tratamento. Os AOPs, frequentemente, podem gerar subprodutos de toxicidade ainda mais elevada do que as moléculas iniciais ao longo do período de tratamento (RIZZO et al., 2011). Esta é uma consequência da mineralização incompleta dos compostos, seja pela presença de moléculas interferentes no processo, pela falta de reagentes envolvidos na geração dos radicais hidroxila ou pela necessidade de um maior tempo de tratamento (RIZZO et al, 2011). Efluentes são misturas complexas de diversos compostos químicos e esta complexidade e diversidade química tende a aumentar à medida que o AOP avança (RIBEIRO et al, 2019). Portanto, avaliar a ecotoxicidade tendo como parâmetro somente moléculas específicas, normalmente, gera avaliações subestimadas do potencial tóxico do efluente pós-tratamento (LASHUK; YARGEAU, 2021).

Para avaliação da ecotoxicidade e demais categorias de impacto relacionadas, a quantidade de produtos químicos e outros poluentes gerados no ciclo de vida de um produto (ou processo) são convertidos para a unidade comum de uma categoria de impacto por fatores de caracterização (ISO, 2006). A prática atual da avaliação dos impactos ambientais utilizando ACV é significativamente limitada por dados limitados sobre fatores de caracterização de produtos químicos (HOU et al, 2020). Apesar de suas amplas aplicações em ACV, incluindo no presente trabalho, o método USEtox oferece fatores de caracterização para aproximadamente 3.000 produtos químicos. Como comparação, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) tem mais de 85.000 produtos químicos listados sob a Lei de Controle de Substâncias Tóxicas (

HINDS; WELLER 2016). Mesmo para o número limitado de produtos químicos cobertos pelo USEtox, cerca de 19% e 67% deles não possuem fatores de caracterização de ecotoxicidade e de toxicidade humana, respectivamente.

A falta de fatores de caracterização de ecotoxicidade e toxicidade humana é em parte devido à falta de dados de testes de toxicidade, especialmente ensaios de toxicidade crônica para muitos compostos orgânicos. Como MPs estão presentes no ambiente em concentrações baixas (ng à ug/L), efeitos crônicos devem ser monitorados. Estas informações devem ser constantemente adicionadas aos bancos de dados, como USEtox, para que os mesmos sejam atualizados e isto torne a avaliação dos impactos mais próxima da realidade.

5.4 Definição e sugestão do processo mais adequado levando em consideração a eficiência e os impactos ambientais avaliados

No geral, assim como Pesqueira et. al., (2020) constata, é fundamental encontrar alternativas aos reagentes utilizados ou aos seus métodos de produção assim como apostar em fontes de energia mais limpas. Tal fato também destaca a necessidade de levar em consideração que os resultados são altamente afetados pelas condições locais, como a matriz energética.

A liberação de micropoluentes para o meio ambiente tem impactos de toxicidade significativos, principalmente em termos de ecotoxicidade de água doce. A aplicação de um processo de tratamento avançado para reduzi-los sempre implicará no aumento de impactos em outras categorias. A intenção deve ser minimizar esses impactos, garantindo a maior redução de toxicidade possível (PESQUEIRA et al, 2021).

Enquanto a fotólise UVC parece ser uma opção interessante por ter menores impactos associados (uso de nenhum reagente), sabe-se que sua capacidade de mineralização é muito menor se comparada aos AOPs. Isto pode gerar subprodutos de degradação ainda mais tóxicos que os compostos originais, e isto não pode ser ignorado.

Boa parte das análises corroboram com o que foi avaliado experimentalmente por Silva (2020). No entanto, ao que se refere à ecotoxicidade, fica mais evidente a

divergência entre o que fora medido no trabalho de base com os resultados obtidos pela avaliação do inventário. Isso porque pelo software as informações consideram aquilo que fora fornecido de informação que no caso foram os MPs presentes no efluente. O que o sistema não necessariamente considera são os demais comportamentos gerados em virtude da mineralização pelos processos avançados e que podem estar relacionados a estes resultados em ecotoxicidade medidos por Silva (2020).

