



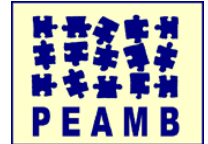
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente

Mestrado em Engenharia Ambiental



A UTILIZAÇÃO DO REATIVO DE FENTON NA DESINFECÇÃO DE ESGOTOS  
DOMÉSTICOS COM FINS DE REÚSO NA IRRIGAÇÃO DE CULTURAS

Luiz Cláudio de Oliveira Pereira

Orientadora: Thereza Christina de Almeida Rosso

Co-orientador: Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro

Junho de 2006

A UTILIZAÇÃO DO REATIVO DE FENTON NA DESINFECÇÃO DE ESGOTOS  
DOMÉSTICOS COM FINS DE REÚSO NA IRRIGAÇÃO DE CULTURAS

Luiz Cláudio de Oliveira Pereira

Trabalho Final submetido ao Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Ambiental da  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Thereza Christina de Almeida Rosso, D.Sc. - Presidente  
PEAMB/UERJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.  
EQ/UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Lídia Yokoyama, D.Sc.  
EQ/UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Rosa Maria Formiga Johnsson, Ph.D.  
COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro  
Junho de 2006

OLIVEIRA PEREIRA, LUIZ CLÁUDIO DE

A Utilização do Reativo de Fenton na Desinfecção de Esgotos Domésticos com fins de Reúso na Irrigação de Culturas [Rio de Janeiro] 2006.

xvi, 120 p. 29,7 cm (FEN/UERJ, Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Área de Concentração: Controle da Poluição Urbana e Industrial, 2006.)

Dissertação - Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

1. Reúso
  2. Esgoto
  3. Reativo de Fenton
  4. Irrigação
  5. Agricultura
- I. FEN/UERJ II. Título (série)

## NOTA DO AUTOR

“Ter concluído um curso de Mestrado em Engenharia Ambiental:

Fez com que eu gastasse menos água com a descarga de meus rejeitos líquidos;

Fez com que eu passasse a recolher minhas garrafas de bebidas após um dia de praia;

Fez a consciência doer toda vez que eu escovasse meus dentes ou tomasse banho com a torneira aberta ininterruptamente;

Enfim, fez valer a pena!”

Dedico este trabalho aqueles que têm um objetivo e o perseguem; aqueles que acreditam em si próprios e, por mais cinzento e nublado que o dia possa estar, nunca se esquecem que o sol continua brilhando acima de suas cabeças.

Dedico este trabalho a Matheus.

## AGRADECIMENTOS

Agradecer a Deus é como dizer *obrigado* ao anfitrião de uma grande festa. Agradeço pela oportunidade de vivenciar infinitas experiências. Agradeço, sobretudo, por ter algo no que confiar e, dia-a-dia, estar certo de Sua presença em minha vida.

À Prof<sup>a</sup>. Thereza Rosso, pela aceitação e confiança, me permitindo autonomia e suavidade na condução dos trabalhos.

À Prof<sup>a</sup>. Juacyara Campos que, num dia em meio às vidrarias e aparelhos, me ensinou mais do que processos químicos; me ajudou a entender que só se vive uma vez.

Ao Paulo Donato, meu maior incentivador, pelo apoio desde o início e por acreditar que eu seria capaz de tudo, quando nem eu mesmo sabia o significado da palavra *fé*.

A minha mãe, Léa, pela vida e força presentes em meu sangue.

A Maria Cristina, Darlize e Cláudia, do Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente da Escola Politécnica de Engenharia da UFRJ, que se mostraram peças fundamentais no desenvolvimento desta pesquisa; agradeço do fundo do coração pela paciência e generosidade infinitas. Obrigado!

Aos meus grandes amigos Iomar e Márcio, que fazem da minha caminhada a mais divertida quanto possível e pela certeza de que não estou sozinho.

Aos meus colegas de trabalho, pelo interesse e apoio a minha pesquisa.

Ao Inmetro, na pessoa de Márcia Rosa, pela oportunidade de realização deste trabalho.

A Elizabeth Ritter, Cláudia, Rita, D.<sup>a</sup> Isabel, Grazielli, João, Marcelo e todos colegas do Laboratório de Engenharia Sanitária e Meio Ambiente da UERJ, pelo total apoio na condução de decisivas reações e análises experimentais.

Ao Juan Nogueira, importante personagem na etapa de conclusão deste trabalho, por seu interesse e vontade em ajudar.

Aos meus colegas de turma, especialmente Bianca, Cristiane Pimenta, Lucas, Maria Luíza, Janaína, Rosângela, Christiane Rosas, Guilherme e Clara, pelo companheirismo e alegria, mostrando que, apesar de existirem momentos de total *desespero*, estar juntos era o que de fato importava.

Aos Professores Gandhi e Olavo que fizeram de suas aulas o meio para que nos tornássemos as mentes do Século XXI.

A Thaís, do Laboratório de Controle de Poluição de Águas da COPPE, pela atenção e ajuda na realização desta pesquisa.

Às Professoras Lídia Yokoyama e Rosa Formiga por terem me dado a honra de integrarem minha banca de defesa.

To my dear friend Shawn, for believing and supporting me... For teaching me how important school is.

## RESUMO

A Utilização do Reativo de Fenton na Desinfecção de Es gotos Domésticos com Fins de Reúso na Irrigação de Culturas

No Brasil, a demanda de água para o setor agrícola nacional representa, atualmente, 70% do uso consumptivo total, portanto, em consequência do significado que essas grandes vazões assumem, em termos de gestão de nossos recursos hídricos, é de extrema importância que se atribua prioridade para institucionalizar, promover e regulamentar o reúso para fins agrícolas, que é um importante instrumento de gestão ambiental, embora, em âmbito nacional, ainda não haja um conjunto de leis consolidado para essa atividade. Devido à conhecida eficiência como um processo químico de tratamento de águas residuárias, a utilização do reativo de Fenton (mistura de  $H_2O_2$  e íons ferrosos, onde ocorre a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila) na desinfecção de águas com a finalidade de reúso na irrigação de culturas foi estudada. O presente trabalho foi desenvolvido objetivando estudar a possibilidade de reúso de esgoto doméstico na agricultura, onde os padrões de qualidade requeridos são rigorosos, tendo como parâmetro norteador, fundamentalmente, o poder de extinção de agentes patogênicos do efluente. Os ensaios de tratamento foram realizados variando-se as concentrações de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e pH. O processo de oxidação, seu comportamento e eficácia de tratamento foram monitorados através da contagem de coliformes fecais, DBO, DQO, nitrogênio amoniacal e outros. Os resultados obtidos mostraram uma eliminação total dos coliformes fecais presentes nas amostras de esgoto bruto quando tratadas com  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  em concentrações iguais a, respectivamente, 200 e 50 mg/L.

Palavras-Chave: Reúso, Es goto, Reativo de Fenton, Irrigação, Agricultura.

Abstract of Final Work presented to PEAMB/UERJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Environmental Engineering.



## ABSTRACT

The Fenton's Reagent Application in the Disinfection of Domestic Sewers with Purpose to Reuse in cultures irrigation

In Brazil, the water needs for the national agriculture sector represent 70% of the total consumptive use, therefore, in consequence of the meaning that these great outflows assume, in terms of water resources management, it is extremely important to institutionalize, to promote and to regulate the reuse for agricultural demand, a relevant environmental management tool, although, in the national ambit, there is not a consolidated set of laws about the reuse practice. Due to the known efficiency as a chemical process of wastewater treatment, the application of Fenton's reagent (a mixture of  $H_2O_2$  and ferrous salt that forms hydroxyl radicals) in the water disinfection with the purpose of reuse in agriculture irrigation was studied. The present work was developed objectifying to investigate the opportunity to reuse domestic sewer in agriculture, where the required quality standards are rigorous and the main parameter that has guided this research was the extinguishing power of pathogenic agents in the wastewater. The treatment experiments have been conducted varying the hydrogen peroxide and ferrous ions concentrations and pH. The oxidative process, its behavior and the treatment effectiveness have been monitored through the microorganisms counting, COD, BOD, ammoniacal nitrogen and others. The results have shown a total elimination of the fecal coliforms in the wastewater samples when treated with  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  in equal concentrations, respectively, 200 mg/L of 50 mg/L.

**Key words:** Reuse, Domestic Wastewater, Fenton's reagent, Irrigation, Agriculture.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	01
1.1 – OBJETIVO DO TRABALHO	03
1.2 – ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	04
<b>CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL LITERÁRIO</b>	05
2.1 – O REÚSO DE ÁGUA	05
2.1.1 – Conceito de reúso de água	06
2.1.2 – Potencial de reúso de água no Brasil	10
2.1.2.1 – A importância do reúso	11
2.1.2.2 – Formas potenciais de reúso	13
2.1.2.2.1 – Usos urbanos	13
2.1.2.2.2 – Usos industriais	15
2.1.2.2.3 – Recarga artificial de aquíferos	18
2.1.2.2.4 – Reúso de águas para fins agrícolas	18
2.1.2.2.4.1 – Benefícios econômicos do reúso de águas para fins agrícolas	20
2.1.2.2.4.2 – Benefícios ambientais e de saúde pública do reúso de águas para fins agrícolas	21
2.1.2.2.4.3 – Estratégias para o planejamento de sistemas de reúso de águas para fins agrícolas	22
2.1.2.2.4.4 – As dimensões legais e regulatórias	23
2.1.2.2.4.5 – Aspectos técnicos do reúso: restrições ao solo	25
2.1.2.2.4.6 – Aspectos técnicos do reúso: medidas para proteção dos grupos de risco	29
2.1.2.2.4.7 – Orientação e incentivo à participação pública na prática de reúso	30
2.1.3 – A legislação de reúso de água no Brasil	31
2.1.4 – Ações a serem desenvolvidas em prol do reúso no Brasil	35
2.2 – O TRATAMENTO DE ESGOTOS	39
2.2.1 – Introdução	39
2.2.2 – Características dos esgotos	40
2.2.2.1 – Características físicas do esgoto	40
2.2.2.2 – Características químicas do esgoto	41
2.2.2.3 – Características biológicas do esgoto	44

2.2.3 – O lançamento de esgoto não tratado	45
2.2.4 – Tecnologias de tratamento existentes	46
2.2.4.1 – O fluxo de tratamento	47
2.2.4.2 – Tecnologias de tratamento	48
2.2.4.3 – Subprodutos do tratamento do esgoto	53
2.3 – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	55
2.4 – O REATIVO DE FENTON	57
2.4.1 – Histórico de Fenton	57
2.4.2 – O reativo de Fenton e foto-Fenton	58
2.4.2.1 – O reativo de Fenton	58
2.4.2.2 – Foto-Fenton	62
2.4.3 – Estudo das variáveis do processo e aplicações do reativo de Fenton e foto-Fenton	64
2.4.3.1 – As variáveis do processo	64
2.4.3.1.1 – Concentração de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )	64
2.4.3.1.2 – Concentração de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ )	66
2.4.3.1.3 – Concentração inicial de poluentes	67
2.4.3.1.4 – pH de operação	67
2.4.3.1.5 – Temperatura de operação	69
2.4.3.2 – Estudos e aplicações do reativo de Fenton e foto-Fenton	69
2.4.3.2.1 – Reúso de efluentes	69
2.4.3.2.2 – Desinfecção microbológica de efluentes	72
2.4.3.2.3 – Aplicações diversas do reativo de Fenton e foto-Fenton	74
2.5 – CONSIDERAÇÃO FINAL SOBRE O REFERENCIAL LITERÁRIO	81
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>82</b>
3.1 – ETAPAS DE ENSAIOS	82
3.1.1 – Etapa 1	82
3.1.2 – Etapa 2	83
3.1.3 – Etapa 3	83
3.2 – O EFLUENTE	84
3.3 – O REATIVO DE FENTON	84
3.4 – ESQUEMAS E MÉTODOS REACIONAIS	86
3.4.1 – Etapa 1	86

3.4.1 – Etapas 2 e 3	87
3.5 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS	88
3.5.1 – Etapa 1	88
3.5.1.1 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	88
3.5.1.2 – Coliformes fecais	88
3.5.2 – Etapa 2	89
3.5.3 – Etapa 3	89
3.5.3.1 – Alcalinidade total	90
3.5.3.2 – Condutividade	90
3.5.3.3 – Íon cloreto	91
3.5.3.4 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)	91
3.5.3.5 – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	92
3.5.3.6 – Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	93
3.5.3.7 – Nitrogênio amoniacal	93
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	95
4.1 – ETAPA 1	95
4.1.1 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	96
4.1.2 – Coliformes fecais	97
4.2 – ETAPA 2	103
4.3 – ETAPA 3	106
<b>CONCLUSÕES</b>	110
<b>RECOMENDAÇÕES</b>	112
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	113
<b>ANEXOS</b>	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Tratamento de esgotos por lodos ativados	50
Figura 2.2: Foto-degradação de DMP (10 mg/L) em solução com H <sub>2</sub> O em diferentes concentrações de Fe <sup>2+</sup>	67
Figura 2.3: Remoção de DQO e influência do pH	69
Figura 2.4: Estrutura molecular do negro reativo 5 (RB5)	74
Figura 2.5: Remoção de DQO e influência do pH	76
Figura 2.6: Remoção de cor e influência do pH	76
Figura 3.1: Esquema reacional de ensaios da etapa 1	87
Figura 3.2: Esquema reacional de ensaios das etapas 2 e 3	88
Figura 4.1: Resultados de COD nas condições de 50 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 5 mg/L Fe <sup>2+</sup>	97
Figura 4.2: Resultados de Coliformes Fecais na condição de 25 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98
Figura 4.3: Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 25 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 5 mg/L Fe <sup>2+</sup>	99
Figura 4.4: Resultados de Coliformes Fecais na condição de 50 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100
Figura 4.5: Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 50 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 5 mg/L Fe <sup>2+</sup>	100
Figura 4.6: Resultados de Coliformes Fecais na condição de 250 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	101
Figura 4.7: Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 250 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 50 mg/L Fe <sup>2+</sup>	102
Figura 4.8: Resultados de Coliformes Fecais na condição de 500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	103
Figura 4.9: Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 50 mg/L Fe <sup>2+</sup>	103
Figura 4.10: Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 50 a 500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	105
Figura 4.11: Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 50 a 500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 50 mg/L Fe <sup>2+</sup>	105
Figura 4.12: Comparação dos resultados de Coliformes Fecais em pH de origem do esgoto nas condições de 50 a 500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 50 mg/L Fe <sup>2+</sup>	106

**LISTA DE QUADROS**

Quadro 2.1: Aumento da produtividade agrícola (t/ha.ano) possibilitada pela irrigação com esgotos domésticos	20
Quadro 2.2: Níveis de DBO e sólidos em suspensão indicado para reúso de águas	25
Quadro 2.3: Mecanismos para a participação do público	30
Quadro 2.4: Geração de radical hidroxila em diferentes POA	55
Quadro 2.5: Coeficientes estequiométricos dos compostos degradados	72
Quadro 2.6: Condições experimentais e eficiências bactericidas em diferentes meios de desinfecção	77
Quadro 3.1: Soluções-estoque de $H_2O_2$ nas etapas experimentais	86
Quadro 3.2: Soluções-estoque de $Fe^{2+}$ nas etapas experimentais	86
Quadro 4.1: Resultados das análises em esgotos bruto e tratados nas condições de 200 mg/L $H_2O_2$ e 50 mg/L $Fe^{2+}$	108
Quadro 4.2: Parâmetros adotados na Resolução Conama n.º 357/05	112

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1: Tempo necessário para mineralização de 90% do COT inicial nos processos de foto-Fenton e TiO <sub>2</sub> /UV	62
Tabela 2.2: Foto-degradação de DMP em solução com Fe <sup>2+</sup> (1,67.10 <sup>-4</sup> mol/L) em pH 3, sob irradiação de luz UV, em diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65
Tabela 2.3: Espécies do íon Fe <sup>3+</sup> e as faixas de pH onde são predominantes	68
Tabela 2.4: Degradação de 4-clorofenol em sistemas sob irradiação UV	73
Tabela 2.5: Qualidade da água após várias etapas de tratamento	80

## **LISTA DE ANEXOS**

Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama) – 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.

Resolução n.º 54, de 28 de novembro de 2005, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) – Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água.



## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Água: pré-requisito para a vida e solução de recursos da humanidade. Todo o mecanismo metabólico de organismos vivos, a síntese e estrutura dos constituintes coloidais celulares, solução e transporte de nutrientes dentro das células e interações com o meio ambiente, estão fortemente ligados às características específicas da água. Embora abundante na Terra, 97,5% é água salgada. Dos 2,5% de água doce – águas subterrâneas, lagos, rios, calotas polares e geleiras – 70% está congelada. Apenas menos de 1% dos recursos de água do mundo são prontamente viáveis para o uso humano (Maletzky & Bauer, 1998). Por esse motivo, é necessário que as reservas de água sejam tratadas cuidadosamente e que os tratamentos de efluentes sejam feitos de forma eficiente.

A poluição hídrica pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um corpo hídrico, capaz de ultrapassar os padrões estabelecidos para a classe, conforme o seu uso preponderante. Considera-se a ação dos agentes: físicos materiais (sólidos em suspensão) ou formas de energia (calorífica e radiações); químicos (substâncias dissolvidas ou com potencial solubilização); e biológicos (microorganismos).

Os processos de tratamento a serem adotados, as suas formas construtivas e os materiais a serem empregados são considerados a partir dos seguintes fatores: a legislação ambiental regional; o clima; a cultura local; os custos de investimento; os custos operacionais; confiabilidade para atendimento à legislação ambiental e possibilidade de reúso dos efluentes tratados.

No “planeta azul”, aproximadamente 1 bilhão de pessoas ainda não tem acesso à fontes adequadas de água e, em torno de, 2,4 bilhões não têm acesso ao saneamento básico. Como uma consequência, 2,2 milhões de pessoas de nações em desenvolvimento, a maioria delas crianças, morrem todo ano por doenças associadas à carência de água potável, saneamento inadequado e pobre higiene (Malato *et al*, 2003). É oportuno, estabelecido este conceito genérico, transcrever a definição de saneamento adotada pela Organização Mundial de Saúde: “Saneamento é o controle de todos os fatores do meio físico do Homem que exercem ou podem exercer efeito contrário sobre seu bem-estar físico, social ou mental”.

A escassez de água é eminente e suas consequências são pressentidas em todo o mundo, fazendo com que as nações voltem seu olhar para essa realidade, e uma das potenciais alternativas que visam solucionar ou amenizar esse conflito é o reúso de água, ferramenta de

gestão ambiental que vem sendo popularizada e consagrada mediante tecnologias que possibilitam seu conveniente emprego.

O reúso de água compreende um conjunto de conhecimentos desenvolvido em maior ou menor grau, fortemente dependente do uso ao qual a água vem a ser destinada e de como ela tenha sido utilizada em etapa anterior.

Nos dias de hoje e em todo o mundo, destacando-se aqueles países cuja economia é fundamentada na produção de bens primários e excetuando-se as nações européias, a grande parcela de consumo de água é voltada para as atividades agrícolas. Esse fator sinaliza que, além da necessidade de germinar uma cultura eficaz de conservação de água, é preciso desenvolver a prática de reúso consciente e planejado de água com fins de utilização na irrigação de culturas.

Nesse sentido, a utilização de águas residuárias é apresentada como uma proposta viável a ser considerada, visto que a aplicação de esgotos no solo se mostra uma forma efetiva de controle de poluição e uma alternativa exequível para aumentar a disponibilidade hídrica. A utilização de esgotos no cultivo agrícola e os benefícios oriundos dessa técnica são indiscutíveis, porém o efluente aplicado deve ser previamente conhecido e tratado.

Atualmente, em território nacional, embora o percentual de coleta de esgotos seja da ordem de 50%, apenas 27% dos esgotos gerados são tratados (SNIS, 2003), o que representa um número baixíssimo e mostra o longo caminho a percorrer.

A composição do esgoto é diversificada, sendo formada por produtos diversos de limpezas, resíduos alimentícios, desinfetantes, pesticidas, excrementos humanos líquidos e sólidos, além de despejos industriais. Principalmente dos excrementos humanos, originam-se os microorganismos presentes nos esgotos. Os esgotos sanitários são compostos de matéria orgânica e inorgânica. Os principais constituintes orgânicos são: proteínas, açúcares, óleos e gorduras, microorganismos, sais orgânicos e componentes dos produtos saneantes. Os principais constituintes inorgânicos são sais formados de ânions (cloretos, sulfatos, nitratos, fosfatos) e cátions (sódio, cálcio, potássio, ferro e magnésio).

Hoje, a escolha do tratamento depende das condições mínimas estabelecidas para a qualidade da água dos mananciais receptores. Em qualquer projeto é fundamental o estudo das características do esgoto a ser tratado e da qualidade do efluente que se deseja lançar no corpo receptor.

Ao definir um processo, deve-se considerar sua eficiência na remoção de DBO e coliformes, a disponibilidade de área para sua instalação, os custos operacionais, especialmente energia elétrica e a quantidade de lodo gerado.

Diferentes métodos e tecnologias podem ser usados no processo de tratamento de esgotos, visando a depuração do efluente mas, de modo geral, segue um fluxo que pode compreender quatro etapas de tratamento distintas, sendo descritas mais adiante.

Dentre as tecnologias de tratamento empregadas atualmente, aquelas que utilizam mecanismos biológicos se mostram mais eficientes e viáveis sob a visão econômica, tal qual os lodos ativados que são comumente utilizados. Contudo, no que se refere à desinfecção microbiológica das águas, a cloração é uma técnica trivialmente aplicada, todavia devido à existência de substâncias orgânicas no esgoto, origina-se o risco de geração de organoclorados, compostos altamente cancerígenos, abrindo espaço para que outros processos possam ser empregados e, embora não muito utilizados no tratamento de esgotos domésticos, os processos oxidativos avançados (POA) são processos de natureza química que podem ser aplicados ao tratamento de águas residuais para oxidar poluentes de naturezas diversas e são baseados na geração de radicais livres, mais especificamente os radicais hidroxila que têm alto potencial eletroquímico de oxidação (2,8 eV) (Gernjak *et al*, 2003). São muitos os meios possíveis de obtenção desses radicais, destacando-se o reativo de Fenton.

O reativo de Fenton foi descoberto casualmente há mais de um século, porém sua aplicação como um processo oxidante para destruição de compostos orgânicos tóxicos foi iniciada há menos de cinquenta anos e se fundamenta na simples mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos geradora dos radicais hidroxila que reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos.

## **1.1 – OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é aplicar um Processo Oxidativo Avançado (reativo de Fenton) na desinfecção de esgoto doméstico a fim de gerar um efluente próprio para uso em irrigação de culturas. Como objetivos específicos temos: levantar proposta de que a prática de reúso de águas seja incluída em discussão no âmbito do Plano Nacional de Recursos Hídricos, reduzir os teores de coliformes fecais a níveis aceitáveis estabelecidos pela legislação que caracteriza os corpos d'água e seus respectivos usos, tratar o esgoto em pH igual ao valor de origem dispensando a acidificação e elevação de custos operacionais e promover a diminuição da carga orgânica presente no efluente.

Para isto, como primeira etapa do trabalho foi realizado um detalhado levantamento bibliográfico acerca da atividade de reúso de águas, tratamento de esgotos e processos oxidativos de tratamento.

Complementando o levantamento teórico, foram realizados ensaios de reativo de Fenton com esgoto doméstico mostrando a viabilidade do processo.

Tratando-se de temas amplos e complexos, a pesquisa literária infere caráter altamente relevante nesta obra, diferentemente do que normalmente é realizado, quando ela serve apenas para embasar o trabalho a ser desenvolvido. Neste documento, a análise bibliográfica representa igual importância se comparada à análise laboratorial empregada no estudo sobre a utilização de um processo oxidativo no tratamento de esgoto, em face de que o estudo de trabalhos existentes na literatura buscou fundamentar e incentivar uma proposta inovadora e distinta no campo científico atual.

## **1.2 – ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Esta dissertação de Mestrado é estruturada em seis capítulos. No Capítulo 1 são apresentados o tema estudado e o objetivo/meta que norteiam o trabalho.

No Capítulo 2 apresenta-se o referencial literário sobre os diversos aspectos que estão relacionados à prática de reúso de águas, tratamento de esgotos e tecnologias existentes, aos processos oxidativos avançados, em especial o reativo de Fenton.

No Capítulo 3 são descritas a área de estudo e as metodologias empregadas ao longo de todas as etapas da pesquisa prática. Explanam-se as metodologias utilizadas na execução dos ensaios de laboratório.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos ao longo do estudo, com discussão dos temas abordados, dando ênfase aos ensaios microbiológicos de quantificação de coliformes fecais remanescentes do tratamento do efluente com o processo de oxidação adotado.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões relativas ao trabalho e as sugestões para futuras pesquisas.

## CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL LITERÁRIO

### 2.1 – O REÚSO DE ÁGUA

O célebre binômio escassez-utilidade é um dos mais importantes conceitos quando se trata da valorização econômica dos bens utilizados pelo homem. A água é um bem extremamente útil e abundante. Ainda hoje ela é considerada barata e, em boa parte do mundo, gratuita. Mas esse quadro de fartura deve mudar e, num curto espaço de tempo, a água deverá se tornar escassa.

Nesse contexto, muitos esforços têm se concentrado em busca de soluções para enfrentar a relação demanda/oferta, que sinaliza uma escassez eminente. Uma das alternativas que tem se destacado para o enfrentamento desse problema é o reúso de água, importante instrumento de gestão ambiental do recurso água e detentor de tecnologias já consagradas para a sua adequada utilização.

A água, ou melhor, sua disponibilidade, é classificada como um dos fatores mais importantes dos nossos tempos. Não há motivos para dúvidas: quem detiver controle sobre a quantidade e qualidade desse produto terá em suas mãos trunfos que permitirão obter vantagens inimagináveis. Insumo básico de quase todos os processos industriais, a água é vital para a produção de alimentos. Ao mesmo tempo, o crescimento da população vem demandando, continuamente, água em quantidade e qualidade compatíveis. Muitos dos mananciais utilizados estão cada vez mais poluídos e deteriorados, seja pela falta de controle, seja pela falta de investimentos em coleta, tratamento e disposição final de esgotos e disposição adequada dos resíduos sólidos. Em conseqüência, a produção de água de boa qualidade, dentro de padrões mundiais de potabilidade, torna-se cada vez mais onerosa, induzindo-se a priorização do abastecimento para consumo humano.

O adequado manuseio de instrumentos e técnicas voltados para o controle qualitativo e quantitativo do recurso água exige o desenvolvimento de políticas públicas claras e consistentes, bem como perfeita compreensão da legislação correspondente e o seu conseqüente entendimento.

O termo *água de reúso* passou a ser utilizado com maior freqüência na década de 1980, quando as *águas de abastecimento* foram se tornando cada vez mais caras, onerando o produto final quando usadas no processo de fabricação. Como o preço do produto, ao lado de sua qualidade, é fator determinante para o sucesso de uma empresa, a indústria passou a

procurar, dentro de suas próprias plantas, a solução para o problema, tentando reaproveitar ao máximos seus próprios efluentes.

O reúso, até alguns anos tido como uma opção exótica, é hoje uma alternativa que não pode ser ignorada, notando-se distinção cada vez menor entre técnicas de tratamento de água *versus* técnicas de tratamento de esgotos. Realmente, o tratamento de água deve ser visto como um meio de purificar a água de qualquer grau de impureza para um grau que seja adequado ao uso pretendido, predominando, portanto, a importância de selecionar e combinar, competentemente, os diversos processos unitários que sejam adequados (Harremoes, 2000).

Nesse sentido, cabe ressaltar o importante papel da responsabilidade social na definição de hábitos e costumes utilizados na prática de uso e reúso de água por cada cidadão, podendo influenciar assim no processo de desenvolvimento econômico e social de um país.

### **2.1.1 – CONCEITO DE REÚSO DE ÁGUA**

A disponibilidade de água doce na Terra excede, em muito, a demanda humana. Grandes populações vivem em áreas que recebem abundantes precipitações pluviométricas, enquanto outras vivem em regiões semi-áridas ou mesmo áridas. Conforme Organização Mundial de Saúde (1990), o consumo mundial de água cresceu mais de seis vezes entre 1900 e 1990, ou seja, mais que o dobro da taxa de crescimento da população e continua a crescer rapidamente com a elevação de consumo dos setores agrícola, industrial e residencial.

Em razão da limitação dos recursos hídricos o homem primitivo não fixava moradia e mudava-se constantemente, numa permanente busca de locais com suposta abundância de água. Essas mobilizações tornaram-se cada vez mais difíceis em razão do crescimento das populações, surgindo a necessidade de as comunidades disciplinarem e racionalizarem o uso da água.

O reúso de água subentende uma tecnologia desenvolvida em maior ou menor grau, dependendo dos fins a que se destina a água e de como ela tenha sido usada anteriormente. O que dificulta a conceituação precisa da expressão “reúso de água” é a definição do exato momento a partir do qual se admite que o reúso está sendo feito. Assim sendo, a caracterização de reúso deve levar em conta o volume de esgoto recebido pelo corpo de água, relativamente ao volume de água originalmente existente no rio.

Num exemplo hipotético de comunidades que utilizam água de um rio que recebe quantidades crescentes de esgotos, não há sentido em identificar como reúso a situação da

comunidade que captasse água cuja diluição pudesse ser caracterizada, em termos práticos, como infinita. O outro extremo é o de reutilização de esgoto para fins potáveis sem dispô-lo antes no meio ambiente.

Se por um lado a literatura é bastante rica quanto à terminologia do reúso de água, por outro, existem diferentes denominações entre os vários autores, motivo pelo qual são feitas as considerações que se seguem.

De maneira geral, o reúso da água pode ocorrer de forma direta ou indireta, por meio de ações planejadas ou não.

De acordo com o Organização Mundial de Saúde (1973), tem-se:

- *Reúso indireto*: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída;
- *Reúso direto*: é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para certas finalidades como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável;
- *Reciclagem interna*: é o reúso da água internamente às instalações industriais, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

É diferenciado o reúso indireto planejado do não planejado, estabelecendo que, quando o reúso indireto decorre de descargas planejadas a montante, ou à recargas planejadas no aquífero subterrâneo, ele é designado reúso indireto planejado. Os termos “planejado” e “não planejado” referem-se ao fato do reúso ser resultante de uma ação consciente, subsequente à descarga do efluente, ou do reúso ser apenas um subproduto não intencional dessa descarga.

O termo reciclagem é definido como o reúso interno da água para o uso original, antes de sua descarga em um sistema de tratamento ou outro ponto qualquer de disposição. Por outro lado, o termo reúso é utilizado para designar cargas de efluentes que são subsequentemente utilizados por outros usuários, diferentes do original.

Nessas condições, o reúso planejado direto da água para fins potáveis pode ser classificado como reciclagem, desde que os efluentes tratados sejam utilizados novamente pela mesma entidade que os produziu, num circuito fechado.

De acordo com Lavrador (1987), é sugerida a seguinte terminologia para efeito de uniformização de linguagem:

- *Reúso de água*: é o aproveitamento de águas previamente utilizadas, uma ou mais vezes, em alguma atividade humana, para suprir as necessidades de outros usos benéficos, inclusive o original. Pode ser direto ou indireto, bem como decorrer de ações planejadas ou não planejadas;
- *Reúso indireto não planejado de água*: ocorre quando a água, já utilizada uma ou mais vezes em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Nesse caso, o reúso da água é um subproduto não intencional da descarga de montante. Após sua descarga no meio ambiente, o efluente será diluído e sujeito a processos como autodepuração, sedimentação, entre outros, além de eventuais misturas com outros despejos advindos de diferentes atividades humanas;
- *Reúso indireto planejado de água*: ocorre quando os efluentes, depois de convenientemente tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos d'água superficiais ou subterrâneos, para serem utilizados a jusante em sua forma diluída e de maneira controlada, no intuito de algum uso benéfico.

O reúso indireto planejado da água pressupõe que, além do controle feito a montante, na descarga, e de jusante, na captação, exista também um controle das eventuais novas descargas de efluentes nesse percurso. Isso se dá para garantir que, além das ações naturais do ciclo hidrológico, o efluente tratado esteja sujeito apenas a eventuais misturas com outros efluentes lançados no corpo de água, os quais também atendam aos requisitos de qualidade do reúso objetivado.

Nesse caso, a descarga do efluente tratado no meio ambiente pode se dar para melhoria de sua qualidade, para armazenamento, para uma modulação de vazões ou até mesmo por motivos psicológicos do usuário localizado a jusante.

