UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

TATIANA MITSUSAKI RICCI XAVIER

Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio

TATIANA MITSUSAKI RICCI XAVIER

Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Xavier, Tatiana Mitsusaki Ricci

Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio / Tatiana Mitsusaki Ricci Xavier; orientador José Albertino Bendassolli. - - Piracicaba, 2011.

105 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Efluentes 2. Fenóis 3. Qualidade da água 4. Química ambiental 5. Toxicologia ambiental 6. Tratamento químico da água I. Título

CDU (628.16+547.562):66.094

DEDICO

A Deus, pela vida e pelas bênçãos;

A minha avó Yasuco (*in memorian*), pela educação, amor e pela contínua lição de vida. Saudade imensa;

À minha mãe Magali, pelo amor, educação, dedicação e que com sua imensurável força me ensinou a enfrentar as dificuldades da vida e me permitiu chegar até aqui;

À minha família, meu porto seguro: meu avô Armando, meu pai Osvaldo, minha irmã Luísa, minhas tias Magda e Marisa, meu tio Teixeira e minha prima Júlia, pelo amor, incentivos, apoio e compreensão infinitos;

E ao meu namorado Danilo, pelo amor, companheirismo, carinho e apoio.

OFEREÇO

A todas as pessoas que lutam para construir um mundo sócio-ambientalmente mais justo e com melhor qualidade de vida.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho. Algumas com suas opiniões, correções, suor, enquanto outras contribuíram com amizade, preocupação, carinho. Dentre estes, agradeço em especial:

A Deus, por tudo... especialmente por caminhar à minha frente, sempre iluminar meu caminho e me fortalecer nos momentos mais difíceis.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP pela oportunidade e formação científica.

Ao Prof. Dr. José Albertino Bendassolli, pela orientação, compreensão, confiança, indicação da bolsa de estudos e por permitir que eu fosse a Espanha fazer outro curso.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

A Comissão de Pós – Graduação, na pessoa da Prof^a. Dr^a. Adriana Pinheiro Martinelli.

A equipe do Laboratório de Tratamento de Resíduos pela grande contribuição na realização deste trabalho: Nádia Valério Possignolo, Lucas Libardi e, principalmente, ao Dr. Glauco Arnold Tavares e ao Felipe Rufine Nolasco. Em especial a Juliana Graciela Giovanninni de Oliveira, que mais do que ajudou na realização deste projeto.

A toda a equipe do Laboratório de Isótopos Estáveis: os Prof. Dr. Paulo Cesar Ocheuze Trivelin, Helder de Oliveira e Jefferson Mortatti; os funcionários Magda M. G. Bartolamei, Bento Moçambique de Moraes Neto, José A. Bonasssi (Pingin), Hugo H. Batagello, Cleuber V. Prestes e todos os alunos e estagiários (que passaram pelo laboratório ao longo destes últimos 2 anos e meio), pelo auxílio constante e convivência.

Ao Prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo pela disponibilização do laboratório de Ecologia Isotópica para a realização das análises de carbono orgânico total e a Fabiana Cristina Fracassi pelos ensinamentos e fundamental auxílio ao longo de toda a parte experimental do projeto. Também a toda equipe do laboratório pelo auxílio e pela divertidíssima convivência.

A Prof^a. Dr^a. Regina Teresa Rosim Monteiro pela disponibilização do laboratório de Ecologia Aplicada para a realização dos ensaios ecotoxicológicos, a Gabriela H. da Silva, Tâmara G. Messias, Rosângela A. De Gaspari Rocha e Luiz Eduardo Fonseca pelos ensinamentos e auxílio nos testes, e a toda a equipe do laboratório pela convivência.

A Marilia R. G. Henyei, pela realização da normatização das referências bibliográficas.

Ao Carlos Roberto de Sant Ana Filho pela grande ajuda na análise estatística deste trabalho.

Ao Rafael Otto pela correção e revisão do abstract.

Ao Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa e ao Eng. Agrônomo Marcelo Correa Alves pelo auxílio nas discussões sobre a estatística e o delineamento experimental.

A secretaria de Pós-Graduação, nas pessoas de Cláudia M. F. Corrêa, Neuda F. Oliveira, Sônia Campos, Fábio A. Oliveira e Daiane Vieira.

A Lilian A. de Campos pela valiosa contribuição sobre as exigências das análises de carbono orgânico total.

A Prof^a. Dr^a. Marisa de Cassia Piccollo, pela doação do reagente timol para a realização dos testes.

Aos Prof. Dr. José Roberto Guimarães (Tuca) e Wilson de Figueiredo Jardim da UNICAMP, pelas valiosas contribuições ao trabalho apresentado no congresso nos EUA.

Aos professores que fizeram parte da banca de defesa e também aos suplentes, por se prontificarem a apreciar este trabalho.

A toda minha família, pela paciência e compreensão e por me dar todo o suporte, carinho, amor e força.

Ao meu namorado Danilo, pelo amor, confiança, apoio e toda a ajuda (inclusive as contribuições científicas).

As amigas Rafaella F. C. Pereira e Fernanda Souza Figueiredo, pela amizade, carinho, risadas e diversão.

Ao amigo Valter Mauricio de Andrade, por mais do que ajudar nas dificuldades.

Aos amigos André F. Costa e Francisco Mello pelo apoio e boas risadas.

Com receio de esquecer alguém, gostaria de agradecer a todos os que contribuíram indiretamente para realização deste trabalho, que conviveram comigo ao longo do período do curso de mestrado e que torceram por mim.

MUITO OBRIGADA, este trabalho só foi possível com a colaboração de todos vocês!!!

"É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar; é melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver ..."

[&]quot;O homem se descobre quando se mede com um obstáculo" Antoine De Saint-Exupéry

RESUMO

XAVIER, T. M. R. X. **Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio**. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

Com o intuito de viabilizar, ambiental e economicamente, a mineralização de substâncias fenólicas presentes em águas e efluentes, foram estudadas as moléculas do timol ($C_{10}H_{14}O - TOH$, a 200 mg L^{-1}) e do bisfenol-A ($C_{15}H_{16}O_2 -$ BPA, a 25 mg L⁻¹) utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA), no caso, ozônio (O₃), radiação ultravioleta (UV) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que, quando combinados, ou em condições específicas, promovem a geração de radicais hidroxila (OH'), um poderoso oxidante. O sistema de tratamento utilizado foi desenvolvido no próprio Laboratório de Tratamento de Resíduos do CENA/USP. O TOH e o BPA foram submetidos a tratamento em pH 3 e 11, com O₃ (1,98 g h⁻¹) e UV (0, 8 e 32 watts). Adicionalmente, o TOH foi tratado também com H₂O₂ (0, 1.176 e 2.352 mg), totalizando 18 tratamentos para o TOH e 6 para o BPA. A eficiência dos tratamentos foi avaliada a partir da porcentagem de remoção do carbono orgânico total (TOC). Para ambas as moléculas, a combinação 1,98 g h⁻¹ de O₃, 32 watts UV e ausência de H₂O₂, em pH 3, apresentou os melhores resultados de conversão de TOC a CO₂, especificamente 99,6 \pm 0,6% em 90 minutos para o timol e 93,9 \pm 0,6% de mineralização de bisfenol-A em 60 minutos de tratamento. Este tratamento foi então reproduzido no resíduo de timol gerado pelos laboratórios do CENA/USP e o resultado obtido foi de 92,64 ± 1,2%, um pouco inferior ao obtido para a solução de TOH, provavelmente devido à presença de outras substâncias. As soluções (TOH e BPA) e o resíduo (TOH) tratados foram submetidos à análise de fenóis totais, obtendo-se resultados inferiores ao exigido (0,5 mg L⁻¹ de fenóis totais) pelas resoluções CONAMA 357/2005 e 397/2008 para a disposição em corpos hídricos. Realizaram-se também ensaios de toxicidade com os organismos Pseudokirchneriella subcapitata, Daphnia magna e Hydra attenuata (que representam os distintos níveis tróficos da cadeia alimentar), que evidenciaram redução da toxicidade das soluções de TOH e BPA após tratamento, sendo que o mesmo não ocorreu para o resíduo de timol, provavelmente devido à sua constituição. Os resultados indicam que o tempo de tratamento seria uma variável importante a ser estudada no tratamento dos resíduos de TOH gerados nos laboratórios do CENA/USP. Os POA (O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂) propostos no presente trabalho mostraram-se uma alternativa adequada, eficiente e com custos competitivos em relação a outras tecnologias no tratamento destes compostos fenólicos.

Palavras-chave: Efluentes. Fenóis. Qualidade da água. Química ambiental. Toxicologia ambiental. Tratamento químico da água.

ABSTRACT

XAVIER, T. M. R. X. Mineralization of thymol and bisphenol-A by ozone, ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

In order to facilitate, environmentally and economically the mineralization of phenolic substances present in water and wastewater, a study was carried out with the molecules of thymol ($C_{10}H_{14}O - TOH$, in a concentration of 200 mg L⁻¹) and bisphenol-A ($C_{15}H_{16}O_2$ -BPA, in a concentration of 25 mg L⁻¹) using Advanced Oxidation Processes (AOP). The AOP used were ozone (O₃), ultraviolet radiation (UV) and hydrogen peroxide (H₂O₂) which, when combined or in specific conditions, promote a hydroxyl radicals (OH') formation, a powerful oxidant. The line system used was developed in the Residues Treatment Laboratory at CENA/USP. The TOH and BPA were submitted to the treatment at pH 3 and 11, with O_3 (1.98 g h⁻¹) and UV (0.8 and 32 watts). Additionally, the TOH was also treated with H₂O₂ (0, 1,176 and 2,352 mg), totalizing 18 treatments for TOH and 6 for BPA. The treatments efficiency was assessed by the percentage of total organic carbon (TOC) removed. For both molecules, the combination of 1.98 g h⁻¹ of O₃, 32 watts of UV and absence of H₂O₂, at pH 3, showed the best conversion of TOC to CO_2 , specifically 99.6 \pm 0.6% of TOH in 90 minutes and 93.9 ± 0.6% of BPA in 60 minutes of treatment. This treatment was reproduced in the TOH residue generated by the CENA/USP laboratories. The TOC removal was 92.6 ± 1.2%, slightly lower than that obtained for the solution of TOH, probably due to the presence of other substances. The solutions (BPA) and TOH) and the residue (TOH) treated were submitted to the total phenols analysis, resulting in values lower than demanded (0.5 mg L⁻¹ of total phenols) by the law in force (CONAMA 357/2005 and 397/2008), which regulates the discharge of wastewater in the environment. We carried out also toxicological tests with the organisms Pseudokirchneriella subcapitata, Daphnia magna and Hydra attenuate (representing species in different levels of the food chain). The toxicity of solutions (TOH and BPA) decreased after treatment, but the same results were not observed in the TOH residue, probably due to its composition. The results show that treatment time is an important variable that should be studied for treatment of TOH residue generated in the CENA/USP laboratories. The AOP (O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) proposed showed up as a suitable alternative in terms of efficiency and cost-competitive when compared with other technologies to treatment of these phenolic compounds.

Keywords: Wastewater. Phenols. Water quality. Environmental chemistry. Environmental toxicology. Water chemical treatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	
2. REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1. Timol	17
2.1.1. Preservação de Amostras de Água	18
2.1.2. Utilização do Timol como Preservante Químico	21
2.2. Bisfenol-A	22
2.3. Métodos de Tratamento de Resíduos Fenólicos	27
2.4. Processos Oxidativos Avançados	
2.5. Oxidantes e Processos Empregados	
2.5.1. Radiação Ultravioleta	
2.5.2. Peróxido de Hidrogênio	
2.5.3. Ozônio	
2.5.4. Ozonização (O ₃)	42
2.5.5. Ozonização em pH alcalino (O ₃ /OH)	43
2.5.6. Processo O ₃ /UV	44
2.5.7. Processo O ₃ /H ₂ O ₂	45
2.5.8. Processo O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	46
2.6. Ensaios de Toxicidade	47
3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	51
4. MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1. Reagentes	
4.2. Equipamentos	
4.3. Vidraria	
4.4. Linha de Tratamento	
4.4.1. Vazão da Bomba Peristáltica	
4.4.2. Quantificação da Geração de Ozônio	
4.5. Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Timol	58
4.6. Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Bisfenol-A	
4.7. Manutenção dos Organismos Testes	
4.7.1. Daphnia magna	
4.7.2. Hydra attenuata	
4.7.3. Pseudokirchneriella subcapitata	
4.8. Avaliação da Eficiência dos Tratamentos	
4.8.2. Análise de Fenóis Totais	
4.8.3. Ensaios de Toxicidade	
4.8.3.2. Hydra attenuata	0/
4.9. Análise Estatística	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5. RESULTADOS E DISCUSSAO	/0
5.1. Quantificação da Geração de Ozônio	
5.2. Avaliação de Contaminação e Perdas do Sistema	
5.3. Tratamento de Timol	
5.3.1. Análise de Fenóis	
5.3.2. Ensaios de Toxicidade do Timol	
5.4. Tratamento de Bisfenol-A	
5.4.1. Análise de Fenóis Totais	
5.4.2. Ensaios de Toxicidade do Bisfenol-A	
5.5. Custos e Viabilidade do Tratamento	
6. CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o mundo enfrenta uma crise em relação aos recursos hídricos, contudo, o maior problema não é a escassez, pois o planeta dispõe de água suficiente para atender às demandas domésticas, industriais, agrícolas e ambientais. A problemática a respeito da questão da água é consequência de uma gestão ineficiente dos recursos hídricos por parte do poder público, que até recentemente geria a água como um recurso inesgotável inerente a qualquer problema de desperdício ou poluição (PNUD, 2006).

Os ecossistemas aquáticos acabam por receber de maneira temporária, ou como destino final, a maior parte dos poluentes emitidos na água, no ar (VALENTIM; DEZOTTI, 2008) e também no solo, além do fato do saneamento não ser tratado como questão prioritária dentro da política administrativa da maioria dos países, inclusive a do Brasil. É importante considerar também que as atividades humanas potencialmente degradadoras do ambiente vem sendo realizadas numa escala de tempo muito breve. Estão mencionadas na literatura científica aproximadamente 10 milhões de substâncias químicas (sendo que destas, cerca de 70 mil são de uso diário da população mundial), além de mil a dois mil novos compostos liberados no mercado a cada ano (MOZETO; ZAGATTO, 2006). Como resultados têm-se a dificuldade no controle da emissão destas substâncias, queda na qualidade dos recursos hídricos e, consequentemente, um agravamento do problema.

Dessa maneira, na tentativa de minimizar esta problemática e garantir a qualidade desse recurso, faz-se uso do tratamento de resíduos que, concomitantemente, também apresenta avanços e aprimoramentos nas distintas tecnologias empregadas, de forma a se obter melhores eficiências, inclusive em relação a possíveis subprodutos e resíduos gerados durante o processo (DEZOTTI, 2008).

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), os resíduos sólidos são definidos como aqueles nos estados sólidos e semissólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstico, hospitalar, comercial, agrícola e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades

tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia existente (ABNT NBR 10.004, 2004).

Com relação aos resíduos, é notório que as unidades industriais, notadamente aquelas que utilizam produtos químicos em seus processos produtivos, sejam as maiores responsáveis pela geração de resíduos tóxicos e alvo de cobrança e fiscalização por parte da sociedade e dos órgãos competentes.

Por sua vez, a gestão de resíduos em universidades pode ser definida como parte da gestão acadêmica utilizada para desenvolver e implementar ações e políticas relacionadas aos aspectos e impactos resultantes das atividades de ensino, pesquisa e extensão, relacionadas com a tomada de decisões políticas e estratégicas, envolvendo fatores institucionais, financeiros, sociais, educacionais e ambientais na geração e destino final dos resíduos gerados (DE CONTO, 2010).

Portanto, o envolvimento das universidades e centros de pesquisa no desenvolvimento e aperfeiçoamento de investigações e processos tecnológicos para o tratamento de resíduos, gerados em suas unidades de ensino e pesquisa ou produzidos nas atividades industriais, é de extrema importância no intuito de se minimizar esta problemática. Além do fato destes fazerem uso de produtos químicos, que mesmo empregados em escala reduzida também necessitam de tratamento, devido a obrigatoriedade de cumprimento da legislação e ao fato de tratar-se de centros de formação de recursos humanos, onde é de suma importância a formação de profissionais que atuem de forma ética, responsável e de modo a contribuir com o desenvolvimento da humanidade. Relacionados a esta temática devem-se mencionar os trabalhos de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos (PGRQ's) que vêm sendo implementados em diversas instituições brasileiras (ALBERGUINI; SILVA; REZENDE, 2003; AMARAL et al., 2001; BARBOSA et al., 2003; BENDASSOLLI et al., 2003; COELHO et al., 2002; CUNHA, 2001; DI VITTA et al., 2002; GERBASE; GREGÓRIO; CALVETE, 2006; JARDIM, 1998; LEITE; ALCANTARA; AFONSO, 2008; TAVARES; BENDASSOLLI, 2005, entre outros).

Além disso, a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981) instituiu o princípio da responsabilidade objetiva, que consiste em responsabilizar os geradores de resíduos independentemente de serem pessoas físicas, jurídicas, entidades particulares ou públicas, e suas possíveis consequências ambientais perante a lei.

Contudo, o resíduo a ser submetido a tratamento pode ser de difícil degradação, contendo substâncias tóxicas e recalcitrantes, sendo que, nestes casos, o emprego de tratamentos convencionais (cloração, tratamento biológico, filtração) não alcança resultados adequados para reutilização ou disposição do efluente tratado em corpos hídricos receptores (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Dentre estes, a remoção de poluentes orgânicos tem sido um grande desafio, pois estes compostos apresentam elevado grau de dificuldade de degradação e, segundo a classificação da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, que leva em conta a frequência de ocorrência e dados de persistência e toxicidade, há 126 poluentes prioritários em água doce, por ela regulados, dos quais 110 são orgânicos (USEPA, 2011).

Uma alternativa de tratamento é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POA), processos de oxidação caracterizados pela geração de radicais hidroxila (•OH), espécies altamente oxidantes em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos ou a sua transformação em produtos menos tóxicos (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987). Estes radicais podem ser gerados por uma ampla variedade de processos, classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, segundo a ausência ou a presença de catalisadores sólidos inseridos no processo. Além disso, pode-se utilizar ou não a radiação ultravioleta (HUANG; DONG; TANG, 1993). Na maioria dos casos, os POA são considerados extremamente eficientes, pois proporcionam a completa degradação dos poluentes (e não somente uma transferência de fase como ocorre no caso de outras tecnologias), além de consistirem em "tecnologias de tratamento limpas", com mínima geração de outros resíduos a serem tratados, o que condiz com as premissas de sustentabilidade.

Nos laboratórios de ensino e pesquisa do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), dentre os resíduos gerados que contêm compostos orgânicos, pode-se citar o timol, utilizado na preservação de amostras de água de compartimentos ambientais visando à determinação das concentrações de íons de carbono inorgânico dissolvido (CID) e de cátions e ânions. A molécula, também é empregada em outros tipos de preservação e na formulação de produtos industriais de diversos segmentos, grande parte com finalidade "pesticida" no controle de enfermidades animais e, também na área farmacêutica e alimentar. Por sua vez, o bisfenol-A é um composto orgânico amplamente utilizado em indústrias na

fabricação de plásticos policarbonatos, resina epóxi, dentre outros. No entanto, tratase de um composto caracterizado como interferente endócrino (KRISHMAN et al., 1993; SODRÉ et al., 2007) detectado em diversos compartimentos ambientais em todo o mundo, sendo desta maneira caracterizado como um poluente emergente que apresenta riscos à saúde e ao ambiente. Ambos os compostos são moléculas fenólicas e, considerando que há limite (0,5 mg L⁻¹) para a emissão de fenóis totais expresso na resolução Nº. 397 (BRASIL, 2008), que altera o art. 34 da resolução Nº. 357 (BRASIL, 2005), ambas do Conselho Nacional do Meio Ambiente, é necessária a aplicação de tratamento antes da disposição final.

Assim sendo, o objetivo geral deste trabalho é utilizar o ozônio combinado ou não com a radiação ultravioleta e o peróxido de hidrogênio, de modo a estudar a mineralização das moléculas de timol e bisfenol-A, avaliando-se a eficiência dos processos de tratamento a partir da determinação do carbono orgânico total, análises de fenóis totais e de bioensaios de toxicidade com os organismos *Daphnia magna*, *Hydra attenuata* e *Pseudokirchneriella subcapitata*.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Timol

O timol (TOH), também conhecido como ácido tímico, isopropilmetacresol ou 2-isopropil-5-metil-fenol (C₁₀H₁₄O) (Figura 1), é uma substância cristalina incolor, com odor característico. É considerado um monoterpenóide constituinte do óleo essencial que pode ser extraído de plantas como a *Thymus vulgaris* (popularmente conhecida como tomilho), *Lippia sidoides* (popularmente conhecida como alecrimpimenta), *Origanum vulgare* (popularmente conhecida como orégano), dentre outras ervas aromáticas típicas da região Mediterrânea.

Figura 1 - Estrutura da molécula de timol.

Devido a suas propriedades antibacterianas, antifúngicas, antissépticas, antiinflamatórias, entre outras, é um ingrediente ativo em produtos pesticidas registrados
para uso como fungicidas, desinfetantes médicos e para inibir tuberculose e
enfermidades virais. Estes produtos são utilizados para controlar pragas alvo,
inclusive bactérias e fungos patogênicos para animais, vários vírus em pássaros,
esquilos, castores, ratos, camundongos, cachorros, gatos, cervos (USEPA, 1993),
bovinos e também é empregado em apiários.

O timol também possui diversas finalidades não pesticidas, é utilizado em cosméticos e perfumes, aromatizantes alimentícios e chás, antisséptico bucal (frequentemente associado à glicerina) e tópico, além de produtos farmacêuticos, principalmente em produtos para inalação, associado a outras substâncias voláteis. E pode ser utilizada para armazenamento de espécimes em ortodontia, preservação de mucopolissacarídeos em amostras de urina e preservação de amostras de água.

Apresenta um comportamento semelhante ao do fenol em suas ações sistêmicas em ambientes aquáticos, sendo considerado um pouco menos perigoso divido à sua baixa solubilidade (0,1 g/100 g H₂O). Com relação aos efeitos potenciais à saúde, este composto pode causar: irritação ao trato respiratório, podendo incluir tosse e falta de ar; quando inalado, pode provocar dor abdominal, náuseas, vômitos, hiperatividade central e, ocasionalmente convulsões, como o colapso cardíaco e respiratório; quando ingerido pode provocar lesão no fígado; em contato com a pele pode causar irritação, com sintomas de vermelhidão (BAKER, 2011).

2.1.1. Preservação de Amostras de Água

Para se permitir a avaliação da qualidade de uma amostra de água empregando estratégias de análises químicas, físico-químicas e/ou biológicas, além da realização de uma amostragem representativa, pode haver a necessidade de se preservar as amostras até o instante da análise. Isso porque, muitas vezes, as amostras são coletadas em atividades de campo efetuadas há distâncias significativas dos laboratórios analíticos e não há a possibilidade de se realizar as medidas *in situ*, e/ou o número de amostras a serem submetidas à análise é elevado.

Assim sendo, as técnicas de preservação tem como finalidade minimizar possíveis alterações entre o período da coleta e da análise das amostras. Dentre estas, pode-se citar a absorção de gases da atmosfera ou compostos orgânicos voláteis em fase de vapor, a adsorção aos frascos de coleta, alterações biológicas, a difusão de moléculas orgânicas, alterações fotoquímicas e químicas, precipitação e volatilização dos constituintes da amostra (GALRÃO, 2003; PAAR et al., 1996). Os procedimentos de preservação são imprescindíveis quando se busca a determinação de substâncias a níveis de traços (pois pode haver transformação em diversas formas químicas) e em estudos de comunidades biológicas (CETESB, 1987).

Diversos órgãos possuem recomendações para a preservação, dentre eles, pode-se citar como mais relevantes o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (capítulo "Collection and Preservation of Samples") e o

"Methodos for Chemical Analysis of Water and Wastes" da USEPA ("Sample Preservation"). No Brasil pode-se mencionar e consultar a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), referente à amostragem de resíduos sólidos, preservação e tempo de armazenagem de amostras (ABNT NBR 10.007, 2004). Assim sendo, as técnicas empregadas são a adição de preservantes químicos (ácidos, biocidas, entre outros), a escolha dos recipientes de armazenamento, o uso de temperatura (resfriamento ou congelamento) e a filtração (CETESB, 1987; CLESCERI; GREENBERG; EATON, 1999; USEPA, 1983) (Tabela 1).