Em relação ao processo UV/H₂O₂ e o foto-Fenton/UVA, ambos foram extremamente eficientes na remoção dos MPs, obtendo o mesmo percentual nos três tempos de tratamento. Porém, em relação à mineralização (remoção de C_{orgânico}), o processo foto-Fenton/UVA teve melhor desempenho. Isto era de certa forma esperado uma vez que o processo foto-Fenton possui maior eficiência (CARRA et al, 2014).

Considerando os resultados avaliados, o processo UVC/H₂O₂ em termos de menor impacto ambiental, conforme apresentado pelas simulações nas categorias de impactos, poderia se apresentar como a melhor opção, uma vez que, entre todos os três processos avaliados foi o que apresentou-se como um meio termo entre os impactos nas categorias avaliadas em relação aos demais AOPs. O que se sabe é que a decisão de qual melhor sistema aplicável tanto em termo de eficiência quanto impactos ambientais depende da relação de qual parâmetro considerar. Se formos considerar pela redução de ecotoxicidade o foto-Fenton/UVA seria o mais indicado, porém em relação aos impactos ambientais o UVC/H₂O₂ seria o mais recomendado.

6. CONCLUSÕES

A análise do inventário revelou que dos três processos analisados, o processo UV/H₂O₂ foi o que menos contribuiu para as categorias de impacto analisadas. Já a fotólise UVC foi o processo que mais contribuiu para os impactos nas categorias Ecotoxicidade de água doce, Toxicidade humana (não cancerígena) e Toxicidade humana (cancerígena). O processo foto-Fenton/UVA foi o que mais contribuiu para os impactos nas categorias relativas ao aumento do aquecimento global (IPCC GWP 20a e IPCC GWP 100a) e Eutrofização Marinha.

Em relação à maior eficiência na remoção dos MPs, do C_{orgânico total} e da ecotoxicidade à *D. magna* e *L. sativa*, o processo foto-Fenton/UVA mostrou o melhor desempenho. Não houve diferença expressiva em relação aos tempos de tratamento de cada processo (30, 60 e 90 min).

Foi percebido que, pelas análises obtidas, que apesar dos organismos apresentarem sensibilidades distintas, ambos revelaram toxicidade em todos os AOPs utilizados, mesmo sendo capazes de redução significativa nos MPs, os processos geraram subprodutos que foram tóxicos aos organismos testados em algum tempo de tratamento. Sendo está uma consequência da mineralização incompleta dos compostos, seja pela presença de moléculas interferentes no processo, pela falta de reagentes envolvidos na geração dos radicais hidroxila ou pela necessidade de um maior tempo de tratamento.

Outro ponto verificado é que efluentes são misturas complexas de diversos compostos químicos e esta complexidade e diversidade química pode aumentar à medida que o tratamento por AOP avança. Portanto, avaliar a ecotoxicidade tendo como parâmetro somente moléculas específicas, normalmente, gerará avaliações subestimadas do potencial tóxico do efluente pós tratamento. Posto isso, a prática atual da avaliação dos impactos ambientais utilizando ACV se mostra significativamente limitada. Apesar de suas amplas aplicações em ACV, incluindo no presente trabalho, os métodos oferecem fatores de caracterização para uma quantidade limitada de produtos químicos enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) lista uma quantidade significativamente maior. A falta de fatores de caracterização de ecotoxicidade e toxicidade humana é em parte devido à falta de

dados de testes de toxicidade, especialmente ensaios de toxicidade crônica para muitos compostos orgânicos. Como MPs estão presentes no ambiente em concentrações baixas (ng à ug/L), efeitos crônicos devem ser monitorados. Estas informações devem ser constantemente adicionadas aos bancos de dados, como USEtox, em futuros trabalhos para que estes sejam atualizados trazendo uma riqueza maior de informações que torne a avaliação dos impactos neste quesito mais próxima da realidade.