- *Reúso direto planejado de água*: ocorre quando os efluentes, após devidamente tratados, são encaminhados diretamente do seu ponto de descarga ao local do reúso. Assim, sofrem em seu percurso os tratamentos adicionais e armazenamentos necessários, mas não são, em momento algum, descarregados no meio ambiente;



O reúso de água é classificado nas categorias potável e não potável (Westerhoff, 1984):

- *Reúso potável direto*: quando o esgoto recuperado, por meio de tratamento avançado, é diretamente reutilizado no sistema de água potável;
- *Reúso potável indireto*: caso em que o esgoto, após tratamento, é disposto na coleção de águas superficiais ou subterrâneas para diluição, purificação natural e subsequente captação, tratamento e finalmente utilizado como água potável;
- *Reúso não potável para fins agrícolas*: embora, quando se pratica essa modalidade de reúso, via de regra haja, como subproduto, recarga do lençol subterrâneo, o objetivo precípuo dela é a irrigação de plantas alimentícias, tais como árvores frutíferas, cereais etc., e plantas não alimentícias, tais como pastagens e forrações, além de ser aplicável para dessedentação de animais;
- *Reúso não potável para fins industriais*: abrange os usos industriais de refrigeração, águas de processo, para utilização em caldeiras etc.
- *Reúso não potável para fins recreacionais*: classificação reservada à irrigação de plantas ornamentais, campos de esportes, parques e também para enchimento de lagoas ornamentais, recreacionais etc.
- *Reúso não potável para fins domésticos*: são considerados aqui os casos de reúso de água para rega de jardins residenciais, para descargas sanitárias e utilização desse tipo de água em grandes edifícios;

Hespanhol (1999) argumenta que a presença de organismos patogênicos e de compostos orgânicos sintéticos na grande maioria dos efluentes disponíveis para reúso, principalmente naqueles oriundos de estações de tratamento de esgotos de grandes metrópoles, com pólos industriais expressivos, caracteriza reúso potável como uma alternativa associada a riscos muito elevados, tornando-o praticamente inaceitável. Além disso, os custos dos sistemas de tratamentos avançados, que seriam necessários para um projeto dessa natureza, levariam à inviabilidade econômico-financeira do abastecimento público, não

havendo, ainda, garantia de proteção adequada da saúde dos consumidores. Entretanto, caso seja imprescindível implementar reúso urbano para fins potáveis, devem ser obedecidos os critérios apresentados a seguir:

- Somente sistemas de reúso potável indireto devem ser implementados;
- É necessário que somente esgotos domésticos sejam utilizados;
- Em razão da impossibilidade de identificar adequadamente a enorme quantidade de compostos de alto risco, particularmente micropoluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos industriais, mananciais que recebem ou receberão esses efluentes por longos períodos são desqualificados para a prática de reúso para fins potáveis. Finalmente, chama-se a atenção para a necessidade do emprego do conceito das *múltiplas barreiras* no sistema de tratamento.

De acordo com esse conceito, devem ser empregados processos e operações unitárias redundantes, ou seja, a responsabilidade pela remoção de um determinado contaminante não deve ser atribuída a um único processo ou operação (Lauer, 1984).

### **2.1.2 – POTENCIAL DE REÚSO DE ÁGUA NO BRASIL**

Atualmente a agricultura depende do suprimento de água a um nível tal que a sustentabilidade da produção de alimentos não poderá ser mantida sem que critérios inovadores de gestão sejam estabelecidos e implantados em curto prazo.

Essa condição é fundamentada no fato de que o aumento da produção agrícola não pode mais ser efetuado por meio da mera expansão de terra cultivada. Com poucas exceções, tais como áreas significativas do nordeste brasileiro que vêm sendo recuperadas para uso agrícola, em contexto mundial, a terra arável se aproxima muito rapidamente de seus limites de expansão.

A Índia já explorou praticamente 100% de seus recursos de solo arável, enquanto Bangladesh dispõe de apenas 3% para expansão lateral. O Paquistão, Filipinas e a Tailândia ainda têm um potencial de expansão de aproximadamente 20% (World Bank, 1990).

Dados da Organização das Nações Unidas (1987) mostram que a taxa global de expansão de terra arável diminuiu de 0,4%, durante a década de 1970, para 0,2%, no período 1980-1987. Nos países em vias de desenvolvimento e em estágio de industrialização, a taxa de crescimento também caiu, de 0,7% para 0,4%. Antes os problemas econômicos, sociais e ambientais associados ao desenvolvimento de novas áreas, a irrigação passou a constituir elemento prioritário para o aumento de nossa produtividade agrícola. Com efeito, nota-se uma significativa tendência de crescimento dessa prática em todo o Brasil, a partir da última década.

A grande questão que se antepõe às entidades gestoras de recursos hídricos é associada ao balanço entre oferta e demanda de água para o atendimento das necessidades crescentes na agricultura irrigada.

O uso consuntivo de água para a agricultura no Brasil, em grandes números, é de 69% do total consumido atualmente. Os 31% remanescentes destinam-se aos demais usos: 11% ao abastecimento urbano, 11% ao abastecimento animal, 7% ao uso industrial e 2% ao abastecimento rural. É muito provável que, até 2020, a agricultura apresente alta significante no uso consuntivo de água, aumentando os conflitos que hoje ocorrem na grande maioria das bacias hidrográficas brasileiras, principalmente naquelas com desenvolvimento agrícola e urbano significativo, visto que é previsto um incremento de 58% da área irrigada total no país para o período (PNRH, 2006).

Nas áreas urbanas, a demanda em ritmo crescente vem sendo sistematicamente reprimida, não só pela redução da disponibilidade específica (pressionada pelo crescimento populacional e pela expansão industrial), como também pela degradação sistemática dos mananciais, ainda passíveis de serem utilizados para usos benéficos mais restritivos.

Não há dúvida de que a utilização de fontes de recursos hídricos não convencionais para usos benéficos diversos constitui prática de imenso valor potencial para diversas áreas do Brasil, tanto as situadas em regiões semi-áridas do Nordeste, como aquelas onde a oferta de água se tornou antieconômica, como ocorre nas grandes aglomerações metropolitanas.

Torna-se evidente que a reversão desse cenário crítico, em termos de suprimento de água, não poderá ser administrado meramente pela atenuação de conflitos de uso, de estabelecimento de prioridades ou de mecanismos de controle de oferta, tais como os de outorga e cobrança. Outros mecanismos de gestão deverão ser implantados, nacionalmente, para estabelecer equilíbrio entre oferta e demanda de água.

Além da necessidade de se desenvolver uma cultura e uma política de conservação de água em todos os setores da sociedade, o *reúso consciente e planejado de águas de baixa*

*qualidade* – águas de drenagem agrícola, águas salobras, águas de chuva e, principalmente, esgotos domésticos e industriais – constitui o mais moderno e eficaz instrumento de gestão para garantir a sustentabilidade da gestão dos recursos hídricos nacionais.

### **2.1.2.1 – A importância do reúso**

Nas regiões áridas e semi-áridas, a água tornou-se um fator limitante para o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola. Planejadores e entidades gestoras de recursos hídricos procuram continuamente novas fontes de recursos para complementar a pequena disponibilidade hídrica ainda disponível.

No polígono das secas do Nordeste brasileiro, a dimensão é ressaltada por um anseio, que já existe há quase um século, pela transposição do rio São Francisco, visando o atendimento da demanda dos Estados não riparianos da região semi árida, situados ao norte e a leste de sua bacia de drenagem.

Entretanto, o fenômeno de escassez não é atributo exclusivo das regiões áridas de uma grande parte de países e das regiões semi-áridas brasileiras. Muitas áreas com taxas de precipitações anuais significativas, mas insuficientes para gerar vazões capazes de atender à demandas excessivamente elevadas, também experimentam conflitos de usos e sofrem restrições de consumo que afetam o desenvolvimento econômico e a qualidade de vida.

A Bacia do Alto Tietê, que abriga uma população superior a 15 milhões de habitantes e um dos maiores complexos industriais do mundo, dispõe, pela sua condição característica de manancial de cabeceira, vazões insuficientes para a demanda da região metropolitana de São Paulo e dos municípios circunvizinhos.

Essa condição tem levado à busca incessante de recursos hídricos complementares de bacias vizinhas, que trazem, como consequência direta, aumentos consideráveis de custo, além dos evidentes problemas legais e político-institucionais associados. Essa prática tende a se tornar cada vez mais restritiva ante a conscientização popular, a arregimentação de entidades de classe e o desenvolvimento institucional dos Comitês de Bacias afetadas pela perda de recursos hídricos valiosos.

Nessas condições, o conceito de “substituição de fontes” mostra-se como a alternativa mais plausível para satisfazer as demandas menos restritivas, liberando as águas de melhor qualidade para usos mais nobres, como o abastecimento doméstico.

Em 1958, o Conselho Econômico e Social das Nações Unidas estabeleceu uma política de gestão para áreas carentes de recursos hídricos, a qual suporta este conceito: “a não ser que exista grande disponibilidade, nenhuma água de boa qualidade deve ser utilizadas para usos que toleram águas de qualidade inferior”.

As águas de qualidade inferior, tais como esgotos, particularmente os de origem doméstica, águas de chuva, águas de drenagem agrícola e águas salobras, devem, sempre que possível, ser consideradas como fontes alternativas para usos menos restritivos. O uso de tecnologias apropriadas para o desenvolvimento dessas fontes constitui, hoje, em conjunção com a melhoria da eficiência do uso e o controle da demanda, a estratégia básica para a solução do problema da falta universal de água.

### **2.1.2.2 – Formas potenciais de reúso**

A água é um recurso renovável através do ciclo hidrológico. Quando reciclada por sistemas naturais, é limpa e segura, sendo deteriorada a níveis diferentes de poluição por meio da atividade antrópica. Entretanto, uma vez poluída, a água pode ser recuperada e reusada para fins benéficos diversos.

A qualidade da água utilizada e o objeto específico do reúso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados, os custos de capital, de operação e de manutenção associados. As possibilidades e formas potenciais de reúso dependem, evidentemente, de características, condições e fatores locais, tais como decisão política, esquemas institucionais e disponibilidade.

Embora existam muitas possibilidades de reúso de água no Brasil para atendimento da grande variedade de usos benéficos, os mais significativos são as formas de reúso na área urbana, o reúso industrial, o reúso agrícola e o reúso associado à recarga artificial de aquíferos.

#### **2.1.2.2.1 – Usos urbanos**

No setor urbano, o potencial de reúso de efluentes é muito amplo e diversificado. As aplicações que demandam água com qualidade elevada, entretanto, requerem sistemas de tratamento e de controle avançados, podendo levar a custos incompatíveis com os benefícios correspondentes. De acordo com as definições apresentadas neste trabalho, os esgotos podem

ser utilizados para fins potáveis, e não potáveis, desde que obedçam aos critérios estabelecidos.

*Usos urbanos para fins potáveis:*

- Empregar unicamente sistemas de reúso indireto;
- Utilizar exclusivamente esgotos domésticos;
- Empregar barreiras múltiplas nos sistemas de tratamento;
- Adquirir aceitação pública e assumir as responsabilidades pelo empreendimento.

*Usos urbanos para fins não potáveis:*

Os usos urbanos não potáveis envolvem riscos menores e devem ser considerados como a primeira opção de reúso na área urbana. Entretanto, cuidados especiais devem ser tomados quando ocorre contato direto do público com gramados de parques, jardins, hotéis, áreas turísticas e campos de esporte. Os maiores potenciais de reúso são os que empregam esgotos tratados para:

- Irrigação de parques e jardins públicos, centros esportivos, campos de futebol, quadras de golfe, jardins de escolas e universidades, gramados, árvores e arbustos decorativos ao longo de avenidas e rodovias;
- Reserva de proteção contra incêndio;
- Sistemas decorativos aquáticos, tais como fontes e chafarizes, espelhos e quedas d'água;
- Descarga sanitária em banheiros públicos e em edifícios comerciais e industriais;
- Lavagem de trens e ônibus;
- Controle de poeira em obras de execução de aterros, terraplanagem etc.;

- Construção civil, incluindo preparação e cura de concreto, e para estabelecer umidade ótima em compactação de solos.

Os problemas associados ao reúso urbano não potável são, principalmente, os custos elevados de sistemas duplos de distribuição, dificuldades operacionais e riscos potenciais de ocorrência de conexões cruzadas. Os custos, entretanto, devem ser considerados em relação aos benefícios de conservar água potável e de, eventualmente, adiar ou eliminar a necessidade de desenvolvimento de novos mananciais para abastecimento público.

Diversos países da Europa, assim como os países industrializados da Ásia, localizados em regiões de escassez de água, exercem, extensivamente, a prática de reúso urbano não potável. Entre esses, o Japão vem utilizando efluentes secundários para diversas finalidades.

Em Fukuoka, uma cidade com aproximadamente 1,2 milhão de habitantes, situada no sudoeste do Japão, diversos setores operam com rede dupla de distribuição de água, uma das quais com esgotos domésticos tratados em nível terciário (lodos ativados, desinfecção com cloro em primeiro estágio, filtração, ozonização, desinfecção com cloro em segundo estágio) para uso em descarga de toaletes de edifícios residenciais. Diversas outras cidades do Japão estão fazendo uso de esgotos tratados ou de outras águas de baixa qualidade para fins urbanos não potáveis, proporcionando uma economia significativa dos escassos recursos hídricos localmente disponíveis (Hespanhol, 1994).

#### 2.1.2.2.2 – Usos industriais

O reúso para fins industriais pode ser visualizado sob diversos aspectos, conforme as possibilidades existentes no contexto interno ou externo às industriais. Uma classificação arbitrária e auxiliar dessas modalidades pode ser a seguinte:

##### *Reúso macroexterno*

Pode ser efetuado por companhias municipais ou estaduais de saneamento que fornecem esgotos tratados como água de utilidade para um conjunto de indústrias.

O sistema de tratamento adicional, necessário para atender a novos padrões de qualidade, mais os de adução e distribuição de efluentes deve ser técnica e financeiramente viabilizado.

Geralmente, o sistema é viável se existir uma concentração razoável de indústrias que se associem ao programa de reúso, em um raio de aproximadamente cinco quilômetros no entorno da estação de tratamento e recuperação para reúso.

Os usos industriais que apresentam possibilidade de viabilização em áreas de concentração industrial significativa são basicamente os seguintes:

- Torres de resfriamento e caldeiras;
- Lavagem de peças e equipamentos, principalmente nas indústrias mecânica e metalúrgica;
- Irrigação de áreas verdes de instalações industriais, lavagens de pisos e veículos;
- Processos industriais.

O uso de efluentes secundários tratados em sistemas de resfriamento corresponde a apenas 17% da demanda de água não potável industrial, entretanto, possui a vantagem de requerer qualidade independente do tipo de indústria e de atender também a outros usos menos restritivos, como lavagem de pisos e equipamentos, servindo ainda como água de processo em indústrias mecânicas e metalúrgicas.

Além disso, a qualidade da água adequada para resfriamento de sistemas semi-abertos é compatível com outros usos urbanos não potáveis, tais como irrigação de parques e jardins, lavagens de vias públicas, construção civil, formação de lagos para algumas modalidades de recreação e para efeitos paisagísticos.

Os sistemas de tratamento para reúso em unidades de resfriamento semi-abertos, por exemplo, são relativamente muito simples, devendo produzir efluentes capazes de evitar corrosão ou formação de depósitos, crescimento de microorganismos, formação excessiva de espuma e deslignificação de torres de refrigeração construídas em madeira.

Outras indústrias, que podem ser consideradas na implementação de um programa metropolitano de reúso, incluem água para produção de vapor, para lavagem de gases de chaminé e para processos industriais específicos, tais como manufatura de papel e papelão, indústria têxtil, de material plástico e produtos químicos, petroquímicas, curtumes, construção civil etc. Essas modalidades de reúso envolvem sistemas de tratamentos avançados e demandam, conseqüentemente, níveis de investimento elevados.



Na região metropolitana de São Paulo, existe um grande potencial para uso de efluentes das estações de tratamento de esgotos industriais. A estação de esgotos de Barueri poderia abastecer, com efluentes tratados, uma área industrial relativamente importante, distribuída em Barueri, Carapicuíba, Osasco, e o setor industrial, ao longo do rio Cotia, nas imediações da Rodovia Raposo Tavares. Da mesma maneira, a estação de Suzano poderia abastecer indústrias concentradas nas regiões de Poá, Suzano e, eventualmente, de Itaquaquecetuba e Mogi das Cruzes (Hespanhol, 1994).

Na realidade, os sistemas macroexternos não são concebidos unicamente para o atendimento da demanda industrial. Dependendo do nível de qualidade da água distribuída, o sistema de reúso poderá atender, também, a uma gama significativa dos usos urbanos não potáveis, dessa forma, aumentando a possibilidade de viabilizar economicamente o empreendimento.

#### *Reúso macrointerno*

Os custos elevados da água industrial no Brasil, particularmente nas regiões metropolitanas, têm estimulado as indústrias nacionais a avaliar as possibilidades internas de reúso. Essa situação tende a se ampliar ante às novas legislações associadas aos instrumentos de outorga e cobrança pela utilização dos recursos hídricos, tanto na tomada de água como nos despejos de efluentes, que serão efetivamente implantados pela Agência Nacional de Águas em todo o Brasil.

As indústrias serão, automaticamente, induzidas a reduzir o consumo de água, por uma sistemática de racionalização, reúso e abatimento das cargas poluidoras, por meio de sistemas avançados de tratamento. Dentro do critério de estabelecer prioridades para usos que já possuam demanda imediata e que não exijam níveis elevados de tratamento, é geralmente conveniente concentrar a fase inicial do programa de reúso interno em torres de resfriamento.

A utilização de esgotos tratados em torres gera uma pequena desvantagem em relação à utilização de águas naturais, pelo fato de que aqueles possuem temperatura um pouco mais elevada. Em compensação, apresentam oscilação de temperatura muito menor, tornando os sistemas de resfriamento mais estáveis.

#### *Reúso interno específico*

Consiste em efetuar a reciclagem de efluentes de quaisquer processos industriais, nos próprios processos nos quais são gerados ou em outros processos que se desenvolvem em seqüência e que suportam qualidade compatível com o efluente em consideração.

Exemplo típico são os que ocorrem em operações de pintura, em indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos. As águas de lavagem intermediárias sucessivas, oriundas da decapagem, desengorduramento, fosfatização etc., podem, após tratamento, ser recicladas no próprio processo de lavagem.

Internamente à indústrias específicas, programas de reúso podem ser concebidos empregando as práticas relativas a reúso macrointerno e reúso interno específico, de maneira sucessiva ou simultaneamente.

De uma maneira geral, reúso e conservação devem ser sempre estimulados nas próprias indústrias pela utilização de processos industriais e de sistemas de lavagens com baixo consumo de água.

#### 2.1.2.2.3 – Recarga artificial de aquíferos

Aquíferos subterrâneos são alimentados, de maneira contínua ou intermitente, através de áreas de recargas naturais, tais como lagos, rios, campos irrigados ou diretamente pela infiltração de águas de chuva. A hidrogeologia e a engenharia de recursos hídricos, em associação com a prática de reúso, desenvolveram a tecnologia de recarga artificial, realimentando aquíferos com águas de procedências diversas ou efluentes adequadamente tratados, com o objetivo de aumentar a disponibilidade de água, incrementar reservas hídricas ou para resolver problemas específicos, localizados.

A recarga artificial de aquíferos oferece muitos benefícios e é basicamente direcionada para o atendimento dos seguintes objetivos (Crook *et al*, 1992):

- Proporcionar tratamento adicional de efluentes;
- Aumentar a disponibilidade de água em aquíferos potáveis ou não potáveis;
- Proporcionar reservatórios de água para uso futuro;

- Prevenir subsidência do solo (movimento para baixo ou afundamento do solo causado pela perda de suporte adjacente);
- Prevenir a intrusão de cunha salina em aquíferos costeiros.

#### 2.1.2.2.4 – Reúso de águas para fins agrícolas

Embora existam referências à utilização da disposição de esgotos no solo em épocas muito remotas, como é o caso da irrigação com esgotos executada em Atenas antes da Era Cristã, o que influenciou de forma tecnicamente correta a utilização controlada de esgotos para fins agrícolas foram iniciativas inglesas levadas a efeito por volta de 1850, quando se buscou a despoluição do rio Tâmis, implantando-se o *sistema separador absoluto*, direcionando as águas de chuva para os cursos d'água e os esgotos para os *land farms*. A importância dessa iniciativa é materializada na frase enunciada por Sir Edwin Chadwick: “as chuvas para o rio e os esgotos para o solo” (USEPA, 1992).

Dada a complexidade dos grandes centros urbanos, para os dias atuais isso pode ser tomado como uma regra. Entretanto, na época, a técnica foi disseminada rapidamente na Europa e nos Estados Unidos.

Até fins do século XIX e início do século XX, essa foi a forma mais praticada e bem sucedida de tratamento e disposição de esgotos resultantes da atividade urbana.

Hoje em dia, mais do que nunca, a aplicação de esgotos e efluentes no solo é vista como uma forma efetiva de controle da poluição e uma alternativa viável para aumentar a disponibilidade hídrica, em regiões áridas e semi-áridas, sendo os maiores benefícios dessa tecnologia os aspectos econômicos, ambientais e de saúde pública.

Durante as duas últimas décadas do século XX, o uso de esgotos para irrigação ou recuperação de solos aumentou significativamente, em virtude de fatores como:

- Dificuldade crescente de identificar fontes alternativas de água para irrigação em algumas regiões;
- Custo elevado de fertilizantes e impactos ambientais causados por esses compostos químicos;

- Segurança de que os riscos para a saúde pública e os impactos sobre o solo são mínimos, se as precauções e as técnicas adequadas são efetivamente utilizadas;
- Custos elevados dos sistemas de tratamento necessários para possibilitar a descarga de efluentes em corpos receptores;
- Início da aceitação sociocultural da prática de reúso agrícola;
- Reconhecimento, pelos órgãos gestores de recursos hídricos, do valor intrínseco da prática.

Como já foi apontado, a demanda atual de água para o setor agrícola brasileiro representa, atualmente, 69% do uso consuntivo total, com forte tendência de aumento nos próximos anos. Portanto, ante o significado que essas grandes vazões assumem, em termos de gestão dos nossos recursos hídricos, é de extrema importância que se atribua prioridade para institucionalizar, promover e regulamentar o reúso para fins agrícolas em âmbito nacional.

A aplicação de esgotos no solo é uma forma efetiva de controle de poluição e uma alternativa viável para aumentar a disponibilidade hídrica em regiões áridas e semi-áridas. Os maiores benefícios dessa forma de reúso são os associados aos aspectos econômicos, ambientais e de saúde pública.

#### 2.1.2.2.4.1 – Benefícios econômicos do reúso de água para fins agrícolas

Os benefícios econômicos são auferidos graças ao aumento da área cultivada e da produtividade agrícola, os quais são mais significativos em áreas onde se depende apenas de irrigação natural, proporcionada pelas águas de chuvas.

Estudos efetuados em diversos países demonstraram que a produtividade agrícola aumenta significativamente em sistemas de irrigação com esgotos adequadamente administrados.

O Quadro 2.1 mostra os resultados experimentais efetuados em Nagpur, Índia, pelo Instituto Nacional de Pesquisas de Engenharia Ambiental (NEERI), que investigou os efeitos da irrigação com esgotos sobre as culturas produzidas (Shende, 1985).

**Quadro 2.1:** Aumento da produtividade agrícola (t/ha.ano) possibilitada pela irrigação com esgotos domésticos

<i>Fonte de irrigação</i>	<i>Trigo</i> 8 anos <sup>(a)</sup>	<i>Feijão</i> 5 anos <sup>(a)</sup>	<i>Arroz</i> 7 anos <sup>(a)</sup>	<i>Batata</i> 4 anos <sup>(a)</sup>	<i>Algodão</i> 3 anos <sup>(a)</sup>
Esgoto bruto	3,34	0,9	2,97	23,11	2,56
Efluente primário	3,45	0,87	2,94	20,78	2,3
Efluente de lagoa de estabilização	3,45	0,78	2,98	22,31	2,41
Água + NPK	2,7	0,72	2,03	17,16	1,7

(a) Número de anos para cálculo da produtividade média

Fonte: Shende, 1985.

Efluentes de sistemas convencionais de tratamento, tais como lodos ativados, têm uma concentração típica de 15 mg/L de N (nitrogênio) total e 3 mg/L de P (fósforo) total, proporcionando, portanto, às taxas usuais de irrigação em zonas semi-áridas (aproximadamente 2 metros por ano) uma aplicação de N e P de 300 e 60 kg/ha.ano, respectivamente. Essa aplicação de nutrientes reduz substancialmente, ou mesmo elimina, a necessidade do emprego de fertilizantes comerciais. Além dos nutrientes (e dos micronutrientes não disponíveis em fertilizantes sintéticos), a aplicação de esgotos proporciona a adição de matéria orgânica, que age como um condicionador do solo, aumentando sua capacidade de reter água (Hespanhol, 1997).

Segundo Bartone (1987), o aumento de produtividade, no entanto, não é o único benefício, uma vez que torna-se possível ampliar a área irrigada e, quando as condições climáticas permitem, efetuar colheitas múltiplas praticamente ao longo de todo o ano.

#### 2.1.2.2.4.2 – Benefícios ambientais e de saúde pública do reúso de água para fins agrícolas

Sistemas de reúso de água para fins agrícolas adequadamente, planejados e administrados, proporcionam melhorias ambientais e melhorias de condições de saúde, entre as quais:

- Minimização das descargas de esgotos em corpos de água;
- Economia da quantidade de água direcionada para irrigação, que pode ser utilizada para fins mais nobres, como o abastecimento público;
- Preservação dos recursos subterrâneos, principalmente em áreas onde a utilização excessiva de aquíferos provoca intrusão de cunha salina ou subsidência de terrenos;
- Permite a conservação do solo pelo acúmulo de húmus e aumenta a resistência à erosão;
- Aumenta a concentração de matéria orgânica do solo, possibilitando maior retenção de água;
- Contribui, principalmente em áreas carentes, para o aumento da produção de alimentos, elevando, assim, os níveis de saúde, qualidade de vida e condições sociais de populações associadas aos esquemas de reúso.

#### 2.1.2.2.4.3 – Estratégias para o planejamento de sistemas de reúso de água para fins agrícolas

Particularmente no setor agrícola, o uso de esgotos constitui um importante elemento das políticas e estratégias de gestão de recursos hídricos. Muitos países, situados em regiões áridas e semi-áridas, tais como os do norte da África e do Oriente Médio, consideram esgotos e águas de baixa qualidade como parte integrante de seus recursos hídricos nacionais, equacionando a sua utilização junto aos sistemas locais de gestão, urbanos e rurais.

Uma política criteriosa de reúso transforma a problemática poluidora e agressiva dos esgotos em um recurso econômico e ambientalmente seguro.

No Brasil, os governos estaduais e federais precisam iniciar, imediatamente, processos de gestão para estabelecer bases políticas, legais e institucionais para o reúso de água, tanto em relação aos aspectos associados diretamente ao uso de afluentes como aos planos estaduais ou nacionais de recursos hídricos.

Linhas de responsabilidade e princípios de alocação de custos devem ser estabelecidos entre os diversos setores envolvidos, ou seja, entre as empresas responsáveis pela coleta e tratamento de esgotos, os usuários que se beneficiarão dos sistemas de reúso, e o Estado, ao qual compete o suprimento adequado de água, a proteção do meio ambiente e da saúde pública.

Em adição, e para assegurar a sustentabilidade, deve ser dada atenção adequada aos aspectos organizacionais, institucionais e socioculturais de reúso. O planejamento de programas e projetos de reúso requer uma análise completa de todos os fatores básicos intervenientes.

As medidas de controle governamentais sobre sistemas de reúso agrícola só serão efetivas se tiver sido feita, previamente, uma escolha cuidadosa das áreas e dos tipos de culturas que podem ser irrigadas com esgotos.

A decisão de colocar efluentes tratados à disposição de fazendeiros, para irrigação irrestritas, elimina as vantagens de poder definir os locais adequados, escolher as técnicas de irrigação apropriadas, estabelecer as culturas permitidas e controlar os riscos sobre a saúde e os impactos ambientais.

A maior segurança contra riscos de saúde e impactos ambientais adversos é conseguida pela imposição da seleção e restrição de culturas em áreas não abertas ao acesso público.

De uma maneira geral, os procedimentos adotados na preparação de planos para irrigação com esgotos são similares àqueles utilizados para a maioria das formas de planejamento da utilização de recursos hídricos, isto é, devem estar compatibilizados com as oportunidades, características de demandas locais e principais dimensões físicas, econômicas e sociais da área de projeto.

O sucesso de planos de reúso depende da maneira e profundidade com que as ações e atitudes seguintes forem efetivamente implementadas:

- Adoção de critérios para avaliar as alternativas de reúso propostas;
- Escolha de estratégias de uso único ou uso múltiplo dos esgotos;
- Provisões gerenciais e organizacionais estabelecidas para administrar os esgotos e para selecionar e implementar o plano de reúso;

- Importância dada às considerações de saúde pública e os riscos correspondentes;
- Nível de apreciação da possibilidade de estabelecimento de um recurso florestal, por meio de irrigação com esgotos disponíveis.

A adoção de uma mistura de estratégias para o uso dos esgotos traz a vantagem de permitir maior flexibilidade, maior segurança econômica e melhor eficiência do uso dos esgotos disponíveis ao longo do ano, enquanto a estratégia de uso único pode levar à sobras sazonais que são, normalmente, condenadas à disposição improdutiva.

#### 2.1.2.2.4.4 – As dimensões legais e regulatórias

O uso de esgotos, principalmente para a irrigação de culturas, é associado a dois aspectos legais: estabelecimento de um *status* legal para os esgotos e a delimitação de um regime legal para a sua utilização. Essa nova condição deve resultar em:

- Desenvolvimento de uma nova legislação ou à complementação de legislação existente, estabelecendo normas, padrões e códigos de prática, associados ao reúso;
- Criação de uma nova instituição ou delegação de poderes a uma instituição existente;
- Atribuição de competências às agências locais e nacionais, associadas ao setor e as bases para o inter-relacionamento e cooperação mútua entre elas;
- Garantir os direitos dos usuários, principalmente em relação ao acesso e à apropriação dos esgotos, incluindo a regulamentação pública de seus usos. A legislação deve incluir, também, a posse da terra, sem a qual os direitos sobre o uso dos esgotos não teriam nenhum valor.

Conforme a Organização Mundial de Saúde (1990), o delineamento de um regime legal para o uso de esgotos deve considerar os aspectos seguintes:

- A definição do que é esgoto;



- A quem pertencem os esgotos;
- Um sistema de licenciamento para uso de esgotos;
- Proteção de outros usuários que possam ser adversamente afetados pela diminuição de vazões de retorno aos mananciais que utilizam;
- Restrições, visando à proteção do meio ambiente e da saúde pública, com relação ao uso planejado para os esgotos, condições de tratamento e qualidade final dos esgotos tratados e condições para a localização de estações de tratamentos de esgotos;
- Alocação de custos e estabelecimento de tarifas para os esgotos;
- Mecanismos de aplicação de leis e regulamentos;
- Disposição de lodos gerados nos sistemas de tratamento;
- Delegação de poderes a uma instituição, ou criação de uma nova instituição, ou elaboração de arranjos institucionais para a gestão dos sistemas de reúso;
- A interface entre o regime legal estabelecido para reúso e o regime legal para a gestão de recursos hídricos, principalmente no que concerne à legislação sobre água e controle da poluição ambiental, e a legislação relativa ao abastecimento de água e coleta de esgotos, incluindo as instituições responsáveis.

#### 2.1.2.2.4.5 – Aspectos técnicos do reúso: restrições ao solo

Águas de reúso aplicadas na produção de alimentos comestíveis não devem apresentar substâncias que transmitam odor ou sabor aos alimentos produzidos, como é o caso dos clorofenóis, formados a partir da reação de fenóis com o cloro adicionado como desinfectante, que podem alterar o gosto dos alimentos.

A matéria orgânica biodegradável dissolvida na água pode ser a causa de alteração estética posterior ao tratamento. O armazenamento em reservatórios de água clarificada, mas com teores elevados de matéria orgânica dissolvida pode acarretar a extinção do oxigênio dissolvido e provocar fenômenos típicos de anaerobiose, como a geração de sulfetos.