Dessa maneira, o preservante é escolhido de acordo com a determinação que se objetiva realizar e desde que não cause interferências nas análises, portanto não existe um método de preservação ideal para todos os tipos de amostra (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 1999; GALRÃO, 2003). Um método de preservação para uma determinada análise pode interferir na avaliação de outro parâmetro, sendo que, no caso de diversas determinações pode ser necessária a preservação de amostras separadamente (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 1999).

O objetivo da preservação é retardar as modificações químicas e biológicas das amostras, mas o fato de se coletar uma amostra já a deixa susceptível a mudanças (CETESB, 1987; CLESCERI; GREENBERG; EATON, 1999; EPA, 1983), por modificações no equilíbrio dinâmico advindas da exposição a condições diferentes das originais, como temperatura, pressão, contato com o recipiente onde será armazenada, dentre outras (CETESB, 1987; KEITH, 1991; PAAR et al.,1996). Portanto, para alguns constituintes e parâmetros físicos a análise *in situ* é necessária, e os resultados são mais confiáveis quanto menor o intervalo de tempo entre a coleta e a análise.

Além disso, é praticamente impossível assegurar a eficiência dos métodos de preservação de amostras de águas naturais e/ou de efluentes industriais, sendo que há trabalhos relatados na literatura que comprovam esses possíveis efeitos, que acabam por resultar em erros de análise (COYNE; COLLINS, 1972; MASKARINEC et al., 1990; MILLER et al., 1985), devendo-se minimizar o uso da prática de preservação.

Tabela 1- Recomendações para coleta e preservação de amostras para diversas análises.

Parâmetro	Frasco ⁽¹⁾	Preservação	Período máximo de estocagem ⁽²⁾		
	Testes físicos				
Potencial hidrogeniônico (pH)	P,V	Não requerida	Analisar imediatamente		
Turbidez	P,V	Resfriamento, 4°C	48 horas		
Cor	P,V	Resfriamento, 4°C	48 horas		
	Tes	tes biológicos			
Coliformes fecal e total	P,V	Resfriamento, 4°C 0.008% Na ₂ S ₂ O ₃	6 horas		
Estreptococcus fecais	P,V	Resfriamento, 4°C 0.008% Na ₂ S ₂ O ₃	6 horas		
7	Testes inorg	gânicos (não metálicos)		
Amônia	P,V	Resfriamento, 4°C H ₂ SO ₄ até pH < 2	28 dias		
Brometo	P,V	Não requerida	28 dias		
Cloreto	P,V	Não requerida	28 dias		
Cianeto	P,V	Resfriamento, 4°C NaOH até pH > 12	14 dias		
Fluoreto	Р	Não requerida	28 dias		
Nitrato	P,V	Resfriamento, 4°C	48 horas		
Fósforo total	P,V	Resfriamento, 4°C H ₂ SO ₄ até pH < 2	28 dias		
		Metais			
Cromo (VI)	P,V	Resfriamento, 4°C	24 horas		
Mercúrio	P,V	HNO₃ até pH < 2	28 dias		
Metais, exceto acima	P,V	HNO ₃ até pH < 2	6 meses		
	Tes	stes orgânicos			
Carbono Orgânico Dissolvido	P,V	Resfriamento, 4°C HCl ou H ₂ SO ₄ até pH < 2	28 dias		
Oxigênio Dissolvido	V	Não requerida	Analisar imediatamente		
Fenóis	V	Resfriamento, 4° C H ₂ SO ₄ até pH < 2	28 dias		
Demanda Bioquímica de Oxigênio	P,V	Resfriamento, 4°C	48 horas		
Demanda Química de Oxigênio	P,V	Resfriamento, 4°C H ₂ SO ₄ até pH < 2	28 dias		

⁽¹⁾ P = plástico e V = vidro; (2) Sempre que possível toda e qualquer análise deve ser realizada no instante da coleta (Fonte: adaptado de Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América – USEPA, 1983).

No Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) são desenvolvidas pesquisas que envolvem coleta e análise de amostras de água em compartimentos naturais por diversos laboratórios, sendo que os protocolos de coleta e preservação de amostras envolvem a refrigeração ou congelamento, além do uso de preservantes químicos como ácidos (H₂SO₄, HNO₃) e timol.

2.1.2. Utilização do Timol como Preservante Químico

A princípio o timol foi utilizado para preservação de amostras de água de chuva na Austrália devido às vantagens apresentadas em relação ao clorofórmio (GILLETT; AYERS, 1991). Posteriormente, foi posto à prova para a preservação de amostras de água de chuva de outras localidades, como o Japão (AYERS et al., 1998) e em amostras de precipitação interna ("throughfall") por períodos de tempo superiores a 50 dias (HADI; CAPE, 1995). Desta forma, o composto passou, então, a ser utilizado como preservante de amostras líquidas em estudos desenvolvidos em vários países (CAPE et al., 2004).

No CENA/USP, os laboratórios de Análise Ambiental e Geoprocessamento, Biogeoquímica Ambiental e, em especial, o laboratório de Ecologia Isotópica, em função do trabalho de coleta de amostras de águas de compartimentos hídricos na Amazônia e em outros locais de difícil acesso, optaram pelo uso do TOH como preservante químico devido à facilidade e menores riscos associados ao transporte e manuseio dessa substância. Esse procedimento visa à determinação das concentrações de íons de carbono inorgânico dissolvido e também de cátions e ânions (Ca⁺², K⁺, Mg⁺², Na⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄⁻², PO₄⁻³ e Cl⁻). Nesse caso, empregam-se 200 mg do composto por litro de amostra, resultando num resíduo ácido (meio de HCl) de mesma concentração após a realização das análises de interesse (ANDRADE, 2008; BOLSON, 2006; LEITE, 2004; NEU, 2009; RASERA, 2005).

A utilização desta substância como agente de preservação das amostras nos laboratórios da Instituição acaba por contaminar as amostras de água, resultando em resíduos que necessitam ser gerenciados, uma vez que as concentrações de fenóis totais após as análises destas amostras preservadas encontram-se fora dos

limites permitidos para descarte de acordo com a resolução Nº. 397 (BRASIL, 2008), que altera o art. 34 da resolução Nº. 357 (BRASIL, 2005)

2.2. Bisfenol-A

O bisfenol-A (BPA), também conhecido como 4,4´-dihidroxi-2,2-difenilpropano (C₁₅H₁₆O₂) (Figura 2), é sintetizado a partir da combinação de dois mols de fenol com um mol de acetona. O processo pode se dar através de dois métodos, ambos relacionados com a condensação do fenol com acetona em pH ácido, alta temperatura e na presença de catalisadores, sendo que os dois métodos se diferenciam de acordo com o tipo de catalisador e o método de purificação empregado. Dentre as propriedades físicas da molécula, destacam-se a solubilidade, que varia entre 120 e 300 mg L⁻¹ e o coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}) da ordem de 3,40 (STAPLES et al., 1998).

$$HO \longrightarrow CH_3 \longrightarrow OH$$

Figura 2 - Estrutura da molécula de bisfenol-A.

Devido à propriedade que este composto apresenta, de conferir maior resistência, estabilidade e flexibilidade aos materiais (SODRÉ et al., 2007) este é utilizado como monômero para a produção de plástico policarbonato, retardantes de chamas, resinas insaturadas, poliéster-estireno e epóxi além de antioxidante em plásticos. Portanto, o BPA está presente em uma ampla gama de produtos "finais" como adesivos, CDs, aditivos de papéis térmicos, revestimentos em veículos, plásticos de embalagens de alimentos, bebidas, mamadeiras, tampas de latas, garrafas, no revestimento interno de latas de armazenamento de diversos alimentos enlatados e em tubulações de abastecimento de água (RIVAS et al., 2008; ROSENFELDT; LINDEN, 2004; STAPLES et al., 1998).

No ano de 1993 sua produção foi estimada em 640 mil toneladas, sendo que 0,017% deste montante, ou seja, 109 toneladas tiveram como destinos a atmosfera,

a água superficial, as estações de tratamento de efluentes, dispostas em aterros ou incineradas, ou foram recicladas (STAPLES et al., 1998). Entretanto, devido ao continuo crescimento econômico mundial, e o aumento da quantidade de bens materiais produzidos, em 2003, apenas na China foram produzidas e utilizadas aproximadamente 670 mil toneladas deste composto (BIN et al., 2007).

Portanto este composto é introduzido no ambiente principalmente, devido à descarga de efluentes industriais e de estações de tratamento de efluentes, além da liberação ao longo dos processos produtivos, podendo também ocorrer através da lixiviação dos produtos finais que o empregam (FÜRHACKER; SCHARF; WEBER, 2000; GLASSMEYER et al., 2005).

O sistema endócrino apresenta função reguladora no organismo de animais e plantas. Nos seres humanos constituem-se de diversas glândulas, presentes em várias partes do corpo, que são responsáveis pela síntese e excreção de hormônios distintos. Ao serem transportados pela corrente sanguínea atingem os órgãos alvo, com funções vitais como a regulação do crescimento, reprodução, manutenção, homeostase e metabolismo. Contudo algumas substâncias presentes no sangue podem interferir neste processo, provocando desequilíbrio e comprometendo o funcionamento do sistema (BIRKETT; LESTER, 2003; USEPA, 1997).

Estudos mostraram que o composto bisfenol-A possui a propriedade de interferir no sistema endócrino humano (KRISHMAN et al., 1993), pois trata-se de um "agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento" USEPA (1997). A molécula também foi considerada uma substância xenobiótica pelas agências ambientais dos Estados Unidos (1968), da Grã-Bretanha (1978), do Japão (1981) e pelo "Word Wildlife Fund" (1982) (BIRKETT; LESTER, 2003).

O bisfenol-A apresenta baixo potencial de bioacumulação/biomagnificação e a toxicidade deste foi testada para uma grande diversidade de organismos de água doce e salgada, em todos os níveis da cadeia trófica, sendo que em geral, os microorganismos apresentam maior sensibilidade, enquanto que as algas são os indivíduos menos sensíveis (STAPLES et al., 1998). O potencial estrogênico do BPA é uma questão polêmica, já que normalmente este índice é calculado com base ao potencial do 17β-estradiol, tratando-se de uma substância de baixo potencial estrogênico. Contudo outros estudos demonstram que a magnitude de resposta

frente ao estímulo a algumas glândulas destes dois interferentes endócrinos é similar e, concluem que o BPA em concentrações inferiores a uma parte por trilhão são suficientes para provocar alterações nas funções do organismo e, portanto, este não deve ser considerado um interferente endócrino de baixo potencial (VOM SAAL; HUGHES, 2005; WOZNIAK et al., 2005).

A introdução de interferentes endócrinos no ambiente permitiu que se verificassem diversos efeitos em animais, como alterações sexuais ou hermafroditismo em peixes, problemas nos órgãos reprodutivos e diminuição na fertilidade, diminuição na eficiência do sistema imunológico, alterações no sistema endócrino e muitos outros. E também em seres humanos, como redução na produção de espermatozoides, desenvolvimento das glândulas mamárias, puberdade precoce em mulheres, câncer de próstata e de testículo, endometriose, dentre outros (USEPA, 1997). Especificamente em relação ao BPA, pesquisas indicam potenciais efeitos no aparelho reprodutivo de animais como ratos (STEINMETZ et al., 1998), indução na feminilização de anfíbios, conforme verificado em girinos da espécie *Xenopus laevis* (LEVY et al., 2004) e transformações, atividades genotóxicas e potencial de atividade carcinogênica em culturas de células mamárias de ratos (TSUTSUI et al., 1998).

então este composto vem sendo detectado em diversos compartimentos ambientais (hídricos, sedimentos e lodos de estações de tratamento de efluentes, entre outros) em todo o mundo, sendo que em países industrializados, que possuem maiores taxas de tratamento de efluentes, bem como maior eficiência neste, apresentam baixas concentrações de BPA em suas águas. Na Alemanha foram detectadas concentrações consideradas baixas em amostras de água (0,0005 a 0,41 µg L⁻¹) e em amostras de efluentes (0,018 a 0,702 µg L⁻¹), e concentrações um pouco mais elevadas em sedimentos (0,01 a 0,19 mg kg⁻¹) e em lodo de esgoto (0,004 a 1,363 mg kg⁻¹) (FROMME et al., 2002). Nos Estados Unidos da América o BPA foi detectado em concentração máxima de 0,31 µg L⁻¹ (GLASSMEYER et al., 2005). Já em países subdesenvolvidos como o Brasil, foi detectado nos rios da Região Metropolitana de Campinas (interior do estado de São Paulo) em concentrações que variam entre 5 e 1760 ng L⁻¹, sendo que os valores mais altos dessa escala são muito superiores às descritas em outros países (SODRÉ et al., 2007).

Apesar do lixiviado de produtos que contém esta substância também ser uma

fonte de contaminação, estudos demonstram que a maior parte das emissões é proveniente de indústrias (FÜRHACKER; SCHARF; WEBER, 2000). Pesquisadores estudaram também a concentração de bisfenol-A em percolados de aterros sanitários japoneses, provenientes da decomposição de produtos que contem este composto, onde foram encontradas concentrações que variam de 1,3 a 17.200 μg L⁻¹ e, segundo os autores, mesmo após tratamento, os percolados podem ser uma significante fonte de BPA para o ambiente (YAMAMOTO et al., 2001).

O potencial de exposição humano ao bisfenol-A é elevado, pois todos os compartimentos ambientais (água, ar e solo) podem ser fontes de exposição para os seres humanos. Entretanto, a principal fonte são os alimentos e bebidas contaminados através da migração deste composto de embalagens plásticas ou tubulações, que é ainda maior no caso de aquecimento ou contato com ácidos ou bases, bem como o tempo a que são submetidos a estes, e também pelo tempo de armazenamento (KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006). Estudos têm sido realizados de maneira a se quantificar o teor de BPA em amostras de sangue e urina em condições normais de exposição e, também, no caso de indivíduos submetidos a uma dieta constituída de alimentos não enlatados e que não tenham entrado em contato com plásticos (RUDEL et al., 2011).

Em geral, a quantidade média de BPA ingerida por pessoa é menor que 1 μg/kg peso corporal/dia e os limites de referência variam entre as agências ambientais (a USEPA tem como limite 0,05 mg/kg peso corporal/dia, enquanto a União Europeia considera 0,01 μg/kg peso corporal/dia), contudo estudos reportam que concentrações da ordem de nano gramas já produzem efeitos adversos, e que no caso de embriões ou fetos essas taxas são muito menores (KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006).

O BPA é um composto razoavelmente fácil de ser degradado, contudo a eficiência de sua remoção por processos de tratamento é muito variável, sendo relatados em diversos trabalhos na literatura valores entre 59% a 95% de eficiência (BIRKETT; LESTER, 2003; FÜRHACKER; SCHARF; WEBER, 2000). Contudo, apesar da baixa toxicidade que este composto possui frente à maior parte dos organismos, e de seu potencial estrogênico ser considerado baixo, é necessário considerar-se também a concentração e a exposição deste no ambiente para que se tenha um melhor cenário da situação, que consiste em uma exposição crônica.

Ademais, ao longo do processo de cloração no tratamento de água, a

molécula de bisfenol-A pode reagir com a de cloro, produzindo tricolofenol e quatro BPAs cloro substituídos, especificamente dicloro-BPA, tricloro-BPA, tetracloro-BPA e 2-cloro-BPA, que apresentam potencial estrogênico maiores do que o do composto inicial, sendo que a formação destes subprodutos tem diversos interferentes, podendo ser influenciada pelo pH, temperatura, dose de cloro empregada e o tempo de reação a qual é submetido (KORSHIN; KIM; GAN, 2006; HU; AIZAWA; OOKUBO, 2002).

Dessa maneira, tem-se estudado o emprego de toda a diversidade de Processos Oxidativos Avançados (POA) tanto nos resíduos industriais como também em compartimentos hídricos, de maneira a se obter a completa mineralização deste composto, bem como anular sua atividade estrogênica (ESPUGLAS et al., 2007). Entre os POA, destacam-se os que fazem o emprego de ozônio e/ou UV na presença ou não de dióxido de titânio e carvão ativado (RIVAS et al., 2008), o reagente de Fenton, ultrassom (TORRES et al., 2007a) e a combinação ultrassom-Fenton (IOAN et al., 2007), ozônio (BIN et al., 2007) e a combinação ozônio e radiação ultravioleta (IRMAK; ERBATUR; AKGERMAN, 2005). Outras variáveis dos POA envolvem diferentes tipos de carvão ativado (CHOI et al., 2005), fotocatálise heterogênea com luz solar e dióxido de titânio (KANECO et al., 2004), processo foto-Fenton (KATSUMATA et al., 2004), radiação ultravioleta e este combinado ao peróxido de hidrogênio (CHEN et al., 2006). Deve-se destacar que muitos acompanham a degradação e a formação de subprodutos, contudo poucos monitoram a atividade estrogênica ao longo do processo (OHKO et al., 2001; CHEN et al., 2006).

As reações de degradação do bisfenol-A via ozônio ainda não estão completamente elucidadas, porém supõe-se que os principais subprodutos gerados através de reações de substituição eletrofílica ou 1,3-dipolar ciclo adição, são catecol, ortoquinona, ácidos mucônicos derivados do BPA, benzoquinona e 2-(4-hidroxilfenol)-propan-2-ol. Estes compostos possuem uma meia-vida curta na presença do ozônio, e são então oxidados em outros componentes minoritários, mais polares e de menor peso molecular, mas que podem reagir entre si formando moléculas secundárias, sendo que algumas estruturas são propostas mas não estão devidamente identificadas (Figura 3) (DEBORDE et al., 2008).

De maneira análoga, outros POA como o processo foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea aproveitando a radiação solar, já possuem propostos os

mecanismos de degradação do bisfenol-A (KANECO et al., 2004; KATSUMATA et al., 2004).

Figura 3 - Moléculas identificadas ao longo da degradação do BPA via ozônio. Fonte: Adaptado de Deborde et al. (2008).

2.3. Métodos de Tratamento de Resíduos Fenólicos

Substâncias fenólicas como fenol, hidroquinona, catecol, 4-nitrofenol, 2-clorofenol, 4-cloro 3-metilfenol, 4,6, dinitro 2 metilfenol, resorcinol, orto, meta e paracresol, clorofenóis, pentaclorofenol, diclorofenol, entre outras são constantemente encontradas em efluentes industriais de petroquímicas, refinarias coquearias, produtoras de resinas, indústrias de celulose que utilizam cloro no branqueamento da polpa, entre outros. Em geral, quanto mais complexa a molécula de um fenol, mais difícil é sua degradação e maior sua toxicidade (ZHOU; FANG, 1997), tanto para os seres humanos, pois afeta o sistema nervoso e a produção de hemácias, quanto para o ambiente, provocando desequilíbrios nos ecossistemas aquáticos, mortandade de peixes e outras consequências (BRITTO; RANGEL, 2008). Ademais, ainda que presentes em baixas concentrações, estes podem conferir sabor à água,

além de reagirem com o cloro durante a etapa de cloração no processo de tratamento de água, podendo produzir clorofenóis e policlorofenóis, que possuem potencial carcinogênico (BRITTO; RANGEL, 2008).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em suas resoluções Nº. 357 (BRASIL, 2005) e Nº. 397 (BRASIL, 2008), artigo 34. V. § 5º Padrões de lançamentos de efluentes, dispõe sobre a classificação dos corpos d' água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Este estabelece que o valor máximo para lançamentos de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina direta ou indiretamente) nos corpos de água de classe 3 é de 0,5 mg L⁻¹. Dessa maneira para atender a legislação, diversas tecnologias são estudadas de maneira a buscar prioritariamente a completa mineralização de tais moléculas poluentes. Os métodos de tratamento podem ser classificados como biológicos, químicos, físicos ou térmicos, conforme abordado a seguir, sendo possível combinar diferentes métodos visando atingir melhores eficiências do tratamento.

Entre os métodos físicos pode-se citar a floculação, a precipitação, a osmose reversa e a filtração com membranas, que tem como objetivo fazer com que estes contaminantes sejam separados de sua matriz. A adsorção de fenóis em carvão ativado é uma das tecnologias que vem sendo empregada com sucesso no tratamento de efluentes industriais, com custos competitivos (DABROWSKI et al., 2005; GUILARDUCI et al., 2006). Esse processo é eficiente para efluentes com baixa concentração de substâncias fenólicas, com elevada temperatura de adsorção, tempo de contato e concentração de oxigênio, sendo que nestes casos os compostos fenólicos tendem a ser irreversivelmente adsorvidos na superfície do carvão ativado (BRITO; RANGEL, 2008).

Contudo estes métodos de transferência de fase podem não ser capazes de degradar tais substâncias como, por exemplo, no caso do carvão ativado que precisa passar por um processo de regeneração e, o vapor gerado neste, necessita de um tratamento ou, no caso de fenóis irreversivelmente retidos no carvão ou do carvão que não é submetido à regeneração, tem-se a necessidade de uma correta disposição deste resíduo. Portanto, estes requerem outros tratamentos agregados, apresentando elevada eficiência quando empregados como pré-tratamento ou como polimento (tratamento terciário) (FREIRE et al., 2000).

Alternativa amplamente utilizada é o emprego do tratamento biológico na

degradação destas substâncias, principalmente por tratar-se de um sistema de tratamento mais difundido (pois normalmente as empresas já possuem sistemas de tratamento de efluentes), que além de tratar maiores volumes, é também mais econômico. Neste caso os micro-organismos utilizam o poluente como substrato (fonte de energia), sendo que esse processo pode dar-se em sistemas anaeróbios tendo-se como produtos finais o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂) e, em sistemas aeróbios, se obtém CO₂ e água como produtos finais. Contudo, a aplicação desse tratamento é inviabilizada no caso de fenóis em concentrações superiores a 70 mg L⁻¹, pois estes quando em altas concentrações, além de serem tóxicos aos micro-organismos degradantes, podem apresentar-se em formas recalcitrantes e tóxicas aos mesmos (BRITTO; RANGEL, 2008; HUANG; DONG; TANG, 1993; TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004).

Outras tecnologias empregam a combinação dos processos aeróbios e anaeróbios alternadamente, ou processos enzimáticos, que fazem uso de enzimas ligninolíticas imobilizadas em suportes adequados, sendo que ambos os métodos têm demonstrado resultados satisfatórios quanto a sua eficiência. Contudo os tratamentos biológicos requerem grandes áreas territoriais, além de apresentarem dificuldades operacionais associadas às condições de aclimatação e de manutenção das populações de micro-organismos, principalmente frente às variações do efluente (FREIRE et al., 2000). Também são inconvenientes o longo tempo requerido para tratamento, assim como a quantidade e a dificuldade de disposição do lodo gerado como resíduo neste processo.

Outra alternativa de tratamento envolve o processo de extração líquido-líquido mencionada como tecnologia eficiente e economicamente viável na remoção e recuperação de fenol em efluentes com concentração do contaminante superiores a 10.000 mg L⁻¹ (LÁSZLO; BÓTA; NAGY, 1997). Entretanto, em efluentes industriais que apresentam, em sua maioria, baixas concentrações (80 a 120 mg L⁻¹), o custo operacional de extração é muito elevado e pode inviabilizar a sua aplicação (NOLASCO, 2009).

Os métodos térmicos podem ser subdivididos entre os que empregam baixas temperaturas e os que empregam temperaturas elevadas, sendo o primeiro grupo referente às tecnologias empregadas na descontaminação de águas subterrâneas, que atuam com a injeção de ar para a volatilização dos compostos, seguida de um sistema de extração de vapor para separá-los. Contudo, devido à alta solubilidade

da maior parte dos compostos fenólicos em água, a remoção destes contaminantes do meio é dificultada, prejudicando a eficiência do método (BRITTO; RANGEL, 2008).