REFERÊNCIAS

Ahmed, M.T., 2010. Life cycle analysis in wastewater: a sustainability perspective. In: Barcelo, D., Petrović, M. (Eds.), **Waste Water Treatment and Reuse in the Mediterranean Region**. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 125e154.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition, **American Public Health Association**, Washington, D.C. 2017.

ARROYO, P., MOLINOS-SENANTE, M., 2018. Selecting appropriate wastewater treatment technologies using a choosing-by-advantages approach. **Sci. Total Environ.** 625, 819e827.

ARZATE, S., PFISTER, S., OBERSCHELP, C., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant. **Science of the Total Environment.** 694, (2019), 133572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.378>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14040: **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura**. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14044: **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações**. Rio de Janeiro, 2009 a.

BARBOSA, M. O. et al. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**. Elsevier Ltd, , 1 maio 2016.

BELALCÁZAR-SALDARRIAGA, A.; PRATO-GARCIA, D.; VASQUEZ-MEDRANO, R. Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 818–829, 1 maio 2018.

BICALHO, T. et al. LCA data quality: A management science perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 888–898, 2017.

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 2022.

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 2022.

BUI, X. T. et al. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. **Science of the Total Environment**. Elsevier B.V. 1 set. 2016.

CARRA I., MALATO S., JIMÉNEZ M., MALDONADO M.I., SÁNCHEZ PÉREZ J.A. Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions. **Chemical Engineering Journal**, 235, (2014), 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.029>.

CHEMICAL ABSTRACT SURVEY(CAS). **Empowering Innovation. American Chemical Society**, 2020. Disponível em: <<https://www.cas.org/>>. Acesso em 21 de janeiro de 2022.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios. 2. ed. ampl. atual., Editora **UFMG**, 379 p., Belo Horizonte, 2016.

COROMINAS, L., Byrne, D.M., Guest, J.S., Hospido, A., Roux, P., Shaw, A., Short, M.D., 2020. The application of life cycle assessment (LCA) to wastewater treatment: a best practice guide and critical review. **Water Res.** 184, 116058.

DAVIDIDOU, K. et al. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227–235, 1 jan. 2017.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment Current Pollution. **Reports Springer**, , 1 set. 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40726-015-0015-z>>. Acesso em: 25 nov. 2021.

EXPÓSITO, A. J. et al. Solar photo-degradation of a pharmaceutical wastewater effluent in a semi-industrial autonomous plant. **Chemosphere**, v. 150, p. 254–257, 1 maio 2016.

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 2022

FELLER, M. A. **Avaliação do ciclo de vida de tecnologias alternativas no sistema BRT do transporte público de Curitiba**. Curitiba: UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ - UTFPR, 2016.

FOTEINIS, S., BORTHWICK, A. G.L., FRONTISTIS, Z., MANTZAVINOS D., CHATZISYMEON, E. Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production**. 182 (2018) 8e15. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.038>.

PFISTER, Stephan; KOEHLER, Annette; HELLWEG, Stefanie. Assessing the environmental impacts of freshwater consumption in LCA. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 11, p. 4098-4104, 2009.

FLORES-ALSINA, X., GALLEGO, A., FEIJOO, G., RODRÍGUEZ-RODA, I., 2010. Multiple-objective evaluation of wastewater treatment plant control alternatives. *J. Environ. Manag.* 91 (5), 1193e1201.

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.

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.

GONÇALVES, R. F.; DE ARAÚJO, V. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Association of a UASB reactor and a submerged aerated biofilter for domestic sewage treatment. *Water Science and Technology. Anais...Vitória - Espírito Santo: Elsevier Sci Ltd*, 1 jan. 1998

HINDS, R.d.C., Weller, J.L., 2016. Toxic Substances Control Act. **Environmental Law Practice Guide**, vol. 4.

HERNANDEZ, R. et al. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**. 2002 [s.l: s.n.].

IBICT. **Guia Qualidata: requisitos de qualidade de conjunto de dados para o banco nacional de inventários do ciclo de vida**. IBICT (2016).

JALLOULI, N. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 976–984, 15 fev. 2018.

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.