Em razão disso, utiliza-se como um indicador indireto de qualidade estética da água a demanda bioquímica de oxigênio. No Quadro 2.2, são mostrados os níveis de DBO e de sólidos em suspensão para os diversos tipos de reúso, visando garantir a aceitação da água pelos usuários.

**Quadro 2.2:** Níveis de DBO e sólidos em suspensão indicado para reúso de águas

Tipo de reúso	Teor máximo de DBO (mg/L)	Teor máximo de sólidos em suspensão (mg/L)
Urbano Agrícola (irrigação de plantas comestíveis consumidas cruas) Recreacional (enchimento de lagos de contato primário)	10	-
Agrícola (irrigação de plantas consumidas cozidas e plantas não comestíveis) Lagos paisagísticos Industrial (para resfriamento sem recirculação)	30	30

Fonte: USEPA, 1992.

Os componentes considerados importantes em águas de reúso para irrigação agrícola, levando-se em conta seus efeitos sobre as plantas, são a salinidade, as substâncias tóxicas, o sódio, o cloro e os nutrientes. Suas concentrações na água dependem, entre outros fatores, do tipo de esgotos utilizados, especialmente da parcela de contribuição de efluentes industriais e de processos de tratamentos empregados na recuperação de água. Seus efeitos sobre as plantas irrigadas se dão pela absorção da água pelas raízes e pelas folhas.

A salinidade pode afetar bastante o desenvolvimento de plantas irrigadas e os teores limites variam conforme o tipo de planta irrigada. Pair et al. (1983) definem quatro níveis de salinidade de águas para irrigação agrícola em razão da tolerância de plantas:

- Salinidade adequada a plantas sensíveis: salinidade baixa o suficiente para ser utilizada na irrigação da maioria das plantas, na maioria dos tipos de solo, sem que ocorra aumento da salinidade do solo, mesmo sem lixiviação;
- Salinidade adequada a plantas moderadamente sensíveis: águas que podem ser utilizadas com níveis moderados de lixiviação do solo. Plantas com tolerância moderada a sais podem ser cultivadas, na maioria dos casos, sem necessidade de medidas especiais de controle de salinidade;
- Salinidade adequada a plantas moderadamente tolerantes: a água pode ser usada em solos com pouca drenagem. Mesmo com drenagem adequada, são necessários um controle específico da salinidade e a seleção de plantas com boa tolerância a sais;
- Salinidade adequada a plantas tolerantes: a água não se presta para irrigação sob condições normais, mas pode ser utilizada ocasionalmente sob condições muito especiais. O solo deve ser permeável, a drenagem tem que ser adequada, a água de irrigação deve ser aplicada em excesso para proporcionar um arraste dos sais e somente plantas com alta tolerância a sais devem ser selecionadas.

Como exemplo de plantas classificadas nessas quatro categorias, podem ser citadas as seguintes:

- Sensíveis: feijão, cenoura, cebola, maçã, cítricos;
- Moderadamente sensíveis: milho, amendoim, cana-de-açúcar, alface, batata, tomate;
- Moderadamente tolerantes: soja, sorgo, trigo, mamão, aveia, cevada para forragem;
- Tolerantes: cevada, algodão, aspargos, jojoba, centeio, beterraba.

Teores excessivos de sais dissolvidos podem resultar em redução da pressão osmótica do solo, que diminui a absorção de água pela planta, em aumento na toxicidade de íons específicos e na degradação das características físicas do solo. Quando a água de irrigação contém teores de sais acima do limite, são necessários volumes maiores de água aplicada para possibilitar um arraste desses sais por lixiviação e, assim, evitar um aumento dos seus teores no solo irrigado.

Portanto o monitoramento das concentrações de sais na água é uma condição básica no controle de qualidade em irrigação. Para isso, normalmente, utiliza-se a condutividade específica da água, que possui uma boa correlação com as concentrações de sais inorgânicos existentes. A relação numérica entre os dois parâmetros é dada pela equação (1) (Tanji, 1990):

$$\text{SDT} = \text{CE} / 1,56 \quad (1)$$

Onde: SDT = Sólidos dissolvidos totais, em mg/L

CE = Condutividade específica, em  $\mu\text{mho/cm}$

É importante assinalar que essa relação é válida quando os sólidos dissolvidos são constituídos essencialmente de sais inorgânicos. Quanto maior for a parcela de sólidos orgânicos (ou sólidos dissolvidos voláteis – SDV) nos SDT, menor será o grau de correlação.

O limite recomendado de SDT varia na faixa de 500 a 2000 mg/L (USEPA, 1992). Abaixo de 500 não se observa nenhum efeito prejudicial. Entre 500 e 1000 mg/L os SDT em águas de irrigação podem afetar plantas sensíveis. Entre 1000 e 2000 os níveis de SDT podem afetar muitas plantas e, por isso, devem ser seguidas práticas cuidadosas de manejo. Acima de 2000 mg/L, a água somente pode ser usada de forma regular para plantas tolerantes em solos permeáveis.

Os íons mais importantes considerados, quando se utilizam águas recuperadas de esgotos municipais, são o sódio, boro e cloretos.

O excesso de sódio em relação ao cálcio e magnésio diminui a permeabilidade do solo, provocando uma redução nas taxas de infiltração de água e, em consequência, a absorção de água pelas plantas.

Cloretos quando em concentrações excessivas, podem causar uma redução das taxas de crescimento das plantas irrigadas e queima das folhas. Teores abaixo de 100 mg/L não acarretam nenhum efeito prejudicial; acima de 100, podem causar problemas de adsorção

sobre as folhas e, em menor grau, de absorção pela raiz. Teores acima de 350 mg/L podem acarretar problemas graves.

O conhecimento sobre os efeitos nas plantas relacionados compostos orgânicos na água é ainda muito limitado e, em razão disso, estabelece-se como critério geral que águas de reúso utilizadas para irrigação não apresentem teores de orgânicos superiores àqueles observados em esgotos municipais típicos.

Águas recuperadas de esgotos municipais geralmente contêm nutrientes necessários para o crescimento de plantas. Os nutrientes de maior interesse são o fósforo, nitrogênio, potássio, zinco, boro e enxofre, cujos teores nessas águas geralmente atendem, se não toda, pelo menos boa parte das necessidades das plantas em geral.

O nitrogênio é considerado o nutriente mais importante e alguns cuidados são necessários em relação a sua presença e teores em águas de irrigação. Teores excessivos desse elemento na água, apesar de aumentar a velocidade de crescimento das plantas, podem prejudicar sua qualidade e reduzir a sua massa. Na cultura de plantas forrageiras, um excesso de nitratos na água de irrigação pode acarretar problemas para os animais que se alimentam da forragem.

O fósforo é outro nutriente importante em agricultura e seus teores em águas recuperadas de esgotos municipais geralmente não atendem às necessidades das plantas, exigindo, portanto, uma suplementação. Por outro lado, um eventual excesso desse elemento na água de irrigação não traz nenhum prejuízo às plantas.

De forma geral, os metais pesados podem ser tóxicos à plantas e animais. Entretanto, a literatura especializada não relata casos de toxicidade crônica a esses organismos, em decorrência de disposição desses esgotos no solo, em razão das baixas concentrações desses elementos nesse tipo de água residuária.

Os microorganismos patogênicos merecem atenção especial por representarem grandes riscos à saúde humana. Os períodos de sobrevivência das bactérias variam de solo para solo, sendo mais longos em solos mantidos sob condições de baixa temperatura e umidade relativamente elevada. Em geral, os coliformes fecais sobrevivem por apenas 10 semanas, com 90% de redução ocorrendo entre duas a três semanas (Metcalf & Eddy, 1979).

#### 2.1.2.2.4.6 – Aspectos técnicos do reúso: medidas para proteção dos grupos de risco

A aplicação de esgotos por períodos muito longos pode levar à criação de habitats propícios à proliferação de vetores transmissores de doenças, tais como mosquitos e algumas espécies de caramujos. Nesse caso, devem ser empregadas técnicas integradas de controle de vetores, para proteger os grupos de risco correspondentes.

Os grupos de risco associados a sistemas de reúso de água para fins agrícolas são os seguintes: consumidores de culturas, carne e leite originários de campos irrigados com esgotos, operários agrícolas e suas famílias, manuseadores ou transportadores de colheitas e populações localizadas nas proximidades de campos irrigados por sistemas de aspersores.

Os métodos de tratamento de esgotos foram, inicialmente, concebidos como resposta à preocupação associada aos efeitos negativos causados pela descarga de efluente no meio ambiente.

Nessas condições, os objetivos primários do tratamento eram a remoção de sólidos suspensos e flotáveis, a remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e a remoção de organismos patogênicos.

Em agosto de 1973, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA – publicou a definição de tratamento secundário, incluindo três parâmetros característicos:  $DBO_{5,20}$ , sólidos suspensos e pH.

O padrão coliformes, que havia sido incluído na versão original, foi excluído em julho de 1973 (Metcalf & Eddy, 1979) em razão da preocupação com os riscos ambientais (inclusive os relativos a transporte) e de saúde pública, associados à desinfecção por meio de compostos de cloro.

Os critérios de tratamento para reúso agrícola, entretanto, são distintos daqueles estabelecidos para a descarga de efluentes líquidos em corpos de água. É extremamente benéfico que os efluentes tratados contenham concentrações significativas de matéria orgânica e o máximo possível dos nutrientes e micronutrientes contidos no esgoto bruto.

Os critérios de tratamento para reúso agrícola, portanto, devem ser associados à manutenção da DBO, manutenção de nutrientes e eliminação de organismos patogênicos e níveis estabelecidos pela legislação local, se disponível, ou de acordo com as diretrizes da Organização Mundial de Saúde, em caso contrário.

Para uma ampla aceitação de projetos de reúso, é de importância fundamental envolver ativamente o público, desde a fase de planejamento até a implementação definitiva do projeto.

Esse relacionamento deve ser iniciado nas primeiras fases do empreendimento, por meio de contatos com os usuários potenciais, da formação de um comitê consultivo e da realização de seminários para discutir possíveis modalidades de reúso.

A troca contínua de informações entre os representantes do público e as autoridades garante que a adoção de um determinado programa de reúso atenderá às verdadeiras necessidades dos usuários, assim como os objetivos comunitários associados à saúde, segurança e ao meio ambiente.

A aceitação de sistemas de reúso depende do nível de sucesso com o qual as agências governamentais conseguem transmitir ao público alvo:

- Uma idéia clara e completa do programa que se pretende implementar; um conhecimento adequado da qualidade dos esgotos tratados e de como será utilizado,
- Confiabilidade na capacidade de gestão da agência encarregada dos serviços e na adequabilidade dos sistemas de tratamentos propostos;
- Certeza de que o sistema envolve riscos mínimos de saúde e de degradação ambiental;
- Segurança na sustentabilidade do abastecimento e na adequação dos esgotos tratados para os tipos de cultura estabelecidos nos programas de reúso.

O Quadro 2.3 sugere mecanismos para contatar, educar e informar o público, durante as diversas fases de implementação de programas de reúso.

**Quadro 2.3:** Mecanismos para a participação do público

Objetivo	Mecanismo
Educação e informação	Artigos de jornais, programas de rádio e TV, palestras, visitas de campo, exposições, programas escolares, filmes, relatórios, cartas, conferências, brochuras e boletins.
Acompanhamento	Reuniões e audiências públicas, pesquisa de opinião e questionários, programas de perguntas e respostas.
Interação e diálogo	Seminários, grupos de trabalho especiais, entrevistas, grupos consultivos, contatos informais, discussão em grupos.

Fonte: USEPA, 1992.

### 2.1.3 – A LEGISLAÇÃO DE REÚSO DE ÁGUA NO BRASIL

O tratamento jurídico das águas no Brasil, até o advento da Constituição Federal de 1988, sempre considerou a água como bem inesgotável, passível de utilização abundante e farta. Esse pensamento, aliás, pauta a utilização de recursos ambientais no mundo até pouco mais da metade do século XX.

O Código de Águas (Decreto Federal n.º 24.643, de 10 de julho de 1934) previa a propriedade privada de corpos d'água, assegurava o uso gratuito de qualquer corrente ou nascente e tratava os conflitos sobre o uso das águas como meras questões de vizinhanças.

A consciência de que os recursos hídricos têm fim e, portanto, merecem um tratamento jurídico mais atento, ganha contorno definido com a Lei n.º 9.433, de 08 de janeiro de 1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos.

Essa legislação está baseada em seis princípios que representam o ponto de partida para a implementação da política de gestão de recursos hídricos no Brasil, os quais foram referendados por diversos fóruns de discussão nacionais e internacionais, por experiências internacionais consagradas que, em seu conjunto, objetivam o controle social e a racionalidade na utilização desses recursos, tendo como principal objetivo a garantia de que a



água seja um bem assegurado, no sentido de estar disponível em quantidade e qualidade adequada para os respectivos usos, bem como salvaguardados para a sua utilização pelas futuras gerações.

Ademais, a legislação prevê outros objetivos para a Política Nacional de Recursos Hídricos, tais como a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, incluindo o transporte aquaviário, com vistas ao desenvolvimento sustentável, à prevenção e à defesa contra eventos hidrológicos críticos, de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais. Nesse sentido, foram adotados critérios de gestão dos recursos hídricos que objetivam o controle social e a racionalidade na utilização desses recursos.

A Política Nacional Recursos Hídricos surgiu num momento em que a água foi inserida na agenda política nacional, tanto pela sua importância como bem ambiental imprescindível para a manutenção do meio ambiente, quanto como um bem econômico, necessário para se promover o desenvolvimento. Mas a sua maior importância é a de garantir a vida humana. Portanto, os preceitos de acesso à mesma devem ser assegurados.

A importância da atual política de recursos hídricos implementada no Brasil, pode ser vislumbrada a partir do momento em que rompeu com os preceitos da política de comando-controle, incorporando além desses, os instrumentos econômicos de gestão e, principalmente, pela adoção dos modelos sistêmicos, democráticos, descentralizados e participativos

A questão dos recursos hídricos, a gestão do uso da água por bacias hidrográficas e o conceito de usuário pagador, talvez aquele que trará o maior incentivo ao reúso de água como forma de minimização de passivo ambiental, conduzem a um novo enfoque que começa a ser efetivamente implantado a partir da promulgação da Lei n.º 9.433/1997.

A própria legislação em vigor, ao instituir os fundamentos da gestão de recursos hídricos, cria condições jurídicas e econômicas para a hipótese do reúso de água como forma de utilização racional e de preservação ambiental.

A legislação ambiental também estabelece a classificação dos corpos d'água, mais precisamente a Resolução Conama n.º 357, de 17 de março de 2005, instituindo, entre outras, o enquadramento que expressa metas finais de lançamentos a serem alcançados. As águas, então, são divididas em três categorias mais abrangentes: doces, salinas e salobras. As águas doces são divididas em cinco classes: Especial, 1, 2, 3 e 4.

Essa normativa estabelece a classificação das águas com base nos usos preponderantes e prioritários (sistema de classes de qualidade), estabelecendo nível de qualidade a ser alcançado e/ou mantido em um trecho do corpo hídrico ao longo do tempo. O enquadramento dos corpos d'água deve estar baseado nos níveis de qualidade que deveriam possuir para

atender às necessidades da comunidade. De todas as classes que estão divididas as águas doces, podemos afirmar que a única que não pode ser indicada para reúso é a Classe Especial, já que, por sua natureza, as águas pertencentes a essa classe são reservadas ao uso primário inicial “destinadas ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção, bem como à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas”, logo, ainda não utilizadas e não aproveitadas.

Como um dos objetivos da classificação das águas é diminuir os custos de combate à sua poluição, mediante ações preventivas permanentes, o reúso pode ser considerado como uma dessas ações. A determinação da possibilidade de usos menos exigentes é outro objetivo da classificação, no qual o reúso pode se enquadrar.

Cabe lembrar que a Resolução Conama n.º 357, em anexo, não é uma legislação voltada para o reúso; ela estipula a qualidade de diversos tipos de classes de água e suas finalidades, sendo assim, obedecendo os parâmetros físico-químicos e biológicos definidos para cada classe na resolução mencionada, no caso específico do uso de água para irrigação, tem-se que:

- Classe 1: irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- Classe 2: irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
- Classe 3: irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

Todavia, embora no Brasil seja realizada a prática de reúso em alguns estados, especialmente em São Paulo, a formulação de leis acerca dessa atividade é bastante recente.

Como indutores do início do processo de regulamentação, grupos de trabalho e técnicos do setor discutem e avaliam em diversos encontros e seminários nacionais e internacionais a questão, estimulando para a institucionalização da reciclagem e reúso sempre que possível, para a promoção do tratamento e disposição de esgotos, evitando a poluição ambiental.

É o caso da Câmara Técnica de Ciência e Tecnologia (CTCT) vinculada ao Ministério do Meio Ambiente (MMA) que, no âmbito da discussão da Política Nacional de Recursos Hídricos, subsidia o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH).

Entre outras competências, a CTCT deve propor e analisar mecanismos de fomento e estímulo ao desenvolvimento científico e tecnológico em matérias ligadas a recursos hídricos, propor diretrizes gerais para capacitação técnica buscando a excelência na área de gestão de recursos hídricos e propor ações, estudos e pesquisas, visando a melhoria de tecnologias, equipamentos e métodos.

Sendo assim, com todos os esforços voltados para uma elaboração de uma legislação própria para reúso, em 2002, foi criado um Grupo de Trabalho de Reúso (GT-Reúso).

O GT-Reúso, em suas periódicas reuniões ao longo desses anos, convenceu-se da necessidade de divisão da proposta de resolução em minutas específicas e, em agosto de 2004, foi consolidada a primeira proposta de resolução a respeito do tema, sinalizando a indispensável realização de uma oficina de trabalho sobre reúso de água.

Com a proposta de discutir a contextualização acerca da prática do reúso – instrumentos e mecanismos de incentivo à atividade, apresentação de práticas reais e diversas modalidades, em julho de 2005, na cidade de São Paulo/SP, a CTCT realizou a I Oficina de Trabalho de Reúso não Potável de Água.

O evento procurou fazer um levantamento de todas as legislações existentes que, em seus textos, vislumbram a importância do uso racional de água e a alternativa de reúso como uma forma de minimizar os impactos sócio-ambientais de sua captação, citando, por exemplo, a Lei 9.433 em seus 7º e 19º artigos, a Agenda 21 da ECO 92 e as Resoluções CNRH 15/2001 e ANA 30/2004.

A oficina também destacou o apoio do setor público e iniciativa privada no que diz respeito à utilização de recursos financeiros no financiamento de projetos para reúso não potável de água, entretanto o objetivo central do evento foi apresentar a proposta final de resolução de reúso de água que seria encaminhada para votação no CNRH.

Essa proposta havia sido objeto de muito estudo e discussão, tendo totalizado um número significativo de versões até o documento final aprovado pelo MMA.

Em 28 de novembro de 2005, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente publicou a Resolução número 54 que estabelece diretrizes e critérios a respeito do reúso direto não potável de água em todo território brasileiro.

A Resolução 54, em anexo, é o marco zero para que a legislação nacional tenha um conjunto completo de leis acerca da atividade de reúso de águas.

Essa resolução ressalta a necessidade de estabelecer mecanismos e modalidades de implementação da prática de reúso, atribuindo novas responsabilidades aos Comitês de Bacias Hidrográficas e outras como:

- aos órgãos competentes, implementar técnicas de avaliação dos efeitos da prática sobre os corpos hídricos;
- os Planos de Recursos Hídricos deverão contemplar, entre estudos e alternativas, a prática de reúso e seus efeitos sobre a disponibilidade hídrica,
- as informações sobre o reúso de águas deverão estar organizadas e disponíveis nos Sistemas de Informações sobre Recursos Hídricos.

Seguindo a tradição da maioria das legislações pioneiras, a Resolução 54 não estabelece critérios qualitativos e quantitativos, isto é, não são especificadas as características intrínsecas do efluente quando na utilização do reúso para um determinado fim, como por exemplo, qual seria o valor máximo de DBO aceitável numa água de reúso com a finalidade de utilização na irrigação de parques e jardins.

É nesse aspecto que uma legislação restritiva pré-existente e a formulação de outras leis se tornam auxiliares indispensáveis e imediatos, como é o caso de atrelar os critérios estabelecidos na Resolução Conama 357/2005 às características das águas de reúso e seus fins específicos citados na Resolução CNRH 54/2005.

#### **2.1.4 – AÇÕES A SEREM DESENVOLVIDAS EM PROL DO REÚSO NO BRASIL**

A incorporação da filosofia de reúso de água nos planos nacionais de gestão de recursos hídricos e desenvolvimento agrícola é de fundamental importância para regiões áridas e semi-áridas e naquelas onde a demanda é precariamente satisfeita pela transposição de água de bacias adjacentes.

Essa prática implica redução de custos, principalmente se é considerada em associação com novos projetos de sistemas de tratamento, uma vez que os padrões de qualidade de efluentes, necessários para diversos tipos de uso, são menos restritivos do que os necessários para proteção ambiental.

O uso de esgotos tem sido praticado em muitas partes do mundo, por muitos séculos. Sempre que água de boa qualidade não é disponível, ou é difícil de ser obtida, águas de menor valor, tais como esgotos, águas de drenagem agrícola ou águas salobras, são espontaneamente utilizadas, principalmente em agricultura e aquicultura.

Infelizmente, essa forma de uso não institucionalizado, não planejado e, às vezes, inconsciente, é realizada sem quaisquer considerações para com os aspectos de saúde, de meio ambiente e de práticas agrícolas adequadas.

Embora ocorram manifestações de reúso agrícola não planejado ou inconsciente em diversas regiões brasileiras, inclusive em algumas regiões metropolitanas, a prática do reúso associada ao setor público ainda é extremamente incipiente no Brasil.

Em alguns Estados do Nordeste, particularmente Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco, alguns projetos foram implantados visando à irrigação de capim-elefante com efluentes domésticos, sem nenhum tratamento e em nenhuma forma de proteção à saúde pública dos grupos de risco envolvidos (Hespanhol, 1997).

Por outro lado, o setor privado, particularmente o industrial, vem gradualmente se conscientizando de que a prática de reúso e a reciclagem podem trazer benefícios significativos tanto no que concerne ao processamento industrial como em relação às águas de utilidade. É o caso do Sistema Fiesp/Ciesp que, em parceria com a Agência Nacional de Águas (ANA), elaborou e publicou o trabalho “Conservação e Reúso de Água – Manual de Orientações para o Setor Industrial” em 2004.

As políticas tarifárias, praticadas pela maiorias das companhias municipais e estaduais de saneamento, assim como o advento e a implementação das estruturas de outorga e cobrança, tanto na tomada de água como na diluição dos despejos produzidos, têm levado as indústrias a dedicarem especial atenção às novas tendências e tecnologias disponíveis para reúso e reciclagem de efluentes.

Torna-se necessário, portanto, estabelecer mecanismos para institucionalizar, regulamentar e incentivar a prática do reúso, estimulando as que permanecem embrionárias e promovendo o desenvolvimento daquelas que ainda não se iniciaram no Brasil.

A ANA foi concebida em consonância com a filosofia norteadora do processo de Reforma do Aparelho do Estado Brasileiro, iniciado sob o governo Fernando Henrique Cardoso, por meio do qual se propôs a desvinculação do processo de formulação de políticas públicas da sua implementação. Assim, a Agência tem por objetivo principal a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos, na sua esfera de competência, observados os preceitos e os instrumentos previstos na Legislação de Recursos Hídricos e, dentro de sua função básica de promover o desenvolvimento do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos previsto no inciso XIX do artigo 21 da Constituição e criado pela Lei n.º 9.433 de 8 de janeiro de 1997, tem competência para administrar, entre uma gama significativa de atribuições (relacionadas no art. 4º, Capítulo II, Lei n.º 9.984 de 17 de julho

de 2000), os aspectos relativos às secas prolongadas, especialmente no nordeste brasileiro e à crescente poluição dos cursos de água no território nacional.

Uma política de reúso adequadamente elaborada e implementada pode contribuir substancialmente ao desenvolvimento de ambos os temas: a seca, dispondo de volumes adicionais para o atendimento da demanda em períodos de oferta reduzidos, e a poluição, atenuada ante a diversão de descargas poluidoras para usos benéficos específicos de cada região ou bacia hidrográfica. E, embora possa não ser atribuição específica da ANA promover e regulamentar as atividades de reúso de água no Brasil, a sua ação coordenadora do setor pode permitir a elaboração e implementação de projetos sustentáveis de reúso, ajustados aos programas e objetivos de gerenciamento integrado às bacias hidrográficas nos quais esteja atuando.

Além disso, as atividades de reúso adequadamente coordenadas poderão constituir elemento valioso para melhor utilização dos recursos hídricos disponíveis, controle da poluição e atenuação do problema de seca em regiões semi-áridas.

Os elementos básicos para a promoção e regulamentação da prática sustentável de reúso de água no território nacional podem ser efetuados pelas seguintes ações:

- Estabelecer uma política de reúso, definindo objetivos e metas, modalidades, áreas prioritárias e condições locais e/ou regionais para implementação da prática;
- Propor estruturas institucionais para a promoção e gestão de programas e projetos nacionais, regionais e locais;
- Estabelecer um arcabouço legal, incluindo diretrizes, padrões e códigos de prática;
- Estabelecer um arcabouço regulatório, incluindo atribuições, responsabilidades, incentivos e penalidades;
- Definir os critérios de tratamento de efluentes para reúso e proposição de tecnologias adequadas para a prática em razão de características climáticas, técnicas e culturais regionais ou locais;
- Estabelecer critérios para a avaliação econômico-financeira de programas e projetos;

- Estabelecer normas e programas para informação, para educação ambiental e para participação pública nos programas e projetos;
- Estabelecer um sistema de monitoramento, avaliação e divulgação dos programas nacionais, regionais e locais.

Como existe no Brasil pouca experiência em reúso planejado e institucionalizado, é necessário implementar projetos pilotos. Essas unidades experimentais devem cobrir todos os aspectos das diversas modalidades de reúso, principalmente os relativos ao setor agrícola e deverão fornecer subsídios para o desenvolvimento de padrões e códigos de prática, adaptados às condições e características nacionais.

Uma vez concluída, a fase experimental as unidades piloto serão transformadas em sistemas de demonstração, objetivando treinamento, pesquisa e desenvolvimento do setor.

## **2.2 – O TRATAMENTO DE ESGOTOS**

### **2.2.1 – INTRODUÇÃO**

No Brasil, 50% do esgoto produzido é coletado através de rede e somente 27% do esgoto total é tratado (SNIS, 2003). O resultado é que as Regiões Metropolitanas e grandes cidades concentram grandes volumes de esgoto coletado que é despejado sem tratamento nos rios e mares que servem de corpos receptores. Em consequência a poluição das águas que cercam nossas maiores áreas urbanas é bastante elevada, dificultando e encarecendo, cada vez mais, a própria captação de água para o abastecimento.

As estações de tratamento de esgotos tem por objetivo a remoção dos principais poluentes presentes nas águas residuárias, retornando-as ao corpo d'água sem alteração de sua qualidade.

As águas residuárias de uma cidade compõem-se dos esgotos sanitários e industriais sendo que estes, em caso de geração de efluentes muito tóxicos, devem ser tratados em unidades das próprias indústrias.

O parâmetro mais utilizado para definir um esgoto sanitário ou industrial é a demanda bioquímica de oxigênio - DBO. Pode ser aplicada na medição da carga orgânica imposta a uma estação de tratamento de esgotos e na avaliação da eficiência das estações - quanto maior a DBO maior a poluição orgânica.

A escolha do sistema de tratamento é função das condições estabelecidas para a qualidade da água dos corpos receptores. Além disso, qualquer projeto de sistema deve estar baseado no conhecimento de diversas variáveis do esgoto a ser tratado, tais como a vazão, o pH, a temperatura, a DBO etc.

Existe uma grande preocupação em relação ao grau de tratamento e ao destino final dos esgotos, a suas conseqüências sobre o meio ambiente, à qualidade das águas e seus usos benéficos. Hoje em dia, este é um assunto que chama a atenção não apenas dos engenheiros, especialistas, mas igualmente da sociedade e organizações ambientalistas e comunitárias. Tendo em conta este aspecto, os estudos, critérios e projetos relativos ao tratamento e disposição final dos esgotos deverão ser precedidos de cuidados especiais que garantam o afastamento adequado dos esgotos e, igualmente, a manutenção, melhorias dos usos e qualidade dos corpos receptores.

### **2.2.2 – CARACTERÍSTICAS DOS ESGOTOS**

Jordão e Pessôa (2005) relatam que a palavra esgoto costumava ser usada para definir tanto a tubulação condutora das águas servidas de uma comunidade, como também o líquido que flui por estas canalizações. Hoje este termo é usado quase que apenas para caracterizar os despejos provenientes das diversas modalidades do uso e da origem das águas, tais como as de uso doméstico, comercial, industrial, as de utilidades públicas, de áreas agrícolas, de superfície, de infiltração, pluviais e outros efluentes sanitários.

Os esgotos costumam ser classificados em dois grupos principais: os esgotos sanitários e os industriais. Os primeiros são constituídos essencialmente de despejos domésticos, uma parcela de águas pluviais, águas de infiltração e, eventualmente, uma parcela não significativa de despejos industriais, tendo características bem definidas.

Os esgotos domésticos ou domiciliares provêm principalmente de residências, edifícios comerciais, instituições ou quaisquer edificações que contenham instalações de banheiros, lavanderias, cozinhas ou qualquer dispositivo de utilização de água para fins domésticos. Compõem-se essencialmente da água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem.

Os esgotos industriais, extremamente diversos, provêm de qualquer utilização da água para fins industriais e adquirem características próprias em função do processo industrial



empregado. Assim sendo, cada indústria deverá ser considerada separadamente, uma vez que seus efluentes diferem até mesmo em processos industriais similares.

#### 2.2.2.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ESGOTO

As características físicas podem ser interpretadas pela obtenção das grandezas correspondentes às seguintes determinações: matéria sólida, temperatura, odor, cor, e turbidez.

*Sólidos* – Embora a presença de sólidos no esgoto constitua uma parcela ínfima, uma vez separados na estação de tratamento, poderão representar uma quantidade muito elevada, de difícil ou complexa destinação final, com possíveis implicações ambientais.

*Temperatura* – A temperatura é um parâmetro físico de grande importância, uma vez que afeta a saturação de oxigênio dissolvido (OD) nos corpos d'água, as taxas das reações biológicas e das reações químicas. É particularmente importante no tratamento biológico, devendo os parâmetros típicos de projeto serem corrigidos de acordo com a temperatura. Enquanto a concentração de saturação de OD diminui com o aumento de temperatura, a atividade biológica cresce com o seu aumento, existindo uma faixa ótima para esta atividade (de 25 a 35 °C), além de que o aumento de temperatura faz com que ocorra a diminuição da viscosidade, melhorando as condições de sedimentação nas operações onde ocorre esse fenômeno.

*Odor* – Os odores característicos dos esgotos são causados pelos gases formados no processo de decomposição, como o odor característico ao de ovo podre, típico do esgoto velho ou séptico, que ocorre devido à formação do gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), proveniente da decomposição anaeróbia do lodo contido nos despejos.

*Cor e Turbidez* – A cor e turbidez indicam de imediato e, aproximadamente, o estado de decomposição do esgoto ou sua “condição”. São de interesse em relação ao aspecto estético e assumem particular importância quando se objetiva o reúso do esgoto tratado ou quando o efluente tratado é lançado em corpos d'água onde os aspectos estético ou de recreação são mais relevantes. A cor é causada por matéria em solução em água, enquanto que

a turbidez é originada pela presença de matéria em suspensão e não é usada como forma de controle do esgoto bruto, mas pode ser medida para caracterizar a eficiência de tratamento secundário, uma vez que pode ser relacionada à concentração de sólidos em suspensão.

#### 2.2.2.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ESGOTO

A origem do esgoto permite classificar as características químicas em diversos grupos e parâmetros:

*Matéria Orgânica* – Cerca de 70% dos sólidos no esgoto são de origem orgânica. Geralmente estes compostos orgânicos são uma combinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os grupos de substâncias orgânicas nos esgotos são constituídos principalmente por: compostos de proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gorduras e óleos (10%) (Mc Kinney, 1962).