Dos que utilizam altas temperaturas, a incineração é um método que deve ser empregado quando outras alternativas de tratamento não são aplicáveis ou viáveis econômica ou ambientalmente. Isso porque, possui desvantagens como aplicação apenas *off-site*, necessidade de um rígido controle atmosférico, limitações do processo (no caso de presença de metais voláteis ou halogênios) e elevados custos, principalmente devido ao alto gasto energético, já que são necessárias temperaturas maiores do que 850°C, e administrativos (incluso o transporte), pois requer o Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais (CADRI). Ademais, sua eficiência é considerada controversa, pois trabalhos constataram a possibilidade de formação de resíduos mais tóxicos que os iniciais, como dioxinas, furanos e produtos mutagênicos (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Por sua vez os processos químicos são baseados em reações de oxidação e redução, sendo que para tal, empregam-se oxidantes como o permanganato de potássio, o cloro, o peróxido de hidrogênio, o dicromato de potássio ou redutores como o sulfato ferroso e o bissulfito de sódio. Contudo, como muitas vezes tem-se uma molécula recalcitrante e objetiva-se alcançar uma completa mineralização desta para que não ocorra a formação de subprodutos tão ou mais tóxicos e problemáticos do que os iniciais. A oxidação química não assegura esta completa transformação e, portanto, não apresenta a eficiência requerida. Entre os processos químicos encontram-se também os diversos sistemas que possibilitam a geração do radical hidroxila, comumente chamadas de Processos Oxidativos Avançados, sendo que os principais sistemas empregados na degradação de substâncias fenólicas serão apresentados a seguir (com exceção do ozônio, da radiação ultravioleta e do peróxido de hidrogênio, empregados neste trabalho e abordados no item 2.4.).

A fotocatálise heterogênea combina radiação ultravioleta (que pode ser obtida da radiação solar) com um catalisador, que podem ser óxidos de metais de transição, metais nobres suportados ou sais de metais e seus complexos, sendo dentre todos estes o dióxido de titânio o mais utilizado (CHUN; YIZHONG; HONGXIAO, 2000). Este processo apresenta resultados satisfatórios quanto a degradação de compostos fenólicos, porém em escala industrial e no caso do catalisador não estar imobilizado, apresenta problemas na penetração da radiação

no meio líquido que contém partículas sólidas em suspensão.

O processo Fenton emprega sais ferrosos e peróxido de hidrogênio em meio ácido, e o foto-Fenton combina também a radiação ultravioleta, sendo que esta última pode ser proveniente de fonte solar (GERNJAK et al., 2003; KAVITHA; PALANIVELU, 2004). Contudo, da mesma maneira como ocorre com a fotocatálise, existe a necessidade de uma etapa posterior de tratamento para a retirada das partículas de ferro da solução final.

Como também é de extrema importância conhecer-se como ocorre a degradação, bem como quais são os subprodutos gerados neste processo, para que não se produzam moléculas mais tóxicas do que a dos seus precursores, diversos processos de degradação de compostos fenólicos foram estudados via a utilização dos distintos POA, como o processo foto-Fenton (ARAÑA et al., 2001) e a ozonização da molécula de fenol, da qual se conhece também os principais subprodutos formados (Figura 4) (BRITTO; RANGEL, 2008).

Figura 4 - Principais reações e subprodutos da degradação de fenol via ozonização. Fonte: Britto; Rangel (2008).

Dentre todas estas alternativas, considera-se que os Processos Oxidativos Avançados são técnicas muito promissoras e eficientes na mineralização dos compostos fenólicos, contudo, são ainda necessários estudos que visem à redução de custos e adaptações a distintas escalas, especialmente a industrial. Assim, para incrementar a eficiência dos processos, reduzir custos e limitações, muitas vezes empregam-se sistemas combinados, que podem constituir-se na utilização de sistemas químicos ou de sistemas físicos e químicos, por exemplo.

Nesse sentido, para a degradação de compostos fenólicos, pode-se fazer referência a ozonização catalítica, com íons Cu⁺² e Mn⁺² (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006), ao sistema que combina ultrassom e radiação ultravioleta (WU et al., 2001), as combinações de ozônio/peróxido de hidrogênio, ozônio/radiação ultravioleta, radiação ultravioleta/peróxido de hidrogênio e ozônio/peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta (ESPUGLAS et al., 2002), ao sistema eletro-Fenton (PIMENTEL et al., 2008), entre outras possibilidades.

É importante ressaltar que nenhuma dessas técnicas se adapta melhor à degradação dos compostos fenólicos, fazendo-se necessário a busca pelo processo ou a combinação de processos que melhor se adapta às condições específicas do meio, dos recursos que se possui e do resíduo ou efluente que se deseja tratar.

2.4. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados são processos químicos caracterizados pela geração do radical hidroxila (•OH) em quantidade suficiente para provocar a degradação, objetivando a mineralização (formação de dióxido de carbono e água) de compostos poluentes no tratamento de água (GLAZE, 1987; GLAZE; KANG, CHAPIN, 1987).

O radical hidroxila possui um elevado potencial de oxidação (E° = 2,80 V), menor apenas do que o do flúor (Tabela 2) e que pode promover reações de oxidação na ordem de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas quando comparado a outros oxidantes (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Tabela 2 - Potencial redox (em água) dos oxidantes mais comuns.

Espécie	Potencial de Oxidação (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical peridróxido	1,70
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,68
Dióxido de cloro (CIO2)	1,57
Cloro	1,36

Fonte: Domènech; Jardim; Litter (2001).

O radical hidroxila é uma espécie não seletiva, que possui uma meia vida da ordem de microssegundos e que ataca os compostos orgânicos de 10^6 - 10^{11} vezes mais rápido do que o ozônio (Tabela 3). Entretanto, as reações de degradação dos contaminantes ocorrem também por meio de outras espécies transitórias (de vida muito curta) de elevado poder oxidativo, geradas no processo de decomposição, como o radical hidroperoxila (HO_2 •), o radical superóxido (O_2 • $\overline{}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Tabela 3 - Constantes de velocidade de reação k (L mol⁻¹ s⁻¹) do radical hidroxila e do ozônio para algumas funções orgânicas.

Função orgânica	•OH	O ₃
Ácidos carboxílicos	10 ⁷ -10 ⁹	10 ⁻³ -10 ⁻²
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²
Alcenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Aldeídos	10 ⁹	10
Álcoois	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Fenóis	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³

Fonte: USEPA (1998).

Este radical pode ser produzido por uma ampla variedade de processos que em geral são classificados de acordo com o emprego de radiação ultravioleta e de catalisadores sólidos (fotocatalizadores ou íons metálicos). Desse modo em sistemas heterogêneos faz-se uso destas substâncias sólidas, não utilizadas em sistemas homogêneos (Tabela 4). Muitas vezes combinam-se dois ou mais processos, que apresentam efeitos sinérgicos entre si, com o objetivo de se obterem

melhores eficiências de tratamento. Porém é importante controlar a quantidade do oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) , evitando o seu excesso, que pode provocar a recombinação dos radicais hidroxila. De maneira similar, o excesso de íons carbonato e bicarbonato atuam como sequestradores dos radicais hidroxilas.

Alguns tipos de POA empregam também redutores químicos, de maneira a aumentar a eficiência de degradação frente a contaminantes recalcitrantes, como íons metálicos e compostos halogenados (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

É importante ressaltar que as tecnologias associadas aos POA estão avançando em grande velocidade, sendo que novos processos e distintas combinações entre os processos já existentes, além do aprimoramento das tecnologias são constantemente divulgados.

Tabela 4 - Classificação dos principais sistemas de Processos Oxidativos Avançados.

	Com radiação	Sem Irradiação	
	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	
	Ultrassom	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	
Sistemas	H ₂ O ₂ /Ultrassom	Eletro-Fenton	
Homogêneos	Ultrassom /UV	Eletroquímico	
	$O_3/UV/H_2O_2$		
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Foto-Fenton)		
	Foto-Eletro-Fenton		
	Fotoeletroquímico		
	Fotólise em UV-vácuo		
	UV/ IO ₄ - (UV/Periodato)		
	Ferrioxalato e complexos de Fe ⁺³		
	Feixe de Elétrons (Raios X, γ ou aceleradores de elétrons		
Sistemas	UV/Fotocatálise heterogênea	Eletro-Fenton	
Heterogêneos	H ₂ O ₂ /UV/ Fotocatálise heterogênea	Wet air oxidation	

Fonte: Adaptado de Huang; Dong; Tang (1993); Domènech; Jardim; Litter (2001).

O radical hidroxila pode atuar sobre a matéria orgânica por meio de três mecanismos distintos: reações de adição eletrofílica do radical hidroxila; abstração do hidrogênio e transferência de elétrons (HUANG; DONG; TANG, 1993), além da possível recombinações entre estes (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

No mecanismo da adição eletrofílica do radical hidroxila: os compostos orgânicos que possuem anéis aromáticos ou várias ligações carbono-carbono e, portanto com ligações pi, perdem uma ligação deste tipo e, como resultado, têm-se a introdução do radical hidroxila e a formação de duas novas ligações sigma (equação 1).

$$\bullet OH + C_6H_6 \rightarrow \bullet C_6H_6OH \tag{1}$$

Na abstração do hidrogênio, o radical hidroxila provoca a remoção de um hidrogênio, sendo que esta reação ocorre comumente em compostos orgânicos insaturados (equação 2)

•OH + CH₃COH₃
$$\rightarrow$$
 •CH₂COCH₃ + H₂O (2)

Finalmente no mecanismo de transferência de elétrons ocorre a redução de radical hidroxila a anion hidroxila, em reações entre um íon inorgânico e o radical hidroxila (equação 3)

•OH +
$$Fe^{2+} \rightarrow OH^{-} + Fe^{3+}$$
 (3)

Além dos três mecanismos de interação radical hidroxila-matéria orgânica, podem-se considerar possíveis recombinações entre estes (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Nesse processo, o emprego de peróxido de hidrogênio, bem como a sua produção ao longo da etapa de degradação, em excesso, estimula a recombinação dos radicais hidroxila, gerando H₂O₂, que por sua vez também reage com este radical, promovendo a formação do radical hidroperoxila, diminuindo a eficiência do processo (equações 4 e 5)

$$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2 \tag{4}$$

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HO_2 \bullet \tag{5}$$

A eficiência da mineralização dependerá do oxidante ou da combinação utilizada, da substância ou da mistura submetida a tratamento, sua turbidez, teor de carbono orgânico total, pH do meio, existência de íons que sequestram o radical hidroxila, tempo de tratamento, entre outros fatores (DA SILVA; JARDIM, 2006).

Dessa maneira, devido ao forte poder oxidante e à cinética de reação elevada, os Processos Oxidativos Avançados tem sido empregados especialmente na degradação de substâncias orgânicas recalcitrantes. Na maioria dos casos o •OH reage rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos e, ao final do tratamento, caso não se obtenha uma mineralização completa do contaminante, são formados subprodutos de massa molecular reduzida (como ácidos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos, biodegradáveis e em menores concentrações que seus precursores (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006). É portanto, um método mais efetivo, pois há tratamento e não apenas a transferência de fase, como ocorre em diversas outras tecnologias (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; FREIRE et al., 2000; DA SILVA; JARDIM, 2006).

Em geral são processos muito flexíveis, que podem ser empregados para o tratamento de água, efluentes e resíduos que contenham substâncias tóxicas e recalcitrantes em altas ou baixas concentrações. Entretanto, a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados depende da natureza e composição dos efluentes, sendo que pode haver uma grande quantidade de interferentes em solução, destacando-se: pH, turbidez, alcalinidade, concentração salina e DQO (DA SILVA; JARDIM, 2006). Os POA possibilitam também o tratamento *in situ* em diversas fases do processo (inclusive pré e pós-tratamento), bem como um tratamento prévio para a transformação de resíduos recalcitrantes em produtos mais biodegradáveis, que são então submetidos a métodos mais econômicos, como o tratamento biológico e o físico-químico (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Ademais, na maioria dos casos não há a geração de resíduos ou lodo, que por sua vez também requerem pós-tratamento ou disposição final, consistindo portanto em uma tecnologia "mais limpa" de tratamento, conforme as crescentes exigências das legislações, e seguindo a premissa de melhoria da qualidade ambiental e eficiência no uso de recursos, da política de desenvolvimento sustentável (DA SILVA; JARDIM, 2006).

Deve-se mencionar também que não levam a formação de substâncias que apresentam efeitos sobre a saúde, como no caso da desinfecção com cloro, que

pode provocar a formação de trihalometanos que possuem comprovadamente efeitos cancerígenos (CARLO; METTLIN, 1980). Podem inclusive ser empregados para diminuir a concentração de compostos que podem levar a formação destas.

2.5. Oxidantes e Processos Empregados

2.5.1. Radiação Ultravioleta

A radiação ultravioleta (UV) possui comprimentos de onda entre os 100 e 400 nm, ou seja, entre os limites dos raios-X e da luz visível no espectro eletromagnético (Figura 5) e subdivide-se em UV vácuo (100 a 200 nm), UV-C (200 a 280 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV- A (315 a 400 nm) (USEPA, 1998).

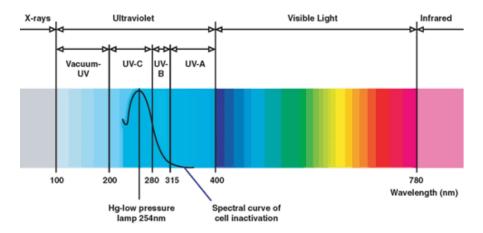


Figura 5 - Espectro eletromagnético com a subclassificação dos raios ultravioleta. Fonte: Aquafine Corporation (2011).

A radiação UV é extremamente energética, e atua através do mecanismo de fotólise direta, que consiste em reações fotoquímicas que provocam alterações nas ligações moleculares e, consequentemente, a dissociação em fragmentos, ou seja, uma "decomposição" dos compostos. Assim, a energia produzida pela radiação ultravioleta é adequada para remover elétrons da camada de valência, e consequentemente, realizar a ruptura de ligações químicas, proporcionando a decomposição de poluentes (GROMBONI; NOGUEIRA, 2008) A molécula de água

também pode sofrer fotólise, sendo que neste caso são gerados os radicais hidroxila e hidrogênio, conforme descrito pela equação 6.

$$H_2O \rightarrow \bullet OH + H \bullet$$
 (6)

Contudo, a fotólise direta apresenta menor eficiência quando comparada a processos que envolvem a geração do radical hidroxila (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993), por isso, em geral, emprega-se a radiação ultravioleta combinada a outro(s) oxidante(s), resultando em processos fotoquímicos ou fotocatalíticos com um incremento à eficiência destes.

Da mesma maneira, a radiação UV pode provocar danos no ácido desoxirribonucleico (DNA) de micro-organismos sendo por isso, empregada em processos de desinfecção, em comprimentos de onda de 253,7 nm, com o objetivo de provocar a destruição ou a inativação dos mesmos (USEPA, 1998).

Deve-se ressaltar que é possível o emprego da radiação ultravioleta emitida pelo sol nos processos de degradação, que possui uma série de limitações, mas que também diminui os custos do tratamento.

2.5.2. Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um ácido fraco e um importante agente oxidante $(E^0 = 1,78 \text{ V})$ que, quando se decompõe em água, gera a espécie HO_2 (equação 7), que desencadeia o processo de oxidação.

$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO_2^-$$
 (7)

Este composto apresenta diversas vantagens como grande disponibilidade no mercado, facilidade de armazenagem e manuseio, elevada solubilidade em água, baixo custo e alto custo-benefício, pois quando fotolizada gera dois radicais hidroxila (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Deve-se ainda destacar que o peróxido de hidrogênio, em contraste com muitos agentes oxidantes, não introduz no sistema substâncias que possam contaminar ou interferir no processo, a não ser água e oxigênio. Este pode oxidar diretamente sulfetos, sulfitos, nitritos, cianetos,

mercaptanas, entre outros.

Pode ser empregado como oxidante isoladamente, sendo que dessa maneira não se trata de POA, pois não ocorre a geração do radical hidroxila como quando combinado outro(s) oxidante(s), de modo a produzir este radical e obter-se maior poder de oxidação (TATAPUDI; FENTON, 1994).

2.5.3. Ozônio

O ozônio (O_3) é um gás incolor, de odor pungente, que possui poder oxidante de $E^0 = 2,07$ V. Devido a sua instabilidade, este, quando em água desionizada decompõe-se espontaneamente de acordo com uma cíclica cadeia de reações (Figura 6), que pode iniciar-se com qualquer uma das espécies e que desencadeia a decomposição de outras moléculas de ozônio, especialmente em pH alcalino (GLAZE, 1987). São produzidos 1,5 mols de •OH por mol de ozônio decomposto (USEPA, 1999).

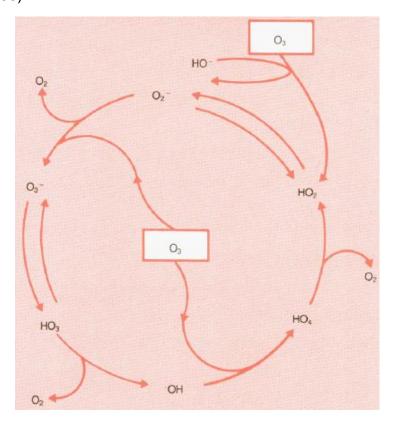


Figura 6 - Decomposição do ozônio em água destilada.

Fonte: Glaze (1987).

A maior dificuldade relacionada com o emprego de O₃ está relacionada com a baixa solubilidade da molécula em meio aquoso, fator que compromete sua eficiência, além do custo ainda ser superior aos demais oxidantes, tais como Cl₂ e H₂O₂ (BRITO; RANGEL, 2008; JARDIM; CANELA, 2004). Entretanto, cabe salientar que o custo de produção foi reduzido em cerca de 50% na última década (DA SILVA; JARDIM, 2006).

O ozônio atua como oxidante em matrizes aquosas em processo direto (molecular) ou indireto (radical hidroxila). O ozônio molecular pode reagir de forma direta com moléculas orgânicas ou inorgânicas, especialmente via adição eletrofílica, sendo esta reação com constates cinéticas (k) relativamente lentas, com valores entre 0,1 e 1000 L mol⁻¹ s⁻¹ e seletiva (equação 8). A limitação cinética, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização (CO₂ e H₂O), de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso. Esse processo pode ocorrer em meio alcalino, através dos radicais intermediários (principalmente o •OH) que possuem um poder de oxidação maior do que o do ozônio e, portanto, promovem reações mais rápidas (k ≈ 10⁸-10¹⁰ M⁻¹ s⁻1) e não seletivas (equação 9), sendo em geral a forma mais empregada em processos que visam a mineralização dos compostos (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; GLAZE, 1987; HOIGNI; BADER, 1976; 1983; HUANG; DONG; TANG, 1993; FREIRE; MAHMOUD, 2007). As variáveis de pH, temperatura e composição da solução submetida à tratamento permitem o predomínio de um dos tipos de reação, mas ambos mecanismos de oxidação tem sua importância.

$$O_{3+}C \text{ orgânico } \rightarrow C \text{ orgânico}_{ox}$$
 (8)

$$2O_3 + H_2O + pH \text{ alcalino} \rightarrow 2 \cdot OH + 2O_2 + HO_2 \cdot$$
 (9)

O ozônio é um gás instável que na maior parte das vezes em que é empregado é gerado *in situ* principalmente devido a questões econômicas e de segurança. Existem diversos métodos para a geração deste, contudo o mais comumente utilizado é conhecido como "efeito corona" (Figura 7) que consiste na passagem de ar ou de oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma descarga elétrica com elevada diferença de potencial, resultando na decomposição do oxigênio diatômico (equação 10) e posterior reação entre um oxigênio diatômico

e um oxigênio molecular (equação 11) (GLAZE, 1987):

$$O_2 \rightarrow O^{\bullet} + O^{\bullet}$$
 (10)

$$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3 \tag{11}$$

A eficiência da geração de ozônio depende da concentração e do fluxo de oxigênio utilizado (embora possa ser eficiente gerá-lo a partir do ar atmosférico, principalmente na escala de estação de tratamento de água e efluentes), contudo, um dos maiores limitantes a eficiência do processo de tratamento é a transferência da massa de ozônio da fase gasosa para a fase líquida, que depende do sistema de difusores utilizado. Por sua vez a decomposição deste é influenciada por parâmetros como temperatura, pH e qualidade da água (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Pode-se induzir a geração de radicais hidroxila a partir de moléculas de ozônio de distintas maneiras, e o emprego de oxidante(s) associado(s), ao pH alcalino ou utilizando-se as combinações O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, O₃/catalisador, o que aumenta a eficiência de geração destes e, portanto, a eficiência oxidativa do sistema (GLAZE, 1987; HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

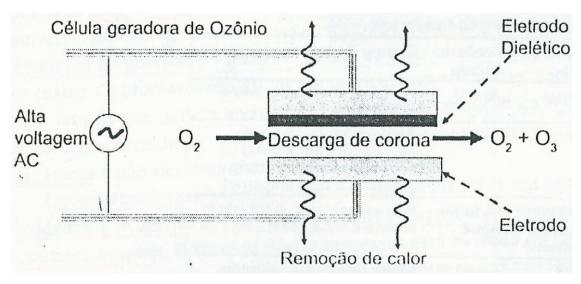


Figura 7 - Esquema de geração de ozônio por descarga elétrica (efeito corona). Fonte: Bila; Azevedo; Dezotti (2008).

2.5.4. Ozonização (O₃)

A ozonização se refere à oxidação provocada pelo ozônio molecular, favorecida em pH ácido, sendo suas reações mais lentas e seletivas do que a provocada pelos radicais hidroxila (Tabela 5).

Tabela 5 - Reações de decomposição do ozônio e suas respectivas constantes de reação em água pura.

Reação	Constante da reação			
Reação de Iniciação				
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2 \cdot + O_2^- \cdot$	70 M ⁻¹ s ⁻¹			
Reações de	Propagação			
$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{-\bullet} + H^{\bullet}$	$7.9 \times 10^5 \mathrm{s}^{-1}$			
$O_2^{-\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$5 \times 10^{10} \mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$			
$O_{3} + O_{2} \rightarrow O_{3} \rightarrow + O_{2}$	1,6 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹			
$O_3^- + H^{\bullet} \rightarrow HO_3^{\bullet}$	$5.2 \times 10^{10} \mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$			
$HO_3^{\bullet} \rightarrow O_3^{\bullet} + H^{\bullet}$	$3,3 \times 10^2 \mathrm{s}^{-1}$			
$HO_3^{\bullet} \rightarrow O_2 + {\bullet}OH$	1,1 x 10 ⁵ s ⁻¹			
$O_{3+} \circ OH \rightarrow HO_{4} \circ$	$2 \times 10^9 \mathrm{M}^{\text{-}1} \mathrm{s}^{\text{-}1}$			
$HO_4^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$	2,8 x 10 ⁴ s ⁻¹			
Reações de	e Terminação			
HO_4 • + HO_4 • \rightarrow H_2O_2 • + $2O_3$	5 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹			
HO_4 • + HO_3 • \rightarrow H_2O_2 • + O_3 + O_2	5 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹			

Fonte: Beltrán (2004).

Esse mecanismo tem relevância para compostos que reagem rapidamente com o O₃, como os que possuem ligações C=C, C=C-O-R-, átomos de N, P, O e S, com carga negativa e grupos funcionais como OH, CH₃, OCH₃. A ozonização também pode ser empregada quando objetiva-se a desinfecção, uma vez que o ozônio se difunde nas células e provoca a oxidação do DNA ou do RNA dos organismos (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

2.5.5. Ozonização em pH alcalino (O₃/OH⁻)

Na ozonização em pH alcalino a decomposição do ozônio em solução aquosa pode ser iniciada pelas espécies OH⁻ (meio alcalino), HO₂⁻, entre outras ou, devido a atuação de outros processos combinados, como o peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e catalisadores (ozonização catalítica), desencadeando reações de decomposição que geram espécies altamente reativas, sendo a principal delas o •OH (Tabela 6).

Tabela 6 - Reações de decomposição do ozônio e suas respectivas constantes de reação em água pura e pH alcalino.