LARREY-LASSALLE, P., CATEL, L., ROUX, P., ROSENBAUM, R.K., LOPEZ-FERBER, M., JUNQUA, G., LOISEAU, E., 2017. An innovative implementation of LCA within the EIA procedure: Lessons learned from two Wastewater Treatment Plant case studies. *Environ. Impact Asses.* 63, 95e106.

LASHUK, B., YARGEAU, V. A review of ecotoxicity reduction in contaminated waters by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Science of the Total Environment* 787 (2021) 147645. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147645>

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.

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.

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.

LIU, Y., NIE, Z., SUN, B., WANG, Z., GONG, X. Development of Chinese characterization factors for land use in life cycle impact assessment. *Sci. China Tech*, 2010.

M'ARIMI, M. M. et al. Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 1 abr. 2020.

MARLOW, D.R., MOGLIA, M., COOK, S., BEALE, D.J., 2013. Towards sustainable urban water management: A critical reassessment. *Water Res.* 47, 7150e7161.
MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. *Revista Ambiente e Agua*, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MATTHEWS, H. S.; HENDRICKSON, C.T.; MATTHEWS, D. H. **Life Cycle Assessment: Quantitative Approaches for Decisions That Matter.** 2014. Disponível em: <www.lcatextbook.com>. Acesso em: 25 out. 2021.

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.

MUÑOZ, I., 2006. Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Universitat Autònoma de Barcelona.

MUÑOZ, I., PERAL, J., ANTONIO AYLLÓN, J., MALATO, S., PASSARINHO, P., DOMÈNECH, X., 2006. Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic–biological process for wastewater treatment. **Water Res.** 40, 3533–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.001>.

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. nol. Sci. 53, 1483e1488.

PESQUEIRA, J.F.J.R., PEREIRA, M.F.R., SILVA, A.M.T., 2021. A life cycle assessment of solar-based treatments (H₂O₂, TiO₂ photocatalysis, circumneutral photo-Fenton) for the removal of organic micropollutants. **Sci. Total Environ.** 761, 143258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143258>.

PESQUEIRA, J.F.J.R., PEREIRA, M.F.R., SILVA, A.M.T. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. **Journal of Cleaner Production.** 261 (2021) 121078. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121078>

PESQUEIRA, J.F.J.R., MARUGÁN, J., PEREIRA, M.F.R., SILVA, A.M.T. Selecting the most environmentally friendly oxidant for UVC degradation of micropollutants in urban wastewater by assessing life cycle impacts: Hydrogen peroxide, peroxymonosulfate or persulfate? **Science of the Total Environment**, 808, art. no. 152050, 2022.

PIEKARSKI, C. **Modelo multicritério para apoio à tomada de decisão baseado em avaliação do ciclo de vida e indicadores corporativos.** [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.** 2006.

HOU, P., JOLLIETC, O., ZHUD, J., XUA, M. Estimate ecotoxicity characterization factors for chemicals in life cycle assessment using machine learning models. **Environment International** 135 (2020) 105393. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105393>.

POSTIGO, C. SCHULMEYER, M. K., GINEBREDA A., SERNA R., PÉREZ, S., BRIX, R., LLORCA, M., ALDA, M., PETROVIC, M., MUNNÉ, A., TIRAPU, L., BARCELÓ D. Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain). **Chemosphere**, 82, (2011), 670–678. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.005>.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L. et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents.

Water Research, v. 47, n. 4, p. 1521–1528, 15 mar. 2013.

RAHMAN, S. M. et al. Comparative Life Cycle Assessment of Advanced Wastewater Treatment Processes for Removal of Chemicals of Emerging Concern.

Environmental Science and Technology, v. 52, n. 19, p. 11346–11358, 2 out. 2018.

RAICV. Recomendação de modelos de Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida para o contexto brasileiro. **RAICV**. IBICT, (2019).

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.

REN, J., LIANG, H., 2017. Multi-criteria group decision-making based sustainability measurement of wastewater treatment processes. *Environ. Impact Assess. Rev.* 65, 91e99.

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.