- Óleos e graxas – Estes compostos estão sempre presentes nos esgotos domésticos, provenientes da preparação e do uso de alimentos (óleos vegetais, manteiga, carne etc). Podem estar presentes também sob a forma de óleos minerais derivados do petróleo (querosene, óleo lubrificante) e, neste caso, têm origem em postos de gasolina ou indústrias. São identificados muitas vezes pelo nome genérico de gorduras e, tipicamente nos esgotos domésticos, apresentam concentração entre 50 e 150 mg/L.
- Surfactantes – Os surfactantes são constituídos por moléculas orgânicas com a propriedade de formar espuma no corpo receptor ou na estação de tratamento em que o esgoto é lançado. São muito utilizados na produção de detergentes e tendem a se agregar à interface ar-água, sendo possível ver grande quantidade de espuma transportada em rios que recebem elevada contribuição de esgoto.
- DBO e DQO – A Demanda Bioquímica de Oxigênio indica a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente e é importante para se conhecer o grau de poluição do esgoto afluente e tratado, para se dimensionar as estações de tratamento de esgotos e medir sua eficiência. Quanto maior o grau de poluição orgânica, maior a DBO do corpo d'água, paralelamente, à medida que ocorre a estabilização da matéria orgânica,

decrece a DBO. Tecnicamente a DBO mede a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar biologicamente a matéria orgânica presente numa amostra, após um dado tempo e a uma temperatura padrão. Normalmente a DBO dos esgotos domésticos varia entre 100 e 400 mg/L, de acordo com a condição do esgoto (Britto, 1994).

A Demanda Química de Oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a fração orgânica de uma amostra que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato de potássio em solução ácida. Normalmente a DQO dos esgotos domésticos varia entre 200 e 800 mg/L, podendo atingir concentrações muitas vezes maiores no caso de esgotos industriais (Britto, 1994). Existe uma relação típica DQO/DBO nos esgotos domésticos da ordem de 1,7 a 2,5. A relação DQO/DBO em um esgoto é uma indicação da possível presença de efluentes industriais e da própria tratabilidade deste esgoto. Uma das grandes vantagens da DQO sobre a DBO é que permite respostas em tempo muito menor. Além disto, o teste de DQO engloba não somente a demanda de oxigênio satisfeita biologicamente, mas tudo que é susceptível à demandas de oxigênio, em particular os sais minerais oxidáveis. Por isto mesmo a determinação da DQO é preferível à DBO para análises de despejos industriais, sendo também cada vez mais usada em controle industrial.

*Matéria Inorgânica* – A matéria inorgânica contida nos esgotos é formada, principalmente, pela presença de areia e de substâncias minerais dissolvidas. A areia é proveniente de águas de lavagem das ruas e de águas de subsolo, que chegam às galerias de modo indevido ou que se infiltram através das juntas das canalizações.

- Cloretos – Os cloretos presentes nos corpos d'água podem ser originados pela dissolução de minerais e do solo com os quais a água esteve em contato, por intrusão de água salina, por lançamento de esgotos domésticos, despejos industriais ou lixiviação de áreas agrícolas. Os cloretos estão sempre presentes nos esgotos, pela contribuição do excrementos humanos, e sua remoção é quase insignificante nos tratamentos convencionais (Metcalf & Eddy, 2003).
- Nitrogênio e Fósforo – O nitrogênio está presente nos esgotos sob a forma de nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato ou gás nitrogênio e o fósforo sob a forma de ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico. Eles têm sido caracterizados como os

nutrientes que limitam a capacidade de crescimento biológico e assumem um papel importante no tratamento de esgotos, pois são necessários para o desenvolvimento dos processos biológicos aeróbios e, normalmente no caso do processo de lodos ativados, requer-se uma relação ótima de 100:5:1 (DBO:N:P). O lançamentos desses elementos em quantidades excessivas gera a eutroficação, que vem a ser o crescimento exagerado de algas.

*pH, Acidez e Alcalinidade* – O pH é definido como o logaritmo negativo da concentração de íon hidrogênio. O pH do esgoto varia entre 6,5 e 7,5. Esgotos velhos ou sépticos têm pH inferior a 6,0. O pH é um parâmetro importante no controle operacional das estações de tratamento, principalmente na digestão anaeróbia e nos processos oxidativos. A legislação estabelece também valores limites para lançamento dos esgotos nos corpos d'água e os regulamentos das empresas concessionárias para lançamento nas redes coletoras. Vale lembrar que para a existência de vida aquática, requer-se uma faixa de pH de 6,0 a 9,0 geralmente. A acidez e alcalinidade são parâmetros que se relacionam diretamente com o pH: indicam a capacidade da água em resistir às mudanças de pH (chamada capacidade tampão). Estes parâmetros são importantes no controle operacional do tratamento por digestão anaeróbia e na coagulação química. A acidez se relaciona à presença de gás carbônico livre e a alcalinidade à presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.

### 2.2.2.3 – CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS DO ESGOTO

De acordo com Britto (1994), ao lidar com o controle de poluição e tratamento de esgotos, é necessário que se tenha alguns conhecimentos básicos no campo da biologia. A identificação e contagem de microorganismos nos corpos d'água é de particular interesse em relação aos aspectos de proteção da saúde pública. Entre os principais organismos encontrados no esgoto estão bactérias, fungos, algas, protozoários, vírus, grupos de plantas e animais (Mc Kinney, 1962). Destes apresentam relevante importância aqueles capazes de causar alguma doença no homem, os chamados organismos patogênicos que costumam ser expelidos juntamente com os excrementos do homem ou dos animais homeotérmicos que estejam infectados ou sejam portadores de doenças.

*Bactérias* – As bactérias constituem o elemento mais importante deste grupo de organismos, responsáveis pela decomposição e estabilização da matéria orgânica, tanto na natureza como nas unidades de tratamento biológico. A indicação mais usual da contaminação de esgotos nos corpos d'água é feita através de coliformes fecais. Estas bactérias são típicas do intestino do homem e de mamíferos em geral; justamente por estarem sempre presentes no excremento humano em elevada quantidade, são de fácil isolamento e simples quantificação. Normalmente, o esgoto bruto contém cerca de  $10^5$  a  $10^8$  NMP/100 mL de coliformes fecais, como constatado experimentalmente neste trabalho.

*Helmintos* – São parasitas cujos ovos podem ser detectados no esgoto e particularmente no lodo dos esgotos, destacando-se os nematóides - *Ascaris lumbricoides* e *Trichuris trichiura*. As larvas passam através do aparelho circulatório e pulmões e se fixam no intestino, de onde os ovos são eliminados com as fezes. Os ovos de helmintos irão dar origem a formas embrionárias que podem permanecer viáveis por meses ou anos, contaminando alimentos, solo e água. A Organização Mundial de Saúde (1990) recomenda, no caso de reúso agrícola de esgotos, o limite de menos de 1 (um) ovo por litro para irrigação irrestrita, quando usualmente é encontrado no esgoto bruto o teor de  $10^3$  ovos/100 mL.

*Protozoários* – São também parasitas cujos cistos de *Giardia lamblia*, *Entamoeba histolytica* e *Cryptosporidia spp.* são típicos de fezes humanas. As respectivas enfermidades são comuns em países pobres e sem saneamento. Em geral, o número de cistos no esgoto bruto é de  $10^3$ /100 mL (Jordão & Pessôa, 2005).

### **2.2.3 – O LANÇAMENTO DE ESGOTO NÃO TRATADO**

O lançamento indiscriminado de esgotos sem tratamento nos corpos d'água pode causar vários inconvenientes, que se apresentam com maior ou menor importância, de acordo com os efeitos adversos que podem causar aos usos benéficos das águas. Assim, a poluição causada aos corpos hídricos é função de alterações da qualidade ocasionadas no corpo receptor e das implicações relativas às limitações aos usos da água.

Abaixo os inconvenientes nos corpos d'água causados pelo lançamento de esgotos não tratados e os respectivos agentes responsáveis:

*Matérias orgânicas solúveis:* causam a depleção do oxigênio contido nos rios e estuários e podem produzir gosto e odores às fontes de abastecimento de água.

*Matérias tóxicas e íons de metais pesados:* geralmente o despejo desses materiais é sujeito a uma regulamentação estadual e federal e apresentam problemas de toxicidade e de transferência através da cadeia alimentar.

*Materiais refratários:* formam espumas nos rios; não são removidos nos tratamentos convencionais.

*Matérias flutuantes e óleos:* os regulamentos exigem geralmente sua completa eliminação; são indesejáveis esteticamente e interferem na decomposição biológica.

*Álcalis e ácidos:* neutralização exigida pela maioria dos regulamentos; interferem na decomposição biológica e na vida aquática.

*Matérias em suspensão:* formam bancos de lama nos rios e nas canalizações de esgotos.

#### **2.2.4 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO EXISTENTES**

A composição do esgoto, como apresentada anteriormente, é bastante variável, apresentando maior teor de impurezas durante o dia e menor durante a noite. A matéria orgânica, especialmente as fezes humanas, confere ao esgoto sanitário suas principais características, mutáveis com o decorrer do tempo pois sofre diversas alterações até sua completa mineralização ou estabilização.

Enquanto o esgoto sanitário causa poluição orgânica e bacteriológica, o industrial geralmente produz a poluição química. O efluente industrial, além das substâncias presentes na água de origem, contém impurezas orgânicas e/ou inorgânicas resultantes das atividades industriais, em quantidade e qualidade variáveis com o tipo de indústria. A carga orgânica presente nos efluentes industriais é geralmente complexa, diferentemente do apresentado nos esgotos sanitários.

Os corpos d'água podem se recuperar da poluição, ou depurar-se, pela ação da própria natureza. Frequentemente os mananciais recebem cargas de efluentes muito elevadas para sua

vazão e não conseguem se recuperar pela autodepuração, havendo a necessidade da depuração artificial ou tratamento do esgoto. O tratamento do efluente pode, inclusive, transformá-lo em água para diversos usos, como a irrigação, por exemplo.

A escolha do tratamento depende das condições mínimas estabelecidas para a qualidade da água dos mananciais receptores, função de sua utilização. Em qualquer projeto é fundamental o estudo das características do esgoto a ser tratado e da qualidade do efluente que se deseja lançar no corpo receptor. Os principais aspectos a serem estudados são vazão, pH e temperatura, demanda bioquímica de oxigênio - DBO, demanda química de oxigênio - DQO, toxicidade e teor de sólidos em suspensão ou sólidos suspensos totais - SST.

Ao definir um processo deve-se considerar sua eficiência na remoção de DBO e coliformes, a disponibilidade de área para sua instalação, os custos operacionais, especialmente energia elétrica e a quantidade de lodo gerado. Alguns processos exigem maior escala (maior população atendida) para apresentarem custos per capita compatíveis. Na implantação de um sistema de esgotamento sanitário, compreendendo também a rede coletora, a estação de tratamento representa cerca de 20% do custo total.

#### 2.2.4.1 – O FLUXO DE TRATAMENTO

Os processos de tratamento de esgotos são formados, em última análise, por uma série de operações unitárias, empregadas para a remoção de substâncias indesejáveis ou para a transformação destas substâncias em outras de forma aceitável.

A quantidade total de esgoto a ser tratado em um sistema é função da população e da indústria local a serem atendidas durante um período de 20 a 30 anos (Mc Kinney, 1962). Ademais, devem ser consideradas as infiltrações da água de chuva e do lençol freático. O volume de esgoto produzido por ano pode ser controlado pelas vazões obtidas nos medidores instalados em pontos determinados do sistema, especialmente na entrada das estações de tratamento.

**O PROCESSO DE TRATAMENTO DO ESGOTO PODE ADOTAR DIFERENTES TECNOLOGIAS PARA DEPURAÇÃO DO EFLUENTE MAS, DE MODO GERAL, SEGUE UM FLUXO QUE COMPREENDE AS SEGUINTE ETAPAS:**

- **preliminar:** remoção de grandes sólidos, gorduras e areia para proteger as demais unidades de tratamento, os dispositivos de transporte (bombas e tubulações) e os corpos

receptores. A remoção da areia previne, ainda, a ocorrência de abrasão nos equipamentos e tubulações e facilita o transporte dos líquidos. É feita com o uso de grades que impedem a passagem de trapos, papéis, pedaços de madeira, etc.; caixas de areia, para retenção deste material; e tanques de flutuação para retirada de óleos e graxas em casos de esgoto industrial com alto teor destas substâncias.

- **primário:** os esgotos ainda contém sólidos em suspensão não grosseiros cuja remoção pode ser feita em unidades de sedimentação, reduzindo a matéria orgânica contida no efluente. Os sólidos sedimentáveis e flutuantes são retirados através de mecanismos físicos, via decantadores. Os esgotos fluem vagarosamente pelos decantadores, permitindo que os sólidos em suspensão de maior densidade sedimentem gradualmente no fundo, formando o lodo primário bruto. Os materiais flutuantes como graxas e óleos, de menor densidade, são removidos na superfície.
- **secundário:** processa, principalmente, a remoção de sólidos e de matéria orgânica não sedimentável e, eventualmente, nutrientes como nitrogênio e fósforo. Após as fases primária e secundária a eliminação de DBO deve alcançar 90% (Monteiro, 2003). É a etapa de remoção biológica dos poluentes e sua eficiência permite produzir um efluente em conformidade com o padrão de lançamento previsto na legislação ambiental. Basicamente, são reproduzidos os fenômenos naturais de estabilização da matéria orgânica que ocorrem no corpo receptor, sendo que a diferença está na maior velocidade do processo, na necessidade de utilização de uma área menor e na evolução do tratamento em condições controladas.
- **terciário:** remoção de poluentes tóxicos ou não biodegradáveis ou eliminação adicional de poluentes não degradados na fase secundária.
- **desinfecção:** grande parte dos microorganismos patogênicos foi eliminada nas etapas anteriores, mas não a sua totalidade. A desinfecção total pode ser feita pelo processo natural - lagoa de maturação, por exemplo - ou artificial - via cloração, ozonização, radiação ultravioleta ou outro processo oxidativo avançado (POA). A lagoa de maturação demanda grandes áreas pois necessita pouca profundidade para permitir a penetração da radiação solar ultravioleta. Entre os processos artificiais, a cloração é o de menor custo



mas pode gerar subprodutos tóxicos, como organoclorados. A ozonização é muito dispendiosa e a radiação ultravioleta não se aplica a qualquer situação.

#### 2.2.4.2 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO

O tratamento biológico é a forma mais eficiente de remoção da matéria orgânica dos esgotos. O próprio esgoto contém grande variedade de bactérias e protozoários para compor as culturas microbianas mistas que processam os poluentes orgânicos. O uso desse processo requer o controle da vazão, a recirculação dos microorganismos decantados, o fornecimento de oxigênio e outros fatores. Os fatores que mais afetam o crescimento das culturas são a temperatura, a disponibilidade de nutrientes, o fornecimento de oxigênio, o pH, a presença de elementos tóxicos e a insolação (no caso de plantas verdes).

A matéria orgânica do esgoto é decomposta pela ação das bactérias presentes no próprio efluente, transformando-se em substâncias estáveis, ou seja as substâncias orgânicas insolúveis dão origem a substâncias inorgânicas solúveis. Havendo oxigênio livre (dissolvido), são as bactérias aeróbias que promovem a decomposição. Na ausência do oxigênio, a decomposição se dá pela ação das bactérias anaeróbias. A decomposição aeróbia diferencia-se da anaeróbia pelo seu tempo de processamento e pelos produtos resultantes. Em condições naturais, a decomposição aeróbia necessita três vezes menos tempo que a anaeróbia e dela resultam gás carbônico, água, nitratos e sulfatos, substâncias inofensivas e úteis à vida vegetal. O resultado da decomposição anaeróbia é a geração de gases como o sulfídrico, metano, nitrogênio, amoníaco e outros.

A decomposição do esgoto é um processo que demanda vários dias, iniciando-se com uma contagem elevada de DBO, que vai decrescendo e atinge seu valor mínimo ao completar-se a estabilização. A determinação da DBO é importante para indicar o teor de matéria orgânica biodegradável e definir o grau de poluição que o esgoto pode causar ou a quantidade de oxigênio necessária para submeter o esgoto a um tratamento aeróbio.

As tecnologias de tratamento de efluentes nada mais são que o aperfeiçoamento do processo de depuração da natureza, buscando reduzir seu tempo de duração e aumentar sua capacidade de absorção, com consumo mínimo de recursos em instalações e operação e o melhor resultado em termos de qualidade do efluente lançado, sem deixar de considerar a dimensão da população a ser atendida. Os sistemas existentes podem ser classificados em grupos que utilizam tecnologias de sistemas simplificados ou mecanizados e processos

aeróbios ou anaeróbios. A seguir, serão listados exemplos desses sistemas e as respectivas eficiências (SNIS, 2003):

- **disposição no solo** - sistema simplificado que requer áreas extensas nas quais os esgotos são aplicados por aspersão, vala ou alagamento, sofrendo evaporação ou sendo absorvidos pela vegetação. Grande parte do efluente é infiltrada no solo e o restante sai como esgoto tratado na extremidade oposta do terreno. A eficiência na remoção de DBO está entre 85 e 99% e a de patogênicos está entre 90 e 99%. O custo de implantação e operação é bastante reduzido e não apresenta geração de lodo. Pode gerar maus odores, insetos e vermes, além de apresentar risco de contaminação da vegetação, no caso de agricultura, dos trabalhadores envolvidos, do solo e do lençol freático.
- **lagoas de estabilização sem aeração** - técnica simplificada que exige uma área extensa para a instalação da lagoa, na qual os esgotos sofrem o processo aeróbio de depuração graças à existência de plantas verdes que oxigenam a água. Para reduzir a área necessária podem ser instaladas lagoas menores para processar a depuração anaeróbia. A eficiência na remoção de DBO é de 70 a 90% e de coliformes é de 90 a 99%. Os custos de implantação e operação são reduzidos, tem razoável resistência a variações de carga e o lodo gerado é removido após 20 anos de uso. Por outro lado, sofre com a variação das condições atmosféricas (temperatura e insolação), produz maus odores, no caso das anaeróbias, e insetos. Quando sua manutenção é descuidada há o crescimento da vegetação local.
- **sistemas anaeróbios simplificados** - sistemas como o filtro anaeróbio e o reator anaeróbio de manta de lodo. O primeiro é um tanque submerso no qual o esgoto, já decantado em uma fossa séptica, flui de baixo para cima para ser estabilizado por bactérias aderidas a um suporte de pedras. O segundo estabiliza a matéria orgânica usando as bactérias dispersas em um tanque fechado - o fluxo do esgoto é de baixo para cima e na zona superior há coleta de gás. O reator não necessita de decantação prévia. A eficiência na remoção de DBO e de patogênicos está entre 60-90%, nos dois sistemas. Ambos necessitam de pouca área para sua instalação e têm custo de implantação e operação reduzido. A produção de lodo é muito baixa e podem produzir maus odores. Estes sistemas não tem condições de atender, caso exigido, padrões muito restritivos de lançamento do efluente.

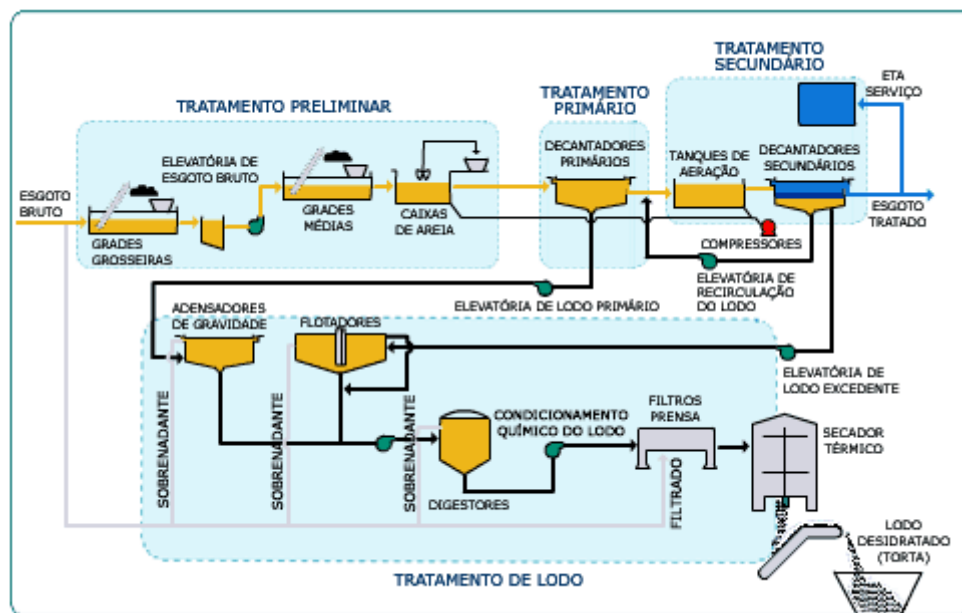
Ainda nesta categoria há o biodigestor, que é um reator com um mecanismo biológico para estabilização da matéria orgânica, via bactérias anaeróbias, e outro físico para decantação das partículas. O efluente circula no reator em sentido vertical e de baixo para cima. Suas vantagens são a facilidade de operação, a rapidez na instalação e o baixo custo de implantação/operação. Entre as desvantagens está a baixa remoção de DBO, entre 60-70%.

- **lagos anaeróbias** - são lagoas mais profundas - até 4,5m - e reduzida área superficial. As bactérias anaeróbias decompõem a matéria orgânica em gases, sendo baixa a produção de lodo. Este tratamento é adequado para efluentes com altíssimo teor orgânico, a exemplo do esgoto de matadouros, não se aplicando aos esgotos domésticos cujo DBO é inferior.
  
- **lagos de estabilização aeradas** - sistema mecanizado e aeróbio. O oxigênio é fornecido por equipamentos mecânicos - os aeradores - ou por ar comprimido através de um difusor submerso. A remoção do DBO é função do período de aeração, da temperatura e da natureza do esgoto. O despejo de efluente industrial deve ser controlado para não prejudicar a eficiência do processo. Os sólidos dos esgotos e as bactérias sedimentam, indo para o lodo do fundo, ou são removidos em uma lagoa de decantação secundária. O processo tem baixa produção de maus odores, sendo a eficiência na remoção de DBO de 70 a 90% e na eliminação de patogênicos de 60 a 99%. Requerem menores áreas do que os sistemas naturais, porém ocupam mais espaço que os demais sistemas mecanizados. O consumo de energia é razoavelmente elevado. Em períodos entre 2 a 5 anos é necessária a remoção do lodo da lagoa de decantação.
  
- **filtros biológicos** - a estabilização da matéria orgânica é realizada por bactérias que crescem aderidas a um suporte de pedras ou materiais sintéticos. O esgoto é aplicado na superfície através de distribuidores rotativos, percola pelo tanque e sai pelo fundo. A matéria orgânica fica retida pelas bactérias do suporte, permitindo elevada eficiência na remoção de DBO (de 80 a 93%). A eliminação de patogênicos está entre 60 - 90%. A instalação não requer área extensa e sua mecanização exige equipamentos relativamente simples (distribuidor rotativo, raspadores de lodo, elevatória para recirculação, misturador para digestor, etc.). O custo de implantação é alto e há necessidade de tratamento do lodo

gerado e sua disposição final. Entre os inconvenientes estão a dificuldade na operação de limpeza e a possibilidade de proliferação de insetos.

O biofiltro aerado submerso é uma modalidade dos filtros biológicos, caracterizado por um sistema mecanizado e aeróbio. Compreende um reator biológico de culturas bacterianas que são fixadas em camada suporte instalada na parte média. O esgoto é introduzido na base do reator, através de um duto, e a aeração é suprida por tubulação também pela base. O líquido é filtrado pelo material no suporte e passa para o nível superior do reator já tratado. A remoção de material orgânico é compatível com os processos de lodos ativados e de filtros biológicos. Sua grande vantagem está na reduzida necessidade de área para instalação e na possibilidade de serem enterrados no subsolo.

- **Lodos ativados** - sistema mecanizado e aeróbio, mais comumente utilizado. A remoção da matéria orgânica é feita pelas bactérias que crescem no tanque de aeração e formam uma biomassa a ser sedimentada no decantador. O lodo do decantador secundário é retornado, por bombeamento, ao tanque de aeração, para aumentar a eficiência do sistema. O oxigênio é fornecido por aeradores mecânicos superficiais ou por tubulações de ar no fundo do tanque. Tais sistemas podem operar continuamente ou de forma intermitente, e quase não produzem maus odores, insetos ou vermes. A eliminação de DBO alcança de 85 a 98% e a de patogênicos de 60 a 90%. A instalação requer área reduzida mas envolve a necessidade de diversos equipamentos (aeradores, elevatórias de recirculação, raspadores de lodo, misturador de digestor etc). Seu custo de implantação é elevado devido ao grau de mecanização e tem alto custo operacional graças ao consumo de energia para movimentação dos equipamentos. Necessita de tratamento para o lodo gerado, bem como sua disposição final. A Figura 2.1 mostra um esquema de tratamento de esgotos por lodos ativados.



**Figura 2.1:** Tratamento de esgotos por lodos ativados

Fonte: Adaptado de Monteiro, 2003.

O ar difuso é uma modalidade dos lodos ativados, caracterizado por um sistema mecanizado e aeróbio, no qual a aeração é feita pelo bombeamento de ar comprimido transportado por uma rede de distribuição até os difusores no fundo do tanque de aeração. O tanque pode ser construído em diversos formatos e permite profundidades maiores, como é o caso do poço profundo (“deep shaft”) que requer pouca área para sua instalação. A rede de distribuição pode ser fixa ou móvel e superficial ou submersa. O sistema de difusão de ar comprimido pode ser de bolhas finas, médias ou grandes. Quanto menor a bolha maior a eficiência na transferência de oxigênio e maiores os problemas de manutenção. A eficiência na remoção de DBO e na eliminação de patogênicos assemelha-se a da lagoa de estabilização aerada.

Dentre os sistemas apresentados, verifica-se tendência à procura pela redução do investimento inicial na instalação de uma estação de tratamento de esgoto - ETE, bem como pela minimização do custo operacional. Um dos fatores que eleva o custo de operação é o uso intensivo de equipamentos, com o conseqüente aumento nas despesas de energia elétrica. O

custo da energia e sua escassez em várias regiões do mundo também têm motivado pesquisas para a criação de soluções com menor demanda energética.

Sob a ótica da redução no investimento inicial, têm-se desenvolvido soluções para implantação gradativa ou modular de ETE, sendo as estações do tipo compactas e simplificadas. A descentralização traz como vantagem a diminuição nos custos da rede coletora de esgoto.

Em áreas com escassez de água, a tecnologia de tratamento tem-se aperfeiçoado para permitir o reúso da água, especialmente na agricultura, grande consumidora, e na indústria, para refrigeração dos equipamentos ou em processos que não requerem água potável. Cabe comentar ainda que há uma evolução nas técnicas de tratamento que reduzem a geração de lodo ou que possibilitam o seu reaproveitamento.

#### 2.2.4.3 – SUBPRODUTOS DO TRATAMENTO DO ESGOTO

O tratamento de esgotos gera como subprodutos o lodo, o efluente tratado e, em caso de tratamento anaeróbio, o biogás. O lodo é o resultado da remoção e concentração da matéria orgânica contida no esgoto. A quantidade e a natureza do lodo dependem das características do esgoto e do processo de tratamento empregado.

Na fase primária do tratamento, o lodo é constituído pelos sólidos em suspensão removidos do esgoto bruto, e na fase secundária o lodo é composto, principalmente, pelos microorganismos (biomassa) que se reproduziram graças à matéria orgânica do próprio efluente. Os sistemas de tratamento que dependem da remoção frequente do lodo para sua manutenção, já dispõem de processamento e disposição final desse material como parte integrante da estação, como é o caso de processos com lodos ativados ou filtros biológicos.

O tratamento do lodo tem por objetivo, basicamente, a redução do volume e do teor de matéria orgânica (estabilização), considerando a disposição final do resíduo. As técnicas mais usuais para processamento do lodo são: armazenamento antes do processamento em decantadores ou em tanques separados; espessamento antes da digestão e/ou desidratação por gravidade ou por flotação com ar dissolvido; condicionamento antes da desidratação através de tratamento químico, estabilização por digestão anaeróbia ou pela aeração; desidratação por filtro a vácuo, filtros-prensa, centrifugação, leitos de secagem ou lagoas.

A disposição final do lodo pode ser feita em aterros sanitários, juntamente com o lixo urbano, em incineradores e na restauração de terras (controle de voçorocas). Vale salientar

que os lodos são ricos em matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e micronutrientes. Existe, portanto, a alternativa de seu aproveitamento agrícola - aplicação direta no solo, uso em áreas de reflorestamento e produção de composto orgânico.

Quanto ao efluente tratado, pode ser utilizado para fins não potáveis em áreas de escassez de água. O reúso da água, isto é, a utilização do efluente tratado em atividades que não necessitam de potabilidade significa a economia de água potável.

### **2.3 – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**NOS DIAS DE HOJE, O FOCO NA MINIMIZAÇÃO DE PERDAS E CONSERVAÇÃO DE ÁGUA TAMBÉM RESULTARAM NA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS TÓXICOS OU CONCENTRADOS.**

**PESQUISAS VISANDO NOVAS OU MAIS EFICIENTES TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS, A FIM DE DEGRADAR MOLÉCULAS REFRAATÁRIAS COMPLEXAS EM MOLÉCULAS MAIS SIMPLES, SÃO VITAIS PARA O COMBATE À DETERIORAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA.**

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) SÃO PROCESSOS OXIDATIVOS DE NATUREZA QUÍMICA, QUE PODEM SER APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS PARA OXIDAR POLUENTES.**

**ESSES PROCESSOS TÊM ATRAÍDO CRESCENTE INTERESSE PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS PERIGOSOS E/OU NÃO BIODEGRADÁVEIS COMUMENTE ACHADOS EM ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS (WILL *ET AL.*, 2004). VÁRIOS PROCESSOS TÊM SIDO UTILIZADOS COM SUCESSO PARA DEGRADAR A MAIOR PARTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NA ÁGUA POLUÍDA E A RAZÃO PARA A UTILIZAÇÃO DE POA É PRINCIPALMENTE DEVIDA À INCAPACIDADE DE TRATAMENTO, POR PARTE DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS, DE ÁGUAS RESIDUAIS ALTAMENTE CONTAMINADAS E TÓXICAS (ZHAO *ET AL.*, 2004).**

**POA SÃO BASEADOS NA GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES, RADICAIS HIDROXILA ( $\cdot\text{OH}$ ), QUE TÊM UM ALTO POTENCIAL ELETROQUÍMICO DE OXIDAÇÃO. A GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA ENVOLVE A COMBINAÇÃO DE OXIDANTES CLÁSSICOS, TAIS COMO  $\text{H}_2\text{O}_2$  E  $\text{O}_3$  COM RADIAÇÃO DE LUZ ULTRAVIOLETA (UV) OU UM CATALISADOR. OS RADICAIS FORMADOS REAGEM COM A MATÉRIA ORGÂNICA, DESTRUINDO-A GRADUALMENTE EM ETAPAS. A GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA PODE SER ATINGIDA POR UMA VARIEDADE DE REAÇÕES: CAVITAÇÃO, OXIDAÇÃO FOTO-CATALÍTICA, QUÍMICA DE FENTON E OXIDAÇÃO QUÍMICA (USO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO).**

SEGUNDO GOGATE E PANDIT (2003), ESSES PROCESSOS TÊM POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DE NOVOS E TÓXICOS COMPOSTOS QUÍMICOS, MATÉRIA BIO-REFRATÁRIA, PESTICIDAS ETC. E, O MAIS IMPORTANTE, SOB CONDIÇÕES AMBIENTES.

A VANTAGEM DOS POA É QUE ELAS EFETIVAMENTE DESTROEM OS COMPOSTOS ORGÂNICOS, CONVERTENDO-OS PRINCIPALMENTE EM DIÓXIDO DE CARBONO E ÁGUA, OU COMPOSTOS MENOS NOCIVOS (MARTINEZ *ET AL.*, 2003), ALÉM DE CONSTITUÍREM UMA INTERESSANTE ALTERNATIVA, UMA VEZ QUE MINIMIZAM OU ELIMINAM A NECESSIDADE DE POSTERIOR PROCESSAMENTO EM PLANTAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA, DIFERENTEMENTE DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE FASE QUE APRESENTAM PROBLEMAS DE DISPOSIÇÃO FINAL DE REJEITOS.