Reação	Constante da reação			
Reações de Iniciação				
$O_{3+}OH^{-} \rightarrow HO_{2}^{-} + O_{2}$	40 M ⁻¹ s ⁻¹			
$O_3 + HO_2 \rightarrow HO_2 + O_3 \rightarrow$	$2.2 \times 10^6 \mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$			
Reações de P	ropagação			
$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{-\bullet} + H^+$	$7.9 \times 10^5 \mathrm{s}^{-1}$			
$O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$5 \times 10^{10} \mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$			
$O_{3+}O_{2}^{-\bullet} \rightarrow O_{3}^{-\bullet} + O_{2}$	1,6 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹			
$O_3^- + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2 + OH^-$	20-30 M ⁻¹ s ⁻¹			
$O_3 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2 {}^{\bullet} + O$	$3 \times 10^9 \mathrm{M}^{\text{-1}} \mathrm{s}^{\text{-1}}$			
$HO_2^- + H \rightarrow H_2O_2$	$5 \times 10^{10} \mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$			
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^{\bullet}$	0,25 s ⁻¹			
Reações de Terminação				
$O_{3+} \cdot OH \rightarrow O_{3+} OH^{-}$	$2.5 \times 10^9 \mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$			
•OH + $CO_3^- \rightarrow OH^- + CO_3^-$ •	$4.8 \times 10^8 \mathrm{M}^{\text{-1}} \mathrm{s}^{\text{-1}}$			
$CO_3 \cdot + O_3 \rightarrow (O_2 + CO_2 + O_2 \cdot)$	-			

Fonte: Beltrán (2004).

Portanto, em sistemas de tratamento que empregam a ozonização em meio alcalino, a oxidação dos compostos ocorre em processo radicalar, destacando-se por apresentarem reações rápidas e não seletivas.

Contudo, o aumento excessivo do teor de íons carbonato e bicarbonato faz com que estes atuem como sequestrantes do radical hidroxila (equações 12 e 13) e, consequentemente competidores, o que diminui a eficiência do processo de oxidação (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; USEPA, 1998).

$$\bullet OH + HCO_3^- \to CO_3^{\bullet}$$
 (12)

$$\bullet OH + CO_3^{-2} \rightarrow CO_3^{-\bullet} + OH^{-}$$
 (13)

2.5.6. Processo O₃/UV

No processo ozônio combinado à radiação ultravioleta, atuam conjuntamente três processos de degradação: fotólise direta, ozonização e oxidação por radicais hidroxila. Além da fotólise do contaminante (caso este absorva a radiação), ocorre a fotólise do ozônio dissolvido em água, com produção de peróxido de hidrogênio (equação 14), que é muito menos susceptível, mas também pode sofrer fotólise direta (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
 (14)

A partir deste ponto é desencadeada uma série de reações com a formação do íon hidroperóxido (HO_2), e das espécies intermediárias O_3 e OH_3 , onde então ocorre a conversão em radical hidroxila (Figura 8).

Além destas vias, o •OH pode ser produzido pelas interações entre O_3 , H_2O_2 e UV, e os contaminantes podem ser oxidados pelo H_2O_2 .

Ademais, se a lâmpada utilizada emitir radiação em comprimento de onda menor do que 310 nm ocorre a fotólise do ozônio, produzindo oxigênio molecular (equação 15), que reage com a água formando dois radicais hidroxila (equação 16) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O \tag{15}$$

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2 \cdot OH$$
 (16)

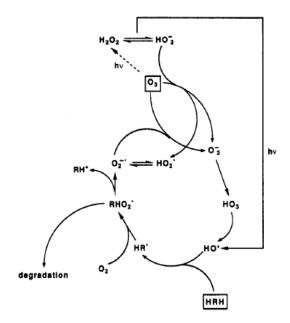


Figura 8 - Série de reações desencadeadas nos processos O_3/UV e O_3/H_2O_2 . Fonte: Peyton (1990).

Neste processo são consumidos 1,5 mols de O_3 , 0,5 mols de UV e 0,5 mols de H_2O_2 a cada mol de •OH formado (GLAZE; KANG, CHAPIN; 1987).

2.5.7. Processo O₃/H₂O₂

O processo que emprega ozônio e peróxido de hidrogênio combina as reações lentas e seletivas do ozônio com as reações rápidas e não seletivas promovidas pelo radical hidroxila, mas os contaminantes podem também ser oxidados pelo H₂O₂ (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

O H₂O₂ pode iniciar a decomposição do ozônio pela transferência de elétrons, que gera reações em cadeia com espécies reativas, especialmente o •OH (equações de 17-25) (Figura 8).

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + O_2 + HO_2 \bullet$$
 (17)

$$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+ \tag{18}$$

$$HO_2^- \leftrightarrow O_2^- + H^+$$
 (19)

$$HO_2 + O_3 \rightarrow O_3 + HO_2$$
 (20)

$$O_2 O_3 O_3 O_3 O_2$$
 (21)

$$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3 \tag{22}$$

$$HO_3 \rightarrow \bullet OH + O_2$$
 (23)

$$O_3 + \bullet OH \rightarrow O_2 + HO_2 \bullet \tag{24}$$

$$O_3 + HO_2 \bullet \rightarrow 2O_2 + \bullet OH \tag{25}$$

A cada mol de •OH formado no processo O_3/H_2O_2 são consumidos 1 mol de O_3 e 0,5 mols de H_2O_2 (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987).

2.5.8. Processo O₃/H₂O₂/UV

No processo que possui ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta combinados também atuam os mecanismos de fotólise direta, ozonização e oxidação por radicais hidroxila, de maneira análoga ao procedimento O₃/UV (descrito no item 2.5.6), sendo o radical hidroxila produzido ainda em maiores quantidades do que nos processos anteriores.

A radiação ultravioleta e a adição de peróxido de hidrogênio proporcionam uma cinética de reação mais favorável, devido à fotólise direta do contaminante e a decomposição dos oxidantes, bem como a elevada produção de radicais hidroxila através das diversas vias, conforme já descrito anteriormente.

Algumas das reações envolvidas no processo estão descritas nas equações 26-30 e possuem constantes de reação da ordem de 10⁸ a 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹.

$$H_2O_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO_2^-$$
 (26)

$$O_{3+}H_2O_2 \rightarrow O_2 + \bullet OH + HO_2 \bullet$$
 (reação muito lenta) (27)

$$O_{3+}HO_2 \rightarrow \bullet OH + O_2 \bullet + O_2 \tag{28}$$

$$O_{3+}O_2 \bullet \to O_3 \bullet + O_2 \tag{29}$$

$$O_3^{-\bullet} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} + O_2$$
 (30)

A combinação destes três processos já está comercialmente disponível, sendo o sistema Ultrox o mais conhecido. Trata-se de um sistema compacto (2 m x 1 m x 0,5 m), que possui uma capacidade de 600 litros e apresenta elevada eficiência na degradação de diversas substâncias orgânicas (USEPA, 1998).

2.6. Ensaios de Toxicidade

A toxicologia é uma ciência multidisciplinar que estuda os efeitos nocivos que as substâncias podem provocar nos organismos vivos. Possui diversas definições e tem como finalidade a prevenção de intoxicações, bem como permitir o diagnostico e tratamento destas O termo ecotoxicidade foi cunhado por René Truhaut em 1969 e se refere ao estudo das fontes de poluição naturais e sintéticas, bem como as interações entre estas substâncias e o ambiente e os efeitos que estas podem provocar em todo o ecossistema (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Dessa maneira, uma substância considerada tóxica não provoca necessariamente tais efeitos, uma vez que a toxicidade, ou capacidade de produzirem-se efeitos adversos, em um ser vivo, depende da concentração do toxicante, da via e do tempo de exposição e pelo comportamento deste no organismo (AZEVEDO; CHASIN, 2003) e, no ambiente, é influenciada pelas características do meio (como temperatura, presença de oxigênio, de agentes oxidantes ou redutores) e pela possibilidade de formação de subprodutos ou de interações antagônicas, sinérgicas ou aditivas entre substâncias químicas (VALENTIM; DEZOTTI, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Assim, os ensaios de toxicidade permitem obter informações sobre a potencialidade de uma ou mais substâncias apresentarem efeitos tóxicos, bem como a natureza e o grau de toxicidade destes. Dessa maneira, trata-se de uma importante ferramenta que, associada às análises físico-químicas, são utilizadas para se evitar, monitorar e avaliar os possíveis impactos que as substâncias químicas podem causar ao ambiente (VALENTIM; DEZOTTI, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006) e, portanto, constitui-se num importante instrumento de gerenciamento de recursos hídricos e tratamento de efluentes. As legislações ambientais, como a resolução Nº. 357 (BRASIL, 2005), também têm se aperfeiçoado e incluído critérios de toxicidade como condições de qualidade de água, para se determinar possíveis interações entre substâncias e para regular a emissão de efluentes (com a realização de ensaios ecotoxicológicos nos casos de necessidade de estabelecimento de critérios de toxicidade destes).

Os testes consistem na exposição de organismos-teste a varias diluições da

amostra a ser testada por um período determinado de tempo e, então, avalia-se a toxicidade por meio do efeito que a dose ou concentração de certa substância causa a determinado organismo, sendo que este efeito pode se referir a mortalidade, crescimento, reprodução, bioacumulação, entre outros. É importante ressaltar também, a necessidade de se realizar controles negativos e/ou positivos, ou seja, sem a presença da substância em estudo e com a presença de um agente tóxico de efeito conhecido, para que se assegure a viabilidade dos organismos empregados (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008).

Dentre estes, os testes de toxicidade aguda avaliam a mortalidade ou a imobilidade, efeitos que se manifestam de modo rápido e severo, após curto período de exposição (que em geral variam entre 0 e 96 horas), sendo os resultados expressos na concentração que provoca a imobilidade (CE₅₀) ou a letalidade (CL₅₀) de 50% da população de organismos. Os testes de toxicidade crônica apresentam como "end-point" (efeito avaliado em cada bioensaio) efeitos subletais (crescimento, fisiologia, reprodução, comportamento, entre outros) após um período prolongado de exposição, que pode ser parte ou a totalidade de seu ciclo de vida e como resultados podem ser determinados a CE₅₀, a CL₅₀ e outros. Contudo, em diversos casos, para a obtenção de resultados mais condizentes com o que possa realmente ocorrer no ambiente é necessária a aplicação dos dois testes, uma vez que os testes agudos não refletem os efeitos provocados pela exposição por um longo período de tempo às concentrações do toxicante (MAGALHÄES; FERRÃO FILHO, 2008; VALENTIM; DEZOTTI, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). Os cálculos de CE₅₀ e CL₅₀ podem ser obtidos por regressão linear com intervalo de confiança de 95%, realizada com auxilio do programa estatístico "Trimmed Spearman-Karber" (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1978).

Atualmente há uma grande diversidade de testes padronizados por órgãos e agências ambientais competentes de diversos países (ABNT e CETESB no Brasil, USEPA nos Estados Unidos e a Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento - OECD na Europa, por exemplo), que empregam distintos organismos e que podem ser realizados *in situ* ou em laboratório.

Deste modo, a seleção da espécie a ser utilizada deve levar em conta além de critérios como fácil manuseio, ciclo de vida de curta duração, disponibilidade de informação biológica e ecológica e boa reprodutibilidade dos dados, sua relevância em relação ao ecossistema estudado (representatividade, abundancia ou

importância econômica) alta sensibilidade, a ampla variedade de contaminantes, inclusive em concentrações ambientais, entre outros (ELDER, 1990).

É desejado portanto que não se utilizem organismos exóticos ao ecossistema estudado, uma vez que estes além de não representativos oferecem risco ao ambiente, podendo provocar outros problemas decorrentes de sua utilização. Ademais, é altamente recomendável que se empreguem organismos de distintos níveis tróficos (produtores, consumidores primários e secundários) para uma melhor avaliação dos efeitos, pois os toxicantes podem afetar os organismos de forma muito diferente e as sensibilidades entre estes são distintas (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008; VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

Um organismo-teste comumente utilizado para representar o nível trófico dos produtores na cadeia alimentar é a alga verde unicelular *Pseudokirchneriella subcapitata* (antigamente conhecida como *Selenastrum capricornutum*). Suas células lunadas (em forma de foice), dispostas isoladas ou na forma de colônias, são encontradas em uma grande diversidade de ambientes de água doce ao redor do mundo e amplamente empregadas em estudos toxicológicos, devido a sua representatividade, aliada a facilidade e os baixos custos requeridos na manutenção, diversidade de informações sobre a espécie e base de dados, já que também é empregada em estudos de registros de produtos químicos, incluso agrotóxicos.

As algas quando expostas a uma substância tóxica apresentam inibição em seu crescimento, detectada uma vez que se conhece previamente o número de células aproximado que foi inoculado e, após as 72 horas de exposição, conta-se o número de células de cada uma das replicatas das diluições estudadas e comparase com o crescimento observado no controle negativo (BLAISE; FORGET; TROTTIER, 2000).

Por sua vez a *Daphnia magna*, vulgarmente conhecida como pulga da água, um microcrustáceo de água doce, possui cerca de 1,5 mm de comprimento e, como todos os crustáceos, uma carapaça. No ambiente natural há um predomínio natural de fêmeas, sendo que nas condições requeridas pelos testes, estas se reproduzem por partenogênese (reprodução assexuada, que evita variabilidade genética), gerando numerosos filhotes idênticos à mãe, liberados no meio pelo processo de muda, que consiste na troca da carapaça de dois em dois dias, com exceção da primeira ninhada, que requer de seis a dez dias de idade.

Seu emprego apresenta diversas vantagens como estarem inclusos em testes

reconhecidos pelas legislações nacional e europeia, amplo conhecimento, facilidade de cultivo, manutenção e baixo custo, além de possuírem ciclo de vida curto e reprodução frequente, o que permite uma rápida obtenção de respostas e a constante realização de testes. Expõem-se os organismos a diversas concentrações e, após 48 horas, estes dados permitem o cálculo da concentração que levou a morte 50% dos neonatos em relação a um controle negativo (DUKTA, 1997).

Outro organismo empregado é a *Hydra attenuata* (também conhecida como *Hydra vulgaris*), um cnidário de água doce que apresenta em uma extremidade do corpo uma boca rodeada de tentáculos (ocupa o nível trófico de consumidor secundário na cadeia alimentar) e se reproduz por brotamento.

Este organismo-teste possui uma estrutura com alta capacidade de detecção de toxicidade e apresenta alterações morfológicas nos tentáculos ao longo da sua exposição a agentes tóxicos, que pode ser verificada em quatro estágios distintos e muitas vezes progressivos a partir do seu estágio normal: (I) aparecimento de bulbos nas extremidades dos tentáculos; (II) encurtamento dos tentáculos, (III) estágio tulipa; (IV) desintegração e morte. Devido a este fato e aliado a outras vantagens como a facilidade de cultivo, manutenção e execução dos testes, baixos custos requeridos, taxas de reprodução rápidas e sua ampla distribuição nos mananciais de água doce ao redor do mundo, a *Hydra attenuata* é considerada representativa e têm sido amplamente empregada em estudos ecotoxicológicos (TROITTIER et al.,1997).

3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

O presente trabalho tem por objetivo a mineralização de duas importantes moléculas orgânicas, o timol (2-isopropil-5-metil fenol – $C_{10}H_{14}O$) e o bisfenol-A (4,4-isopropilidenodifenol – $C_{15}H_{16}O_2$), em meio aquoso, por meio da tecnologia de Processos Oxidativos Avançados, empregando ozônio e radiação ultravioleta. Adicionalmente utilizou-se o peróxido de hidrogênio para a mineralização do timol.

O estabelecimento de procedimentos para a correta destinação de resíduos químicos de amostras de água preservadas com timol gerados nos laboratórios do CENA é a necessidade mais urgente em termos de gerenciamento identificada na última reavaliação periódica que o Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos (PGRQ) contempla. Além do mais, este tratamento pode ser adaptado às condições industriais, uma vez que esta molécula tem aplicações em produtos de diversos segmentos deste ramo.

O composto bisfenol-A foi empregado devido ao fato de ser uma substância emergente em compartimentos ambientais que pode causar disfunções no sistema endócrino de humanos e de seres vivos. Devido à importância de se tratar resíduos que possam conter este composto, estudou-se a degradação desta molécula simulado a condição de um resíduo industrial, buscando-se colaborar com a minimização dessa problemática.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Durante o desenvolvimento do trabalho fez-se uso dos reagentes apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Reagentes utilizados no projeto.

Reagente	Fórmula Química
Timol	C ₁₀ H ₁₄ O
Bisfenol-A	$C_{15}H_{16}O_2$
lodeto de potássio	KI
Hidróxido de sódio	NaOH
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2
Fosfato de sódio dihidratado	Na ₂ HPO ₄ •2H ₂ O
Fosfato mono e dipotássico	KH ₂ PO ₄ e K ₂ HPO ₄
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Ácido clorídrico	HCI
Metanol	CH₃OH
Tiossulfato de sódio pentahidratado	$Na_2S_2O_3$ •5 H_2O
Carvão ativado granulado	nC - Carbono Amorfo
Amido solúvel	$C_6H_{10}O_5$
Cloreto de amônia	NH ₄ CI
Tetraborato de sódio	Na ₂ B ₄ O ₇
Sulfanilamida	$C_6H_8N_2O_2S$
N-(1-naftil) etilenodiamino dicloreto	$C_{12}H_{16}CI_2N_2$
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Na₂EDTA dihidratado	$C_{10}H_{12}CuN_2Na_2O_8$ •2 H_2O
Ácido bórico	H_3BO_3
Nitrato de sódio	NaNO ₃
Sulfato de magnésio hexa e heptahidratado	MgSO ₄ •6H ₂ O e MgSO ₄ •7H ₂ O
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃
Cloreto de cobre dihidratado	CuCl ₂ •2H ₂ O
	(continua)

	(conclusão)
Cloreto de zinco	$ZnCl_2$
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl ₂ •2H ₂ O
Cloreto de manganês tetrahidratado	MnCl ₂ •4H ₂ O
Cloreto de cobalto hexahidratado	CoCl ₂ •6H ₂ O
Cloreto de magnésio hexahidratado	$MgCl_2•6H_2O$
Cloreto de ferro hexahidratado	FeCl ₃ •6H ₂ O
Molibdato de sódio dihidratado	$Na_2MoO_4•2H_2O$
Fosfato de potássio	K_2HPO_4
Carbonato de cálcio	CaCO ₃
Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
Cloreto de sódio	NaCl
N-tris (hidroximetil) ácido metil	C ₆ H ₁₅ NO ₆ S
1-2 aminoetanesulfônico (Tampão TES)	O61 11514O6S

Todos os reagentes utilizados são de qualidade analítica.

Fez-se uso, também, dos seguintes organismos nos testes de ecotoxicológicos no Laboratório de Ecologia Aplicada do CENA/USP: o microcrustáceo *Daphnia magna*, o celenterado *Hydra attenuata* e a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*.

4.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento dos trabalhos foram:

• Sistema completo para tratamento de resíduos, projetado e com montagem realizada no Laboratório de Tratamento de Resíduos Químicos do CENA/USP, e composto por: coluna de reação - tubo de vidro de 16 mm de diâmetro e 1.500 mm de altura, com base em vidro sinterizado para reduzir tamanho das bolhas de gás, facilitar a difusão e solubilização do ozônio em fase aquosa; concentrador de O₂ marca Respironics - equipamento com capacidade de concentrar O₂ com eficiência variável entre 92 e 94%, obtida por sistema de coluna composto por zeólitas seletivas; gerador de O₃ marca Panozon – com geração por "efeito corona" e composto de 2 células, com capacidade de geração variável obtida por um

potenciômetro, variando-se a frequência de corrente elétrica, sendo a capacidade máxima nominal de 24 g h⁻¹ de O₃; **reator de lâmpadas UV** - com quatro lâmpadas de 8 watts cada, de frequência de 254 nm (UV-C), com possibilidade de acionamento independente, podendo-se variar a potência de 0 a 32 watts; **bomba peristáltica marca Provitec** - para recirculação dos fluidos em tratamento, com vazão variável entre 0 - 100 L min⁻¹; **banho ultratermoestatizado marca Biotech** - com capacidade máxima de 20 litros, com a finalidade de controlar a temperatura das células do ozonizador em torno de 20°C; **destruidor de O**₃ coluna de vidro de 100 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno, preenchida com carvão ativado, com o objetivo de reter o excedente de gás durante os tratamentos; **rotâmetro para gases marca Dwyer RMA-SSV 2**" - para controle da vazão do gás na mistura gasosa (O₂ e O₃), disposto entre o ozonizador e a entrada de gás da coluna de reação; **válvulas** - de vidro e teflon com três vias; oring's; parafusos e mangueiras de polietileno, politetrafluoretileno (PTFE ou teflon) e silicone, realizando as interligações entre os equipamentos.

Outros equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho foram:

- Analisador de carbono orgânico total SHIMADZU, TOC 5000A;
- Espectrofotômetro FEMTO, modelo 700 PLUS;
- Agitador magnético Marconi, modelo MA-085;
- pHmetro Testo, modelo 252;
- Refrigerador;
- Autoclave;
- Incubadora;
- Mesa agitadora;
- Lupa Leica, modelo Zoom 2000;
- Microscópio óptico Carl Zeiss Jena modelo Jenamed 2;
- Balança de precisão And, modelo ER-182A (0,0001 g);
- Capela com exaustor, acoplada a lavador de gases ácidos e filtro para vapores orgânicos;
- Cronômetros de precisão;
- Micropipeta 20 1.200 μL;
- Suporte com garras emborrachadas para sustentação dos tubos de reação e buretas;

- Rolhas de borracha para os tubos de vidro;
- Seringas plásticas (com agulhas) de 0,001 L e 0,01 L,

4.3. Vidraria

A vidraria empregada foi a usual em laboratórios:

- Balões volumétricos com capacidade para 0,5 L, 1 L e 2 L;
- Béqueres
- Provetas
- Pipetas volumétricas de vários volumes;
- Frascos âmbar com tampas 1 L e 4,5 L;
- Frascos de cintilação de 0,02 L com tampas;
- Frascos vidro de 0,005 L com tampas;
- Erlenmeyers de 0,25 L e 0,5 L;
- Tubos de reação em vidro de 0,5 m de comprimento e 0,03 m de diâmetro e parede de aproximadamente 2 mm e bordas reforçadas;
- Cubetas de vidro borossilicato e de quartzo;
- Microbureta de 0,002 L;
- Bureta de 0,05 L;
- Bastão de agitação;

4.4. Linha de Tratamento

O tratamento das soluções foi realizado em um sistema desenvolvido no próprio Laboratório de Tratamento de Resíduos do CENA/USP, envolvendo o uso de ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio como oxidantes, no qual foram estudados tratamentos para soluções de cianeto e fenol (NOLASCO, 2009).

A operação da linha de tratamento (Figura 9) se dá em sistema fechado

(interligado por mangueiras, válvulas e conexões de polietileno, politetrafluoretileno e silicone), onde o resíduo a ser tratado, inicialmente numa proveta, é admitido no sistema com o auxílio de uma bomba peristáltica com vazão definida e, então, alimenta a coluna de reação fabricada em vidro.

Ao mesmo tempo, ocorre a concentração do oxigênio atmosférico em equipamento específico, realizada a partir de colunas preenchidas com zeólitas (peneira molecular específica) com capacidade de concentrar O2 com eficiência entre 92 e 94 ± 2%, sendo função da vazão de ar empregada. O fluxo de oxigênio da ordem de 1 L min⁻¹ é então enviado ao gerador de ozônio que, por "efeito corona", gera o gás oxidante in situ. O gerador de ozônio tem o seu funcionamento em temperatura de trabalho controlada em aproximadamente 20°C através de uma unidade de refrigeração e recirculação de água. A entrada deste fluxo de gás (mistura de ozônio e oxigênio) na coluna de reação é controlada por um rotâmetro em uma vazão de 1 L min⁻¹ e por um difusor de vidro sinterizado, com a finalidade de aumentar a eficiência da transferência do ozônio da fase gasosa para a fase liquida. Ademais, o fluxo de gás entra em contracorrente à solução a ser tratada, também de modo a aumentar a eficiência do processo de difusão. O gerador de ozônio utilizado (Panozon) tem capacidade nominal de gerar até 24 g h⁻¹ do oxidante (O₃). A quantificação do gás ozônio foi obtida fazendo-se uso do método iodométrico (INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, 1996).

O H₂O₂ é adicionado no sistema por meio de uma seringa de plástico, e com auxílio da bomba peristáltica, a mistura é direcionada a um equipamento de UV, dotado de quatro lâmpadas de frequência de 254 nm e 8 watts de potência cada, dispostas ao redor de um tubo de quartzo e isolados por uma proteção de aço inox. Posteriormente a mistura retorna à coluna, promovendo sua recirculação.