RISCH, E., JAUMAUX, L., MAESELE, C., CHOUBERT, J.M. Comparative Life Cycle Assessment of two advanced treatment steps for wastewater micropollutants: How to determine whole-system environmental benefits. **Science of The Total Environment**. Volume 805, 2022, 150300, ISSN 0048-9697.

RIVAS IBAÑEZ, G., BITTNER, M., TOUSOVA, Z., CAMPOS-MAÑAS, M.C., AGÜERA, A., CASAS LÓPEZ, J.L., SÁNCHEZ PÉREZ, J.A., HILSCHEROVÁ, K., 2017. Does micropollutant removal by solar photo-Fenton reduce ecotoxicity in municipal wastewater? A comprehensive study at pilot scale open reactors. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 92 (8), 2114–2122. <https://doi.org/10.1002/jctb.5212>.

RIZZO, L. et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment Elsevier B.V.**, , 10 mar. 2019.

ROY, P. O. et al. Characterization factors for terrestrial acidification at the global scale: A systematic analysis of spatial variability and uncertainty. **Science of The Total Environment**, v. 500–501, nº 0, p. 270-276, 2014.

SILVA, A. L. R. T. **Desenvolvimento de fatores de normalização de impactos ambientais regionais para avaliação do ciclo de vida de produtos no Estado de São Paulo**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SILVA, F. R. **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, 197 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

TARPANI, R. R. Z. , AZAPAGIC, A. Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). **Journal of Environmental Management.** 215, 2018, 258e272. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.047>.

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.

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 2022.

VALLEJO, M. et al. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, n. 1, p. 44–56, 2015.

VIEIRA, S.M.M. (1988) - Anaerobic treatment of domestic wastewater in Brazil: research and full-scale experience. *Adv. Wat. Poll. Control*, n o 5, pp. 185-196.

ZEPON TARPANI, R. R.; AZAPAGIC, A. Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). **Journal of Environmental Management**, v. 215, p. 258–272, 1 jun. 2018.

ZHOUA, Z., LIUA, X., SUNA, K., LINA, C., MAA, J., HEA, M., OUYANGA, W. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic contaminated soil remediation: A review. **Chemical Engineering Journal**, (2019), 836-851, 372. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.213>.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Histórico de consumo de H₂O₂ no processo UV/H₂O₂

90 min		60 min		30 min	
Injeção de H ₂ O ₂		Injeção de H ₂ O ₂		Injeção de H ₂ O ₂	
0 min	99,39	0 min	102,30	0 min	102,54
15 min	77,49	15 min	76,43	15 min	73,93
30 min	81,05	30 min	85,33		
45 min	84,34	45 min	85,47		
60 min	81,77				
75 min	77,80				
Total	501,84	Total	349,53	Total	176,47

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE B – Histórico de consumo de Ferro e H₂O₂ no processo foto-Fenton

Tempo (min)	Foto-Fenton PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO								Tempo (min)	Ferro Total		Ferro2+		Fe 3+	
	Abs (446 nm)	Curva Alta	Curva Baixa	P/ 50 ppm falta	Adicionar (mL)	Hora	[C-H ₂ O ₂] reinjeção	Abs (508 nm)		[c] ppm	Abs (508 nm)	[c] ppm	[c] ppm		
0	0,1896	64,43	64,51	14,43	14,51	0,14	0,15	11:00	-0,50	0	0,2224	5,76	0,175 ₂	4,54	1,22
10	0,1706	57,92	58,11	-7,92	-8,11	0,08	0,08	11:10	-0,50	10	0,2252	5,83	0,085 ₃	2,22	3,61
20	0,1515	51,38	51,68	-1,38	-1,68	0,01	0,02	11:20	-0,50	20	0,2208	5,72	0,198 ₄	5,14	0,58
30	0,1382	46,83	47,20	3,17	2,80	0,03	0,03	11:30	-0,50	30	0,2284	5,92	0,164 ₆	4,27	1,65
40	0,1111	37,54	38,08	12,46	11,92	0,12	0,12	11:40	-0,50	40	0,2299	5,95	0,179 ₉	4,66	1,29
50	0,1031	34,80	35,38	15,20	14,62	0,15	0,15	11:50	-0,50	50	0,2280	5,91	0,098 ₄	2,56	3,34
60	0,0935	31,52	32,15	18,48	17,85	0,18	0,18	12:00	-0,50	60	0,232	6,01	0,145 ₄	3,77	2,23
70	0,0795	26,72	27,44	23,28	22,56	0,23	0,23	12:10	-0,50	70	0,2298	5,95	0,154 ₁	4,00	1,95
80	0,0731	24,53	25,28	25,47	24,72	0,25	0,25	12:20	-0,50	80	0,2233	5,78	0,152 ₁	3,95	1,84
90	0,0683	22,89	23,67	27,11	26,33	0,27	0,26	12:30	-0,50	90	0,2254	5,84	0,140 ₃	3,64	2,20