PARA TRATAR OS CONTAMINANTES, OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS CONTAM COM A FORMAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS ALTAMENTE REATIVAS, QUE DEGRADAM AS MOLÉCULAS MAIS RECALCITRANTES EM COMPOSTOS BIODEGRADÁVEIS. ESSES PROCESSOS, EMBORA FAÇAM USO DE DIFERENTES SISTEMAS DE REAÇÃO, SÃO CARACTERIZADOS PELO MESMO PRINCÍPIO QUÍMICO: PRODUÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA ( $\bullet\text{OH}$ ) E A CAPACIDADE DE EXPLORAÇÃO DA ALTA REATIVIDADE DESSES RADICAIS (MALATO *ET AL.*, 2003).

ESSES RADICAIS SÃO ESPÉCIES EXTRAORDINARIAMENTE REATIVAS (POTENCIAL DE OXIDAÇÃO 2,8 V – ELETRODO PADRÃO DE HÍDROGÊNIO). DEPOIS DO FLÚOR, O RADICAL HIDROXILA É O MAIS FORTE OXIDANTE CONHECIDO, SENDO CAPAZ DE OXIDAR E MINERALIZAR QUASE TODAS AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS EXISTENTES. ELAS ATACAM A MAIORIA DESSAS MOLÉCULAS COM TAXAS CONSTANTES USUALMENTE DA ORDEM DE  $10^6$ - $10^9$   $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (GERNJAK *ET AL.*, 2003). ELAS TAMBÉM SÃO CARACTERIZADAS POR SUA BAIXA SELETIVIDADE DE ATAQUE, QUE É UM VANTAJOSO ATRIBUTO PARA UM OXIDANTE USADO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS E SOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE POLUIÇÃO. A VERSATILIDADE DOS POA É TAMBÉM ACENTUADA PELO FATO DE QUE ELAS OFERECEM DIFERENTES CAMINHOS PARA FORMAÇÃO DOS RADICAIS HIDROXILA, DESTA FORMA, PERMITEM QUE SEJAM APLICADOS A ESPECÍFICOS TRATAMENTOS E NECESSIDADES.

OS MÉTODOS MAIS COMUNS DE GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA SÃO APRESENTADOS NA QUADRO 2.4 (MALATO *ET AL.*, 2003).

**Quadro 2.4:** Geração de radical hidroxila em diferentes POA



Método	Reação chave	Luz necessária
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet OH$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/O <sub>3</sub>	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 \bullet OH$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + \bullet OH + \bullet OH_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + \bullet OH_{ad}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + \bullet OH_{ad}$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + \bullet OH_{ad}$ $S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Fenton)	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$ $Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + \bullet OH$	$\lambda < 580 \text{ nm}$

**FONTE: MALATO ET AL., 2003.**

Experiências com diferentes tecnologias de oxidação e diferentes substratos mostram que uma oxidação química parcial de um efluente tóxico pode aumentar a biodegradabilidade a altos níveis.

De acordo com Chamarro *et al.* (2001), os processos oxidativos avançados para tratamento de águas e efluentes mostram altas eficiências, mas trabalham a elevados custos de investimentos (instalações complexas) e operação (alto consumo de reagentes e/ou energia). Isto faz com que esses processos sejam apropriados apenas nas situações onde opções mais baratas não são eficazes. Por este motivo, atenção especial deve ser dada à concentração inicial de poluentes. Em geral, despejos contendo teores de demanda química de oxigênio (DQO) inferiores a 5000 mg/L são os mais indicados para um tratamento por oxidação avançada, visto que para um teor inicial mais elevado de matéria orgânica, haverá a necessidade de um grande consumo de reagentes (Cruz, 2000) e um dos processos oxidativos avançados mais bem utilizados é o reativo de Fenton.

## 2.4 – O REATIVO DE FENTON

### 2.4.1 – HISTÓRICO DE FENTON

**HENRY JOHN HORSTMAN FENTON NASCEU EM EALING, NO DIA 18 DE FEVEREIRO DE 1854 E INGRESSOU NA UNIVERSIDADE DE CAMBRIDGE EM 1875, QUANDO A TABELA PERIÓDICA (MENDELEEF & MEYER, 1869) E O CARBONO TETRAÉDRICO (VAN'T HOFF & LE BELL, 1874) TINHAM ACABADO DE SER INTRODUZIDOS.**

A origem da reação de Fenton parece ser um fato inesperado. Um estudante estava misturando reagentes ao acaso, obteve uma solução com coloração violeta e então mostrou a seu companheiro Henry Fenton. Os reagentes eram peróxido de hidrogênio, ácido tartárico, um sal ferroso e uma base. Em 25 de abril de 1876, Fenton, ainda um estudante de graduação, enviou uma curta nota ao *Chemical News*, que foi publicada 10 anos depois, em 05 de maio. Um trecho da correspondência foi transcrito a seguir:

#### SOBRE UMA NOVA REAÇÃO DO ÁCIDO TARTÁRICO

Ao editor do *Chemical News*

“Recentemente, eu observei a seguinte reação, que além de apresentar uma ou duas peculiaridades um tanto interessantes, pode tão distante quanto eu possa avaliar no presente, ser proposta com um teste para o ácido tartárico. A uma solução bem diluída de sulfato ferroso, uma pequena quantidade de uma solução de ácido tartárico é adicionada, seguida de poucas gotas de peróxido de hidrogênio, e finalmente, um excesso de soda cáustica, quando uma excelente cor violeta é obtida...”

Um número de outros composto orgânicos, tais como ácidos acético, cítrico e oxálico, não apresentam esta reação colorida. Um sal de ferro (III) falhou ao tentar produzir a cor violeta; ferro (II) é essencial.

Em 1881 neste mesmo jornal, ele relatou que a cor não é devida ao ferrato e que a solução tinha propriedades redutoras. Uma combinação do composto redutor e o sal férrico produziu a cor violeta. E há pouco mais de 100 anos atrás (1893), Fenton então publicou um

artigo sobre a oxidação do ácido tartárico por peróxido de hidrogênio e ferro (II) no *Journal of the Chemical Society*.

Em 1899 ele foi eleito para a “Royal Society” e o certificado de eleição menciona seu trabalho com peróxido de hidrogênio e ferro (II), em particular: “... fez a notável descoberta que peróxido de hidrogênio, embora inativo sozinho, na presença de um sal de ferro, imediatamente oxida ácido tartárico e outros ácido similares, carboidratos .”

Fenton morreu em Londres, em 13 de janeiro de 1927, aos 74 anos, mas ficou conhecido como um professor altamente inspirador, que disponibilizou muito tempo nos preparos de dissertações, além de encorajar seus alunos a deduzirem suas próprias conclusões.

Se analisada a história da reação de Fenton, pode-se ver que primeiramente ela foi usada como uma ferramenta analítica para detectar ácido tartárico; então se tornou uma ferramenta para a síntese de compostos orgânicos hidroxilados. Hoje, um século depois, esta reação desempenha um papel muito importante na área de radicais livres, seja em Biologia, Química ou Medicina (Koppenol, 1993).

## **2.4.2 – O REATIVO DE FENTON E FOTO-FENTON**

### **2.4.2.1 – O reativo de Fenton**

Em meio aos Processos Oxidativos Avançados, o reativo de Fenton tem sido eficientemente usado como processo químico para pré-tratamento e tratamento de águas residuais. O reativo de Fenton foi descoberto há mais de 100 anos, mas sua aplicação como um processo oxidante para destruição de compostos orgânicos tóxicos não foi aplicada até os tardios anos 60 (Lin *et al.*, 2002).

Processos de tratamento de águas residuais através da reação de Fenton são conhecidos por serem muito eficazes na remoção de muitos poluentes orgânicos perigosos em água. A principal vantagem é a completa destruição dos contaminantes em compostos inofensivos, como água, CO<sub>2</sub> e sais inorgânicos. A reação de Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila altamente reativos que atacam e destroem os poluentes orgânicos.

De acordo com Torrades (2003), estudos indicam que, na presença de compostos tóxicos ou recalcitrantes, tratamentos biológicos podem ser inibidos ou simplesmente a flora

microbiológica destruída, logo, a utilização de processos oxidativos avançados tem sido o foco de inúmeras pesquisas.

**O REATIVO DE FENTON É UMA MISTURA DE  $H_2O_2$  E ÍONS FERROSOS, QUE GERA RADICAIS HIDROXILA, SENDO AFIRMADO POR MUITOS AUTORES SE TRATAR DA ETAPA LIMITANTE DO PROCESSO (GUEDES *ET AL.*, 2003). QUANDO GERADOS, OS RADICAIS HIDROXILA REAGEM RAPIDAMENTE E (USUALMENTE) INDISCRIMINADAMENTE COM A MAIORIA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS, PELA ADIÇÃO À DUPLA LIGAÇÃO OU POR EXTRAÇÃO DE UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS ALIFÁTICAS (AMIRI *ET AL.*, 1997). A PRIMEIRA IDENTIFICAÇÃO DO RADICAL HIDROXILA, COMO UM INTERMEDIÁRIO NA REAÇÃO DE FENTON, FOI PROPOSTA POR HABER E WEISS EM 1934. ELES SUGERIRAM QUE NA DECOMPOSIÇÃO DE  $H_2O_2$ , CATALISADA POR SAIS DE FERRO, O RADICAL  $\bullet OH$  É FORMADO COMO UM INTERMEDIÁRIO ATIVO, VIA OXIDAÇÃO DO ÍON FERROSO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.**

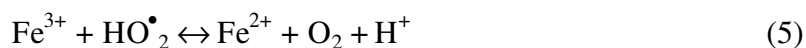
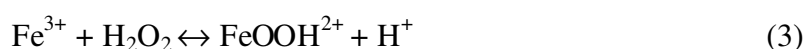
O íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) inicia e catalisa a decomposição de  $H_2O_2$ , resultando na geração de radicais hidroxila. Através de ensaios ressonância de spin eletrônico (ESR) realizados com água e  $H_2O_2$  marcados com  $^{17}O$ , a geração dos radicais hidroxila foi analisada e Lloyd *et al.* (1997) determinaram que os radicais  $\bullet OH$  são derivados exclusivamente do peróxido de hidrogênio e não ocorre nenhuma troca de átomos de oxigênio entre o  $H_2O_2$  e o solvente água ou vice-versa.

**LU *ET AL.* (1997) ANALISARAM A OXIDAÇÃO DE INSETICIDAS COM REATIVO DE FENTON EM SOLUÇÃO CONTENDO VÁRIOS ÍONS E CONCLUÍRAM QUE A REAÇÃO DE FENTON É EXTREMAMENTE SENSÍVEL AOS ÂNIOS ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ), EM PARTICULAR FOSFATOS ( $H_2PO_4^-$ ) QUE SERIAMENTE SUPRIMIAM A HABILIDADE DE OXIDAÇÃO DO SISTEMA DE FENTON. A PRINCIPAL RAZÃO DESTE EFEITO É QUE OS ÍONS FOSFATO FORMAVAM COMPLEXOS COM ÍONS FERROSOS E FÉRRICOS ( $FeH_2PO_4^+$  E  $FeH_2PO_4^{2+}$ ), QUE CONSEQUENTEMENTE DIMINUÍAM A HABILIDADE DE CATÁLISE DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. SAJIKI E YONEKUBO (2004), ATRAVÉS DA REAÇÃO DE FENTON, ESTUDARAM A DEGRADAÇÃO DE BISFENOL A (BPA), UM MONÔMERO LARGAMENTE USADO NA PRODUÇÃO DE POLICARBONATOS PLÁSTICOS, E TAMBÉM CONSTATARAM A INIBIÇÃO DA REAÇÃO QUANDO CONDUZIDA USANDO-SE ÁGUA DO MAR, RICA EM ÍONS SOLÚVEIS.**

A geração de radicais hidroxila envolve a complexa seqüência de reações em solução aquosa:



Os recentes íons férricos formados podem catalisar o peróxido de hidrogênio, seguindo o mecanismo que envolve os radicais hidroxila e perhidroxila ( $\text{HO}\bullet_2$ ) decompondo-o em água e oxigênio. Íons ferrosos são regenerados e novos radicais também são formados nas reações. Essas reações, conhecidas como reações tipo-Fenton, são mostradas abaixo:

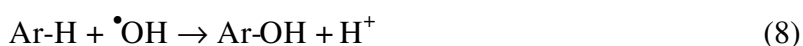


Os íons ferrosos originam complexos da forma hidroxio-férricos que contam para a capacidade de coagulação do reativo de Fenton e sólidos suspensos dissolvidos são capturados e precipitados. É notado que grandes quantidades de pequenos flocos são consequentemente observadas na reação de Fenton. Esses flocos levam muito tempo para sedimentar, logo a coagulação química utilizando polímeros se faz necessária. Dependendo da relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ , o reativo de Fenton é conhecido por ter diversas aplicações. Quando a quantidade empregada de  $\text{Fe}^{2+}$  excede a de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o tratamento tende a ter o efeito de coagulação química, no caso oposto, o tratamento tende ao efeito de oxidação química.

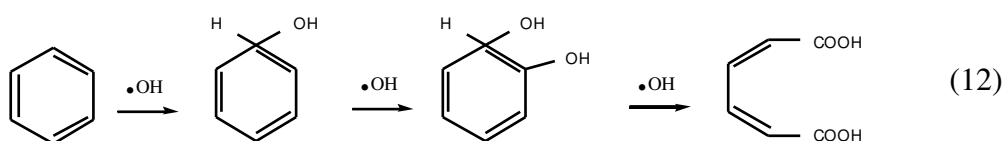
Pignatello (1992) salientou que uma das desvantagens do processo de Fenton é que o processo de oxidação global tem a sua velocidade consideravelmente reduzida após a conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (reação (1)), já que a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  pelo peróxido de hidrogênio (reações (3) e (4)) é muito mais lenta que a reação (1) (Oliveros *et al.*, 1997). Além do mais, algumas reações competitivas também podem ocorrer, afetando negativamente o processo de oxidação:



Radicais hidroxila podem oxidar compostos orgânicos (RH) através da abstração de prótons, produzindo radicais ( $R^\bullet$ ) e adição eletrofílica em aromáticos (reações (7) e (8)). Os radicais orgânicos resultantes atuam na regeneração de  $Fe^{2+}$  (reação (9)) e, devido à alta afinidade eletrônica, reagem de forma não específica com as moléculas presentes, gerando outros radicais, iniciando uma série de reações oxidativas degradativas, que finalmente levam a produtos resultantes da mineralização, tais como  $CO_2$  e  $H_2O$ :



Como mencionado anteriormente, na presença de substratos orgânicos, excesso de íon ferroso e pH baixo, radicais hidroxila podem se adicionar aos anéis aromáticos ou heterocíclicos (tão bem quanto às ligações insaturadas de alquenos e alquinos):



Existem, no entanto, espécies que mostram resistência à oxidação pela reação de Fenton. Essas espécies são pequenos alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeias curtas (maléico, oxálico, acético). Esses últimos compostos são, na verdade, de um tipo muito interessante, porque eles são produtos típicos de oxidação de grandes moléculas.

Os aspectos principais do sistema de Fenton são as condições dos reagentes, i.e.  $[Fe^{2+}]$  e  $[H_2O_2]$ , e as características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos). Pelo motivo que esses parâmetros determinam a eficiência global da reação, é

importante entender as relações entre esses parâmetros em termos de produção e consumo dos radicais hidroxila.

#### 2.4.2.2 – Foto-Fenton

**A SIMILARIDADE ENTRE OS MECANISMOS DE DESTRUIÇÃO NO CASO DE DIFERENTES TÉCNICAS AVANÇADAS DE OXIDAÇÃO E ALGUMAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÕES COMUNS APONTAM NA DIREÇÃO DO SINERGISMO ENTRE ESSES MÉTODOS, MOSTRANDO QUE A COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS DÃO MELHORES RESULTADOS SE COMPARADOS ÀS TÉCNICAS USADAS INDIVIDUALMENTE.**

**UMA COMBINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO UV COM ÍONS  $Fe^{2+}$ , O CONHECIDO PROCESSO DE FOTO-FENTON PRODUZ MAIS RADICAIS HIDROXILA, EM COMPARAÇÃO COM O CONVENCIONAL MÉTODO DE FENTON.**

**O USO DA TÉCNICA DE FOTO-FENTON PARA A DESTRUIÇÃO DE POLUENTES NÃO É ALGO NOVO AOS PESQUISADORES. EMBORA O PODER OXIDANTE DA COMBINAÇÃO DE  $Fe^{2+}$  COM  $H_2O_2$  É CONHECIDO POR MAIS DE UM SÉCULO, O FATO DE QUE A REAÇÃO PODE SER ACENTUADA POR IRRADIAÇÃO UV SÓ FOI DESCOBERTO HÁ POUCOS ANOS. A ENTÃO CONHECIDA REAÇÃO DE FOTO-FENTON PRODUZ RADICAIS HIDROXILA ADICIONAIS E LEVA À REDUÇÃO DO FOTO-CATALISADOR POR INTERMÉDIO DA LUZ IRRADIADA. A PRINCIPAL VANTAGEM DO PROCESSO DE FOTO-FENTON É SUA SENSIBILIDADE À IRRADIAÇÕES DE COMPRIMENTOS DE ONDA MENORES QUE 600 NM. A PENETRAÇÃO DE LUZ É PROFUNDA E O CONTATO ENTRE O POLUENTE E O AGENTE OXIDANTE É MUITO FAVORECIDO POR CAUSA DA FASE HOMOGÊNEA ONDE OCORRE A REAÇÃO.**

**A IRRADIAÇÃO DE ENERGIA ACENTUA A TAXA DE REAÇÃO, O QUE É DEVIDO AOS FATORES: FOTO-REDUÇÃO DO ÍON FÉRRICO A ÍON FERROSO, FOTO-DESCARBOXILAÇÃO DE COMPLEXOS FÉRRICOS CARBOXILADOS E FOTÓLISE DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.**

A irradiação dos íons férricos hidroxilados em solução aquosa produz íons ferrosos e radicais hidroxila adicionais:



A formação dos complexos orgânicos ocorre em maior grau em sistemas não irradiados, sendo responsável, em algumas situações, pela interrupção do processo oxidativo. A descarboxilação mostrada pela reação (14) é um importante processo para mineralização de moléculas orgânicas. O radical  $R\bullet$  pode reagir com o oxigênio e ser degradado posteriormente; o íon ferroso pode seguir a reação (1):



**A FOTÓLISE DIRETA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO OCACIONADA PELA IRRADIAÇÃO DE LUZ TAMBÉM OCORRE, CONTUDO, NA PRESENÇA DE COMPLEXOS DE FERRO ALTAMENTE ABSORVEDORES DE LUZ E COMO O  $H_2O_2$  E SUA FORMA DISSOCIADA ABSORVEM LUZ POBREMENTE, ESTA REAÇÃO CONTRIBUEM PEQUENA INTENSIDADE PARA A FOTO-DEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS:**



**O PH DE OPERAÇÃO É SEMPRE UM DOS FATORES DECISIVOS QUE AFETAM AS TAXAS DE DEGRADAÇÃO E, PARA A OXIDAÇÃO DE FOTO-FENTON, CONDIÇÕES ALTAMENTE ÁCIDAS SÃO FAVORECIDAS (VALOR DE PH IGUAL A 3,0 TEM SIDO USADO NA MAIORIA DOS ESTUDOS).**

A intensidade de luz incidente é outro fator que afeta a taxa de geração de radicais livres e, conseqüentemente, a taxa de degradação de poluentes. Desta maneira, a técnica de oxidação de foto-Fenton é muito mais apropriada e o uso eficaz de energia para a degradação de complexas misturas de poluentes, baseado no uso de luz solar para foto-ativação, deve ser desenvolvido para aplicações econômicas em larga escala, já que os custos dos tratamentos serão substancialmente menores para o uso de luz solar e como a utilização de radiação UV por lâmpadas é cara, pesquisas estão focando cada vez mais a catálise homogênea com foto-Fenton provida por irradiação solar, i.e., luz com comprimento de onda maior que 300 nm, que é a grande promessa para o futuro.

**2.4.3 – ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO E APLICAÇÕES DO REATIVO DE FENTON E FOTO-FENTON**



### 2.4.3.1 – AS VARIÁVEIS DO PROCESSO

UMA ANÁLISE DA LITERATURA EXISTENTE SOBRE A APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO DE FENTON AO TRATAMENTO DE EFLUENTES FOI REALIZADA E BASEADAS NISSO, AS SEGUINTE CONDICOES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO PODEM SER ESBOÇADAS.

#### 2.4.3.1.1 – CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ( $H_2O_2$ ):

A CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DESEMPENHA O MAIS DECISIVO PAPEL NA EFICIÊNCIA GLOBAL DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO. USUALMENTE É OBSERVADO QUE A PERCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES AUMENTA COM O AUMENTO DA DOSAGEM DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. ENTRETANTO, CUIDADOS DEVEM SER TOMADOS DURANTE A ESCOLHA DA DOSAGEM DE OPERAÇÃO DO OXIDANTE. O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL CONTRIBUI PARA O AUMENTO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO), COMO OBSERVADO POR LIN *ET AL.* (1999) QUE PARA 1 MG/L DE  $H_2O_2$  RESIDUAL UMA DQO ADICIONAL DE 0,26 MG/L É GERADA, EM CONSEQÜÊNCIA DISTO, Q UANTIDADES EM EXCESSO NÃO SÃO RECOMENDADAS. ALÉM DE QUE A PRESENÇA DE  $H_2O_2$  É NOCIVA PARA MUITOS MICROORGANISMOS, AFETANDO SIGNIFICANTEMENTE A EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO GLOBAL, ONDE A OXIDAÇÃO DE FENTON É UTILIZADA COMO UM PRÉ-TRATAMENTO PARA A OXIDAÇÃO BIOLÓGICA. MAIS UM EFEITO NEGATIVO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, SE PRESENTE EM GRANDES Q UANTIDADES, É QUE ATUA COM EFEITO ESCAVADOR PARA OS RADICAIS HIDROXILA GERADOS, ISTO É, COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE  $H_2O_2$  A QUANTIDADE DE RADICAIS  $\bullet OH$  PODE DIMINUIR, CONSEQUENTEMENTE, UMA REDUÇÃO NA REMOÇÃO DE DQO. ESSE FENÔMENO PODE SER EXPLICADO CONSIDERANDO O EFEITO DE ESCAVAÇÃO SOBRE OS RADICAIS HIDROXILA, QUANDO O  $H_2O_2$  REAGE COM  $\bullet OH$  FORMANDO OXIGÊNIO E RADICAIS PERHIDROXILA, REDUZINDO A CONCENTRAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA LIVRES (PHILIPPOPOULOS & POULOPOULOS, 2003). DESSA FORMA, A DOSAGEM DE  $H_2O_2$  DEVE SER AJUSTADA DE FORMA QUE A QUANTIDADE INTEGRAL SEJA UTILIZADA.

Uma vez que o fator primário que contribui para os custos do reativo de Fenton é o custo de  $H_2O_2$ , isto é importante para minimizar a quantidade de  $H_2O_2$  requerida, especialmente para o tratamento de grandes de efluentes com poluentes. Foi estudada a fotodegradação de dimetil-ftalato (DMP) e a Tabela 2.1 mostra que a percentagem de degradação

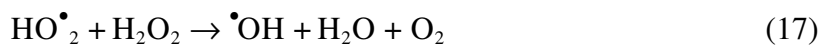
de DMP varia de 0 a 81% quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  varia de 0 a  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, provando que o efeito do aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é primeiramente positivo para a degradação de DMP, pelo fato de que o poder oxidativo do reativo de Fenton é melhorado com o aumento da quantidade de radicais hidroxila em solução (Zhao et al., 2003).

**Tabela 2.1:** Foto-degradação de DMP em solução com  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,67 \cdot 10^{-4}$  mol/L) em pH 3, sob irradiação de luz UV, em diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $10^{-4}$ mol/L)	0	0,67	1,67	2,33	3,33	5,00	6,67	8,33
Degradação (%)	0	11	37	49	53	81	77	74

Fonte: Zhao et al., 2003.

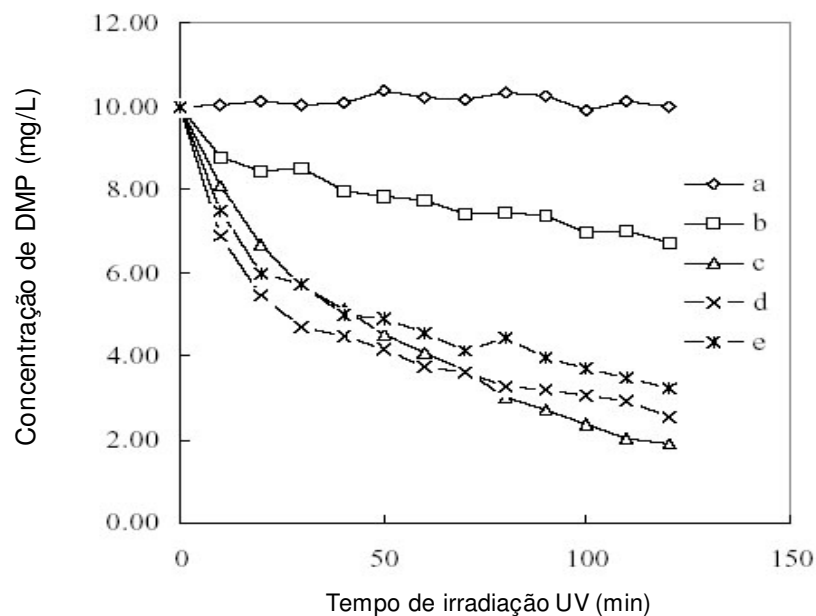
Contudo, o contínuo aumento da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , especialmente além de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, faz com que a taxa de foto-degradação de dimetil-ftalato diminua, o que é explicado pelo fato de que, no excesso de peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila, reações de competição começam a ocorrer. Radicais hidroxila são propensos à recombinação ou a reagirem de acordo com as seguintes reações:



#### 2.4.3.1.2 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERROSOS ( $Fe^{2+}$ ):

USUALMENTE A TAXA DE DEGRADAÇÃO AUMENTA COM A ELEVAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE  $Fe^{2+}$ , CONTUDO, A EXTENSÃO DE INCREMENTO LEVA AO AUMENTO DA QUANTIDADE NÃO UTILIZADA DE SAIS DE FERRO, QUE CONTRIBUI PARA O AUMENTO DO TEOR DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS (SDT) NA CORRENTE DO EFLUENTE E ISTO NÃO É PERMITIDO, LOGO, UMA ETAPA DE COAGULAÇÃO QUÍMICA É RECOMENDADA APÓS A OXIDAÇÃO DE FENTON, A FIM DE MANTER A CONCENTRAÇÃO DE FERRO SOLÚVEL DENTRO DOS LIMITES ESPECIFICADOS E TAMBÉM CONTROLAR A CONCENTRAÇÃO DE SDT PARA QUE FIQUE ABAIXO DOS PADRÕES ESPECIFICADOS.

A partir dos resultados experimentais de Zhao *et al.* (2004) mostrados na Figura 2.2, a taxa de foto-degradação máxima ocorre quando a concentração de  $Fe^{2+}$  é igual a  $1,67 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Entretanto a taxa de foto-degradação de DMP começa a diminuir quando a concentração de  $Fe^{2+}$  é maior que  $1,67 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Isto se dá pois  $Fe^{2+}$  tem um efeito de decomposição catalítica sobre  $H_2O_2$ . Quando a concentração de  $Fe^{2+}$  aumenta, conseqüentemente, o efeito catalítico aumenta. Quando a concentração de  $Fe^{2+}$  é maior, uma grande quantidade de  $Fe^{3+}$  (do processo de decomposição de  $H_2O_2$  pelo  $Fe^{2+}$ ) existe na forma  $Fe(OH)^{2+}$  em meio ácido. Por causa do forte poder de absorção de luz UV de 290 a 400 nm por parte de  $Fe(OH)^{2+}$ , o poder da irradiação UV diminui e, por esse motivo, a taxa de foto-degradação tem uma queda.



**Figura 2.2:** Foto-degradação de DMP (10 mg/L) em solução com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $5,00 \cdot 10^{-4}$  mol/L) em pH igual a 3, sob irradiação de energia UV, em diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ . (a) 0 mol/L; (b)  $8,33 \cdot 10^{-5}$  mol/L; (c)  $1,67 \cdot 10^{-4}$  mol/L; (d)  $2,50 \cdot 10^{-4}$  mol/L; (e)  $3,33 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Fonte: Zhao et al., 2003.

#### **2.4.3.1.3 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE POLUENTES:**

A CONCENTRAÇÃO DE POLUENTES NO EFLUENTE É O FATOR DETERMINANTE NA ESCOLHA DO PROCESSO DE TRATAMENTO ADOTADO.

USUALMENTE, CARGAS BAIXAS DE POLUENTES SÃO FAVORECIDAS EM QUAISQUER TIPOS DE TRATAMENTO, ENTRETANTO OS EFEITOS NEGATIVOS AO TRATAR GRANDES QUANTIDADES DE EFLUENTES PRECISAM SER ANALISADOS ANTES DE FIXAR UMA RAZÃO DE DILUIÇÃO. PARA RESÍDUOS INDUSTRIAIS, MUITAS VEZES A DILUIÇÃO É ESSENCIAL ANTES DE QUALQUER DEGRADAÇÃO, O QUE É OBSERVADO USANDO A OXIDAÇÃO DE FENTON.

PARA O TRATAMENTO DE CARGAS ALTAMENTE POLUÍDAS, APROPRIADOS FATORES DE DILUIÇÃO DEVEM SER USADOS ANTES DO TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO.

#### **2.4.3.1.4 – PH DE OPERAÇÃO:**

O pH é o parâmetro chave da eficiência do reativo de Fenton. Em muitos casos, tem sido observado que o processo de Fenton tem eficiências mais altas quando o valor do pH está em torno de 3.

EM PH MENORES ( $< 2,5$ ), OCORRE A FORMAÇÃO DE  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ , QUE REAGE MAIS LENTAMENTE COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E, POR ESTE MOTIVO, PRODUZ MENOR QUANTIDADE DE RADICAIS HIDROXILA, DESSE MODO, REDUZ A EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO.

OPERANDO EM PH MAIORES QUE 4, A TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DIMINUI POR CAUSA DA DIMINUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE FERRO LIVRES EM SOLUÇÃO, PROVAVELMENTE DEVIDO À FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE  $\text{Fe}^{2+}$  COM EFEITO DE INIBIÇÃO À GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES, E TAMBÉM DEVIDO À PRECIPITAÇÃO DE OXO-HIDRÓXIDOS FÉRRICOS QUE IMPEDEM A REGENERAÇÃO DOS ÍONS FERROSOS, ALÉM DE QUE O POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DO RADICAL  $\text{OH}^{\cdot}$  DIMINUI COM O AUMENTO DE PH. TODAVIA, DE ACORDO COM PERES *ET AL.* (2004), AO INTEGRAR O REATIVO DE FENTON À ADIÇÃO DE UM COAGULANTE, COM

**CONSEQÜENTE ELEVAÇÃO DE pH, HÁ UM CONSIDERÁVEL AUMENTO NA REDUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA, VALOR DA ORDEM DE 60%.**

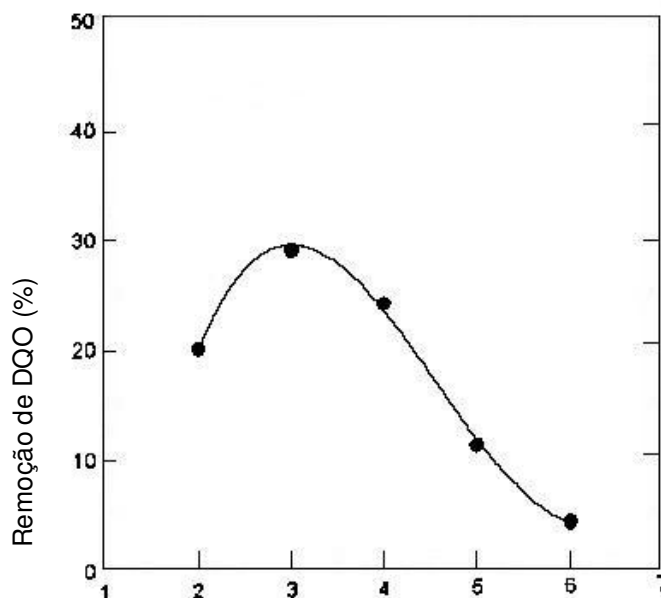
Em condições de pH abaixo do valor ótimo, a diminuição da atividade reacional é esclarecida levando-se em conta que  $\text{Fe}^{3+}$  forma diferentes espécies complexas em solução e o rendimento de absorção de luz pelo íon férrico é diretamente dependente das características dessas espécies. A Tabela 2.2 apresenta as espécies predominantes de ferro em diferentes faixas de pH (Pérez *et al.*, 2002):

**Tabela 2.2:** Espécies do íon  $\text{Fe}^{3+}$  e as faixas de pH onde são predominantes

Espécie $\text{Fe}^{3+}$	pH
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	1-2
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	2-3
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	3-4

**FONTE: PÉREZ ET AL., 2002.**

Lin e Chen (1997) estudaram o efeito do pH na degradação de um efluente advindo de uma planta de tratamento secundário de águas residuais de uma usina de corantes. Como largamente encontrado na literatura, o pH igual a 3,0 se mostrou o valor ótimo de operação, o que pode ser confirmado pela Figura 2.3, através do máximo de remoção de DQO (133 mg/L), para concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  iguais a 50 mg/L (vale lembrar que o baixo valor de remoção de DQO foi devido à pequena dosagem de reativo de Fenton utilizada, já que o objetivo da análise era testar a influência do pH).