Por fim, o sistema possui um destruidor de ozônio residual, composto de uma coluna de vidro preenchida com carvão ativado granulado que sofre combustão no caso de excesso de ozônio, evitando a liberação deste gás na atmosfera.

Os testes de tratabilidade em sistema de batelada das soluções aquosas contendo timol e bisfenol-A foram realizados utilizando-se cerca de 10% da capacidade de produção de ozônio do equipamento, combinado ou não com a radiação ultravioleta (ou seja, nenhuma lâmpada, 1 lâmpada ou as 4 lâmpadas acesas ao longo do período de teste) e peróxido de hidrogênio.

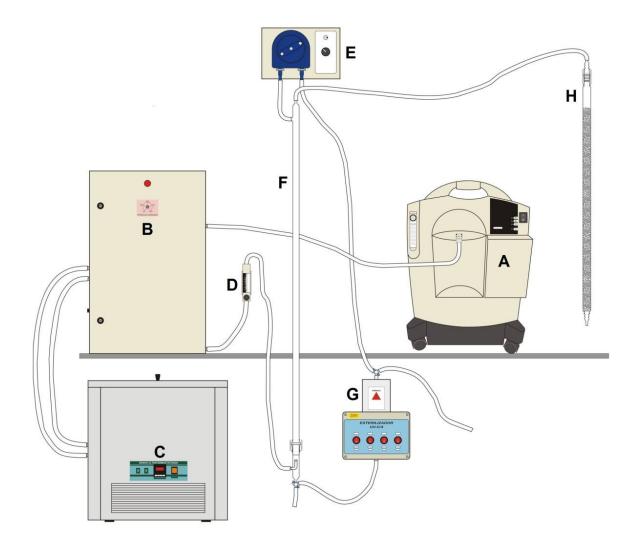


Figura 9 - Esquema do sistema de tratamento dotado de: A) concentrador de oxigênio; B) gerador de ozônio; C) unidade de refrigeração e recirculação;
D) rotâmetro para controle da vazão de entrada de gases no sistema; E) bomba peristáltica; F) coluna de reação; G) equipamento de UV dotado de 4 lâmpadas de 8 watts cada, dispostas ao redor de um tubo de quartzo, H) sistema de destruição de ozônio excedente.

A quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) utilizada no processo de tratamento do timol foi obtida a partir da estequiometria da reação de oxidação (equação 31) apresentada no item 4.5.

4.4.1. Vazão da Bomba Peristáltica

A bomba peristáltica apresenta uma faixa de trabalho que varia entre 17,5 a 98,5 L h⁻¹, sendo a vazão empregada na linha de tratamento estabelecida em 27 L h⁻¹ utilizando-se água desionizada. Portanto, nos ensaios de tratabilidade de timol e bisfenol-A, considerando-se o tempo de tratamento de 90 e 60 minutos respectivamente, pode-se estimar que as soluções recirculam pelo sistema por 135 e 90 ciclos.

4.4.2. Quantificação da Geração de Ozônio

A capacidade de geração do gás ozônio em equipamento Marca Panozon foi estabelecida através do método titulométrico (INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, 1996) e através de medidas de frequência (kHz), utilizando-se multímetro marca Icelmanaus, modelo MD – 6210 para aferir a geração de ozônio em laboratório. Regulou-se a vazão do gás que flui do concentrador para o gerador em 1 L min⁻¹ e, no tempo de leitura de 1 minuto, realizaram-se medições entre as frequências de 4,005 a 3,205 kHz.

4.5. Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Timol

Os ensaios envolvendo o tratamento de timol foram conduzidos na linha apresentada na Figura 9, a partir de solução aquosa contendo 200 mg L⁻¹ de TOH, procurando-se obter as mesmas condições do resíduo gerado na Instituição. Os testes foram realizados em triplicata, coletando-se amostras (5 mL) nos tempos de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. As condições envolvidas em cada tratamento podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8 -	Combinações	entre	oxidantes	$(O_3,$	H_2O_2	e UV)	e pH,	avaliados	para
	tratamento de	soluçõ	ões aquosa	as de	timol.				

Tratamentos	UV ⁽¹⁾	$H_2O_2^{(2)}$	рН
T1	0	0	3
T2	0	0	11
Т3	0	1.176	3
T4	0	1.176	11
Т5	0	2.352	3
Т6	0	2.352	11
T7	8	0	3
Т8	8	0	11
Т9	8	1.176	3
T10	8	1.176	11
T11	8	2.352	3
T12	8	2.352	11
T13	32	0	3
T14	32	0	11
T15	32	1.176	3
T16	32	1.176	11
T17	32	2.352	3
T18	32	2.352	11

⁽¹⁾ radiação ultravioleta (watts); (2) peróxido de hidrogênio (mg); o O₃ foi mantido com taxa fixa (8% da capacidade nominal do ozonizador) para todos os tratamentos.

A razão H₂O₂/TOH foi calculada com base na quantidade total de peróxido de hidrogênio necessária para oxidar o timol, conforme descrito pela equação 31.

$$C_{10}H_{14}O + 26 H_2O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 33 H_2O$$
 (31)

Desta maneira são necessárias 884 gramas de H_2O_2 para oxidar 150,22 gramas de timol, o que corresponde a 1.176 mg de H_2O_2 para os 200mg de TOH utilizados. No mesmo sistema pode-se verificar a influência do H_2O_2 no processo de mineralização do timol, sendo que para tanto foi utilizado um excesso de 100% do oxidante, ou seja, 2.352 mg. Em todos os ensaios procurou-se manter a geração de

ozônio em 1,98 g h⁻¹.

Após a finalização desta etapa de testes, avaliou-se o tratamento do resíduo gerado na Instituição, fazendo-se uso das melhores condições em termos de mineralização da molécula de timol, a partir dos resultados de carbono orgânico total (COT) obtido nos testes com a solução de timol.

Nos testes com emprego dos resíduos de TOH gerados no CENA/USP, preparou-se uma amostra composta, obtida a partir de volumes iguais (200 mL) coletados de doze bombonas (recipientes de polipropileno com capacidade para 50 litros) utilizadas para o armazenamento destes resíduos e dispostos no entreposto de resíduos químicos da Instituição. As referidas bombonas foram cadastradas (banco de dados) no programa de gerenciamento de resíduos químicos do CENA/USP e algumas informações são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Informações das bombonas das quais se preparou o resíduo composto, submetido a tratamento.

Código	Volume armazenado	Data inicial de estocagem
	(litros)	
324	50	20/07/2007
325	50	20/07/2007
326	42	20/07/2007
328	50	20/07/2007
358	50	13/12/2007
360	40	13/12/2007
375	40	23/06/2008
376	47	23/06/2008
377	50	23/06/2008
396	40	06/02/2009
397	45	06/02/2009
447	50	27/04/2010

4.6. Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Bisfenol-A

Nos testes de tratabilidade das soluções aquosas contendo bisfenol-A, utilizou-se solução com concentração de 25 mg L⁻¹ de BPA, de maneira a simular as condições de um efluente industrial (IOAN, et al., 2007; RIVAS, et al., 2008; TORRES, et al., 2007a; TORRES, et al., 2007b). Os demais parâmetros envolvidos no processo de tratamento da molécula de bisfenol-A podem ser observados na Tabela 10, sendo as coletas de amostras realizadas nos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 10 - Combinações entre oxidantes (O₃ e UV) e pH, avaliados para tratamento de soluções aquosas de bisfenol-A.

Tratamentos	UV ⁽¹⁾	рН
T1	0	3
T2	0	11
Т3	8	3
T4	8	11
T5	32	3
Т6	32	11

⁽¹⁾ radiação ultravioleta (watts); o O₃ foi mantido com taxa fixa (8% da capacidade nominal do ozonizador) para todos os tratamentos.

O peróxido de hidrogênio não foi empregado como uma das variáveis dos tratamentos estudados para a molécula de bisfenol-A levando-se em consideração a baixa concentração de BPA empregada e, o fato de que durante o processo de tratamento, a interação entre o O₃ e a radiação UV produz peróxido de hidrogênio. A geração de ozônio, em todos os ensaios, foi mantida em média a 1,98 g h⁻¹.

4.7. Manutenção dos Organismos Testes

4.7.1. Daphnia magna

As culturas de *Daphnia magna* foram iniciadas a partir de fêmeas cedidas pelo Laboratório de Ecologia Aplicada do CENA/USP e mantidas segundo as normas da OECD (1998).

Os organismos foram cultivados em béquer de 2 litros de capacidade, contendo 20 fêmeas, meio de cultura com dureza total entre 250 \pm 25 mg L⁻¹ de CaCO₃ e pH entre 7 e 8, após 48 horas de aeração.

O meio de cultivo estoque foi trocado três vezes por semana, bem como a retirada dos filhotes e a alimentação dos organismos. Esta foi realizada com uma solução de suspensão da *alga Pseudokirchneriella subcapitata* (densidade de 10⁵ indivíduos mL⁻¹), 5 g L⁻¹ de fermento biológico e 5 g L⁻¹ de ração para trutas, dissolvidos em água destilada e aerada por sete dias, sendo o sobrenadante filtrado em camada de gazes de algodão para ser empregado como alimento.

4.7.2. Hydra attenuata

As culturas de *Hydra attenuata* são provenientes do laboratório de Ecotoxicologia do Saint Lawrence Centre, Montréal, Canadá e a manutenção destas foi realizada segundo a metodologia descrita por Troittier et al. (1997).

O meio de cultura foi preparado com 2,94 gramas de cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂•2H₂O) e 2,20 gramas de N-tris (hidroximetil) ácido metil 1-2 aminoetanesulfônico (tampão TES) e 0,080 g de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), dissolvidos em 20 litros de água destilada, pH corrigido para 7,00 ± 0,1. Os organismos foram cultivados incubados a temperaturas entre 20 a 24°C, sob fotoperíodo de 12 horas de luz e escuro e alimentados com organismos de *Artemia salina*, cultivada em meio preparado a partir de 10 g de cloreto de sódio dissolvidos em um litro de água destilada.

4.7.3. Pseudokirchneriella subcapitata

As culturas de *Pseudokirchneriella subcapitata* foram iniciadas a partir de inócuos cedidos pelo laboratório de Ecotoxicologia do Saint Lawrence Centre, Montréal, Canadá e criadas segundo as recomendações de Blaise et al (2000).

O meio de cultivo foi preparado a partir de 1 mL de cada uma das 5 soluções estoque distintas, compostas de macro e micronutrientes (Tabela 11), diluídos em 1 litro de água destilada. O pH foi então corrigido para 7,00 ± 0,1 e a solução autoclavada a uma temperatura de 121°C por 30 minutos.

A cultura, incubada neste meio de cultivo, foi mantida a temperatura ambiente e sob iluminação contínua de 4.000 ± 10% lux, sob agitação continua em mesa agitadora. Semanalmente transferiu-se de 1 a 2 mL para um novo de meio de cultivo para assegurar o suprimento das células.

Tabela 11 - Composição das soluções estoque para preparo do meio de cultura do organismo *Pseudokirchneriella subcapitata*.

Soluções estoque	Compostos	Quantidade utilizada em 500mL
Micro nutrientes 1	MgCl ₂ •6H ₂ O	6,08g
	CaCl ₂ •2H ₂ O	2,20g
	H_3BO_3	92,8mg
	MnCl ₂ •4H ₂ O	208,0mg
	$ZnCl_2$	1,64mg
	FeCl ₃ •6H ₂ O	79,9mg
	CoCl ₂ •6H ₂ O	0,714mg
	Na ₂ MoO ₄ •2H ₂ O	3,63mg
	CuCl ₂ •2H ₂ O	0,006mg
	Na ₂ EDTA•2H ₂ O	150,0mg
Macro nutriente 2	NaNO ₃	12,75g
Macro nutriente 3	MgSO ₄ •7H ₂ O	7,35g
Macro nutriente 4	K_2HPO_4	0,522g
Macro nutriente 5	NaHCO ₃	7,50g

Fonte: Blaise et al. (2000).

4.8. Avaliação da Eficiência dos Tratamentos

É de extrema necessidade avaliar-se a degradação das moléculas envolvidas, ou seja, a conversão do carbono orgânico, de modo a se poder afirmar que tanto o contaminante quanto os possíveis subprodutos formados foram degradados ou convertidos em produtos finais inócuos (GÁLVEZ et al., 2001). Dessa maneira, utilizou-se das seguintes metodologias para monitoramento: análises de carbono orgânico total, fenóis totais e ensaios toxicológicos.

4.8.1. Carbono Orgânico Total

A avaliação da eficiência de mineralização das moléculas de timol e bisfenol-A foram realizadas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP, através da análise de carbono orgânico total, por meio de analisador infravermelho modelo TOC-5000A (Total Organic Carbon Analyser) da Shimadzu.

As amostras coletadas ao longo dos testes de degradabilidade foram acondicionadas em frascos de vidro com capacidade de aproximadamente 5 mL, previamente lavados com água desionizada e calcinados em mufla a 520°C por 360 minutos, sendo em seguida resfriados a temperatura ambiente (cerca de 25°C) para posterior utilização. As tampas plásticas e não porosas de polietileno foram lavadas com o detergente Extran 10%, para remover possível contaminação de matéria orgânica e enxaguadas com água do purificador Barnestead. Os frascos foram preenchidos em sua capacidade total (sem "head space", para evitar a presença de oxigênio, o que poderia provocar oxidação da matéria orgânica e promover erro analítico), hermeticamente fechados e mantidos sob-refrigeração (4°C), por período não superior a 2 dias e enviados para análise.

Para as medidas de carbono orgânico total as amostras foram previamente acidificadas (com 500 μL de HCl 2 Mol L⁻¹) e borbulhadas por aproximadamente cinco minutos. Foram então injetadas no equipamento e conduzidas a um forno, onde ocorre a oxidação catalítica à alta temperatura (680°C), ou seja, a matéria orgânica é oxidada à CO₂, determinado por um sensor de infravermelho não

dispersivo. A área do sinal de pico do dióxido de carbono é convertida em concentração de COT (mg L⁻¹ de C), utilizando uma curva de calibração obtida com padrões de biftalato de potássio, diluídos a partir de uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ (que contém 0,2125 gramas deste em um litro de água, obtida do purificador Barnestead).

A partir da equação 32, foi obtida a eficiência de remoção da carga orgânica em termos percentuais (Ef %).

$$Ef (\%) = [(COT(t0) - COT(t))/ COT(t0)]*100$$
(32)

Sendo: COT (t0) = teor de carbono orgânico total (mg L^{-1} de C) presente na amostra inicial (t = 0) e COT (t) = teor de carbono orgânico total presente na amostra coletada no processo de tratamento (t = tempo de tratamento).

Além dos frascos utilizados para a coleta das amostras, todas as vidrarias foram lavadas com detergente Extran 10% e enxaguadas com água do purificada no equipamento Barnestead, a fim de se evitar possível contaminação que possa ocasionar erros nas análises de carbono orgânico total.

4.8.2. Análise de Fenóis Totais

As análises de fenóis foram realizadas por dois laboratórios particulares, sendo realizadas por meio do método de extração por clorofórmio (5530C Phenols - Chloroform Extraction Method) do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21th edition – AWWA; APHA; WEF (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 1999) e da análise de fenóis por espectrofotometria, manual 4-aminoantipirina com destilação USEPA SW 846-9065 (USEPA, 1986).

Estas análises foram aplicadas às soluções e ao resíduo de timol, antes e após o tratamento que obteve a melhor eficiência na remoção de carbono orgânico total e, também, para a solução de bisfenol-A após o tratamento mais eficiente.

Posteriormente, os valores obtidos nestas análises foram comparados aos padrões de fenóis totais exigidos para a disposição de efluentes em corpos hídricos, dado pela resolução Nº. 397 (BRASIL, 2008), que altera o art. 34 da resolução Nº.

357 (BRASIL, 2005), ambas do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

4.8.3. Ensaios de Toxicidade

Os testes toxicológicos foram realizados no Laboratório de Ecologia Aplicada do CENA/USP. Para comprovar as condições de manutenção e integridade das culturas de organismos testes aplicam-se, periodicamente, testes de sensibilidade nos organismos, utilizando como substância de referência o cloreto de sódio (SANTOS; VICENSOTTI; MONTEIRO, 2007).

Os testes foram realizados com o resíduo e a solução de timol e para a solução de bisfenol-A sem tratamento e com os tratamentos que alcançaram as melhores eficiências na remoção de carbono orgânico total. De modo a evitar que o ozônio e o peróxido de hidrogênio residual provocassem interferência e/ou possíveis erros, ambas as soluções e o resíduo foram submetidos à etapa de eliminação dos oxidantes em excesso por simples processo de agitação antes de empregados nos testes toxicológicos. Da mesma maneira, como a concentração hidrogeniônica pode comprometer os testes, todas as soluções tiveram seus valores de pH corrigidos para $7,00 \pm 0,5$.

4.8.3.1. Daphnia magna

O teste com o organismo *Daphnia magna* foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Dutka (1997), utilizando-se cinco neonatos com até 24 horas de idade por triplicata, dispostos em frascos de poliestireno de 50 mL de capacidade.

Foram testados, em triplicata, o resíduo de timol e as soluções de timol e bisfenol-A sem tratamento, bem como os que alcançaram as melhores eficiências de tratamento, nas concentrações de 1,5625%, 3,125%, 6,25%, 12,5%, 25%, 50% e 100%, diluídos com o meio de cultivo, totalizando um volume de 30 mL. Como controle negativo utilizou-se apenas o meio de cultivo (OECD, 1998).

Os indivíduos foram expostos por 48 horas, a aproximadamente 22°C em incubadora sob fotoperíodo de 12 horas de luz e escuro. O resultado considera a relação da mortalidade em relação ao controle, expressa em concentração letal que provoca a morte de 50% dos organismos [Concentração Letal: CL₅₀ (48h)] calculada de acordo com o método "Trimmed Spearman-Karber" (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1978).

4.8.3.2. Hydra attenuata

Os testes ecotoxicológicos com *Hydra attenuata* foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Trottier et al. (1997) e em triplicata. A solução e o resíduo de TOH e a solução de BPA não tratadas e após o melhor tratamento, foram testados nas concentrações de 1,5625%, 3,125%, 6,25%, 12,5%, 25%, 50% e 100% e diluídos no meio de cultivo, sendo que como controle negativo foi utilizado o próprio meio.

Dessa maneira, cada cavidade das placas multiescavadas de poliestireno foi preenchida com 4 mL de volume da concentração testada e 3 indivíduos por réplica (sem brotos ou danos morfológicos), posteriormente incubadas a 22°C por 96 horas.

Com auxilio de uma lupa (Leica, modelo Zoom 2000) foram realizadas leituras de 24 em 24 horas, verificando os efeitos sub-letais e a mortalidade dos indivíduos. Em geral os danos morfológicos (Figura 10) iniciam com a formação de bulbos nas extremidades dos tentáculos, seguido de encurtamento dos mesmos, com possível perda destes no caso da solução apresentar elevada toxidade, o que corresponde ao estágio "tulipa" e o estágio seguinte corresponde à morte do organismo (MESSIAS, 2008). A partir de então foram estimadas a [(Concentração Letal: CL₅₀ (96h)] e a [(Concentração Efetiva: CE₅₀ (96h)], segundo o método "Trimmed Spearman-Karber" (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1978).



Figura 10 - Estágios de danos morfológicos observados nos indivíduos de *Hydra attenuata*.

Fonte: Messias (2008).

4.8.3.3. Pseudokirchneriella subcapitata

O teste com a alga *P. subcapitata* seguiu a metodologia descrita por Blaise et al. (2000). Para este teste foram utilizadas culturas de aproximadamente 6 dias, 25 mL do meio de cultura (descrito no item 4.5.3.) e solução tampão de 1 mL da solução estoque 5, dissolvidos em 1 litro de água destilada e autoclavados a 121°C por 30 minutos. A determinação do número de células desta cultura foi realizada através de um microscópio ótico (marca Carl Zeiss Jena modelo Jenamed 2) com contagem manual na câmara de Neubauer. A partir de então foi pipetado um inócuo de concentração de 2,6 x 10⁶ células mL⁻¹ que, misturado a 18 mL do meio de cultivo, foi utilizado para a inoculação das células nas amostras testadas.

Os indivíduos foram expostos ao resíduo de TOH e às soluções de TOH e BPA sem tratamento e que alcançaram as melhores eficiências de tratamento, nas concentrações de 1,5625%, 3,125%, 6,25%, 12,5%, 25%, 50% e 100%, diluídos em meio de cultivo e dispostos em frascos de vidro. Foram preparados cinco controles negativos com algas inoculadas em meio de cultivo.

Todos os frascos foram vedados com filme plástico transparente e incubados sob iluminação continua (4.000 ± 10% lux) com lâmpadas frias fluorescentes por um período de 72 horas, sob agitação contínua em mesa agitadora.

Após este período realizou-se nova contagem das células em câmara de Neubauer e microscópio ótico, verificando a inibição de crescimento, expresso em [(Concentração de Inibição: CI₅₀ (72h)], de acordo com o método "Trimmed Spearman-Karber" (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1978).

4.9. Análise Estatística

Os resultados de remoção de carbono orgânico total, tanto de timol quanto de bisfenol-A, foram submetidos à análise de variância e ao teste de comparação múltipla de médias de Tukey (p<0,05), utilizando-se o software SAS (2008).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Quantificação da Geração de Ozônio

As medições realizadas entre 4,005 a 3,205 kHz de frequência apresentaram geração de 1,07 \pm 0,06 e 6,57 \pm 0,09 g h⁻¹ de O₃, respectivamente (Tabela 12). Os dados mostram que nas condições de frequência de corrente elétrica de 3,905 kHz utilizadas nos ensaios de tratabilidade, a produção do ozonizador foi de 1,98 \pm 0,10 g h⁻¹, correspondendo a aproximadamente 8% da capacidade nominal do equipamento, levando-se em consideração os dados fornecidos pela empresa Panozon (ozonizador com capacidade máxima de 24 g h⁻¹ a partir de duas células).

Tabela 12 - Geração de ozônio (g h⁻¹) em função da frequência de corrente elétrica nas células do ozonizador.

Frequência elétrica (kHz)	Temperatura (°C)*	Produção de O ₃ (g h ⁻¹)
4,005 ± 0,006	14,0 ± 1,0	1,07 ± 0,06
$3,905 \pm 0,002$	$14,4 \pm 1,3$	$1,98 \pm 0,10$
$3,702 \pm 0,001$	$16,0 \pm 0,0$	$3,90 \pm 0,04$
$3,205 \pm 0,004$	16,0 ± 1,6	$6,57 \pm 0,09$

^{*} temperatura das células de geração de ozônio.

Ainda com relação aos dados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que a geração de ozônio é inversamente proporcional a frequência da corrente elétrica e que a geração máxima de ozônio observada nos testes em laboratório $(6.57 \pm 0.09 \text{ g h}^{-1})$ difere da informação obtida junto à empresa fabricante.

5.2. Avaliação de Contaminação e Perdas do Sistema

Previamente aos testes, foi realizada uma etapa de ensaios com a finalidade de identificar possíveis contaminações ou perdas no sistema. As perdas foram

avaliadas com referência ao teor de carbono orgânico total inicialmente contido nas soluções de timol e BPA, recirculando-se (em triplicata) 300 mL das mesmas e coletando-se amostras (5 mL) ao final do tempo usualmente utilizado para o tratamento. De maneira análoga, o teste de contaminação foi conduzido com a recirculação de água desionizada.

Nos testes de perdas do timol foram coletadas amostras após 90 minutos e, nos testes do bisfenol-A, após os 60 minutos de recirculação na linha de tratamento, submetidas à análise de carbono orgânico total em equipamento Shimadzu TOC-5000A. Os resultados mostraram-se adequados, com médias de 154,4 \pm 2,0 mg L⁻¹ de carga orgânica para o TOH e 18,6 \pm 0,6 mg L⁻¹ de COT para o BPA, respectivamente.

Com relação aos testes com emprego de água desionizada (branco), com COT inicial (Co) da ordem de 0.2 mg L^{-1} de C, os valores obtidos de carga orgânica para o timol foram de $0.3 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ao final dos 90 minutos de teste, sem ou com o emprego de oxidantes. No caso do bisfenol-A, após 60 minutos de recirculação, obtiveram-se valores da ordem de $1.7 \pm 0.3 \text{ mg L}^{-1}$. Esses dados mostram que o sistema apresentou, ainda que pequena, contaminação da linha de tratamento.