foto-Fenton - PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO										Tempo (min)	Ferro Total		Ferro2+		Fe 3+
Tempo (min)	Abs (446 nm)	Curva Alta	Curva Baixa	P/ 50 ppm Falta	Adicionar (mL)		Hora	[C-H2O2] reinjeção	Abs (508 nm)		[c] ppm	Abs (508 nm)	[c] ppm	[c] ppm	
0	0,1592	54,02	54,27	-4,02	-4,27	-	-	18:15	-0,50	0	0,2842	7,36	0,2286	5,92	1,43
10	0,1405	47,61	47,98	2,39	2,02	0,02	0,02	18:25	-0,50	10	0,2488	6,44	0,1577	4,09	2,35
20	0,1026	34,63	35,22	15,37	14,78	0,15	0,15	18:35	-0,50	20	0,2424	6,28	0,1591	4,13	2,15
30	0,0721	24,19	24,95	25,81	25,05	0,26	0,25	18:45	-0,50	30	0,2398	6,21	0,1559	4,05	2,16
40	0,0513	17,07	17,94	32,93	32,06	0,33	0,32	18:55	-0,50	40	0,2394	6,20	0,1551	4,02	2,17
50	0,0332	10,87	11,85	39,13	38,15	0,39	0,38	19:05	-0,50	50	0,2419	6,26	0,1633	4,24	2,03
60	0,011	3,26	4,37	46,74	45,63	0,47	0,46	19:15	-0,50	60	0,2293	5,94	0,1600	4,15	1,79

foto-Fenton - PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO										Tempo (min)	Ferro Total		Ferro2+		Fe 3+
Tempo (min)	Abs (446 nm)	Curva Alta	Curva Baixa	P/ 50 ppm Falta	Adicionar (mL)		Hora	[C-H2O2] reinjeção	Abs (508 nm)		[c] ppm	Abs (508 nm)	[c] ppm	[c] ppm	
0	0,1995	67,82	67,84	-	-	-	-	21:10	-0,50	0	0,3067	7,94	0,2429	6,29	1,65
10	0,1767	60,01	60,16	10,01	10,16	0,10	0,10	21:20	-0,50	10	0,1715	4,45	0,1762	4,57	-0,12
20	0,1589	53,91	54,17	-3,91	-4,17	0,04	0,04	21:30	-0,50	20	0,1498	3,89	0,1634	4,24	-0,35
30	0,1416	47,99	48,35	2,01	1,65	0,02	0,02	21:40	-0,50	30	0,1435	3,73	0,1537	3,99	-0,26

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE C – Histórico de resultados de DQO nos processos de Fotólise UVC e UV/H₂O₂

Tratamento	Tempo	Média	[C] mg/m ³	Desvpad	CV
UVC	30 min	15,63	15.631,58	2	11
UVC	60 min	21,46	21.456,14	2	11
UVC	90 min	27,67	27.666,67	3	11
UV/H ₂ O ₂	30 min	14,37	14.368,42	1	10
UV/H ₂ O ₂	60 min	9,47	9.473,68	0	2
UV/H ₂ O ₂	90 min	1,28	1.280,70	1	66
Efluente UASB	-	62,49	62.491,23	3	5
Afluente UASB	-	692,78	692.777,78	17	2