**Figura 2.3:** Remoção de DQO em efluentes oriundos de usina de corantes e influência do pH, em solução com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  (50 mg/L)

Fonte: Lin e Chen, 1997.

#### **2.4.3.1.5 – TEMPERATURA DE OPERAÇÃO:**

**POUCOS ESTUDOS FORAM REALIZADOS DESCREVENDO O EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE AS TAXAS DE DEGRADAÇÃO. SABE-SE QUE O AUMENTO DE TEMPERATURA ACELERA A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, MAS TAMBÉM AUMENTA A TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, EVIDENCIANDO QUE UM VALOR ÓTIMO SEJA AVALIADO.**

**SÃO USUALMENTE RELATADAS AS DEGRADAÇÕES EM CONDIÇÕES AMBIENTES, PODENDO SER SEGURAMENTE USADAS COM BOA EFICIÊNCIA. EM FATO, É RELATADO UMA TEMPERATURA ÓTIMA DE 30 °C. CONTUDO, SE É ESPERADA UMA ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA EM TORNO DE 40 °C DEVIDO ÀS REAÇÕES EXOTÉRMICAS, UM SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO É RECOMENDADO, VISTO QUE A EFICIÊNCIA DE UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DIMINUI DEVIDO À ACELERADA DECOMPOSIÇÃO DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  EM ÁGUA E OXIGÊNIO.**

#### **2.4.3.2 – Estudos e aplicações do reativo de Fenton e foto-Fenton**

O sistema oxidativo baseado no uso de reativo de Fenton tem sido usado para o tratamento de substâncias orgânicas e inorgânicas sob condições de laboratório tão bem como efluentes reais de diferentes recursos, como indústrias químicas, refinarias e terminais de combustíveis, limpeza de máquinas e metais, indústrias farmacêuticas, têxteis e outras aplicações no tratamento de uma infinidade de águas residuais contendo uma série de compostos orgânicos (Sýkora *et al.*, 1997).

Nesta seção serão descritos alguns estudos existentes na literatura, sendo focados as condições operacionais, resultados e aplicações do reativo de Fenton e foto-Fenton.

#### 2.4.3.2.1 – REÚSO DE EFLUENTES

O tratamento de águas residuais de uma empresa fabricante de semicondutores foi investigado por Lin e Jiang (2003). O efluente era caracterizado por uma forte cor escura, alta concentração de DQO, presença de compostos orgânicos refratários voláteis e baixa biodegradabilidade. No presente trabalho, métodos físico (arraste por ar), químico (oxidação de Fenton) e biológico (lodos ativados) foram usados sinergicamente para tratar a água residual, já que o tratamento convencional com lodos ativados seria impossível devido às características originais do efluente, com alta concentração de álcool isopropílico (IPA), que é um solvente comumente utilizado nessas indústrias.

**O EFLUENTE QUE SEGUIU PARA O PROCESSO DE FENTON, ATRAVÉS DO MÉTODO FÍSICO DE ARRASTE POR AR, TEVE O CONTEÚDO DE ÁLCOOL ISOPROPÍLICO REDUZIDO EM 95%. TODAVIA, APESAR DA RECUPERAÇÃO DE IPA TER DIMINUÍDO A CONCENTRAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, O EFLUENTE AINDA POSSUÍA ALTA CONCENTRAÇÃO DE DQO (ACIMA DE 50000 MG/L).**

O tratamento com reativo de Fenton obteve uma redução de 95% de DQO e 99% da cor inicial, com dosagens de 5 g/L de  $\text{FeSO}_4$  e 45 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . E o subsequente tratamento com lodos ativados reduziu a DQO de 3000 g/L para valores abaixo dos padrões de descarga.

O encadeamento dos três tipos de tratamentos foi capaz de baixar a concentração de DQO de algo em torno de 80000 mg/L para menos de 100 mg/L e completamente eliminar a cor do efluente. A qualidade global da água do efluente final excedeu os padrões de descarte e, melhor ainda, este efluente poderia ser considerado para reúso.

Poucos estudos relatam a aplicação do processo de foto-Fenton e o posterior reúso na irrigação. Lin *et al.* (2000) analisaram o tratamento de efluentes advindos de um parque industrial de Taiwan e o posterior reutilização na agricultura.

Um parque industrial consiste de vários tipos de manufaturas, incluindo fabricação de automóveis, usinagem de metais, maquinários pesados, farmacêuticos, alimentação, papel, têxteis, eletrônicos, periféricos para computadores, química fina e outros.

**EM TAIWAN, A GERAÇÃO DIÁRIA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS É MAIOR QUE 30000 TONELADAS. A MAIORIA DESSES EFLUENTES É COLETIVAMENTE TRATADA ATRAVÉS DE PLANTAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS POR LODOS ATIVADOS. ESSE TRATAMENTO PRIMÁRIO PRETENDIA DIMINUIR A CONCENTRAÇÃO DE POLUENTES DO EFLUENTE E, DESSA FORMA, ATENDER OS PADRÕES DE DESCARGA ESTABELECIDOS PELO GOVERNO.**

Devido à diminuição de suprimentos e aumento da demanda de recursos de água com elevado padrão de qualidade no setor de agricultura, uma melhor alternativa, do que a direta descarga do efluente tratado por lodos ativados, é elevar a qualidade dessa água a níveis apropriados e, mais adiante, poder usá-la na irrigação de campos de cultivo, embora os requisitos para a qualidade da água usada na irrigação não sejam tão rigorosos quanto para consumo humano.

O objetivo do trabalho de Lin *et al.* (2000) era tratar o efluente advindo da planta de tratamento com lodos ativados, cujo valor da demanda química de oxigênio variava mensalmente entre 150 e 200 mg/L (valores abaixo dos padrões de descarte – 200 mg/L) e elevar sua qualidade aos padrões de reúso estabelecidos para a agricultura.

O método de tratamento incluía coagulação química com PAC (policloreto de alumínio) para remoção parcial do teor de sólidos em suspensão (SS), cor e DQO; oxidação de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), que é um eficiente processo de remoção de compostos orgânicos e, finalizando, troca iônica cuja função era diminuir a concentração de íons metálicos, resíduos inorgânicos (sais) e o teor de sólidos dissolvidos totais (SDT), todos eles incrementados pela adição de  $\text{FeSO}_4$  no estágio de oxidação química.

As três etapas do processo foram conduzidas em bateladas, para que as condições de operação em cada unidade fossem determinadas convenientemente.

**APÓS COAGULAÇÃO QUÍMICA COM PAC, O EFLUENTE FOI TRANSFERIDO PARA O TANQUE DE SEDIMENTAÇÃO, PERMANECENDO EM REPOUSO POR 1 HORA, OCASIONANDO UMA REDUÇÃO DE DQO E INTENSIDADE DE COR DE 47 E 76%, RESPECTIVAMENTE.**

No processo de oxidação de Fenton, a relação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) foi mantida a 1:1 (concentrações iguais a 100 mg/L) e o pH na faixa de 3 a 4. Após 1 hora de reação, o efluente foi novamente transferido e permaneceu no tanque de sedimentação por mais 1 hora, removendo 81% da DQO remanescente da etapa anterior.

O último estágio de tratamento do efluente, nesta ordem, troca iônica por colunas de resinas Amberjet 1500 (tipo-H) e Amberjet 4000 (tipo-OH), foi responsável pela remoção de íons metálicos, sais inorgânicos e redução do SDT (99%) a níveis abaixo dos limites estabelecidos para uso na agricultura naquela região.

O tratamento de efluente advindo de uma planta de tratamento secundário de águas residuais de uma usina de corantes, foi investigado por Lin e Chen (1997) e avaliada uma possível reutilização da água tratada na manufatura de produtos têxteis.



Cor forte é um outro importante aspecto dos efluentes têxteis, que é muito difícil de lidar. A combinação de cor forte e alto teor de sólidos dissolvidos resulta em alta turbidez nesses tipos de águas residuais.

O sistema de tratamento empregado consiste no processo de Fenton, coagulação química com PAC (policloreto de alumínio), objetivando a redução de cor, turbidez e demanda química de oxigênio, e troca iônica, responsável pela remoção da DQO remanescente, íons ferrosos, teor de sólidos em suspensão (SS) e teor de sólidos dissolvidos totais (SDT).

Na Tabela 2.3 são apresentadas as características resultantes do efluente após a seqüência de tratamentos e os padrões de reúso.

**Tabela 2.3:** Qualidade da água após várias etapas de tratamento

Parâmetros	Efluente original	Tratamento de Fenton	Coagulação química	Troca iônica	Padrões de reúso
DQO, mg/L	133	43,8	42,8	9,3	10
Remoção de DQO, %	-	67,1	67,8	93	-
Turbidez, NTU	9,4	-	0,7	0,5	1,0
Remoção de cor, %	-	-	97,7	100	-
[Fe <sup>2+</sup> ], mg/L	0,15	0,98	0,11	0,03	0,1
SDT, mg/L	2810	-	3490	30	50
SS, mg/L	26,4	-	0	0	0

Fonte: Lin e Chen, 1997.

No processo de Fenton, as concentrações usadas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> foram 200 e 150 mg/L, respectivamente, estabelecendo uma relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> de 4:3 que produziu resultados de tratamento muito bons para redução de DQO e cor. Um grande número de pequenos flocos, complexos hidroxio-férricos, foi originado durante o tratamento de Fenton, que poderiam causar um problema de sedimentação. Tal problema foi efetivamente resolvido pela coagulação química, que utilizou 50 mg/L de PAC. Em última etapa, foi realizada troca iônica através de colunas de resinas Ambersep 132 (tipo-H) e Ambersep 900 (tipo-OH), para elevar

a qualidade da água aos padrões de reúso, atingindo uma remoção de DQO e cor de, respectivamente, 93 e 100%.

#### 2.4.3.2.2 – DESINFECÇÃO MICROBIOLÓGICA DE EFLUENTES

A desinfecção é um processo comum em unidades de abastecimento de água e tratamento de efluentes. Tradicionalmente, cloração é o mais dominante método de desinfecção. Contudo, existem sérias preocupações a respeito de segurança e grandes riscos ecológicos envolvendo o uso de cloro. Outros métodos, como a ozonização, radiação UV e aplicação de  $\text{ClO}_2$ , são ainda muito mais caros e menos convenientes que a cloração, logo, o estudo de novas possibilidades de tratamento se faz cada vez mais urgente.

Experimentos laboratoriais foram conduzidos de forma investigar a desinfecção de um efluente artificial contaminado por uma cultura de *Escherichia coli*, no trabalho realizado por Diao *et al.* (2004) comparativos testes foram realizados e os processos utilizados foram a cloração, ozonização e uso de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) produzidos pela reação de Fenton, este último sendo responsável, em maior parte, pela lise das células de *E. coli*, anunciando ser uma alternativa eficaz de desinfecção de efluentes contaminados.

Efluente artificial contaminado por uma cultura de *Escherichia coli* ( $10^9$ - $10^{10}$  células/mL) foi usado nos experimentos. O reativo de Fenton foi dosado em concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) igual a 8,5 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  0,85 mg/L. A reação ocorreu em pH 4, tendo duração de 10 a 30 minutos.

Os testes foram realizados de forma a comparar diversos mecanismos de desinfecção e, dos métodos utilizados, a reação de Fenton não se mostrou o mais poderoso modelo de desinfecção do efluente contaminado por *E. coli*, o que pode ser explicado pela baixa dosagem de reativo de Fenton empregado nos testes experimentais, se comparado com a maioria das condições de reação de Fenton, contudo, uma eficiência de desinfecção de, no mínimo, 99,4% foi identificada, como mostrado na Quadro 2.5.

**Quadro 2.5:** Condições experimentais e eficiências bactericidas em diferentes meios de desinfecção

Método de desinfecção	Condições de teste	Eficiência bactericida (%)
Reação de Fenton	8,5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,85 mg/L Fe <sup>2+</sup> , pH 4, 10 min	99,4
	8,5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,85 mg/L Fe <sup>2+</sup> , pH 4, 30 min	99,8
Ozonização	10 mg/L, 2,5 min	99,9
	10 mg/L, 5 min	100
Cloração	5 mg/L, 30 min	99,94
	5 mg/L, 60 min	99,98

Fonte: Diao et al., 2004.

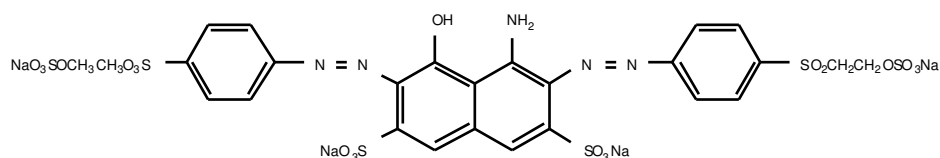
Touati (2000), em seus experimentos com culturas de *E. coli*, também concluiu que o ferro solúvel na presença de peróxido de hidrogênio, devido à reação de Fenton, teria impedido a vida aeróbica das culturas cultivadas. Consistente com isto, poços de águas de regiões subterrâneas que contém grandes quantidades de íons ferrosos (acima de 500 µM) rapidamente matam bactérias imersas, tais como a *E. coli*, resultando em poços de águas altamente puras.

#### 2.4.3.2.3 – APLICAÇÕES DIVERSAS DO REATIVO DE FENTON E FOTO-FENTON

A indústria têxtil produz grandes volumes de efluentes advindos de processos de branqueamento, contendo apreciáveis quantidades de compostos orgânicos e altos níveis de demanda química de oxigênio, que não são facilmente amenizados por tratamento químico ou biológico.

Meriç *et al.* (2004) avaliaram a degradação de negro reativo 5 (RB5), um pigmento largamente utilizado na indústria têxtil (Figura 2.4), presente num efluente sintético (as concentrações do pigmentos foram escolhidas devidos aos atuais valores utilizados nas indústrias têxteis). O estudo foi desempenhado em uma abordagem sistemática, investigando

ótimos valores para pH e concentrações de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para 100 mg/L de RB5 foi observado que o valor ótimo de pH era igual a 3, usando 100 mg/L de  $\text{FeSO}_4$  e 400 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando em remoção de 71% da DQO e 99% de remoção de cor. Para 200 mg/L de RB5, 84% de remoção de DQO foi obtida usando 225 mg/L de  $\text{FeSO}_4$  e 1000 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a remoção de cor ficou acima dos 99%.



**Figura 2.4:** Estrutura molecular do negro reativo 5 (RB5)

Fonte: Meriç et al., 2003.

O uso simultâneo de reativo de Fenton e irradiação para o tratamento de efluentes têxteis gerados no processo de branqueamento por peróxido de hidrogênio também foi investigado por Pérez *et al.* (2002). Os principais parâmetros que governam o complexo sistema reativo, i.e., intensidade de luz, temperatura, pH, concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram estudados.

O efluente, obtido a partir de uma seqüência de branqueamento por peróxido de hidrogênio de um substrato de algodão misturado com uma baixa porção de fibras sintéticas pré-tratadas com hipoclorito, apresentava um teor de carbono orgânico total COT de 605 mg/L. A degradação do conteúdo orgânico do efluente da indústria têxtil foi realizada de forma bem sucedida, através do uso simultâneo do reativo de Fenton e irradiação UV, obtendo uma redução de até 70% do COT.

O estudo desempenhado por Kang *et al.* (2002) avalia o processo de Fenton, envolvendo oxidação e coagulação, para a remoção de cor e DQO de um efluente sintético têxtil contendo álcool polivinílico (1,8 mg de DQO/mg de PVA) e um pigmento reativo, R94H, (1,23 mg de DQO/mg de pigmento).

Álcool polivinílico e pigmentos são os principais componentes dos compostos orgânicos refratários nos processos têxteis de tingimento. Este tipo de efluente é usualmente tratado por lodos ativados e subsequente coagulação química.

Uma vez que tanto os íons ferrosos quanto férricos são coagulantes, o processo de Fenton pode, por esse motivo, ter funções duais de oxidação e coagulação no processo de tratamento.

Kuo (1992) e Solozhenko *et al.* (1995) relatam que o processo de Fenton é capaz de descolorir efluentes têxteis com um tempo de oxidação de 20 a 40 min. Uma remoção de DQO, de 85% em 40 a 120 min, para o mesmo tipo de efluente também é relatada por Lin e Peng (1995) e Kang e Chang (1997).

Os resultados obtidos por Kang *et al.* mostraram que a cor foi removida principalmente através da oxidação de Fenton, atingindo um máximo de 90%, sob baixas dosagens de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ . Em contraste, a DQO foi removida principalmente através da coagulação de Fenton.

Na degradação do pigmento malaquita verde (MG), Wu *et al.* (1999) estudaram a eficiência da irradiação de luz UV sobre a reação de Fenton. Foi então afirmado que o composto orgânico excitado pela luz irradiada transferia um elétron para o orbital vazio do íon  $Fe^{3+}$ , produzido conforme reação (1), e regenerava o íon  $Fe^{2+}$ , acentuando a geração de radicais  $OH\cdot$ , conseqüentemente, aumentando a taxa de degradação do contaminante presente no efluente.

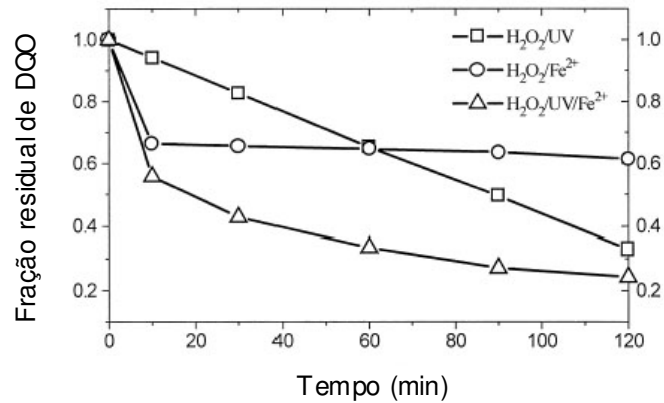
Surfactantes invariavelmente existem em significantes quantidades em vários tipos de efluentes, especialmente os domésticos, devido aos detergentes usados para todos os tipos de lavagens. Na realidade, esses agentes tensoativos têm sido usados largamente em têxteis, fibras, alimentação, tintas, polímeros, cosméticos, farmacêuticos, indústria de papéis e outros.

Os surfactantes escolhidos por Lin *et al.* (1999) em seu trabalho de degradação pelo processo de Fenton foram sulfonato de alquilbenzeno (ABS) e sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS), ambos amplamente presentes na composição de detergentes.

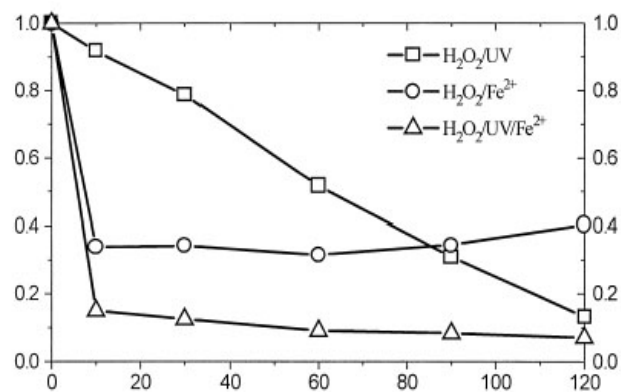
As condições ótimas de operação para a oxidação de Fenton dos surfactantes ABS e LAS (concentrações máximas de 10 mg/L, comumente observadas em correntes ou rios altamente poluídos) foram 90 mg/L de  $FeSO_4$  e 60 mg/L de  $H_2O_2$  e pH 3, resultando em remoção de mais de 95% da DQO inicial.

Kang *et al.* (1999) investigaram a remoção de DQO e cor de águas residuais de uma planta produtora de pigmentos usando o processo de foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ), comparando-o com os processos de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) e fotólise de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2/UV$ ). O efluente analisado foi diluído e realizada uma análise das características principais, resultando em DQO igual a 350 mg/L, valor ADMI (American Dye Manufacturers Institute) de cor igual a 1100, o teor de sólidos em suspensão igual a 35 mg/L e pH 3,5. Como

pode ser constatado nas Figuras 2.5 e 2.6, o processo de foto-Fenton se mostrou mais eficaz do que os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , resultando na remoção de DQO e cor de aproximadamente 80 e 90%, respectivamente, com concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  igual a 105 mg/L e  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L.



**Figura 2.5:** Remoção de DQO e influência do pH, em solução com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (680 mg/L) e  $\text{Fe}^{2+}$  (105 mg/L)



Fonte: Kang et al., 1999.

**Figura 2.6:** Remoção de cor e influência do pH, em solução com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (680 mg/L) e  $\text{Fe}^{2+}$  (105 mg/L)

Fonte: Kang et al., 1999.

Outro campo muito estudado é o dos compostos fenólicos e, embora sua toxicidade não seja tão alta quanto, por exemplo, a de pesticidas ou metais pesados, sua alta concentração

Tempo (min)

(valores que atingem diversas gramas por litro) freqüentemente inibe ou mesmo elimina abundantes populações bacteriológicas em plantas municipais de tratamento biológico de efluentes. Desta maneira, o tratamento de águas residuais através do processo biológico, que é comumente utilizado, não é possível, já que concentração máxima que pode ser degradada por uma planta de tratamento biológico de água é de 1 a 2 mg/L (Arana *et al.*, 2001).

Águas residuais geradas pelo branqueamento de polpa de papel contém grandes concentrações de matérias orgânicas. Os fenóis clorados e compostos polifenólicos presentes nesses tipos de efluentes têm sido uma fonte de interesses ambientais devido à alta toxicidade, bio-acumulação e potencial cancerígeno, que aumenta com o número de átomos de cloro por molécula e, mesmo que os clorofenóis não constituam a maior fração dos compostos presentes no efluente, é necessário reduzi-los devido à toxicidade e risco que causam ao ambiente aquático. A mineralização dos compostos organoclorados e do COT para produzir um efluente condscendente com os regulamentos vigentes foi o principal objetivo do trabalho desenvolvido por Torrades *et al.* (2003).

Após análise do efluente, os valores encontrados revelaram intensa coloração e altos teores de DQO e COT, 1250 ppm de O<sub>2</sub> e 537 ppm, respectivamente. As reações de Fenton e foto-Fenton foram aplicadas ao efluente do processo de branqueamento de celulose em ordem de reduzir esses parâmetros iniciais.

Os estudos foram conduzidos num intervalo de temperatura de 30 a 70 °C, concentrações de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando de 50 a 450 ppm e 10<sup>3</sup> a 10<sup>4</sup> ppm, respectivamente, e pH igual a 3.

A degradação da matéria orgânica de efluente oriundo do processo de branqueamento da celulose foi bem sucedida, aplicando reativo de Fenton e irradiação de luz solar, simultaneamente, mostrando que as reações de Fenton, tipo-Fenton e foto-Fenton foram eficientes na eliminação de compostos clorofenólicos do efluente, alcançando uma redução de 90% do COT inicial.

Gernjak *et al.* (2003) investigaram o tratamento de um efluente contendo vários compostos fenólicos, focando a análise de eficiência energética do uso de irradiação UV, requerida na reação de foto-Fenton.

No processo de degradação de compostos fenólicos (Vanilina, L-Tirosina, Ácido Gálico e outros) presentes no efluente, por aproximadamente quadruplicar a concentração de ferro, a incidência de radiação UV para atingir quase a completa mineralização, caiu à metade. Isso mostra o potencial de elevação das taxas de reação através do aumento da concentração de ferro. O problema, após o tratamento foto-catalítico, é a subsequente etapa de

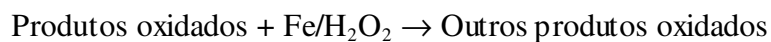
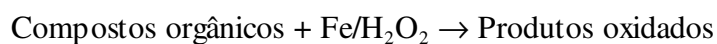
separação de ferro, requerida antes de tratamentos futuros ou descargas. Normalmente, as concentrações de ferro usadas nos tratamentos não são muito mais altas do que os limites estabelecidos às plantas municipais de tratamento biológico de efluentes para descartes diretos (na faixa de dezenas mg/L). Em outra mão, os resultados demonstraram que mesmo com concentrações baixas de ferro a mineralização dos compostos orgânicos é possível.

Como o conteúdo fenólico é principalmente responsável pela toxicidade de diferentes efluentes, o processo de foto-Fenton é uma boa escolha para tratamento desses resíduos em água, reduzindo seu efeito nocivo.

Fenol e clorofenóis (4-clorofenol e 2,4-diclorofenol) e outros compostos orgânicos, tais como ácido acético, ácido fórmico e nitrobenzeno, também foram escolhidos para o estudo de degradação em solução aquosa usando o reativo de Fenton dirigido por Chamarro *et al.* (2001). Os experimentos foram realizados à relação de  $\text{Fe}^{2+}$ :composto orgânico igual a 1, 0,1 e 0,01. As concentrações iniciais dos poluentes orgânicos foram ajustadas a 300 mg/L.

Foi observado que ácido acético e fenol são inteiramente biodegradáveis, ácido fórmico é suavemente biodegradável e clorofenóis e nitrobenzeno são refratários a tratamentos biológicos.

Os coeficientes estequiométricos para os cinco compostos orgânicos são mostrados no Quadro 2.6. Eles foram obtidos por ajuste linear dos resultados experimentais até 90% de degradação. O comportamento dos compostos orgânicos é similar, com exceção do ácido fórmico. A explicação é que os radicais hidroxila gerados oxidam os principais compostos e seus intermediários:



Mas no caso do ácido fórmico, que se encontra num estado altamente oxidado, ou seja, uma pequena oxidação adicional por reativo de Fenton é necessária, antes da conversão a dióxido de carbono.



**Quadro 2.6:** Coeficientes estequiométricos dos compostos degradados

Compostos	mol removido/mol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ácido fórmico	0,955 ± 0,077
Fenol	0,506 ± 0,023
4-Clorofenol	0,601 ± 0,044
2,4-Diclorofenol	0,520 ± 0,031
Nitrobenzeno	0,546 ± 0,027

Fonte: Chamarro et al., 2001.

Bauer (1994) também analisou a degradação de 4-clorofenol, conduzindo-a de modo comparar a redução do teor de carbono orgânico total (COT) através dos processos de foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), fotólise de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) e a foto-catálise de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>/UV).

A Tabela 2.4 mostra os resultados da degradação de 4-clorofenol, concentração 1,01.10<sup>-3</sup> M e COT igual a 72,9 mg/L.

**Tabela 2.4:** Degradação de 4-clorofenol em sistemas sob irradiação UV

Processo	Redução de COT (t <sub>reação</sub> = 0,5 h)	Redução de COT (t <sub>reação</sub> = 24 h)
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	100 %	100%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	3%	51%
TiO <sub>2</sub> /UV	5%	36%

Fonte: Bauer, 1994.

No sistema de foto-Fenton as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram iguais a, respectivamente, 2,5.10<sup>-4</sup> e 10<sup>-2</sup> mol/L. A concentração do agente oxidante na fotólise de peróxido de hidrogênio foi 10<sup>-2</sup> mol/L. A massa de catalisador usada na foto-catálise de TiO<sub>2</sub> foi 2 g para cada litro de solução. Os resultados mostraram que, mais uma vez, o processo

oxidativo de foto-Fenton sob irradiação UV foi o mais eficaz no tratamento da solução contendo o composto fenólico presente em muitos tipos de efluentes.

Em outro trabalho, Ruppert *et al.* (1994) compararam os métodos UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> no processo de mineralização foto-química de 4-clorofenol (ambos em pH 3) e, novamente, concluíram a maior eficiência da oxidação de foto-Fenton sobre os demais processos. A degradação do teor de carbono orgânico total (COT) seguiu a ordem: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> > UV/O<sub>3</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = UV/TiO<sub>2</sub>. Para a reação de foto-Fenton, um grau de mineralização de aproximadamente 75% foi alcançado após 90 minutos e após 150 minutos com ozônio sob irradiação UV (a segunda melhor performance).

Em outros trabalhos mais diversos, Ahmad e Iranzo (2003) propuseram que uma combinação de peróxido de hidrogênio diluído e sulfato ferroso poderia ser efetivamente usada para o tratamento de queimaduras infeccionadas por bactérias. Eles relataram que imediatamente após queimaduras, a pele se torna altamente suscetível às Infecções microbianas. Os outros organismos produzem poucos problemas e o maior desafio vem da bactéria oportunista, que pode infectar e se multiplicar devido a limitada imunidade da pele, juntamente com a escassez de eficiente fontes de antibióticos administrados oralmente, já que com a perda de capilares sangüíneos, esses medicamentos não atingem os locais afetados efetivamente.

Entre várias espécies de bactérias empregadas nos experimentos estava a *Escherichia coli*, largamente encontrada em esgotos domésticos. Após incubação por 2h, a colônia de bactérias foi transferida para a solução reativa de Fenton. Amostras foram removidas em intervalos de tempos apropriados e, convenientemente diluídas, foram distribuídas sobre placas com nutrientes. Precedidas de incubação a 37 °C, as colônias foram contadas e a taxa de inativação, através da reação de Fenton, foi determinada.

O estudo revelou que a *E. coli* pôde resistir à inativação por até 15 min e então mostrou uma abrupta queda nos 10 min seguintes. Em presença de 0,06% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1,0 mM de FeSO<sub>4</sub>, incubação por 25 minutos, apenas 22% da colônia inicial de *E. coli* foi contada, revelando uma percentagem de inativação de 78% para esta espécie, chegando a atingir 99,9% para outras bactérias envolvidas nos experimentos.

Outra possível aplicação não usual do reativo de Fenton é a limpeza de óleos e graxas de solos contaminados. Em janeiro de 2000, o derramamento de 1,3 milhões de litros de petróleo na Baía de Guanabara (RJ) foi o maior acidente ocorrido, abalando o ecossistema, atingindo praias e áreas de manguezais. Millioli *et al.* (2003) estudaram a remoção e oxidação do petróleo aderido sobre areia de praia usando o reativo de Fenton. Após o derramamento, a

areia apresentou um conteúdo de óleos e graxas de 32 g/kg de areia. De acordo com a empresa Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobrás), o óleo era constituído por 44% de compostos aromáticos, 31% resinas, 14% asfaltenos e 11% hidrocarbonetos saturados.

As razões empregadas de reagentes: 5:1, 50:1 e 0,5:1 de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , obtidas usando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,4 M (13,6 g/L) ou 4 M (136 g/L) e  $\text{Fe}^{2+}$  2,7 ou 27,2 g/L e os resultados mostraram uma eficiência de degradação máxima dos óleos e graxas de apenas 31%, indicando que a aplicação de reativo de Fenton para descontaminação de solos impactados por óleos e graxas requer altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e maiores tempos de reação. Contudo, as eficiências de remoção de óleo da areia (transferência para solução) foram alcançadas entre 54 e 97%, mostrando que a reação de Fenton é eficaz no processo de limpeza da areia de praia e os resíduos sendo tratados posteriormente por processo biológico.

McGinnis *et al.* (2000) estudaram a degradação de etileno glicol através do processo de foto-Fenton, pois grandes quantidades de etileno glicol são usadas como descongelantes de avião e pistas de decolagem. Para cada vez que o descongelamento é necessário, um típico jato de passageiros requer 1000 galões de uma formulação de etileno glicol 20 a 80%, com uma alta DQO de 1,39 g/g. Depois do uso, essas soluções são freqüentemente coletadas e dispostas em reservatórios ou lagoas. Os resultados obtidos foram satisfatórios e foi apontado que o processo de foto-Fenton é uma alternativa que pode ser potencialmente usada na redução de DQO de efluentes de aeroportos.