5.3. Tratamento de Timol

A partir dos dados de carbono orgânico total obtidos das amostras de timol (200 mg L⁻¹ de C₁₀H₁₄O e 159,8 mg L⁻¹ de COT), submetidas aos tratamentos apresentados na Tabela 8 e ao cálculo apresentado na equação 32, obtiveram-se os resultados de eficiência (%) de degradação da molécula de TOH expressos na Tabela 13, que nos permite avaliar como ocorreu a degradação da molécula ao longo dos 90 minutos de tratamento.

Tabela 13 - Eficiência média (%) e desvio padrão dos tratamentos da solução de timol (159,8 mg L⁻¹ de COT), com os oxidantes UV, O₃ e H₂O₂, em pH 3 e 11, para amostras coletadas nos tempos de 15 a 90 minutos.

	Eficiência (%)					
Tratamentos	Tempos (min)					
	15	30	45	60	75	90
T1	16,8±1,8	15,6±2,7	16,6±1,3	17,4±2,5	16,8±1,5	17,5±1,4
T2	26,6±3,1	27,9±0,2	29,40±0,8	28,3±0,1	28,2±0,8	31,4±0,3
Т3	24,9±5,5	27,8±5,6	30,4±4,8	32,9±4,8	36,3±5,4	38,5±5,1
T4	33,1±2,9	36,4±2,3	41,0±2,9	43,6±1,2	48,4±0,7	51,0±2,1
T5	25,9±9,2	31,3±8,0	35,7±8,7	37,6±9,4	41,4±9,0	44,2±7,0
Т6	33,9±4,8	42,9±2,3	46,6±2,4	50,7±1,6	52,5±1,8	55,0±1,3
T7	26,1±6,3	34,0±3,2	41,1±5,1	46,9±2,5	54,4±4,3	62,4±5,2
Т8	22,1±1,6	33,0±2,3	41,2±2,7	49,7±1,9	55,0±1,5	61,9±1,9
Т9	29,0±7,6	36,5±6,0	43,0±5,7	50,0±3,2	53,6±5,0	59,7±6,0
T10	40,1±3,1	49,6±2,6	55,8±2,0	61,9±2,1	67,5±1,7	72,9±2,3
T11	23,9±2,0	30,1±2,3	38,5±1,3	44,7±1,0	48,7±0,2	53,3±1,1
T12	35,5±4,7	43,8±5,7	48,6±5,4	54,1±4,8	57,0±4,4	61,6±4,9
T13	31,2±4,8	48,0±2,7	67,4±2,6	85,6±0,7	98,5±1,5	99,6±0,6
T14	30,8±2,1	44,9±0,8	56,2±1,9	67,8±1,0	77,8±0,6	86,2±1,7
T15	33,4±2,8	50,7±0,9	65,3±1,8	80,3±3,9	93,8±4,6	98,7±1,1
T16	46,8±2,3	62,5±2,1	76,1±1,6	85,5±1,9	91,4±1,0	95,3±1,0
T17	37,5±2,3	48,8±2,9	60,8±1,8	73,1±2,6	84,3±2,8	94,5±3,1
T18	46,0±4,4	57,9±3,2	70,5±2,9	83,0±2,4	93,5±3,6	95,1±1,6

De modo geral, pode-se observar que a maior parte dos tratamentos não chegou a alcançar os 80% de eficiência (Figura 11), sendo que todos estes se caracterizam por não empregar a radiação UV (Tratamentos T1 – T6) ou por utilizar apenas 8 watts de radiação, equivalente a uma lâmpada (Tratamentos T7 – T12).

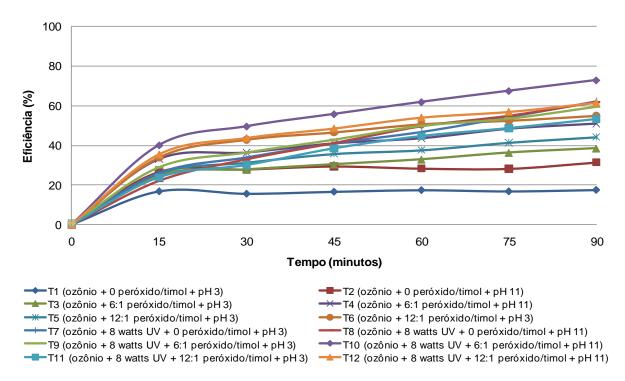


Figura 11 - Tratamentos de mineralização da molécula de timol com eficiência (%) inferior a 80%.

Por sua vez, os testes que fizeram uso de 32 watts de radiação UV (Tratamentos T13 – T18) obtiveram eficiências de conversão de carbono orgânico a CO₂ mais elevadas, e superiores a 85% após 90 minutos de tratamento (Figura 12).

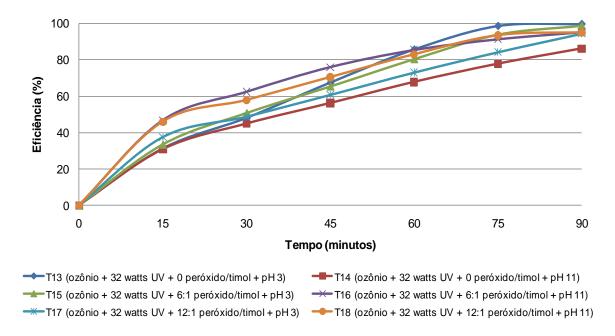


Figura 12 - Tratamentos de mineralização da molécula de timol que apresentaram as melhores eficiências de tratamento.

Contudo, devido à necessidade de atender à legislação, a partir destes dados, a análise estatística foi realizada somente para tempos superiores aos 60 minutos de tratamento, pois somente a partir de então os tratamentos, notadamente T13 – T18, alcançaram eficiências de tratamento mais elevadas, objetivando a descarga destes em corpos hídricos (Tabela 14).

Tabela 14 - Eficiência (%) média dos tratamentos de solução de timol (159,8 mg L⁻¹ de COT), com os oxidantes UV, O₃ e H₂O₂, em pH 3 e 11, para amostras coletadas nos tempos de 60, 75 e 90 minutos.

	Eficiência (%) Tempos			
Tratamentos				
	60	75	90	
T1	17,40 aH	16,83 al	17,53 al	
T2	28,30 aG	28,19 aH	31,42 aH	
Т3	32,88 aFG	36,30 aG	38,51 aG	
T4	43,60 bE	48,48 abF	50,99 aE	
Т5	37,61 bF	41,45 abG	44,17 aF	
Т6	50,76 aD	52,51 aEF	55,01 aE	
T7	46,94 cE	54,46 bE	62,43 aD	
Т8	49,70 cDE	55,04 bE	61,98 aD	
Т9	50,01 bDE	53,63 abEF	59,74 aD	
T10	61,89 bC	67,50 abD	72,98 aC	
T11	44,80 bE	48,73 abF	53,31 aE	
T12	54,07 bD	57,03 abE	61,59 aD	
T13	85,59 bA	98,52 aA	99,65 aA	
T14	67,86 cB	77,85 bD	86,22 aB	
T15	80,30 bA	93,79 aAB	98,76 aA	
T16	85,49 bA	91,42 aB	95,36 aA	
T17	73,11 cB	84,32 bC	94,54 aA	
T18	83,07 bA	93,55 aA	95,69 aA	
F _(trat) =	406,47	F _(tempo) = 122,59	CV = 5,67	

Medidas seguidas de letras diferentes maiúscula na coluna e minúscula na linha diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Em todos os tratamentos (T1 a T18), listados na Tabela 13, o ozônio foi adicionado ao sistema com recirculação, com taxa média de 1,98 g h⁻¹. Os tratamentos T1 e T2, que empregaram o ozônio isoladamente como oxidante, apresentaram as mais baixas taxas de mineralização dentre todos os outros tratamentos Neste caso, avaliou-se também a influência do pH, estudando-se a conversão do carbono orgânico total da solução de timol em pH 3 e 11. De acordo com os dados relativos a estes tratamentos, pode-se observar que o processo em meio alcalino (T2 – pH 11), apresentou eficiência de mineralização superior quando comparada ao tratamento em meio ácido (T1- pH 3,0), podendo-se observar diferença estatística (p<0,05) entre estes tratamentos para os três tempos avaliados. Esses dados mostram que a reação indireta (pH 11), com a formação dos radicais hidroxilas, acarreta em reações mais rápidas e não seletivas, que favorecem a mineralização da molécula orgânica e condizem com dados apresentados na literatura (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; GLAZE, 1987; HOIGNI; BADER, 1976; 1983; HUANG; DONG; TANG, 1993, MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Ainda sobre os tratamentos T1 e T2, pode-se observar que a mineralização da molécula de timol é máxima em pH alcalino e tempo de tratamento de 90 minutos, quando 31,4% da molécula orgânica é convertida em CO₂ e H₂O (nessas condições o resíduo final ainda apresenta concentração de COT da ordem de 109,6 mg L⁻¹). A degradação ocorre, principalmente, nos 15 minutos iniciais de tratamento e, a partir de então até o final dos testes, este processo praticamente deixa de ocorrer, sendo que não houve diferença significativa (p<0,05), na eficiência de mineralização da molécula de TOH, em função do tempo (60, 75 e 90 minutos) nos tratamentos T1 e T2. Isso pode ser devido à formação de subprodutos de pequena massa molecular que dificilmente são oxidados a CO₂ e H₂O₂, como os ácidos orgânicos (fórmico, acético e outros).

Os testes que combinam o peróxido de hidrogênio ao ozônio (tratamentos T3 – T6) após 90 minutos de tratamento apresentaram eficiências entre $38.5 \pm 5.1\%$ e $55.0 \pm 1.3\%$ e, portanto, a adição de peróxido provocou um incremento na eficiência da mineralização em relação aos testes T1 e T2, pois evolve as reações diretas e indiretas do ozônio, bem como a oxidação das moléculas pelo próprio peróxido de hidrogênio. Após o período inicial de 15 minutos, diferentemente do que ocorreu nos testes T1 e T2, para os testes T3 a T6 houve degradação, ainda que pouca, ao longo dos 90 minutos de tratamento, sendo que se pode atribuir este fato ao

emprego do peróxido de hidrogênio, pois este inicia a decomposição do ozônio pela transferência de elétrons, gerando radicais hidroxila (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Os dados referentes aos tratamentos T4 e T6, em meio alcalino e com emprego de peróxido de hidrogênio, mostraram pouca influência deste na eficiência do processo. Os resultados mostraram que a mineralização, após 90 minutos de tratamento, foi de 51,0 e 55,0% nos tratamentos T4 (1.176 mg de H_2O_2) e T6 (2.352 mg de H_2O_2), respectivamente, e que não foi observada diferença estatística entre estes (p<0,05). Por sua vez, nos tratamentos em meio ácido (T3 e T5), ao final do tratamento, ocorreu diferença significativa entre eles.

Assim, as combinações que empregaram 1.176 mg de H_2O_2 obtiveram eficiências menores do que os que utilizam excesso o peróxido em excesso (2.352 mg de H_2O_2) e, dentre as duas concentrações hidrogeniônicas testadas, o pH alcalino favoreceu a degradação do timol. Portanto, comparando-se estes quatro tratamentos, pode-se dizer que a eficiência na mineralização do timol foi T6 > T4 > T5 > T3, sendo que todos estes apresentam diferença estatística (p<0,05) em relação a aqueles sem o emprego de oxidantes (T1 e T2). Entretanto, não foi observada diferença estatística em função do tempo de tratamento para os tratamentos T3 e T6, onde nota-se que o processo atinge praticamente o equilíbrio a partir dos 60 minutos, enquanto que para o T4 e o T5 o processo de tratamento apresenta resultados estatisticamente iguais para os tempos de 75 e 90 minutos.

Ainda a partir dos dados das Tabelas 13 e 14 pode-se observar que os tratamentos envolvendo o emprego de radiação ultravioleta (T7 a T18), apresentaram um importante incremento na eficiência de mineralização do timol, quando comparados com os tratamentos que utilizaram ozônio isoladamente (T1 e T2) ou a combinação deste ao peróxido de hidrogênio (T3 a T6). A formação de algumas moléculas orgânicas no processo sem o emprego de UV pode trazer dificuldades na mineralização (CO₂ e H₂O), o que destaca a importância da fotólise direta do contaminante pela radiação UV, além de existência de uma cinética mais favorável de decomposição dos oxidantes e elevada produção de radicais hidroxila por diversas vias.

No "bloco" dos tratamentos que empregaram 8 watts de radiação UV, grande parte da degradação também ocorreu nos 15 minutos iniciais de tratamento, onde o T10 destaca-se por sempre apresentar eficiência maior do que a dos demais,

seguido por T12 e T9, sendo que estes dois últimos após 60 minutos apresentam uma evidente redução da taxa de conversão de carbono orgânico a CO₂, possivelmente devido a um excesso de oxidantes no meio, que favorecem a recombinação de radicais e uma redução da eficiência de tratamento (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Os tratamentos T7 e T8 apresentaram um comportamento muito similar ao longo dos 90 minutos do processo de tratamento e o T11, com exceção do tempo de 15 minutos, apresentou menores eficiências do que os demais.

Avaliando-se as eficiências de tratamento obtidas nos testes que empregaram 8 watts de radiação ultravioleta (T7 - T12), pode-se verificar que o peróxido de hidrogênio não apresentou diferença estatisticamente significativa (p<0,05) entre os testes T7 (ausência de peróxido) e T9 (1.176 mg de H_2O_2) aos 90 minutos de tratamento, que apresentam eficiências de 62,43 e 59,54% respectivamente. Por sua vez o teste com 2.352 mg de H_2O_2 (T11) apresenta diferença estatística em relação aos tratamentos T7 e T9, e mineralização da ordem de 53,31%, inferior ao T7 e T9, possivelmente devido ao excesso de H_2O_2 , que diminuiu a eficiência do processo de tratamento. Paralelamente, em meio alcalino os testes T8 (ausência de peróxido) e T12 (2.352 mg de H_2O_2) não apresentam diferença estatisticamente significativa (p<0,05) a partir dos 75 minutos de tratamento, enquanto que o T10 (1.176 mg de H_2O_2), em meio ácido, apresentou maior eficiência do que todos os tratamentos mencionados anteriormente, o que demonstra que o emprego de peróxido de hidrogênio na quantidade correta, associado ao pH do meio, permite uma melhora na eficiência do tratamento.

Os testes T7 e T8 combinam os 8 watts de UV ao ozônio, respectivamente em pH ácido e alcalino, e permitem que se observe um considerável aumento em relação a eficiência dos testes T1 e T2, atribuído a fotólise que o UV promove na molécula do timol, bem como na decomposição do ozônio. Contudo, comparando-se esses testes (T7 e T8), não foi verificada diferença estatisticamente significativa, ou seja, nestas condições o pH não foi um fator determinante no processo.

Por sua vez, os testes T9 - T12 combinam o ozônio e os 8 watts de radiação ultravioleta ao peróxido de hidrogênio (T9: 1.176 mg de H_2O_2 e pH ácido; T10: 1.176 mg de H_2O_2 e pH alcalino; T11: 2.352 mg de H_2O_2 e pH ácido e T12: 2.352 mg de H_2O_2 e pH alcalino). Em relação ao pH verifica-se que o tratamento em meio alcalino apresentou maior eficiência e, em relação a radiação UV, T9 e T10 apresentaram

eficiências maiores (com diferença estatisticamente significativa) do que as obtidas nos testes T3 e T4 (sem UV), bem como T11 e T12 confrontados a seus similares T5 e T6, que não se utilizam dos 8 watts.

Entre as combinações com emprego de radiação UV, aquelas envolvendo ozônio e potência de 32 watts, com ou sem o uso do peróxido de hidrogênio (T13 - T18) foram as mais promissoras. Destes, o T14 (1,98 g h⁻¹, 32 watts de UV, sem adição de peróxido e pH alcalino) apresentou as menores taxas de conversão de carbono orgânico a CO₂ e o T13, seu análogo conduzido em meio ácido, não apresentava eficiência de destaque até os 60 minutos de tratamento, sendo que a partir de então alcançou o melhor resultado obtido para a molécula (99,65 ± 0,6% de mineralização). O tratamento T15 (1,98 g h⁻¹, 32 watts de UV, 1.176 mg de H₂O₂, em pH ácido), que apresentou a segunda melhor eficiência no tratamento do timol, sendo que apresenta como diferença em relação ao T13 apenas a adição de peróxido, o que nos permite concluir que realmente a adição e/ou produção excessiva do mesmo ao longo do tratamento tem como resultado uma queda da eficiência do tratamento.

Os testes T16 e T18, em meio alcalino e razão de 1.176 mg de H_2O_2 e 2.352 mg de H_2O_2 respectivamente, apresentaram diminuição de taxa de conversão ao longo do tempo (ambos com resultados estatisticamente iguais aos 75 minutos de tratamento), provavelmente devido ao excesso de H_2O_2 no meio, diferentemente do T17, que apresenta resultados estatisticamente distintos para os tempos de 60, 75 e 90 minutos.

O tratamento T13 empregando O_3 (1,98 g h⁻¹) e 32 watts de potência das lâmpadas de UV e pH 3, sem emprego de H_2O_2 , possibilitou, em média, a mineralização de 99,6 ± 0,6% do timol após 90 minutos de tratamento, resultado do mecanismo de reação entre O_3 e UV, iniciado pela fotólise do ozônio com a produção de H_2O_2 , tendo, a partir de então, os três componentes no processo de tratamento (O_3 , H_2O_2 e UV) que geraram os radicais hidroxilas pelas diferentes reações de iniciação. Esta condição de incremento à eficiência pode ser verificada também nos tratamentos T15 a T18, onde se fez uso direto dos três componentes, obtendo-se taxas de mineralização, após 90 minutos, que variaram entre 94,5 ± 3,1 a 98,7 ± 1,1%.

Ao se comparar os testes com ausência de radiação UV e os testes que combinam 8 e 32 watts entre si (T1 x T7 x T13; T2 x T8 x T14; T3 x T9 x T15; T4 x

T10 x T16; T5 x T11 x T17 e T6 x T12 x T18) verifica-se que em todos os casos houve aumento da eficiência de tratamento conforme se aumenta a potencia da radiação ultravioleta empregada, o que sugere sua relevante contribuição, que associada a outros oxidantes, permite que se obtenham altas taxas de mineralização (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Por fim, os tratamentos T13 (O_3 e UV), T15, T16, T17 e T18 (O_3 , H_2O_2 e UV), não apresentaram diferença estatística (p<0,05). Apesar de estatisticamente iguais, a condição de tratamento do T13 é favorecida em detrimento das outras, pois não requer a adição de peróxido de hidrogênio e nem ajuste do pH, uma vez que o resíduo de timol gerado pelos laboratórios do CENA/USP apresenta pH muito próximo de 3, conforme utilizado neste tratamento. Deve-se ainda destacar que a carga orgânica remanescente de $0,6 \pm 0,8$ mg L⁻¹ pode estar, ainda, na forma de timol ou de subprodutos gerados no processo de tratamento e que devido a este fato foram realizadas análises de fenóis totais e ensaios toxicológicos.

Posteriormente, um volume de 300 mL do resíduo de timol gerado nos laboratórios da Instituição (obtido conforme descrição contida no item 4.5), foi submetido ao tratamento nas melhores condições obtidas no sistema apresentado no presente trabalho (T13). A análise de COT na referida amostra composta foi realizada em triplicata e obteve-se o valor de 134,6 ± 4,7 mg L⁻¹, É importante mencionar também que o resíduo apresentava uma coloração amarelada e que, após tratamento, houve descoloração (obtendo-se uma solução incolor) e obteve-se uma concentração final de 9,9 mg L⁻¹ de carbono e, o que corresponde a uma eficiência média de 92,64 ± 1,2%, sendo pouco inferior ao obtido para a solução de timol. Esta redução da eficiência pode estar relacionada com a presença de outras substâncias no resíduo que além de água de compartimentos ambientais contém substâncias utilizadas nas análises, o que pode alterar o processo e a eficiência de tratamento.

Na literatura consultada não foram encontrados estudos de degradação da molécula de timol ou sobre os possíveis subprodutos formados na degradação deste. Encontrou-se apenas um estudo de oxidação biomimética do óleo essencial do orégano (*Origanum vulgare* L.), uma das plantas das quais se extrai o timol, com distintos oxidantes, entre eles o peróxido de hidrogênio, para a produção de timoquinona. A reação ocorre por uma hidroxilação seletiva do anel aromático, seguida pela oxidação de hidroquinona a quinona (MILOS, 2001). A produção de

para-benzoquinonas também evidencia a formação da timoquinona através da oxidação do timol na presença de oxigênio associado à catalizantes (ULIANA et al., 2008). Dessa maneira, além da timoquinona e outros compostos, devido a se tratar de um composto fenólico, acredita-se que os subprodutos da degradação, principalmente nas etapas finais, sejam os mesmos do fenol, notadamente, ácido mucônico, catecol, orto-quinona e ácido fórmico (BRITTO; RANGEL, 2008).

Curiosamente, um estudo *in vitro* aborda a capacidade do timol e outras substâncias como a timoquinona e a di-timoquinona em gerar espécies como o radical superóxido (O₂•-), o radical hidroxila (•OH) e o oxigênio singlete (¹O₂), sendo que estas poderiam ser empregadas como antioxidantes no tratamento de diversas doenças (KRUK et al., 2000). Como se trata de um estudo de oxidação metabólica, não existe indícios de que no caso do presente estudo o próprio timol também tenha produzido espécies oxidantes e influenciado de qualquer maneira o processo de tratamento.

Por fim, estudos sobre a degradação de fenol (solução de 50 mg L⁻¹) na mesma linha de tratamento apresentaram semelhantes resultados, como baixa eficiência de tratamento com o emprego isolado do ozônio e melhora da eficiência com mais um ou dois oxidantes combinados ao ozônio (UV e H₂O₂), além da relevante influência da radiação UV na eficiência de tratamento. No caso, utilizandose 4,8 g h⁻¹ de O₃, 90 mg de H₂O₂, 32 watts de radiação UV, em pH 9, se alcançou uma eficiência de 99,7% em 30 minutos (NOLASCO, 2009). Dessa maneira, o timol além de ser uma molécula mais complexa que o fenol, foi empregado em uma concentração quatro vezes maior e utilizando menos da metade da quantidade de O₃, em 90 minutos de tratamento, alcançou praticamente a mesma eficiência obtida para o fenol. No caso do TOH, o tratamento em pH alcalino e/ou o emprego de peróxido não obtiveram resultados satisfatórios. Já em relação à quantidade de ozônio, não foi testada a quantidade de 4,8 g h⁻¹ de O₃, sendo que se supõe que o aumento da quantidade empregada deveria reduzir o tempo de tratamento.

5.3.1. Análise de Fenóis

Amostras da solução e do resíduo de timol submetidos ao tratamento que

apresentou melhor eficiência (T13) foram enviadas a dois laboratórios da região de Piracicaba para a realização de análises de fenóis totais (ABNT NBR 10.740, 1989). Os resultados obtidos para a solução foram de 0,005 e 0,02 mg L⁻¹ de fenóis totais, referentes aos laboratórios "A e B" respectivamente e 0,005 mg L⁻¹ de fenóis totais, para o resíduo, referente ao laboratório "A". Todos os resultados indicam que o tratamento atende a resolução CONAMA Nº. 397 (BRASIL, 2008), que alterou o art. 34 da resolução Nº. 357 (BRASIL, 2005) e estabelece como padrão de lançamento de efluentes em corpos de água uma concentração de até 0,5 mg L⁻¹ de fenóis totais. Foram analisados também a solução e o resíduo de TOH sem tratamento, que obtiveram resultados de 200 e 220 mg L⁻¹ de fenóis totais, respectivamente, de acordo com o laboratório "A".

Apesar dos resultados obtidos para as amostras tratadas serem muito inferiores ao limite exigido pela legislação, de acordo com a ABNT NBR 10.740, 1989, são considerados "fenóis totais os seguintes compostos: (I) fenol, fenóis orto e meta substituídos, sob determinadas condições de pH; (II) os fenóis parasubstituídos se os grupos substituintes são os grupos carboxila, haletos, metoxila ou sulfônico". Paralelamente, "o método não determina os fenóis totais parasubstituídos por um radical alquila, arila, nitro, benzoíla ou um grupo aldeído".