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE D – Histórico de resultados de DQO no processo foto-Fenton

Tratamento	Tempo	Média	[C] mg/m ³	Desvpad	CV
foto-Fenton	30 min	47,49	47.491,23	2	5
foto-Fenton	60 min	34,77	34.771,93	3	10
foto-Fenton	90 min	26,02	26.017,54	1	6
Efluente UASB	-	48,44	48.438,60	1	2
Afluente UASB	-	664,89	664.888,89	55	8

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE E– Histórico de resultados de Carbono Dissolvido Total na Fotólise UVC e UV/H₂O₂

Amostra	Carbono Dissolvido Total						Carbono Inorgânico Dissolvido						C. Orgânico dissolvido	
	[C] ppm	Média	mg/m ³	CO ₂	Desvpad	RSD	[C] ppm	Média	mg/m ³	Desvpad	RSD	[C] ppm	Média	
UVC 30 min	61	61,64	61644,80	407,10	1	1	62	62,00	62000	2	3	-1	-0,36	
UVC 60 min	62	61,04	61038,90	1013,00	1	1	61	60,51	60512	0	0	1	0,53	
UVC 90 min	56	59,47	59466,60	2585,30	3	5	53	55,71	55711	2	4	3	3,76	
UV/H ₂ O ₂ 30 min	37	36,60	36604,30	25447,60	2	4	27	26,57	26574	1	3	10	10,03	
UV/H ₂ O ₂ 60 min	34	33,01	33008,40	29043,50	1	3	27	27,25	27249	0	1	7	5,76	
UV/H ₂ O ₂ 90 min	28	28,07	28065,80	33986,10	1	3	27	25,08	25078	2	7	1	2,99	
Efluente UASB	63	62,05	62052		2	3	60	61,19	61188	1	1	3	0,86	
Afluente UASB	116	117,33	117333		0	1	51	51,23	51230	1	2	65	66,10	

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE F – Histórico de resultados de Carbono Dissolvido Total no processo foto-Fenton

Amostra	Carbono Dissolvido Total						Carbono Inorgânico Dissolvido				C. Orgânico dissolvido		
	[C] ppm	Média	mg/m ³	CO ₂	Desvpad	RSD	[C] ppm	Média	mg/m ³	Desvpad	RSD	[C] ppm	Média
FF 30 min	6	6,14	6141,20	48594,90	0	5	3	4,20	4196	5	6	3	1,94
FF 60 min	8	7,54	7541,17	47194,93	0	1	3	3,20	3196	4	5	4	4,34
FF 90 min	7	6,62	6620,00	48116,10	0	6	2	2,65	2652	0	14	4	3,97
Efluente UASB	55	54,74	54736,10		0	0	45	8,20	8196	9	10	9	46,54
Afluente UASB	108	107,73	107730,90		1	2	60	9,20	9196	10	11	48	98,53

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE G – Histórico de resultados de Nitrogênio Amoniacal na Fotólise UVC e UV/H₂O₂

Amostra	ABS	[C] Diluído ppb	Diluição	[C] Real ppm	[C] Méd. ppm	mg/m ³	Desvpad
UVC 30 min	0,7988	1677,8	40	67	67,40	67.400,00	0,44
UVC 60 min	0,7925	1665,2	40	67	65,96	65.962,67	0,98
UVC 90 min	0,7360	1552,2	40	62	61,86	61.861,33	0,21
UV/H ₂ O ₂ 30 min	0,8525	1785,2	40	71	71,47	71.466,67	0,18
UV/H ₂ O ₂ 60 min	0,8304	1741	40	70	69,78	69.776,00	0,45
UV/H ₂ O ₂ 90 min	0,8163	1712,8	40	69	68,83	68.829,33	0,58
Efluente UASB	0,8726	1825,4	40	73	72,83	72.834,67	1,01
Afluente UASB	0,6266	1333,4	40	53	53,27	53.274,67	0,13