## **2.5 – CONSIDERAÇÃO FINAL SOBRE O REFERENCIAL LITERÁRIO**

O levantamento de trabalhos e documentos existentes na literatura visou estabelecer uma base sólida para a pesquisa experimental, além de promover a prática de reúso de águas, como uma importante ferramenta de gestão de recursos hídricos que tem se alcançado importante papel no cenário atual, visto os eminentes problemas advindos da utilização não racional da água. Contudo, a legislação brasileira acerca dessa atividade ainda é incipiente no que diz respeito ao estabelecimento de critérios e padrões para a utilização da água em condições de reúso. Em face disso e de forma a nortear o presente trabalho cujo principal objetivo é favorecer o reúso de águas na irrigação de culturas, foi adotada a Resolução Conama n.º 357, de 17 de março de 2005, e suas determinações serviram como instrumento de avaliação da eficácia do tratamento de esgoto com o reativo de Fenton, que se destaca como uma simples e igualmente promissora proposta de tratamento de águas residuais, além de sugerir um estudo único e inovador, destacando a pertinência do trabalho.

## **CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo tem a finalidade de apresentar e descrever todo o desenvolvimento da pesquisa experimental, atentando-se para os aspectos acerca dos materiais e equipamentos utilizados, planejamento das análises e metas estabelecidas e metodologias de ensaios empregadas.

### **3.1 – ETAPAS DE ENSAIOS**

Os ensaios de tratabilidade de esgotos domésticos com o reativo de Fenton, com a finalidade principal de desinfecção de agentes patogênicos e promoção do reúso na irrigação de culturas, foi dimensionado em três etapas distintas.

De acordo com o levantamento de trabalhos existentes na literatura científica, se fez necessário traçar um plano de pesquisa.

As análises laboratoriais foram executadas em três etapas.

#### **3.1.1 – ETAPA 1**

Baseando-se numa faixa de concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e tempo de reação mais comumente utilizados nas referências literárias, na primeira fase dos experimentos, foi estudado o quantitativo de reagentes que comporia a faixa de pesquisa; para tal, foram adotados limites inferiores e superiores de ambos reagentes, bem como o tempo reacional.

Foram consideradas as concentrações de peróxido de hidrogênio mais frequentemente usadas, a finalidade oxidativa e o teor de compostos que seriam degradados, firmando assim os valores de 25 e 500 mg/L como as fronteiras mínima e máxima de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A relação entre as concentrações do peróxido e íon ferroso foi outro fator a ser levado em conta, visto que muitos trabalhos foram dedicados a estabelecer uma razão ótima que, geralmente, era encontrada na ordem de 5:1 a 10:1 ( $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ ). Dessa forma, a concentração de ferro estaria associada à quantidade do outro reagente que compõe o reativo de Fenton.

Os valores foram estabelecidos como: limites inferior e superior de  $\text{H}_2\text{O}_2$  iguais a 25 e 500 mg/L; íon ferroso iguais a 5 e 50 mg/L.

Os tempos de reação considerados para a retirada de amostras foram de 15, 30 e 60 min, sendo muito comum a duração de reações variando de meia a uma hora.

Nesta etapa, a eficácia de tratamento foi monitorada através de dois parâmetros: carbono orgânico dissolvido (COD) e coliformes fecais.

Ressalta-se que, para cada concentração do reativo de Fenton, foi realizada um ensaio preliminar utilizando-se apenas o peróxido de hidrogênio, ao qual denomina-se branco de  $H_2O_2$ , e todos os ensaios foram realizados em duas condições de pH iguais a 3,0, que é o valor mais adequado para a reação quando se refere ao reativo de Fenton, e os valores originais de pH do esgoto, ou seja, sem acidificá-lo, o que leva o emprego do processo oxidativo ao estado mais próximo possível da situação real, além de representar uma economia no que se refere aos custos do processo.

### **3.1.2 – ETAPA 2**

Com os resultados obtidos na fase pioneira de análises, cujo objetivo era ratificar os limites reacionais de pesquisa, bem como o tempo reacional, partiu-se para a segunda etapa do estudo prático.

Neste estágio do trabalho, sob uma faixa de reagentes e tempo reacional pré-estabelecidos, buscou-se estudar mais detalhadamente o quantitativo de material a ser utilizado e apontar as concentrações ótimas de peróxido e ferro a serem empregadas no tratamento do efluente, focando-se na oportunidade de tratamento sem a necessidade de acidificação do meio reacional. Novamente, o poder de degradação do tratamento foi acompanhado por meio da contagem de coliformes fecais remanescentes e foram seguidas as diretrizes da etapa anterior no que se refere ao branco do peróxido e aos valores de pH estudados comparativamente.

### **3.1.3 – ETAPA 3**

A última fase de ensaios laboratoriais foi possível devido à determinação da concentração ótima do reativo de Fenton, na qual visou-se avaliar o tratamento do esgoto com a alternativa de processo de oxidação e, sob a ótica da Engenharia Sanitária e Ambiental, considerar os parâmetros de controle usuais na análise da eficácia do processo. Foram abandonadas as quantificações do branco do  $H_2O_2$  e análises em pH ácido, sendo estudado o comportamento reacional apenas em pH de origem do esgoto. Nesta etapa, buscou-se aliar o

reativo de Fenton a um efeito de coagulação e estudar se sua influência era objeto de sinergismo para o tratamento. No presente estudo, não houve adição extra de compostos coagulantes; o próprio processo de Fenton tem características coagulativas segundo faixas de potencial hidrogeniônico, dessa forma, após finalização da reação, o pH foi elevado a 8,5 e mantido por 60 minutos.

### **3.2 – O EFLUENTE**

O esgoto utilizado nas etapas experimentais era proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG) na cidade do Rio de Janeiro/RJ.

A coleta do efluente se dava no estágio anterior a sua entrada no tanque de tratamento biológico com lodos ativados, tendo passado por um tratamento preliminar meramente físico, cujo objetivo era a remoção de areia e grandes sólidos, não havendo remoção de sólidos em suspensão por sedimentação ou flotação.

O pH médio do esgoto flutuava na faixa de 6,5 a 7,2 e o valor mais comum igual a 6,7. Importante ressaltar que as condições climáticas e ambientais exercem forte influência na concentração dos constituintes da água residuária, como por exemplo, a coleta em dias logo após incidência de chuvas fornecia um esgoto visualmente mais claro e com menor carga orgânica, conseqüência de uma possível diluição, isto também pode ser considerado quando observada a oscilação nos valores de pH.

As reações com os reagentes de Fenton e início das análises dos efluentes bruto e tratado, especialmente coliformes fecais, ocorria necessariamente dentro do intervalo de 24 horas após a coleta do esgoto, visto que, num espaço de tempo superior, o processo de auto-degradação microbiana era inevitável.

### **3.3 – O REATIVO DE FENTON**

Como foi citado no capítulo anterior, o reativo de Fenton constitui-se de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio.

Convenientemente, utilizou-se várias concentrações da solução-estoque dos reagentes componentes da mistura para que não ocorressem variações significativas do volume do meio reacional, isto é, a partir da solução de peróxido de hidrogênio P.A. (Vetec), 30% m/m e densidade igual a 1,11 g/mL, foram preparadas várias soluções com concentrações específicas

de modo que ao se adicionar uma alíquota dessa solução ao meio reacional, fosse alcançada a concentração determinada de  $H_2O_2$  para aquele ensaio.

Semelhantemente, a partir de sulfato ferroso hepta-hidratado P.A. (Vetec), cuja fórmula molar é  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  e massa molecular igual a 278,02 g/mol, foram elaboradas as soluções-estoque de  $Fe^{2+}$ .

O Quadro 3.1 apresenta os dados das soluções-estoque de  $H_2O_2$  e sua concentração no meio reacional nas etapas de ensaios experimentais.

**Quadro 3.1:** Soluções-estoque de  $H_2O_2$  nas etapas experimentais

Etapa 1 (1 L de meio reacional)		
<i>Concentração da solução-estoque (g/L)</i>	<i>Volume adicionado da solução-estoque (mL)</i>	<i>Concentração de <math>H_2O_2</math> no meio reacional (mg/L)</i>
12,5	2	25
12,5	4	50
125	2	250
125	4	500
Etapas 2 e 3 (2 L de meio reacional)		
10	10	50
20	10	100
40	10	200
60	10	300
80	10	400
100	10	500

O Quadro 3.2 apresenta os dados das soluções-estoque de  $Fe^{2+}$  e sua concentração no meio reacional nas etapas de ensaios experimentais, lembrando que, no preparo dessas soluções, a quantidade de sal utilizada considerou a contribuição das moléculas de água ligadas ao sulfato ferroso para a massa total do composto.

**Quadro 3.2:** Soluções-estoque de  $\text{Fe}^{2+}$  nas etapas experimentais

Etapa 1 (1 L de meio reacional)		
<i>Concentração da solução-estoque (g/L)</i>	<i>Volume adicionado da solução-estoque (mL)</i>	<i>Concentração de <math>\text{Fe}^{2+}</math> no meio reacional (mg/L)</i>
1,25	4	5
12,5	4	50
Etapas 2 e 3 (2 L de meio reacional)		
10	10	50

### 3.4 – ESQUEMAS E MÉTODOS REACIONAIS

A pesquisa prática foi dividida em três etapas e, devido ao caráter específico de cada estágio e os objetivos pretendidos, foram adotados esquemas e métodos reacionais distintos.

#### 3.4.1 – ETAPA 1

As reações foram realizadas em sistema de bateladas à temperatura ambiente (em torno de 25 °C), no Laboratório de Engenharia Sanitária e Meio Ambiente (LES) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O volume do meio reacional, incluindo a parcela relativa aos reagentes, era igual a 1 L e sua homogeneização feita por meio de um agitador magnético. O pH era monitorado continuamente, assim como a temperatura do meio.

Considerou-se iniciada a reação a partir da adição de volume apropriado de solução-estoque de peróxido de hidrogênio, visto que é o reagente responsável pelo poder oxidante do reativo de Fenton. As alíquotas para posteriores análises eram retiradas em 15, 30 e 60 minutos a contar do início do processo reacional e armazenadas sob refrigeração até realização dos experimentos determinantes da eficácia do tratamento. Todos os experimentos supra-citados foram conduzidos em duas condições de pH, quais sejam, 3,0, por meio da adição de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), e o valor de origem do esgoto. Cabe ressaltar que, ao adicionar o agente oxidante no esgoto natural, o pH decaía poucos décimos.

A Figura 3.1 mostra o esquema reacional utilizado primeira etapa de ensaios.





**Figura 3.1:** Esquema reacional de ensaios da etapa 1

### 3.4.2 – ETAPAS 2 E 3

A metodologia de condução de ensaios das etapas 2 e 3 era muito semelhante à adotada na primeira etapa de ensaios, salvo algumas alterações.

Novamente as reações foram conduzidas em bateladas à temperatura ambiente, 25 °C, e, devido às constatações da etapa anterior e conseqüente necessidade de utilização de um sistema de *Jar-Test*, responsável por promover condições reacionais simultâneas para efeito de comparação, o volume do meio reacional, incluindo a fração relacionada aos reagentes, passou a 2 L e sua homogeneização era realizada sob rotação igual a 170 rpm. Em cada jarro, as condições de reação eram diferenciadas pelo valor da concentração de peróxido de hidrogênio e a temperatura do meio era verificada em intervalos fixos de tempo, ocorrendo o mesmo com o pH. Convencionou-se dar como iniciado o processo reativo o momento a contar da adição de volumes adequados de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que foi mencionado anteriormente.

Como efeito do estágio experimental anterior, fixou-se o tempo reacional em 60 min e as amostras para análises subseqüentes eram retiradas ao final do intervalo estabelecido e armazenadas sob refrigeração até realização dos demais experimentos responsáveis por quantificar o poder do tratamento empregado. Todos os experimentos da segunda etapa foram conduzidos nas duas condições de pH e, na etapa 3, as reações foram realizadas apenas em pH original do esgoto, sendo uma diretriz conseqüente da fase experimental anterior. Ressalta-se

que, na elevação do pH para atingir o efeito coagulativo, adotou-se o uso de hidróxido de sódio (NaOH) e coagulação de 60 min sob rotação de 100 rpm.

A Figura 3.2 mostra o esquema reacional utilizado nas etapas 2 e 3.



**Figura 3.2:** Esquema reacional de ensaios das etapas 2 e 3

### **3.5 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS**

É conveniente destacar que, em razão das características específicas de cada etapa de reações e os objetivos desejados, as metodologias de análise empregadas correspondentes à avaliação da eficácia do reativo de Fenton no tratamento de esgotos foram diferenciadas em certo ponto, sendo devidamente descritas em cada etapa.

#### **3.5.1 – ETAPA 1**

##### **3.5.1.1 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD)**

As concentrações de carbono orgânico dissolvido foram medidas em um analisador Shimadzu® modelo TOC 5000-A, no Laboratório de Controle de Poluição de Águas, da Coordenadoria de Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

As amostras eram filtradas em membrana de celulose Millipore de porosidade 0,45  $\mu\text{m}$  e, quando necessário, diluídas no momento de análise.

O princípio do método para dosagem de carbono se baseia na combustão da amostra a 670  $^{\circ}\text{C}$ , sendo a avaliação da quantidade de  $\text{CO}_2$  produzido feita em um detetor infravermelho usando ar sintético como gás de arraste (vazão igual a 150 mL/min). Em seguida, para quantificação da parcela relativa ao carbono inorgânico, a amostra era acidulada com ácido fosfórico 30% v/v, o  $\text{CO}_2$  liberado era arrastado com ar sintético e o mesmo mecanismo de detecção era utilizado. A quantidade de carbono orgânico era obtida por meio da diferença entre os dois valores encontrados.

### 3.5.1.2 – Coliformes Fecais

De acordo com Tortora *et al.* (2000), o indicador de poluição fecal mais empregado é o grupo coliforme. Os coliformes são bactérias gram-negativas, não esporuladas e encontram-se na forma de bacilos.

Os coliformes fecais ou coliformes termotolerantes são as bactérias do grupo coliforme que apresentam as características do grupo, porém à temperatura de incubação de  $44,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2$ . São bactérias anaeróbias ou aeróbias facultativas que fermentam a lactose com produção de ácido e gás. As espécies mais abundantes de coliformes fecais são *Escherichia coli* e *Klebsiella*.

Para determinação de coliformes fecais, utilizou-se o método do Número Mais Provável (NMP). Este método utiliza tubos múltiplos, sendo expressa a densidade, ou seja, o número mais provável em 100 mL de meio (Standard Methods – SM 9221 B).

A determinação do NMP de microorganismos em uma dada amostra é efetuada a partir da aplicação da técnica de tubos múltiplos, que se baseia no princípio de que as bactérias presentes em uma amostra podem ser separadas uma das outras por agitação, resultando uma suspensão de células bacterianas individuais uniformemente na amostra original. A técnica consiste na inoculação de volumes decrescentes da amostra, em meio de cultura adequado ao crescimento dos microorganismos pesquisados, sendo cada volume inoculado em uma série de tubos.

Por meio de diluições sucessivas da amostra são obtidos inóculos cuja semeadura fornece resultados negativos em pelo menos um tubo da série em que estes foram inoculados e a combinação de resultados negativos e positivos permite a obtenção de uma estimativa da

densidade original das bactérias pesquisadas (NMP) por meio de aplicação de cálculos de probabilidade (Sanchez, 1999).

Os ensaios para determinação de coliformes fecais foram efetuados no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente, da Escola Politécnica de Engenharia da UFRJ.

### **3.5.2 – ETAPA 2**

Após estabelecidos os intervalos mínimo e máximo dos componentes do reativo de Fenton, a meta da segunda etapa de ensaios foi avaliar mais detalhadamente a faixa de concentração dos reagentes e, conforme descobertas até aquele momento, a eficácia do tratamento foi avaliada exclusivamente no que se refere à desinfecção do esgoto, isto é, a eliminação de coliformes fecais, cuja metodologia de ensaios foi descrita anteriormente.

### **3.5.3 – ETAPA 3**

De posse de uma combinação de concentrações ótimas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , esse estágio de ensaios visou estudar o comportamento do processo oxidativo no tratamento de esgoto, bem como a possibilidade de aliá-lo a um efeito coagulativo. Além das análises de coliformes fecais, outros parâmetros usuais da Engenharia Sanitária foram avaliados e as metodologias empregadas são descritas a seguir.

#### **3.5.3.1 – Alcalinidade Total**

A alcalinidade provoca a neutralização da acidez, aumentando o pH e tende a precipitar metais fora da solução, desta maneira, a alcalinidade pode minimizar a ação inibidora dos metais pesados no meio do processo. Entretanto, em altos níveis de pH, o íon hidroxila pode tornar-se inibidor e, portanto, a acidez atuaria como antagonista, reduzindo a alcalinidade do meio e, conseqüentemente, os íons  $\text{OH}^-$ . A alcalinidade está relacionada a sais alcalinos de sódio, cálcio e magnésio e mede a capacidade que tem uma de neutralizar ácidos. Esta capacidade se deve à presença de ânions que reagem neutralizando íons  $\text{H}^+$ .

Além de sua origem mineral, a alcalinidade também pode se originar do dióxido de carbono presente na atmosfera ou produzido pela decomposição de matéria orgânica. Em águas naturais, a alcalinidade é devida, principalmente, a carbonatos e bicarbonatos. Os íons hidróxidos e, em menor grau, os íons silicatos, boratos e amônio, também contribuem para a

alcalinidade da água. Em águas contaminadas e em estado anaeróbico, pode haver produção de sais de ácido acético, propiônico e hidrossulfúrico, que aumentam a alcalinidade.

O método baseia-se na determinação dos componentes que elevam o pH para um valor acima de 4,6. A medida é feita volumetricamente, titulando-se a amostra com uma solução padronizada de ácido sulfúrico 0,02 N, nos pontos de equivalência do bicarbonato e ácido carbônico, determinando-se a quantidade de íons hidrogênio consumidos (Standard Methods – SM 2320 B).

A alcalinidade tem importância no controle do tratamento de água, assim como no condicionamento de águas industriais e produz reações com vários cátions em solução. Estas reações afetam diretamente os processos de coagulação, podendo também gerar precipitados que causam incrustações em tubulações e equipamentos.

### **3.5.3.2 – Condutividade**

A condutividade é definida como sendo a medida da habilidade da água de conduzir uma corrente elétrica. Esta habilidade depende da presença de íons em solução (na sua concentração total, mobilidade e valência) e da temperatura de medição. Soluções da maioria das substâncias inorgânicas são boas condutoras. De modo oposto, moléculas de substâncias orgânicas, que não se dissociam em soluções aquosas, têm restrita capacidade de condução de corrente.

Matematicamente a condutividade é a constante de proporcionalidade da expressão da condutância absoluta, sendo denominada às vezes de condutância específica.

A medição da condutividade foi feita utilizando-se um condutivímetro com escala graduada para fornecer diretamente leituras de condutividade (mS/cm). O condutivímetro é dotado de um eletrodo que consiste basicamente de uma célula de condutividade. O que o aparelho mede, de fato, é a condutância ou a resistência da solução, sendo a medição convertida para leitura em termos de condutividade. Esta conversão é feita mediante um fator de proporcionalidade denominado constante da célula (Standard Methods – SM 2510 B).

Esgotos domésticos apresentam condutividade na faixa de  $0,2 \times 10^{-1}$  a  $0,6 \times 10^{-1}$  mS/cm, sendo maior que em águas de abastecimento, já que o esgoto é produto de sucessivas etapas de utilização de águas e sua condutividade tende a aumentar em decorrência do aumento na concentração de íons dissolvidos.

### **3.5.3.3 – Íon Cloreto**

A determinação do íon cloreto foi feita através do Método de Mohr, no qual a amostra é titulada por uma solução de nitrato de prata na presença de cromato de potássio em meio neutro ou ligeiramente alcalino. O cloreto de prata é quantitativamente precipitado antes da formação de cromato de prata avermelhado (Standard Methods – SM 4500 B).

O método é aplicável à amostras de água de abastecimento público, águas de superfície, subterrâneas, residuárias e despejos industriais.

Segundo Junqueira (2000), o cloro é o principal ânion inorgânico que ocorre em concentrações variáveis em águas naturais. Contudo, não há efeitos adversos à saúde humana resultantes da presença de grandes quantidades de cloreto. A maioria dos usos domésticos, agrícolas e industriais requer concentrações de cloreto inferiores a 250 mg/L.

#### **3.5.3.4 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

Uma análise mais específica mostra que a medida da demanda química de oxigênio serve como um importante parâmetro de avaliação do processo de degradação da carga orgânica. A DQO é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica e das substâncias inorgânicas presentes no despejo líquido por ação de um oxidante químico enérgico, levando-os a  $\text{CO}_2$  e água, todavia não indica a natureza do material orgânico, i.e., orgânicos biodegradáveis, juntamente com muitos orgânicos não biodegradáveis, podem ser medidos pela análise de DQO, nem se diferencia entre materiais orgânicos e inorgânicos oxidáveis.

A DQO corresponde ao equivalente em oxigênio da matéria orgânica que pode ser oxidada pelo agente oxidante forte em meio ácido. No procedimento padrão mais comumente utilizado para determinação da DQO, o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) é adicionado à amostra acidificada com ácido sulfúrico, a qual é fervida por duas horas em refluxo aberto. Ao final do procedimento, faz-se a correlação entre o dicromato consumido e a quantidade de oxigênio correspondente, por meio de determinação titulométrica (Standard Methods – SM 5220 B).

O método é aplicado em águas poluídas, despejos e sedimentos. Diferentes concentrações de matéria orgânica e de cloreto de sódio nas amostras determinam pequenas variações no método.

#### **3.5.3.5 – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)**

Como definida, a demanda bioquímica de oxigênio em solução aquosa é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica pela decomposição microbiana aeróbia para um forma inorgânica estável. A DBO é normalmente referida como a quantidade de oxigênio consumida durante um determinado período de tempo, a uma temperatura de incubação específica. Um período de tempo igual a cinco dias, numa temperatura de incubação de 20 °C, é frequentemente utilizado e referido como DBO<sub>5</sub>.

O método foi conduzido ao incubar alíquotas contendo a diluição da amostra e da semente por cinco dias a 20 °C no escuro. O oxigênio dissolvido (OD) é determinado usando-se o método Winkler modificação azida, 15 minutos após a diluição ter sido feita e cinco dias após a incubação. Os resultados de OD determinado no momento e após incubação são utilizados no cálculo da DBO (Standard Methods – SM 5210 B).

A DBO somente mede a quantidade de oxigênio consumido num teste padronizado. Este teste não indica a presença de matéria não biodegradável, nem leva em consideração o efeito tóxico ou inibidor de materiais sobre a atividade microbiana.

O método de determinação da DBO é um processo analítico, empírico, usado para avaliar o efeito do impacto de despejos domésticos ou industriais nas instalações e nos corpos de água. O teste baseia-se na premissa de que toda a matéria orgânica biodegradável contida na amostra d'água será oxidada a CO<sub>2</sub> e água pelos microorganismos, que para isto utilizam o oxigênio molecular dissolvido. A DBO depende não só da composição e da concentração de matéria orgânica na água, mas também do número e da atividade dos microorganismos, temperatura, luz solar, turbulência, além de outros fatores.

O método aplica-se às água receptoras de cargas poluentes, nos despejos industriais e domésticos e aos efluentes de tratamento de despejos. O conhecimento da DBO é essencial para o controle da poluição dos corpos hídricos e para os projetos de instalação de tratamento de despejos (na escolha do tratamento adequado e na avaliação de sua eficiência).

Embora o método seja criticado, principalmente porquê as condições ambientais não reproduzem àquelas dos corpos d'água, ainda é um parâmetro significativo para avaliação da carga orgânica lançada.

### **3.5.3.6 – Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)**

Sólidos em suspensão são aqueles retidos na membrana após operação de filtração.

O primeiro passo do método é obter a massa da película filtrante de porosidade igual a  $0,45 \mu\text{m}$ , então filtra-se um volume adequado da amostra. Logo após a membrana é levada à temperatura de  $104 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  por um tempo tal que atinja massa constante após alcançar temperatura ambiente.

A diferença entre a massa final e inicial da membrana é igual à massa de sólidos suspensos totais.

Prosseguindo com a análise, a membrana recém pesada é conduzida à mufla sob temperatura igual a  $500 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo por 30 minutos.

Após resfriamento em dessecador, a membrana é novamente pesada e o valor obtido é igual à quantidade de sólidos suspensos fixos (SSF).

O resultado da subtração das massas de SST e SSF é igual ao teor de sólidos suspensos voláteis.

De forma mais concisa, o aumento de massa verificado na membrana filtrante contendo o resíduo retido após a filtração da amostra, em relação à membrana vazia, e após a secagem e ignição, representam os valores de SST e SSF, respectivamente. Por diferença, obtém-se o valor de SSV (Standard Methods – SM 2540 D e E).

### **3.5.3.7 – Nitrogênio Amoniacal**

Uma vez que o nitrogênio é um dos constituintes essenciais para a síntese de proteínas, a sua determinação é necessária para se avaliar a tratabilidade das águas residuárias por processos biológicos, visto que é um nutriente indispensável ao desenvolvimento dos microorganismos.

A determinação de nitrogênio amoniacal, que é produzido no primeiro estágio da decomposição do nitrogênio orgânico, foi realizada por meio de método titulométrico, sendo usado apenas em amostras que sofram destilação prévia.

A amônia no destilado é titulada com ácido sulfúrico  $0,02 \text{ N}$  e, contabilizando-se a quantidade de  $\text{H}^+$  consumidos, determina-se o teor de nitrogênio amoniacal presente na amostra (Standard Methods – SM 4500 E).



## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A princípio, o plano de pesquisa prática compreendia duas etapas: a meta da primeira seria determinar uma faixa de trabalho de concentrações de reagentes e, na segunda, obter o binômio ótimo de concentrações, sempre tomando como parâmetro focal a eliminação de coliformes fecais que, para o uso pretendido, é o maior fator limitante do reúso de esgoto tratado.

Os estágios de análises foram trabalhados em série, sendo iniciado um estágio logo após o término do anterior. Isso mostrou que as etapas de ensaios, embora com características específicas, eram totalmente dependentes entre si e, devido aos resultados obtidos em cada uma delas, um parâmetro adotado foi abandonado e uma terceira etapa de ensaios se fez necessária, incluindo novos indicadores que possibilitassem uma avaliação mais conveniente e adequada.

Seguindo a estrutura dos capítulos anteriores, os resultados e discussões de cada etapa de trabalho serão apresentados discriminadamente, o que facilitará o entendimento e razões de cada fase subsequente.

### 4.1 – ETAPA I

A primeira etapa de ensaios pode ser considerada a mais complexa, visto que, com base em dezenas de trabalhos encontrados na literatura científica, o passo inicial do estudo da aplicabilidade de um processo oxidativo no tratamento de esgotos foi dado.

A idéia é que, nessa fase de análises, baseando-se numa faixa de concentrações mais comumente usada pelos estudiosos do reativo de Fenton no tratamento de efluentes e degradação de substâncias diversas, fosse estudada a influência da variável tempo sobre a reação e ratificar a faixa de reagentes requeridos, sendo fixados limites mínimo e máximo (25 e 500 mg/L para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 5 e 50 mg/L para o ferro), sendo estabelecidas razões ótimas entre esses dois reagentes (5:1 a 10:1 –  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ ).

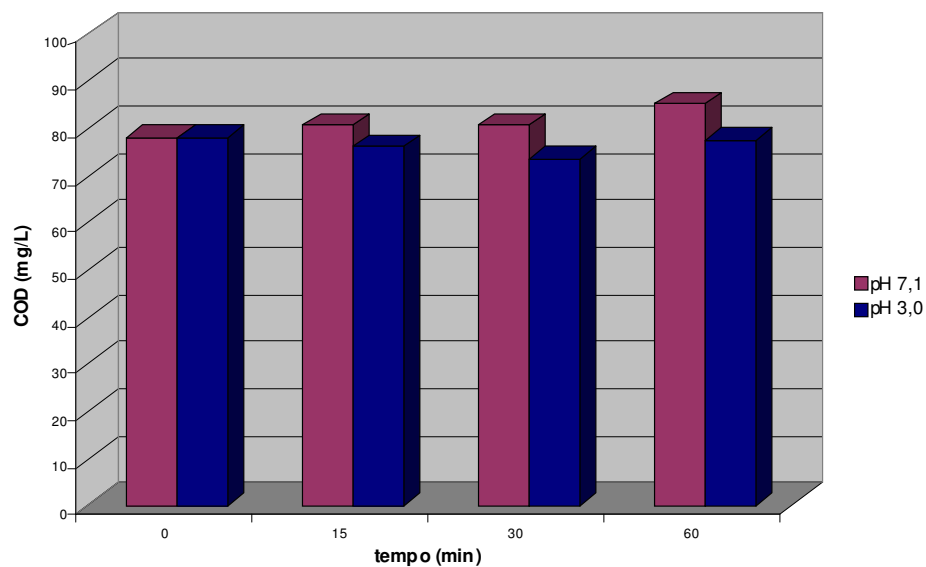
As alíquotas para análises eram retiradas em intervalos de tempo iguais a 15, 30 e 60 minutos e as reações ocorreram em pH 3,0 e no valor original do esgoto.

A eficácia de tratamento foi monitorada por meio da determinação de carbono orgânico dissolvido e coliformes fecais, sendo os resultados apresentados a seguir.

#### 4.1.1 – CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)

Os ensaios de carbono orgânico dissolvido foram aplicados com o objetivo de avaliar a degradação da matéria orgânica presente no esgoto por meio do processo oxidativo, sendo uma das técnicas possíveis para tal finalidade; no entanto, os resultados sinalizam que a eliminação da carga orgânica do efluente não foi significativa, conforme Figura 4.1 que apresenta os resultados da análise de COD à condição de reação cujas concentrações de peróxido de hidrogênio e íon ferroso foram iguais a, respectivamente, 50 e 5 mg/L.

No que se refere às características químicas do esgoto doméstico, é conhecido que a matéria orgânica presente é composta por moléculas estruturalmente simples, logo sua mineralização não é favorecida, isto é, sua degradação por meio de um processo oxidativo avançado gerando como produtos finais gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e água não é beneficiada.



**Figura 4.1:** Resultados de COD nas condições de 50 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 5 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$

O gráfico mostra o mesmo comportamento dos resultados obtidos nas análises de COD em todas as condições de reação, tanto para o branco do peróxido quanto para a mistura deste e ferro ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25, 50, 250$  e  $500$  mg/L e  $[\text{Fe}^{2+}] = 5$  e  $50$  mg/L e relação fixa entre os reagentes de 5:1 e 10:1).

A repetibilidade ratifica que, para o esgoto cujos constituintes orgânicos não são complexos, o reativo de Fenton não se mostra a técnica mais apropriada de degradação de

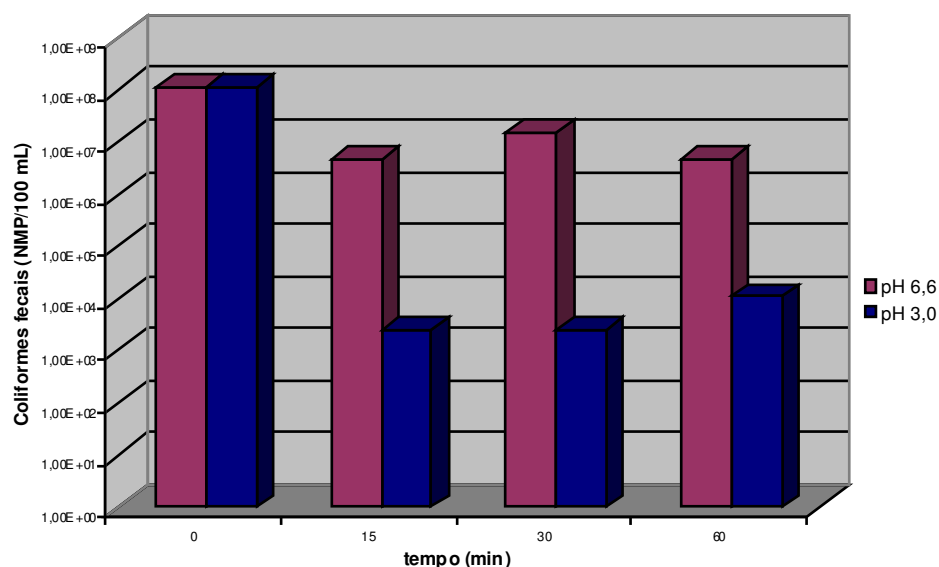
material de origem carbônica, mesmo variando-se os tempos de reação. Entretanto, em pH igual a 3,0 cujo valor é o ideal de atuação de Fenton, nota-se que ocorre uma leve redução de matéria orgânica, embora seja uma parcela quantitativamente irrelevante. Em pH de origem daquela amostra de esgotos (7,1), percebe-se que, para todos os tempos de reação, o teor de COD é suavemente maior do que o do esgoto não tratado. Como não há possibilidade de geração de matéria, isso pode estar associado ao fato de que a composição do esgoto doméstico se torna mais complexa a cada dia e o processo oxidativo quebra as moléculas orgânicas, tornando-as mais simples e assim são detectadas pela análise.