Dessa maneira, pode ser que no caso do tratamento do timol produzam-se moléculas que não sejam detectadas por este método. Assim, para que não houvesse problemas com os fenóis não detectados, foram realizados (além das análises de carbono orgânico total) testes toxicológicos, de modo a se garantir a menor toxicidade dos resíduos e de seus subprodutos frente às soluções submetidas a tratamento.

5.3.2. Ensaios de Toxicidade do Timol

De acordo com o procedimento descrito no item 4.8.3 foi possível realizar os bioensaios de toxicidade da solução padrão de timol (200 mg L⁻¹ ou 159,8 mg L⁻¹ COT) e do resíduo do mesmo (134,57 mg L⁻¹ de COT) antes e após etapa de tratamento por Processos Oxidativos Avançados, sendo que neste último caso a alíquota utilizada para os ensaios foi obtida a partir das melhores condições de

tratamento para a molécula. (T13: dose de 1,98 g L⁻¹ de O₃; 32 watts de UV; sem adição de H₂O₂ e pH 3,0). Os resultados foram expressos em porcentagem (%) para permitir a comparação entre os resultados pré e pós-tratamento. Apenas quando se tratava da solução padrão de TOH expressou-se também o cálculo (mg L⁻¹ de TOH) para se ter noção da concentração da solução.

Os resultados referentes ao padrão de timol mostraram que a toxicidade da molécula para a alga *P. subcapitata* foi elevada, com Concentração de Inibição (CI₅₀) abaixo de 1,56% (o que corresponde a 3,12 mg L⁻¹ de TOH). A partir da solução de timol tratada, a toxicidade diminuiu, apresentando uma CL₅₀ da ordem de 9,15%. Com respeito aos ensaios utilizando-se *Daphnia magna*, a Concentração Letal (CL₅₀) em 48 horas de teste para o padrão de timol foi de 3,35% ou 6,7 mg L⁻¹ de TOH e, após tratamento com o T13, aumentou para 58,8%, evidenciando a diminuição da toxicidade, resultado da eficiência tratamento empregado. A toxicidade da solução de TOH para o organismo *Hydra attenuata* foi avaliada em relação à primeira concentração ou Concentração Efetiva (CE₅₀ – que em 96 horas de exposição avalia os efeitos tóxicos agudos) que foi de 10,31% (20,62 mg L⁻¹ de TOH) e também em relação a CL₅₀, que foi de 16,4% (ou 32,8 mg L⁻¹ de TOH). Com relação à solução de timol tratada (após o T13) constatou-se que a mesma não apresentou toxicidade em nenhuma das duas concentrações.

Com respeito ao resíduo de timol gerado na Instituição, este apresentou toxicidade muito elevada (<1,56% de diluição, o que corresponde a uma quantidade inferior a 3,12 mg L⁻¹ de TOH) para todos os organismos testados (*H. attenuata*: CE₅₀ e CL₅₀; *D. magna:* CL₅₀ e *P. subcapitata*: CI₅₀) provavelmente devido a alguma substância presente neste que não necessariamente o timol, já que os resultados obtidos com a solução da mesma substância foram distintos. Mesmo após o tratamento foi evidenciada toxicidade para o organismo *Daphnia magna*, indicando que o fator que provocou o efeito toxicante não foi eliminado. Não foram realizados os testes com os organismos *P. subcapitata* e *H. attenuata*.

Esse estudo permitiu a obtenção de informações sobre a potencialidade da molécula de timol, antes e após tratamento, apresentar ou não efeitos tóxicos, a natureza destes efeitos e o grau de toxicidade em organismos de diferentes níveis tróficos e com distinta sensibilidade à substância. Com essas informações, pode-se dizer que a eficiência do processo de tratamento, em relação à toxicidade, para a solução de timol é considerável, pois houve redução desta, ainda que após o

tratamento observem-se efeitos tóxicos para os organismos *Hydra attenuata* e, especialmente, *P. subcapitata*. Em relação ao resíduo de timol, apesar da não verificação de redução da toxidade após a etapa de tratamento, as análises de carbono orgânico total e de fenóis totais comprovam a eficiência do processo, sendo esta causada por um agente presente no resíduo.

Para a disposição da solução e do resíduo tratado deve-se considerar a diluição do mesmo no efluente final da Instituição, que atualmente é disposto no rio Piracicaba sem tratamento, mas que com a conclusão da segunda Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), na região do bairro Santa Terezinha, será destinado submetido a tratamento nesta ETE, onde sofrerá um pós-tratamento biológico. Contudo, não se pode afirmar com segurança de que estes minimizam os riscos para o ambiente, uma vez que podem ocorrer interações antagônicas, sinérgicas ou aditivas entre substâncias presentes no meio líquido (VALENTIM; DEZOTTI, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). Dessa maneira, é necessário um estudo mais completo dos subprodutos formados após o tratamento, para garantir-se uma total ausência de risco.

5.4. Tratamento de Bisfenol-A

As soluções de bisfenol-A (19,7 mg L⁻¹ de COT e 25 mg L⁻¹ de C₁₅H₁₆O₂), foram submetidas aos tratamentos apresentados na Tabela 10 e os dados de eficiência (%) na etapa de mineralização foram obtidos a partir da equação 32, descrita no item 4.8.1., sendo os resultados expressos na Tabela 15. Em todos os tratamentos, o ozônio foi adicionado ao sistema com recirculação, com taxa média de 1,98 g h⁻¹.

Os tratamentos para a molécula de bisfenol-A que apresentaram eficiências mais elevadas (maiores do que 80%) utilizavam-se de radiação UV. Dentre estes, o T7 empregou apenas 8 watts e, os tratamentos T13 e T14, 32 watts cada um. De maneira geral, os tratamentos em meio ácido, com exceção do T1, apresentaram eficiências de degradação superiores aos conduzidos em meio alcalino (Figura 13).

Tabela 15 - Eficiência média (%) e desvio padrão dos tratamentos de solução de bisfenol-A (19,74 mg L⁻¹ de COT), com os oxidantes O₃ e UV, em pH 3 e 11, para amostras coletadas nos tempos de 15 a 60 minutos.

Tratamentos	Eficiência (%) Tempos (min)			
	15	30	45	60
T1	5,4±1,7	9,7±2,7	11,6±3,2	19,6±2,4
T2	44,5±1,0	47,9±2,3	45,6±5,2	43,1±6,6
Т3	33,1±2,7	59,5±2,7	79,2±0,3	87,4±1,5
T4	37,3±0,9	45,9±1,8	50,2±0,9	51,8±1,3
Т5	59,1±3,0	88,5±2,6	92,4±2,4	93,9±0,6
Т6	62,2±2,4	79,3±3,5	85,4±1,4	88,0±2,6

A análise estatística foi realizada a partir destes dados, porém apenas para os tempos de 45 e 60 minutos, pois a partir de então os resultados alcançaram eficiências de tratamento que podem atender à resolução CONAMA Nº. 397 (BRASIL, 2008), que alterou o art. 34 da resolução 357 (BRASIL, 2005). (Tabela 16).

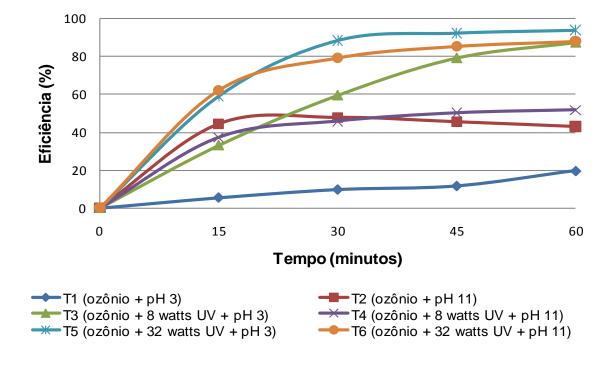


Figura 13 - Eficiência (%) de degradação da molécula de bisfenol-A para cada um dos tratamentos estudados.

Tabela 16 - Eficiência (%) média na mineralização da molécula de bisfenol-A (25 mg L⁻¹ e 19,74 mg L⁻¹ de COT), para amostras coletadas nos tempos de 45 e 60 minutos.

Tratamentos	Eficiência (%) ntos Tempos		
	45	60	
T1	11,58 bE	19,61 aE	
T2	45,65 bD	43,15 bD	
Т3	79,18 bC	87,40 aB	
T4	50,18 bD	51,83 bC	
T5	92,46 bA	93,93 bA	
Т6	85,37 bB	88,00 bB	
$F_{(trat)} = 621,4$	F _(tempo) = 10,6	CV = 4,79	

Médias seguidas de letras diferentes maiúsculas na coluna e minúsculas na linha diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5% em probabilidade.

Nos tratamentos T1 e T2 o ozônio foi empregado como oxidante isoladamente, avaliando-se a influência do pH na redução do carbono orgânico total. De acordo com os dados, pode-se observar que o processo em meio alcalino, apresentou eficiência de mineralização do bisfenol-A muito superior aquela obtida em meio ácido, para todos os tempos avaliados. Assim pode-se determinar que a mineralização, após 60 minutos, foi em média de 43,1% e 19,6% para o tratamento em meio alcalino (pH 11) e ácido (pH 3,0), respectivamente, ou seja, cerca de 120% superior em condições alcalinas. Desta forma, a exemplo do timol, os dados evidenciam que a reação indireta (pH 11), com a formação dos radicais hidroxila, favorece a mineralização da molécula orgânica e que em condições ácidas o mecanismo molecular, ou a reação direta do ozônio prevalece, e o rendimento é inferior (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; HOIGNI; BADER, 1976; 1983; HUANG; DONG; TANG, 1993).

Para o T1, a mineralização é incrementada ao longo de todo o período de tratamento e para o T2 ocorre, principalmente, nos 15 minutos iniciais e, a partir de então até o final dos testes, a eficiência manteve-se praticamente constante. Os dados da Tabela 16 mostram para o tratamento T2 não há diferença significativa (p<0,05), na eficiência de mineralização da molécula de BPA em função do tempo

(45 e 60 minutos). Entretanto pode-se observar diferença estatística (p<0,05) entre os tratamentos (T1 e T2), para ambos os tempos avaliados, com melhores resultados em meio alcalino.

Assim, comparando-se os seis tratamentos entre si, pode-se verificar que a adição de radiação UV provoca um incremento das eficiências em relação aos testes onde este está ausente (T1 e T2), pois atuam os processos de fotólise direta do contaminante, do ozônio dissolvido em água e do peróxido de hidrogênio produzido (GROMBONI; NOGUEIRA, 2008; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). De maneira similar ao observado com o timol, os dados das Tabelas 15 e 16 indicam que as melhores condições de mineralização do BPA foram aquelas com o emprego de radiação UV, porém para o TOH verificou-se que apenas 32 watts apresentaram resultados superiores aos 80% de eficiência, enquanto que para o bisfenol-A, o tratamento T3, que faz uso de uma potencia de 8 watts, alcançou um bom resultado aos 60 minutos de tratamento, estatisticamente (p<0,05) igual ao do T6.

Dentre os tratamentos que utilizaram 8 watts de radiação UV, o T3, conduzido em meio ácido, apresentou uma degradação elevada ao longo de toda a etapa de tratamento. Por sua vez, o T4 (pH 11) apresentou um comportamento de degradação similar ao T2, com maior degradação nos 15 minutos iniciais e, a partir daí, uma degradação quase constante ao longo dos 15 minutos finais de tratamento (não há diferença estatística significativa (p<0,05) entre os 45 e os 60 minutos de tratamento). Comparando-se os ambos, têm como variável apenas o pH, verifica-se que nestas condições (1,98 g h⁻¹ de O₃, 8 watts e ausência de peróxido) o meio ácido promove uma maior eficiência de tratamento No meio alcalino possivelmente ocorre excesso de oxidantes e elevada produção de peróxido de hidrogênio, o que desfavorece a conversão de carbono orgânico a CO₂ (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Por fim, os tratamentos T5 (pH 3) e T6 (pH 11) apresentaram as mais elevadas taxas de degradação até os 30 minutos iniciais de tratamento, sendo que a partir de então, o T5 destaca-se por apresentar os melhores resultados de conversão de carbono orgânico a CO₂. Pode-se observar, contudo, uma diminuição da eficiência de ambos os testes (e que não ocorre no caso do T3) provavelmente devido a um excesso de oxidantes e de peróxido de hidrogênio produzido ao longo do tratamento. Em relação este ponto e, principalmente comparando-se com os resultados obtidos para a molécula de timol, deve-se considerar que este apresentou

concentração inicial de COT da ordem de 159,8 mg L⁻¹, enquanto que para o BPA, tratam-se de apenas 19,74 mg L⁻¹, sendo portanto, que o excesso de radicais e de H₂O₂ verificado para o TOH, é ainda mais expressivo no caso do bisfenol-A, e que ocorre em um tempo de tratamento muito inferior ao do que ocorre para o timol Deve-se considerar, contudo, de que a degradação de compostos em baixas concentrações no meio é, na maioria das vezes, de maior dificuldade do que no caso de compostos em concentrações elevadas.

Por fim, o melhor tratamento em termos de conversão de COT a CO₂, foi o T5: 1,98 g h⁻¹ de ozônio, 32 watts de radiação UV e meio ácido, onde a eficiência atingiu 93,93% ± 0,6. A carga orgânica remanescente se refere à concentração de carbono orgânico total, podendo-se tratar de um remanescente de BPA bem como de seus subprodutos. Assim, para garantir que o tratamento cumpre com o parâmetro de fenóis totais exigido pela legislação CONAMA 397 (BRASIL, 2008), que altera o art. 34 da resolução Nº. 357 (BRASIL, 2005) para a disposição em corpos hídricos, realizaram-se também análise de fenóis totais e ensaios de toxicidade na solução após a etapa de tratamento por Processos Oxidativos Avançados.

Estudos mostram que a degradação do bisfenol-A ocorre de maneira razoavelmente rápida, produzindo diversos compostos intermediários (fenol, phidroquinonas, quinonas, entre outros), mas que a total mineralização destes requer um considerável tempo de tratamento. Utilizando-se o sistema foto-Fenton, a completa degradação de 10 mg L-1 de BPA ocorreu em 9 minutos, contudo a mineralização de 93% do carbono inicial e carga orgânica de 13% de COT, ocorreu após 36 horas sob irradiação (0.5 mW cm⁻²), na presença de 4.0 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Fe²⁺ e 4,0 10⁻³ mol L⁻¹ de H₂O₂ (KATSUMATA et al., 2004). Torres et al. (2007a), a partir de 118 µmol L⁻¹ de bisfenol-A (aproximadamente 27,4 mg L⁻¹, concentração inicial semelhante a deste trabalho) observaram após 90 minutos o BPA abaixo do limite de detecção e, após 180 minutos, obteve-se 20 e 5% de remoção de COT fazendose uso da reação de Fenton e de ultrassom, respectivamente. Resultados similares ocorreram na degradação via UV, ultrassom, Fe(II) e suas combinações (TORRES et al., 2007b). Entre os trabalhos da literatura que obtiveram resultados mais favoráveis e promissores na degradação da molécula de bisfenol-A, está o que avaliou o tratamento de solução contendo 25 mg L⁻¹ de BPA via Fenton e sono-Fenton (ULTRAsonik 104X, 43 – 47 kHz), com total degradação da molécula, após 60 minutos, fazendo-se uso 2,5 mg L^{-1} de FeSO₄.7H₂O em meio ácido (pH 4,0) e temperatura de 25 ± 5°C (IOAN et al., 2007).

Os trabalhos que empregam ozônio, em geral, o fazem utilizando baixas concentrações de bisfenol-A. A completa degradação de 0,1 mmol de BPA utilizando-se 0,1867 mmol min⁻¹ de ozônio em 80 minutos ou com a mesma quantidade de O₃ associada a 15 watts de UV em 75 minutos (IRMAK; ERBATUR; AKGERMAN, 2005) mostra que, da mesma maneira como verificado no presente trabalho, a radiação ultravioleta acelerou o processo de mineralização, ainda que de maneira menos expressiva. Em outro trabalho, a remoção de 90% da concentração inicial de 1 mg L⁻¹ de BPA ocorreu em 30 minutos de tratamento utilizando-se uma taxa de 2 mg L⁻¹ de ozônio (BIN et al., 2007). Por sua vez, na degradação de concentrações elevadas, como 170 µM (40 mg L⁻¹), utilizou-se fotocatálise com dióxido de titânio e 10mW cm⁻² de radiação UV, com tempo de tratamento de 20 horas (OHKO et al., 2001).

Portanto, os resultados anteriormente citados são menos expressivos tanto em relação ao tempo de tratamento quanto em relação à eficiência de remoção de COT (mineralização) do que os obtidos neste estudo.

5.4.1. Análise de Fenóis Totais

De acordo com análise de fenóis totais (ABNT NBR 10.740, 1989) realizada por um laboratório da região de Piracicaba ("A"), o tratamento com a melhor eficiência (T5: 32 watts de radiação UV, 1,98 g h⁻¹ de ozônio, ausência de peróxido e pH 3) apresentou resultado inferior ao limite de detecção (0,001 mg L⁻¹ de fenóis totais), o que está muito abaixo do exigido pela resolução Nº. 397 (BRASIL, 2008), que altera o art. 34 da resolução Nº 357 (BRASIL, 2005), ambas do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Conforme já mencionado, a análise de fenóis totais apresenta restrições na quantificação destes tanto em relação à estrutura das moléculas fenólicas, bem como as condições de pH do meio (ABNT NBR 10.740, 1989). Assim sendo, devido à possibilidade de moléculas não serem detectadas, realizaram-se também testes toxicológicos, para avaliação da toxicidade dos subprodutos gerados no tratamento.

5.4.2. Ensaios de Toxicidade do Bisfenol-A

De acordo com o procedimento descrito no item 4.8.3., realizaram-se os ensaios de toxicidade na solução padrão de bisfenol-A (25 mg L⁻¹) para três organismos (*P. subcapitata*, *D. magna* e *H. attenuata*) e com relação à solução de BPA gerada após tratamento nas melhores condições experimentais (T5) realizaram-se avaliações fazendo-se uso apenas dos organismos *P. subcapitata* e *D. magna*

Com os dados obtidos fazendo-se uso do padrão de bisfenol-A (25 mg L⁻¹ de BPA, o equivalente a 19,74 mg L⁻¹ de COT) e do método "Trimmed Spearman-Karber" (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1978), pode-se avaliar que para a *Hydra attenuata*, a Concentração Efetiva (CE₅₀ – em 96 horas) foi de 2,02% ou 0,505 mg L⁻¹ de BPA e a Concentração Letal (CL₅₀) foi de 8,83% ou 2,21 mg L⁻¹. Não foram encontrados estudos na literatura que utilizem este organismo para avaliar-se a toxicidade do bisfenol-A.

Para o organismo *Daphnia magna*, a CL₅₀ (48h) foi de 16,11% (o que corresponde a 4,03 mg L⁻¹). Estudos com o mesmo organismo, porém considerando a imobilidade como "end-point" apresentam resultados de CE₅₀ entre 3,9 e 20 mg L⁻¹ (STAPLES et al., 1998). Assim sendo, o resultado obtido para a letalidade (CL₅₀) pode ser considerado plausível. Por sua vez, nos testes com a alga *P. subcapitata* obtiveram-se valores de Concentração de Inibição (CI₅₀) da ordem de 3,44% (ou 0,9 mg L⁻¹), valor este considerado elevado porém próximo ao citado na literatura, que é de 1,17 mg L⁻¹ (STAPLES et al., 1998).

Após o tratamento com Processos Oxidativos Avançados, a solução de bisfenol-A apresentou redução da CL₅₀ (48h) de 16,11% para 28,06% em relação ao organismo *Daphnia magna* e da Cl₅₀ de 3,44% para 31,07% para a *P. subcapitata*, o que mostra uma boa redução da toxidade para ambos os organismos-teste e indica a eficiência do tratamento também em relação à toxicidade. Contudo, não se pode afirmar com segurança sobre os riscos de emissão da solução tratada, pois no ambiente podem ocorrer interações (antagônicas, sinérgicas ou aditivas) entre substâncias (VALENTIM; DEZOTTI, 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006), sendo necessário, portanto, um estudo dos subprodutos formados no tratamento.

Estudos de avaliação da estrogenicicidade após a degradação do BPA (13,7

mg L⁻¹) com radiação ultravioleta e com o UV combinado ao peróxido de hidrogênio, mostram que o tratamento combinado é mais eficiente também em relação a este parâmetro, especialmente em relação a testes *in vitro* (do que testes *in vivo*) (CHEN et al., 2006), o que indica que os riscos são menores, mas aponta para a importância da realização de testes que avaliem o potencial estrogênico pós-tratamento, uma vez que existe uma pequena quantidade de BPA e/ou de subprodutos remanescentes que, conforme descrito por alguns trabalhos da literatura, podem provocar efeito estrogênico.

5.5. Custos e Viabilidade do Tratamento

A escolha de uma metodologia para o tratamento de um resíduo deve considerar suas vantagens e desvantagens, além de parâmetros como eficiência, segurança, custos, recursos, geração de outros resíduos (como o lodo), sustentabilidade, entre outros (VON SPERLING, 1996).

Baseado nos parâmetros envolvidos nos custos apresentados por Nolasco (2009), que desenvolveu o sistema de tratamento empregado no presente trabalho, pode-se calcular os custos dos tratamentos propostos para o timol e o bisfenol-A. Em ambos os casos, consideraram-se os mesmos custos dos equipamentos, porém com amortização de 15 anos, além de desconsiderar o custo dos recursos humanos, disponibilizados pela Universidade. O custo de manutenção do sistema foi reduzido de R\$ 10.000 para R\$ 5.000, pois se verificou que o valor inicialmente determinado foi superestimado.

Particularmente no caso do timol, desconsiderou-se também o custo dos reagentes, pois não é necessária a correção do pH da solução e nem o emprego de peróxido de hidrogênio (Tabela 17). Calcularam-se os custos também para o tratamento do BPA, neste caso considerando o consumo de reagentes utilizados para o ajuste do pH da solução, já que o tratamento mais eficiente ocorre em pH ácido (Tabela 18).

Tabela 17 – Custos do tratamento do timol (200 mg L⁻¹).

	Custo	Custo mensal
Concentrador de oxigênio	4.000	22,22
Gerador de ozônio	7.000	38,33
Reator de UV	4.000	22,22
Bomba de recirculação	1.700	9,44
Banho ultratermostatizado	3.500	19,44
Destruidor de ozônio	400	2,22
Coluna de reação	500	2,78
Energia elétrica ⁽¹⁾	55,44	110,88
Manutenção do sistema	5.000	27,78
Análises químicas	20,00	20,00
Total (R\$)	26.175,44	275,31
Volume tratamento (L)		40
Total (R\$)/ litro de resíduo		6,88

⁽¹⁾ Consumo de energia elétrica dos equipamentos da linha de tratamento.

Tabela 18 – Custos do tratamento do bisfenol-A (25 mg L⁻¹).

	Custo	Custo mensal
Concentrador de oxigênio	4.000	22,22
Gerador de ozônio	7.000	38,33
Reator de UV	4.000	22,22
Bomba de recirculação	1.700	9,44
Banho ultratermostatizado	3.500	19,44
Destruidor de ozônio	400	2,22
Coluna de reação	500	2,78
Reagentes ⁽¹⁾	10	10
Energia elétrica ⁽²⁾	55,44	110,88
Manutenção do sistema	5.000	27,78
Análises químicas	20,00	20,00
Total (R\$)	26.185,44	285,31
Volume tratamento (L)		59,4
Total (R\$)/ litro de resíduo		4,80

⁽¹⁾ Custo dos reagentes para correção do pH; (2) Consumo de energia elétrica dos equipamentos da linha de tratamento.

Os custos de tratamento das duas moléculas são aceitáveis quando comparados ao tratamento por incineração, que tem um custo médio de R\$ 6 L⁻¹, sem contabilizar, entretanto, os valores da obtenção do Certificado de Destino de Resíduos Industriais (CADRI). É importante também ponderar, no caso da incineração, os riscos envolvidos no transporte de resíduos da unidade geradora até a empresa licenciada para destruição térmica dos resíduos. Porém, os custos do presente trabalho são maiores quando comparados aos custos do tratamento biológico. Deve-se considerar, contudo, que com o aumento da capacidade da linha de tratamento para 100 litros (NOLASCO, 2009), podem-se reduzir os custos cerca de dez vezes quando comparado ao valor referente ao sistema com capacidade de 300 mL (ou seja, R\$ 0,69 L⁻¹ para o timol e R\$ 0,48 L⁻¹ para o BPA).