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE H – Histórico de resultados de Nitrogênio Amoniacal no Processo foto-Fenton

Amostra	ABS	[C] Diluído ppb	Diluição	[C] Real ppm	[C] Méd. ppm	mg/m³	Desvpad
FF 30 min	0,6847	1449,6	40	58	57,90	57.904,00	0,09
FF 60 min	0,6247	1329,6	40	53	51,83	51.834,67	1,60
FF 90 min	0,6740	1428,2	40	57	54,90	54.904,00	1,93
Efluente UASB	0,6473	1374,8	40	55	53,03	53.026,67	5,29
Afluente UASB	0,5189	1118	40	45	46,60	46.602,67	1,93

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE I – Histórico de resultados de N-Nitrato na Fotólise UVC e UV/H₂O₂

Amostra	[C] Méd. ppb	ug/m³	Desvpad
UVC 30 min	71,88	71.875,00	3,31
UVC 60 min	86,04	86.041,67	7,91
UVC 90 min	128,54	128.541,67	2,60
UV/H2O2 30 min	297,71	297.708,33	18,59
UV/H2O2 60 min	381,46	381.458,33	4,07
UV/H2O2 90 min	426,88	426.875,00	14,16
Efluente UASB	103,75	103.750,00	9,33
Afluente UASB	108,13	108.125,00	10,90

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE J – Histórico de resultados de N-Nitrato no Processo foto-Fenton

Amostra	[C] Méd. ppb	ug/m³	Desvpad
FF 30 min	158,75	158.750,00	8,20
FF 60 min	183,75	183.750,00	7,60
FF 90 min	293,96	293.958,33	17,61
Efluente UASB	154,38	154.375,00	7,98
Afluente UASB	195,00	195.000,00	5,62

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE K – Histórico de resultados de N-Nitrito na Fotólise UVC e UV/H₂O₂

Amostra	Conc Real	ug/m³	DesvPad
UVC 30 min	7,87	7.866,67	0,53
UVC 60 min	6,62	6.622,22	0,20
UVC 90 min	14,84	14.844,44	0,32
UV/H₂O₂ 30 min	139,47	139.466,67	1,05
UV/H₂O₂ 60 min	173,40	173.400,00	0,67
UV/H₂O₂ 90 min	165,44	165.444,44	0,50
Efluente UASB	49,04	49.044,44	1,41
Afluente UASB	83,16	83.155,56	1,03

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE L – Histórico de resultados de N-Nitrito no Processo foto-Fenton

Amostra	Conc Real	ug/m³	DesvPad
FF 30 min	11,62	11.622,22	1,37
FF 60 min	9,84	9.844,44	0,56
FF 90 min	11,02	11.022,22	0,19
Efluente UASB	11,71	11.711,11	1,37
Afluente UASB	51,91	51.911,11	1,43

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE M – Histórico de resultados de Fósforo na Fotólise UVC e UV/H₂O₂

Amostra	Fósforo Total		Fósforo Inorgânico	P. Orgânico
	Média (ppm)	mg/m³	Média (ppm)	Média (ppm)
UV/H2O2 30 min	40,43	40430,25	37,1	3,33
UV/H2O2 60 min	39,20	39200,31	37,7	1,53
UV/H2O2 90 min	39,46	39459,25	38,7	0,79
Efluente UASB	40,66	40656,82	37,4	3,28
Afluente UASB	38,32	38318,32	30,4	7,90

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.

APÊNDICE N – Histórico de resultados de Fósforo no Processo foto-Fenton

Amostra	Fósforo Total		Fósforo Inorgânico	P. Orgânico
	Média (ppm)	mg/m³	Média (ppm)	Média (ppm)
FF 30 min	37,91	37905,64	32,6	5,27
FF 60 min	38,28	38277,86	32,1	6,16
FF 90 min	33,98	33981,16	30,9	3,04
Efluente UASB	33,98	33981,16	32,0	1,96
Afluente UASB	53,00	53004,78	30,4	22,59

Fonte: Adaptado de Silva, 2020.