Outra alternativa para o tratamento da solução de timol seria o carvão ativado porém, com a adsorção dos componentes no carvão, ao final ter-se-ia um resíduo sólido perigoso cuja destinação final se tornaria outro problema, enquanto que em condições não laboratoriais, o tratamento biológico poderia ser uma opção, contudo apresenta a dificuldade de que o composto em questão pode provocar toxicidade aos micro-organismos que conduzem a degradação (principalmente em relação à concentração dos mesmos). A incineração também é uma opção baseada na mineralização dos compostos, mas que apresenta desvantagens como elevados custos e consumo de energia (inclusive para a vaporização de soluções aquosas), dificuldade de operação e controle do processo, e possibilidade de formação de subprodutos mais tóxicos do que os iniciais, como as dioxinas.

Portanto, o tratamento empregando ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma alternativa eficiente, além de ser uma tecnologia mais "limpa", pois não ocorre a adição de substâncias que podem causar qualquer tipo de dano posterior (como ocorre em outras tecnologias), uma vez que o ozônio e o peróxido de hidrogênio se decompõem em água e oxigênio, apresentando mínima geração de outros resíduos, não sendo necessário o tratamento destes (DA SILVA; JARDIM, 2006). De modo geral, a emissão de dióxido de carbono para a atmosfera constitui-se no único subproduto gerado por meio deste tratamento, constituindo-se, portanto, numa alternativa ambientalmente responsável que deve ser priorizada em face de outras.

6. CONCLUSÕES

Dentre os processos estudados para o tratamento da solução de timol (200 mg L⁻¹), destaca-se aquele envolvendo a combinação entre O₃ (1,98 g h⁻¹), 32 watts de potência de radiação UV, ausência de peróxido de hidrogênio, em meio ácido (pH 3) e tempo de reação de 90 minutos (T13), que alcançou uma eficiência de mineralização da ordem de 99,7 ± 0,6%. A análise de fenóis totais na amostra tratada apresentou valores inferiores ao limite exigido pela resolução Nº. 397 (BRASIL, 2008), que altera o art. 34 da resolução Nº. 357 (BRASIL, 2005), ambas do CONAMA, e houve redução da toxicidade para todos os organismos testados.

Com relação ao tratamento do resíduo de timol gerado na Instituição (com o T13), houve redução da eficiência (92,6 ± 1,2%) em relação ao resultado obtido com a solução da mesma substância, já que além desta, o resíduo contém água de compartimentos hídricos e reagentes utilizados nas análises. Assim, apesar da redução da eficiência de conversão de carbono orgânico a CO₂, a análise de fenóis totais apresentou valor inferior ao limite estabelecido pela resolução CONAMA Nº. 397 (BRASIL, 2008). Contudo, o teste de toxicidade após o tratamento do resíduo com o organismo *Daphnia magna* não evidenciou redução da toxicidade, sendo que este efeito deve estar relacionado a uma condição ou substância característica do resíduo, uma vez que não foi verificada nos ensaios toxicológicos da solução de timol.

Deve-se mencionar também que o resíduo de timol possui pH ácido, não necessitando de ajustes, além de também não requerer a adição de peróxido de hidrogênio, o que facilita o processo em si e reduz os custos do tratamento.

Com relação ao tratamento da solução de bisfenol-A (25 mg L⁻¹), o melhor resultado obtido foi o tratamento que emprega 1,98 g h⁻¹ de O₃; 32 watts de radiação UV; em pH 3 (T5) que após 60 minutos, apresentou mineralização média de 93,93% ± 0,6. O resultado da análise de fenóis totais também foi inferior ao limite exigido pela resolução CONAMA Nº. 397 (BRASIL, 2008). Os ensaios de toxicidade com os organismos *Daphnia magna* e *P. subcapitata* evidenciaram redução da toxicidade após o tratamento com Processos Oxidativos Avançados (POA). Seria ideal também a realização do teste de estrogenicidade, de maneira a se garantir a completa eliminação do potencial estrogênico após o tratamento.

As análises de COT, toxicológicas e de fenóis totais realizadas, objetivando quantificar e qualificar a eficiência dos POA (O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂) mostraram que o processo de tratamento é adequado e eficiente sendo, portanto, uma excelente alternativa, inclusive com custos competitivos para o tratamento de compostos fenólicos e outros de interesse ambiental, especialmente porque não levam a formação de substâncias indesejáveis ou de resíduos (exceto o CO₂), tratando-se, portanto, de uma tecnologia "mais limpa".

REFERÊNCIAS

- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.740**: Água Determinação de fenol total. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.
- ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. Laboratório de resíduos químicos do campus USP São Carlos Resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 291-195, 2003.
- AMARAL, S. T.; MACHADO, P. F. L.; PERALBA, M. C. R.; CAMARA, M. R.; SANTOS, T.; BERLEZE, A. L.; FALCÃO, H. L.; MARTINELLI, M.; GONÇALVES, R. S.; OLIVEIRA, E. R.; BRASIL, J. L.; ARAÚJO, M. A.; BORGES, A. C. A. Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova,** São Paulo, v. 24, n. 3, p. 419-423, 2001.
- ANDRADE, T. M. B. de. **Dinâmica das formas dissolvidas de nitrogênio e carbono em microbacias da Mata Atlântica no município de Ubatuba (SP)**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- AQUAFINE CORPORATION. **Espectro eletromagnético** (figura). Disponível em: http://www.chlorineremoval.com/uvtechnology/index.shtm Acesso em: 17 mar. 2011.
- ARAÑA, J.; RENDÓN, E. T.; RODRÍGUEZ, J. M.; MELIÁN, J. A. H.; DÍAZ, O. G.; PEÑA, J. P. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, Oxford, n. 44, v. 5, p. 1017-1023, 2001.
- ASSALIN, M. R.; SILVA, P.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, São Paulo v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: Rima Editora, 2003. 340 p.
- AYERS, G. P.; FUKUZAKI, N.; GILLETT, R. W.; SELLECK, P. W.; POWELL, J. C.; HARA, H. Thymol as a Biocide in Japanese Rainwater. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 30, n. 2, p. 301–310, 1998.
- BAKER, J. T. **Material Safety Data Sheets (MSDS)**. Disponível em: http://www.jtbaker.com/msds/englishtml/t3328.htm. Acesso em: 03 mar. 2011.

- BARBOSA, D. P.; OIGMAN, S. S.; COSTA, M. A. S.; PACHECO, E. B. Gerenciamento de resíduos dos laboratórios do Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, como um projeto educacional e ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 3, p. 114-119, 2003.
- BENDASSOLLI, J. A.; MAXIMO, E.; IGNOTO, R. F.; TAVARES, G. A. Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP. **Química Nova,** São Paulo, v. 26, n. 4, p. 612-617, 2003.
- BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction for water and wastewater system**. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- BILA, D. M.; AZEVEDO, E. A.; DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. cap. 4.
- BIN, X.; NAIYUN, G.; MIN, R.; HONG, W.; HAIHUI, W. Degradation of endocrine disruptor bisphenol A in drinking water by ozone oxidation. **Journal of Environmental Science (Huan Jing Ke Xue)**, Beijing, China, v. 1, n. 3, p. 350-356, 2007.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N (Ed.). **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes**. New York, NY: Lewis Publishers, 2003.
- BLAISE, C.; FORGET, G.; TROITTIER, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72-h exposure *Selenastrum capricornutum* assay. **Environmental Toxicology**, New York, v. 15, p. 352-359, 2000. Special Issue: Watertox Bioassays.
- BOLSON, M. A. **A biogeoquímica do rio Urupá, Rondônia**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução CONAMA 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. **Diário Oficial da União**, Brasília DF, 18 mar. 2005.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução CONAMA 397, de 03/04/2008, "Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que 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. **Diário Oficial da União**, Brasília DF, nº 66, p. 66-69, 07 abr. 2008
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

- CAPE, J. N.; ANDERSON, M.; ROWLAND, A. P.; WILSON, D. Organic nitrogen in precipitation across the United Kingdom. **Water, Air, and Soil Pollution: Focus 4**, Heidelberg, v. 25, p. 25–35, 2004.
- CARLO, G. L.; METTLIN, C. J. Cancer incidence and trihalomethane concentrations in a public drinking water system. **American Journal of Public Health**, Washington, DC, v. 70, n. 5, p. 523-525, 1980.
- CETESB COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1987. cap. 3, p. 23-24: Procedimentos para Coleta de amostras.
- CHEN, P.; LINDEN, K. G.; HINTON, D. E.; KASHIWADA, S.; ROSENFELDT, E. J.; KULLMAN, S. W. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, n. 8, p. 1094-1102, 2006.
- CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1535-1545, 2005.
- CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere**, Oxford v. 41, n. 8, p. 1205-1209, 2000.
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, DC: APHA; AWWA; WEF, 1999.
- COELHO, F.; LACERDA, J. G. A.; THOMAZ, E.; CARNEIRO, E. M.; GOMES, L.; TEIXEIRA, E. N.; SOLFERINI, V. N.; COELHO, R. F.; FURLANI, R. P. Z.; GÂNDARA, A. L. N.; PONEZI, A. L.; REHDER, V. L. G.; CAUSO NETO, J. P.; ROMANO, J. A. Implantação do Programa Institucional de Gerenciamento de Resíduos da Unicamp Resultados preliminares. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., 2002, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2002. 1 CD-ROM.
- COYNE, R. V.; COLLINS, J. A. Loss of mercury from water during storage. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 44, n. 6, p. 1093-1096, 1972.
- CUNHA, C. J. O programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais do Depto. de Química da UFPR. **Química Nova,** São Paulo, v. 24, n. 3, p. 424-427, 2001.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon a critical review. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.
- DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

- DEBORDE, M.; RABOUAN, S.; MAZELLIER, P.; DUGUET, J.; LUGUBE, B. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. **Water Research**, New York, v. 42, n. 16, p. 4299-4308, 2008.
- DE CONTO, S. M. Gestão de resíduos em universidades: uma completa relação que se estabelece entre heterogeneidade de resíduos, gestão acadêmica e mudanças comportamentais. In: DE CONTO, S. M. (Ed.). **Gestão de resíduos em universidades**. Caxias do Sul, RS: Educs, 2010, cap. 1, p. 17-32.
- DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.
- DI VITTA, P. B.; FARIA, D. L. A.; MARZORATI, L.; BAPTISTA, M.; BERTOTTI, M.; SERRANO, S. H. P.; DI VITTA, C.; BAADER, W. J. Gerenciamento de resíduos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., 2002, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2002. 1 CD-ROM.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: BLESA, M.A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea**. La Plata, Argentina: Digital Graphic, 2001. cap. 1.
- DUTKA, B. J. Methods for microbiological and toxicological analysis of Waters, wastewaters and sediments. Ottawa: National Water Research Institute Environmental Canada, 1997.
- ESPUGLAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 149, n. 3, p. 631-642, 2007.
- ESPUGLAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparasion of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**. New York, v. 36, n. 8, p. 1034-1042, 2002.
- ELDER, J. F. Applicability of ambient toxicity testing to national or regional water-quality assessment. Denver: US Geological Survey, 1990. 49 p. (USGS Circular, 1049).
- FREIRE, R. S.; MAHMOUD, A. Métodos energéticos para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; HUBOTA, L.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

- FROMME, H.; KÜCHLER, T.; OTTO, T.; PILZ, K.; MÜLLER, J.; WENZEL, A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. **Water Research**, New York, v. 36, n. 6, p. 1429-1438, 2002.
- FÜRHACKER, M.; SCHARF, S.; WEBER, H. Bisphenol A: emissions from point sources. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n. 5, p. 751-756, 2000.
- GALRÃO, D. S. **Preservação de efluentes para análise de carbono orgânico dissolvido**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED (Org.). Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional de General San Martín, 2001. cap. 2.
- GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, n. 1, p. 71-78, 2003.
- GERBASE, A. E.; GREGÓRIO, J. R.; CALVETE, T. Gerenciamento dos resíduos da disciplina Química Inorgânica II do curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova,** São Paulo, v. 29, n. 2, p. 397-403, 2006.
- GILLETT, R. W.; AYERS, G. P. The Use of thymol as a biocide in rainwater samples. **Atmospheric Environment,** Oxford, v. 25A, n. 12, p. 2677-2681, 1991.
- GLASSMEYER, S. T.; FURLONG, E. T.; CAHILL, J. D.; ZAUGG, S. D.; WERNER, S. L.; MEYER, M. T.; KRYAK, D. Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 39, n. 14, p. 5157-5169, 2005.
- GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 21, n. 3, p. 224-230, 1987.
- GLAZE, W.H.; KANG, J; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, Scottsdale, AZ, v. 9, n. 4, p. 335-352, 1987.
- GROMBONI, C. F.; NOGUEIRA, A. R. Avaliação de processos oxidativos avançados para tratamento de águas residuárias de banhos de carrapaticidas. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 20 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 18).
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MATELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

- HADI, D. A.; CAPE, J. N. Preservation of Throughfall Samples by Chloroform and Thymol. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 61, n. 2. p. 103-116, 1995.
- HAMILTON, M. A.; RUSSO, R.; THURSTON, R. Trimmed Spearman-Karber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 11, n. 7, p. 714-719, 1977. Correction, v. 12, p. 417, 1978.
- HOIGNI, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, New York, v. 10, n. 5, p. 377-386, 1976.
- HOIGNI, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non-dissociating organic compounds. **Water Research**, New York, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983.
- HU, J.; AlZAWA, T.; OOKUBO, S. Products of aqueous chlorination of Bisphenol A and their estrogenic activity. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 36, n. 9, p. 1980-1987, 2002.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Amsterdam, v. 13, n. 1, p. 361-377, 1993.
- INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION. Quality Assurance Committee. **Revised Standardized Procedure 001/96.** Iodometric Method for the Determination of Ozone in a Process Gas. Paris, 1996.
- IOAN, I.; WILSON, S.; LUNDANES, E.; NECULAI, A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 142, n. 1-2, p. 559-563, 2007.
- IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17β-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 126, n. 1-3, p. 54-62, 2005.
- JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova,** São Paulo, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.
- JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 1, p. 1-12, 2004.
- KANECO, S.; RAHMAN, M. A.; SUZUKI, T.; KATSUMATA, H.; OHTA, K. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: **Chemistry**, Lausanne, v. 163, n. 3, p. 419-424, 2004.
- KANG, J.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. Human exposure to bisphenol A. **Toxicology**, Amsterdam, v. 226, n. 2, p. 79-89, 2006.

- KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Degradation of bisphenol A in water by the proto-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 162, n. 2-3, p. 297-305, 2004.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, n. 9, p. 1235-1243, 2004.
- KEITH, L. H. Environmental sampling and analysis. Chelsea: Lewis, 1991.
- KORSHIN, G.; KIM, J.; GAN, L. Comparative study of reactions of endocrine disruptor's bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination. **Water Research**, New York, v. 40, n. 5, p. 1070-1078, 2006.
- KRISHMAN, A. V.; STATHIS, P.; PERMUTH, S. F.; YOKES, L.; FRELDMAN, D. Bisphenol A: an estrogenic is released from polycarbonate flasks during autoclaving. **Endocrinology**, Springfield, v. 132, n. 1, p. 2279-2284, 1993.
- KRUK, I.; MICHALSKA, T.; LICHSZTELD, K.; KLADNA, A.; ABOUL-ENEIN, H. The effect of thymol and its derivatives on reactions generating reactive oxygen species. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1059-1064, 2000.
- LÁSZLO, K.; BOTA, A.; NAGY, L. G. Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. **Carbon**, New York, v. 35, p. 593-598, 1997.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, Baltimore, v. 93, n. 2, p. 671-698,1993.
- LEITE, N. K. A biogeoquímica do rio Ji-Paraná, Rondônia. 2004. 44 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- LEITE, Z. T. C.; ALCANTARA, S.; AFONSO, J. C. A gestão de resíduos de laboratório na visão de alunos de um curso de graduação de Química e áreas afins. **Química Nova,** São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1892-1897, 2008.
- LEVY, G.; LUTZ, I.; KRÜGER, A.; KLOAS, W. Bispenol A induces feminization in *Xenopus laevis* tadpoles. **Environmental Research**, New York, v. 94, n. 1, p. 102-111, 2004.
- MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.
- MASKARINEC, M. P.; JOHNSON, L. H.; HOLLADAY, S. K.; JENKINS, R. A.; MOODY, R. L.; BAYNE, C. K. Stability of volatile organic compounds in environmental water samples during transport and storage. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 24, n. 11, p. 1665-1670, 1990.

- MESSIAS, T. G. Influência da toxicidade da água e dos sedimentos dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí. 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- MILLER, R.G.; DOERGER, J.U.; KOPFLER, F.C.; STOBER, J.; ROBERSON, P. Influence of the time of acidification after sample collection on the preservation of drinking water for lead determination. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 57, n. 6, p. 1020-1023, 1985.
- MILOS, M. A comparative study of biomimetic oxidation of oregano essential oil by H_2O_2 or KHSO₅ catalyzed by Fe (III) meso-tetraphenylporphyrin or Fe (III) phthalocyjanine. **Applied Catalysis A: General** Amsterdam, v. 216, n.1, p. 157-161, 2001.
- MOZETO, A. A.; ZAGATTO, P. A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia aquática**: princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2006. cap. 2, p. 15-38.
- NEU, V. **O ciclo do carbono na bacia do Alto Xingu**: interações entre ambientes terrestre, aquático e atmosférico. 2009. 113 f. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- NOLASCO, F. R. Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- OECD ORGANIZAÇÃO PARA COOPERAÇÃO ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO **Guidelines for testing of chemicals**: *Daphnia magna* reproduction test, n. 211. Paris, 1998.
- OHKO, Y.; ANDO, I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; YAMAMURA, T.; NAKASHIMA, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Degradation of Bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 35, n. 11, p. 2365-2368, 2001.
- PAAR, J.; BOLLINGER, M.; CALLAWAY, O.; CARLBERG, K. Preservation techniques for organic and inorganic compounds in water samples. In: KEITH, L. H. (Ed). **Principles of environmental sampling**. 2. ed. Washington, DC: ACS, 1996. cap. 15, p. 221-230.
- PEYTON, G. R. Oxidative treatment methods for removal of organic compounds from drinking water supplies. In: RAM, N. M.; CHRISTMAN, R. F.; CANTOR, K. P. (Ed.). **Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies**, Chelsea, MI: Lewis Publications, 1990. p. 313-362.

- PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M.A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process eletro-Fenton using a carbon felt cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 83, n. 2, p. 140-149, 2008.
- PNUD PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO **Relatório do Desenvolvimento Humano 2006 -** A água para lá da escassez: poder, pobreza e a crise mundial da água. New York, 2006.
- RASERA, M. de F. F. L. O papel das emissões de CO₂ para a atmosfera, em rios da bacia do Ji-Paraná (RO), no ciclo regional do carbono. 2005. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- RIVAS, F. J.; ENCINAS, A.; ACEDO, B.; BELTRÁN, F. J. Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 84, n. 4, p. 589-594, 2008.
- ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004.
- RUDEL, R. A.; GRAY, J. M.; ENGEL, C. L.; RAWSTHORNE, T. W.; DODSON, R. E.; ACKERMAN, J. M.; RIZZO, J.; NUDELMAN, J. L.; BRODY, J. G. Food packaging and Bisphenol A and Bis (2-Ethyhexyl) phthalate exposure: findings from a dietary intervention. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 119, n. 7, p. 914-920, 2011.
- SANTOS, M.A.P.F.; VICENSOTTI, J.; MONTEIRO, R. T. R. 2007. Sensitivity of four test organisms (*Chironomus xanthus*, *Daphnia magna*, *Hydra attenuata* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) to NaCl: an alternative reference toxicant. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, Rio Grande, v. 2, n. 3, p. 229-236, 2007.
- SAS INSTITUTE. **The SAS system**.[software]. Version 9.2. Cary, NC: SAS Institute, 2008.
- SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, Rio Grande, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007.
- STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.
- STEINMETZ, R.; MITCHNER, N. A.; GRANT, A.; ALLEN, D. A.; BIGSBY, R. M.; BEN-JONATHAN, N. The xenoestrogen bisphenol a induces growth, differentiation, and *c-fos* gene expression in the female reproductive tract. **Endocrinology**, Springfield, v. 139, n. 6, p. 2741-2747,1998.

- TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Electrochemical oxidant generation for wastewater treatment. **Studies in Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 59, p. 103-128, 1994.
- TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 732-738, 2005.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, R.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.
- TORRES, R. A.; ABDELMALEK, F.; COMBET, E.; PÉTRIER, C.; PULGARIN, C. A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 3, p. 546-551, 2007a.
- TORRES. R. A.; PÉTRIER, C.; COMBET, E.; MOULET, F.; PULGARIN, C. Bisphenol A Mineralization by Integrated Ultrasound-UV-Iron (II) Treatment. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 41, n. 1, p. 297-302, 2007b.
- TROITTIER, S.; BLAISE, C.; KUSUI, T.; JOHNSON, E. M. Acute toxicity assessment of aqueous samples using a microplate-based *Hydra attenuate* assay. **Environmental Toxicology and Water Quality**, New York, v. 12, p. 265-271, 1997.
- TSUTSUI, T.; TAMURA, Y.; YAGI, E.; HASEGAWA, K.; TAKAHASHI, M.; MAIZUMI, N.; YAMAGUCHI, F.; BARRETT, C. Bisphenol-A induces cellular transformation, aneuploid and DNA adduct formation in cultured syrian hamster embryo cells. **Int. J. Cancer**, New York, v. 75, n. 2, p. 290-294, 1998.
- ULIANA, M.P.; VIEIRA, Y.W.; DONATONI, M.C.; CORRÊA, A.G.; BROCKSOM, U,; BROCKSOM, T.J. Oxidation of Mono-Phenols to *para*-Benzoquinones: a Comparative Study. **J. Braz. Chem. Soc.**, Brazil, v.19, n.8, p. 1484-1489, 2008.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMETAL PROTECTION AGENCY **Methods for chemical analysis of water and wastes**. Sample preservation. Cincinnati, Ohio, 1983. 430 p.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Method 9065**: Phenolics (Spectrophotometric, manual 4-AAP with distillation). Cincinnati, Ohio, 1986.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMETAL PROTECTION AGENGY **R.E.D. Facts Thymol**. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Cincinnati, Ohio, 1993.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Special report on environmental endocrine disruption**: an effects assessment and analysis. Cincinnati, Ohio, 1997. 120 p. (EPA/630/R-96/012).

- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Handbook advanced photochemical oxidation processes**. Cincinnati, Ohio, 1998.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Cincinnati, Ohio, 1999.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Priority pollutants**. Cincinnati, Ohio, 2011. Disponível em: http://water.epa.gov/scitech/swguidance/methods/pollutants.cfm. Acesso em: 30 jan. 2011.
- VALENTIM, A. C. S.; DEZOTTI, M. Ensaios de toxicidade. In: DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.
- VOM SAAL, F. S.; HUGHES, C. An extensive new literature concerning low-dose effects of Bisphenol A shows the need for a new risk assessment. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 113, n. 8, p. 926-933, 2005.
- VON SPERLING, M. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science and Technology**, UK, v. 33, n. 3, p. 59-72, 1996.
- WOZNIAK, A. L.; BULAYEVA, N. N.; WATSON, C. S. Xenoestogens at picomolar to nanomolar concentrations trigger membrane estrogen Receptor-α-Mediated Ca²⁺ fluxes and prolactin release in GH3/B6 pituitary tumor cells. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 113, n. 4, p. 431-439, 2005.
- WU, C.; LIU, X.; WEI, D.; FAN, J.; WANG, L. Photosonochemical degradation of phenol in water. **Water Research**, New York, v. 35, n. 16, p. 3927-3933, 2001.
- YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NAKASUGI, O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. **Chemosphere**, Oxford, v. 42, n. 4, p. 415-418, 2001.
- ZHOU, G.; FANG, H. H. P. Co-degradation of Phenol and M-cresol in a UASB Reactor. **Bioresource Technology**, Essex, v. 61, n. 1, p. 47-52, 1997.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia aquática**: princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2006. 478 p.