#### 4.1.2 – COLIFORMES FECALIS

As análises de coliformes fecais visaram avaliar a eficácia do tratamento naquele que seria o foco do trabalho, ou seja, a desinfecção do esgoto com fins de reúso em irrigação, embora não existam padrões para esta atividade, outras regulamentações norteiam esses indicadores.

Os resultados das análises de coliformes fecais são apresentados comparativamente às avaliações da ação isolada do peróxido de hidrogênio, ou seja, o branco do  $H_2O_2$ .

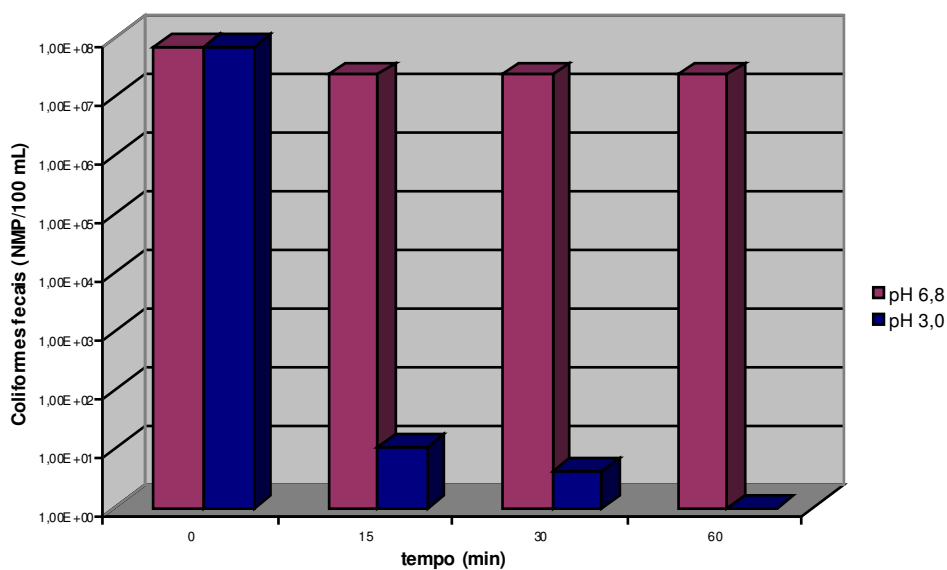
Para início de estudo dos limites inferiores das concentrações de peróxido e ferro a serem adotadas, cujas bases para tal foram a literatura, a Figura 4.2 apresenta o resultado do tratamento do efluente utilizando-se apenas o  $H_2O_2$ , em concentração igual a 25 mg/L e ambos valores de pH.



**Figura 4.2:** Resultados de Coliformes Fecais na condição de 25 mg/L  $H_2O_2$

Nota-se que, em pH igual a 6,6, o número mais provável de coliformes fecais remanescentes por 100 mL fica na faixa de  $10^6$ - $10^7$  para todos os tempos de reação. Em pH igual a 3,0, este valor oscila entre  $10^3$  a  $10^4$  coliformes fecais por 100 mL de esgoto tratado.

A Figura 4.3 apresenta a adição da solução de sulfato ferroso, ou seja, o tratamento do esgoto foi realizado por meio do reativo de Fenton. Nesta condição, a relação  $H_2O_2:Fe^{2+}$  é igual a 5:1.



**Figura 4.3:** Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 25 mg/L  $H_2O_2$  e 5 mg/L  $Fe^{2+}$

Os resultados mostram que em pH igual a 3,0, o quantitativo de coliformes fica abaixo de 10 NMP/100 mL e o decréscimo ocorre com o tempo, o que pode ser associado ao poder degradativo do processo oxidativo e mais fortemente à acidez do meio. Todavia, no pH de origem do esgoto (6,8), o reativo de Fenton, nas concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  iguais a, respectivamente, 25 e 5 mg/L, não propiciou a desinfecção do esgoto.

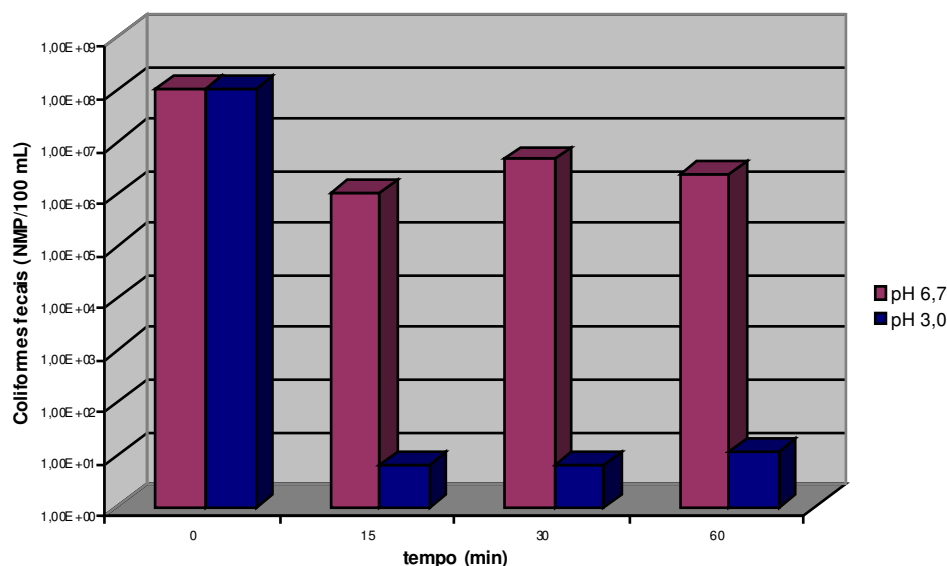
A próxima condição reacional foi guiada pela necessidade de estudar a relação entre  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  igual a 10:1.

Como de costume, o branco do peróxido foi realizado de modo a avaliarmos a contribuição do reativo de Fenton para o tratamento do esgoto, confrontando-o com a mera utilização de um composto oxidante comum.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi igual a 50 mg/L e, nessa amostra de efluente, os resultados obtidos podem indicar que uma maior concentração de  $H_2O_2$  seria requerida.

A Figura 4.4 ilustra os resultados obtidos nesta condição, indicando que, em pH normal do esgoto e em todos os tempos de reação adotados, a desinfecção ocorre em duas ordens de grandeza, levando a quantidade de coliformes fecais remanescentes à ordem de  $10^6$  NMP/100 mL.

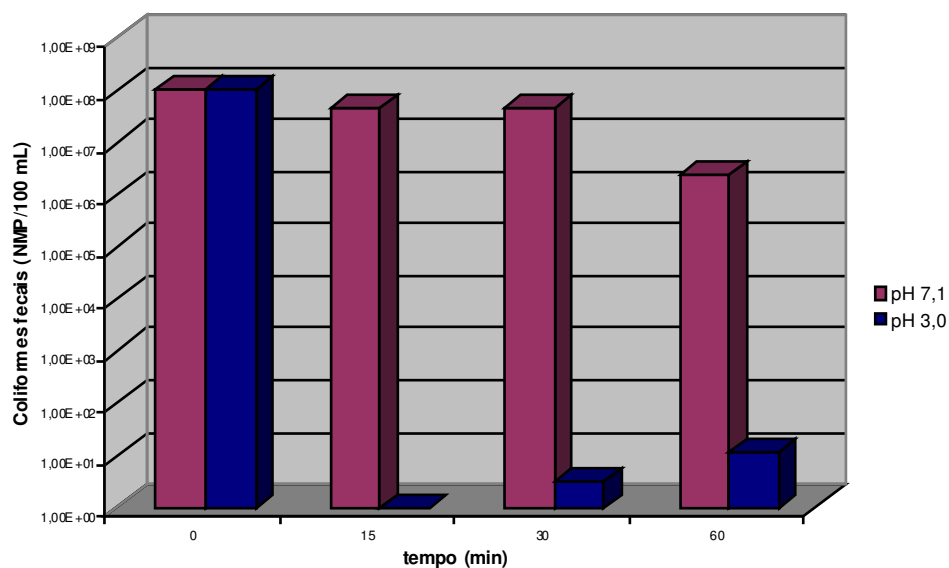
Em pH igual a 3,0, o número de coliformes fica abaixo de 10 para cada 100 mililitros, mais uma vez leva a ressaltar que a mortandade das bactérias pode ser mais uma consequência da acidez do meio, do que resultado da ação do peróxido.



**Figura 4.4:** Resultados de Coliformes Fecais na condição de 50 mg/L  $H_2O_2$

A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos na análise de coliformes fecais, utilizando-se o reativo de Fenton, cuja relação entre os reagentes foi igual a 10:1.

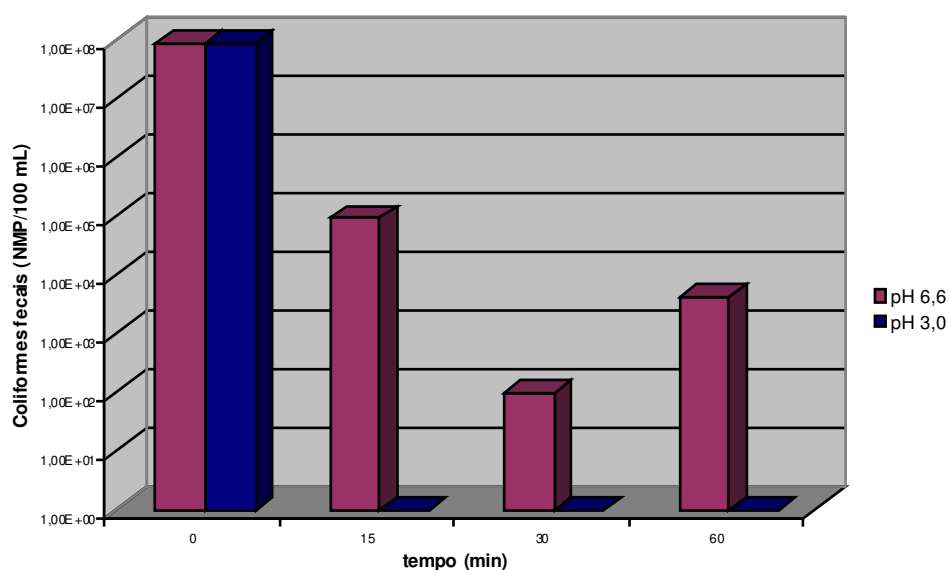
O esgoto exibiu um leve aumento no valor natural de pH se comparado ao usualmente encontrado e o gráfico mostra que o processo oxidativo, em pH original igual a 7,1, não apresenta eficácia considerável, visto que o número mais provável que determina os coliformes fecais, no volume especificado e nos intervalos de tempo considerados, reduz sua ordem de grandeza a valores que variam de  $10^6$  a  $10^7$ . O limitado poder degradativo pode ser associado ao pH do esgoto que manifestou suave aumento, tendendo à neutralidade.



**Figura 4.5:** Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 50 mg/L  $H_2O_2$  e 5 mg/L  $Fe^{2+}$

Em pH igual a 3,0, mais uma vez, o número de coliformes remanescentes do tratamento permaneceu abaixo de 10 NMP/100 mL. As mesmas condições de concentrações e variação do pH reacional levam a deduzir que a capacidade oxidativa do reativo de Fenton não é o provedor mais forte da eliminação dos microorganismos visto que, em ambos valores de pH, as eficácias alcançadas diferem de forma extrema, sinalizando que, nestas condições onde as concentrações dos reagentes são baixas, o ácido sulfúrico pode ser o maior responsável pela desinfecção.

Prosseguindo com a análise dos limites de concentrações do reativo de Fenton, a Figura 4.6 apresenta a análise do branco feito para o peróxido de hidrogênio. A concentração do  $H_2O_2$  é igual a 250 mg/L.

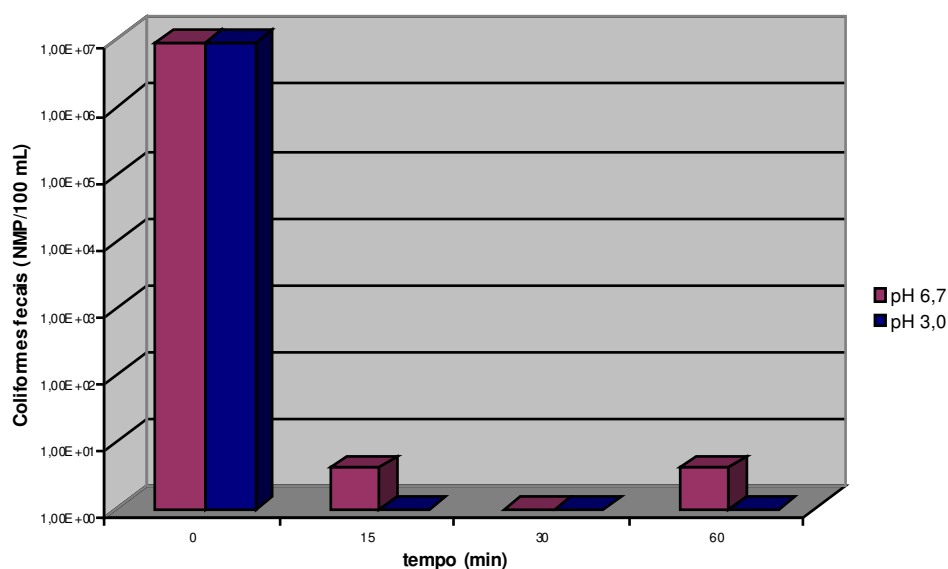


**Figura 4.6:** Resultados de Coliformes Fecais na condição de 250 mg/L  $H_2O_2$

Em pH 3,0, é atingida a desinfecção total do esgoto, fato conseqüente do poder oxidativo do peróxido de hidrogênio aliado à capacidade nociva do meio ácido. O aspecto mais importante dessa análise é que, em pH de origem do esgoto (6,6) e concentração igual a 250 mg/L, o peróxido apresentou relevante poder saneante, chegando a atingir valores abaixo de 100 NMP/100 mL sob 30 minutos de reação, o que representa promissor sucesso na utilização do reativo de Fenton fundamentado nessas condições.

Numa relação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  igual a 5:1, a Figura 4.7 confirma o exposto anteriormente.

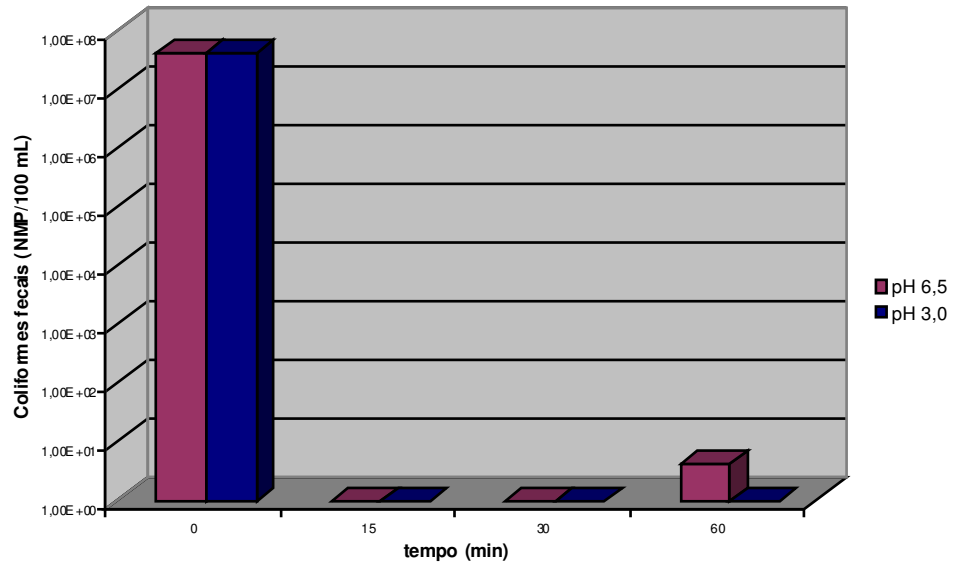
Em concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  iguais a, respectivamente, 250 e 50 mg/L, em ambos os valores de pH, a eliminação de coliformes fecais é consideravelmente satisfatória, estando abaixo do valor de 10 coliformes fecais para cada 100 mL de esgoto tratado.



**Figura 4.7:** Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 250 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 50 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$

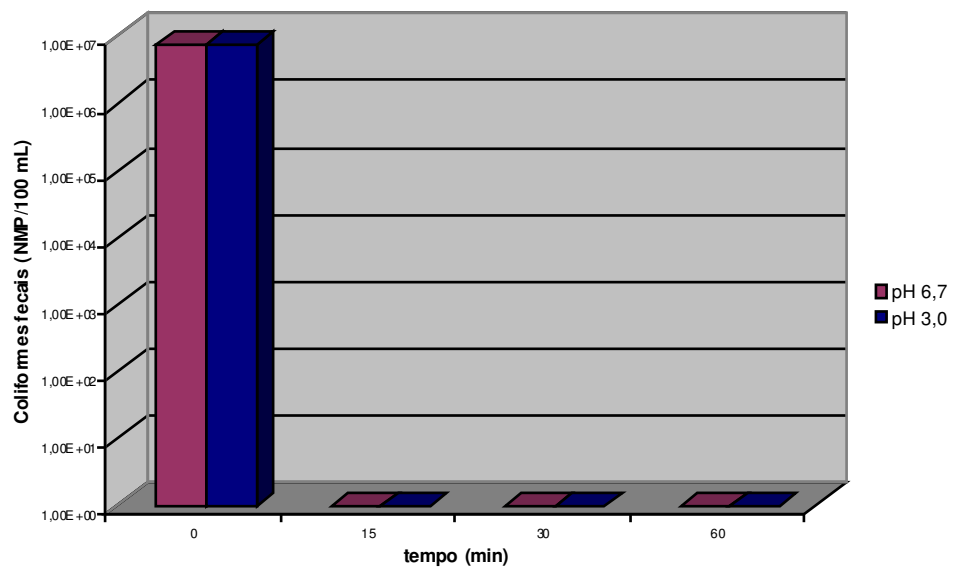
Os resultados até o momento se mostraram bastante favoráveis no que diz respeito à faixa de concentrações escolhida para pesquisa. O plano de pesquisas estabeleceu que seriam avaliados os dois extremos da faixa de concentrações mais usuais disseminadas na literatura e relações entre os reagentes iguais a 5:1 e 10:1. As presentes descobertas seriam suficientes para prover de insumos a etapa seguinte do trabalho, todavia e de forma a concluir o projeto de análises da etapa 1, realizou-se as análises de coliformes fecais com apenas a utilização do agente oxidante, cuja concentração foi igual a 500 mg/L, e do reativo de Fenton em concentrações de peróxido idem ao branco realizado e ferro igual a 50 mg/L, finalizando esse estágio da pesquisa sob relação entre os reagentes igual a 10:1.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados das análises de coliformes fecais para as circunstâncias anteriormente descritas.



**Figura 4.8:** Resultados de Coliformes Fecais na condição de 500 mg/L  $H_2O_2$

Salvo uma possível contaminação na análise do branco do peróxido, os resultados são semelhantes em ambas avaliações para todos os valores de pH e tempos de reação.



**Figura 4.9:** Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 500 mg/L  $H_2O_2$  e 50 mg/L  $Fe^{2+}$



De posse dos resultados obtido nesta etapa, ratificou-se a faixa de concentrações especificada para seja desenvolvida uma avaliação mais detalhada dos valores entre os extremos, caracterizando-se como o objeto da segunda etapa de pesquisas.

## **4.2 – ETAPA 2**

A segunda etapa de ensaios, embora não seja o estágio mais complexo do estudo em laboratório, é a fase mais detalhista da pesquisa. Baseando-se nos resultados obtidos anteriormente, quando buscou-se fixar uma faixa de concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , o objetivo desta etapa é avaliar mais detalhadamente o espaço compreendido entre os limites mínimo e máximo de concentrações de reagentes.

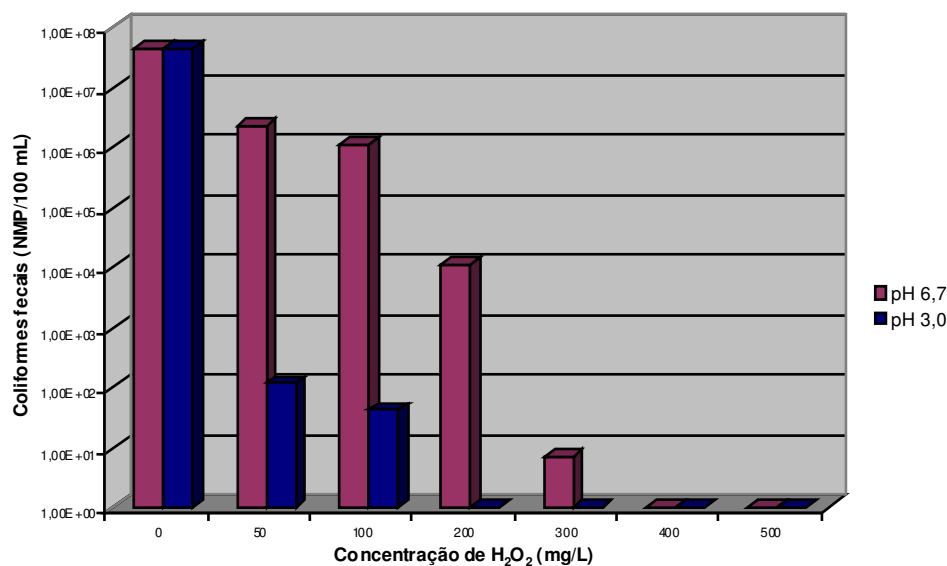
Destaca-se que, na ausência de uma legislação que restrinja a quantidade de coliformes fecais presentes em águas para reúso, adotou-se a Resolução Conama n.º 357, de 17 de março de 2005, como norteador de aceitação do quantitativo deste parâmetro, lembrando que o objetivo do trabalho é estudar a aplicabilidade do esgoto tratado na irrigação de culturas e que, dependendo do tipo de cultura, o número aceitável de coliformes fecais diferem de uma classe de água para outra, tendo como limite inferior a ausência de coliformes fecais no caso de irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e limite superior igual a 4.000 NMP/100 mL quando a água de irrigação for utilizada em culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

O tempo reacional foi fixado em 60 min, embora as análises anteriores tenham mostrado que, na metade deste valor, a eficácia máxima na eliminação dos organismos patogênicos era atingida, todavia, ao permitir que a reação ocorresse por um intervalo de tempo maior, garantiu-se um contato prolongado com eventuais coliformes fecais remanescentes, além de promover um melhor resultado na redução de outros parâmetros indesejáveis à qualidade do tratado devido ao efeito coagulativo do próprio reativo de Fenton.

As reações ocorreram em pH 3,0 e no valor de origem do esgoto bruto, cabendo ressaltar que a eficácia de tratamento foi acompanhada apenas pela determinação do número de coliformes fecais remanescentes do tratamento do esgoto por meio do reativo de Fenton, visto que os microorganismos patogênicos são o parâmetro de controle mais restritivo, além de que, na etapa anterior, resultados pouco satisfatórios nas análises de carbono orgânico dissolvido foram atingidos.

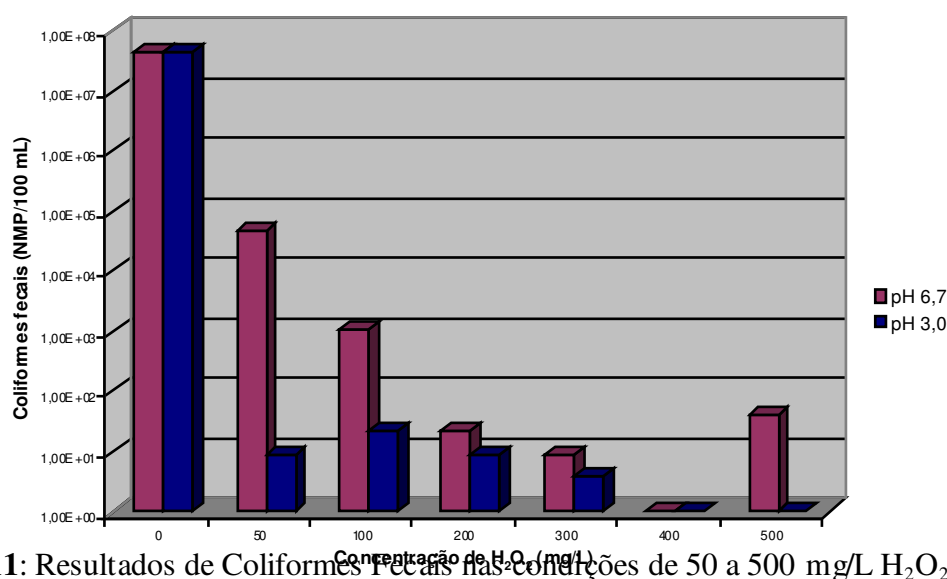
O meta deste estágio de trabalho é apontar as concentrações ótimas de peróxido e ferro a serem utilizadas no tratamento do efluente em pH de origem do esgoto bruto. Dentre os dois

reagentes, o foco recaiu sobre o quantitativo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por se tratar do agente oxidante. Desta forma, fixou-se a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , cujo valor igual a 50 mg/L promoveu resultados mais favoráveis anteriormente. A utilização de *Jar-Test* possibilitou analisar seis valores de concentração de peróxido de hidrogênio simultaneamente, quais sejam: 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L e a Figura 4.10 apresenta a análise de coliformes fecais para o branco do peróxido nas duas condições de pH.



**Figura 4.10:** Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 50 a 500 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$

A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos acerca do número de coliformes remanescentes após tratamento com o reativo de Fenton nos dois valores de pH.

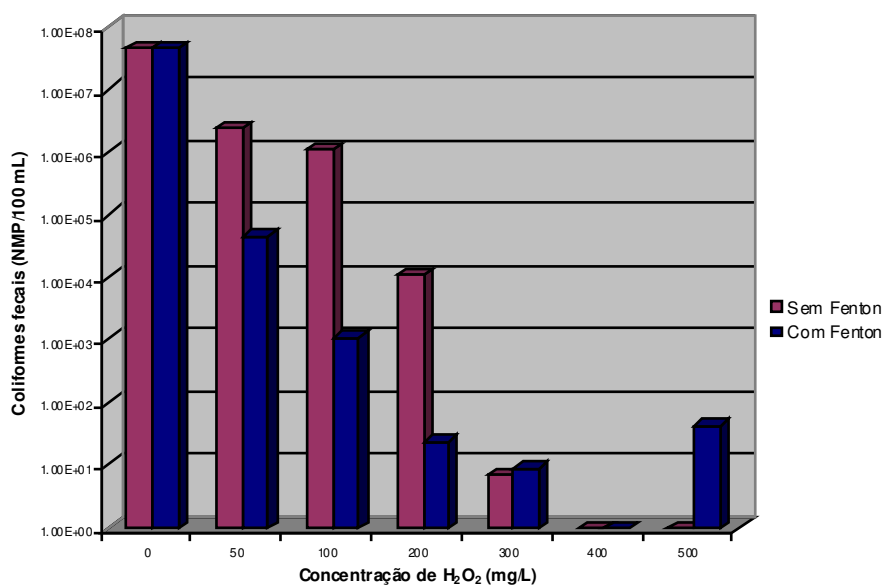


**Figura 4.11:** Resultados de Coliformes Fecais nas condições de 50 a 500 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 50 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$

Os resultados da análise da atuação separada do peróxido de hidrogênio mostram que a desinfecção mínima aceitável pela definição das classes de água ocorre apenas em concentração superior a 300 mg/L para o pH igual a 6,7. Ao se utilizar o reativo de Fenton no pH original do efluente, esse valor cai para 100 mg/L, sendo a concentração ótima igual a 200 mg/L, atingindo um valor de coliformes fecais remanescentes pouco acima de 10 NMP/100 mL, além de que o reativo de Fenton tem o poder de degradar vários tipos de moléculas, o que não é característica do peróxido de hidrogênio.

Não se pode esquecer que o grande desafio deste trabalho é efetuar a desinfecção do esgoto em seu pH de origem, isso acarreta um menor número de operações unitárias e, conseqüentemente, uma redução nos custos do processo.

De forma a facilitar o entendimento dos resultados obtidos nessa etapa, a Figura 4.12 reúne os resultados das reações do branco de  $H_2O_2$  e reativo de Fenton, ambas somente em pH de origem do esgoto como detalhado acima, cujo objetivo é confrontar a eficácia de tratamento e apontar as concentrações ótimas de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ .



**Figura 4.12:** Comparação dos resultados de Coliformes Fecais em pH de origem do esgoto nas condições de 50 a 500 mg/L  $H_2O_2$  e 50 mg/L  $Fe^{2+}$

Exceto a interferência de possíveis contaminações bacteriológicas, utilizando-se o reativo de Fenton (representado pelas barras azuis), as concentrações ótimas de peróxido de hidrogênio e íon ferroso foram iguais a, respectivamente, 200 e 50 mg/L, sendo realizadas

réplicas de modo a garantir a repetibilidade dos resultados, possibilitando a conclusão desta etapa e início da seguinte.

### **4.3 – ETAPA 3**

A terceira etapa experimental, todavia não seja a fase mais complexa, nem a mais minuciosa ou mesmo que tenha demandado maiores esforços, é a mais decisiva para a investigação prática da aplicabilidade do reativo de Fenton no tratamento de esgoto com fins de reúso na irrigação de culturas.

Por meio dos resultados obtidos em cada etapa de ensaios, foi possível prosseguir ao longo do trabalho proposto e chegar à condição ótima de ação do processo oxidativo em análise.

O objetivo deste estágio do estudo foi avaliar na prática a eficácia do tratamento aplicado em escala de laboratório, portanto, por intermédio da constatação do quantitativo ótimo de peróxido de hidrogênio e ferro na eliminação de coliformes fecais presentes no efluente, novas bateladas de reações foram realizadas e adotados os parâmetros usuais de controle da Engenharia Sanitária e Ambiental.

Com base em trabalhos disponíveis no ambiente científico que, fundamentalmente, avaliam a performance do reativo de Fenton e ainda dispensam atenção ao estudo de características secundárias desse processo, resolveu-se avaliar o grau de sinergia que o favorecimento da coagulação do meio onde ocorre a reação poderia propiciar à eficácia do processo na eliminação da carga orgânica e redução dos teores indesejáveis dos demais parâmetros de estudo.

Na condição reacional onde foi associado ao processo de coagulação ao processo oxidativo avançado, é imperioso destacar que a coagulação foi promovida após o término da reação de oxidação, sob concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos iguais a, respectivamente, 200 e 50 mg/L.

O volume de efluente tratado permaneceu sob efeito coagulativo por um tempo igual a 60 minutos, à rotação de 100 rpm. O pH foi monitorado continuamente e mantido ao valor de 8,5 pela adição de NaOH, cuja concentração era igual a 1,0 N.

Após serem efetuadas as reações, as amostras seguiram para os demais ensaios e o Quadro 4.1 possibilita comparar os valores obtidos nas análises das alíquotas de esgoto bruto e do esgoto nas duas condições de tratamento.

**Quadro 4.1:** Resultados das análises em esgotos bruto e tratados nas condições de 200 mg/L  $H_2O_2$  e 50 mg/L  $Fe^{2+}$

Parâmetros de Análise	<i>Esgoto Bruto</i>	Metodologia de Tratamento do Esgoto	
		<i>Reativo de Fenton</i>	<i>Reativo de Fenton</i> + <i>Coagulação</i>
pH	7,2	6,4	8,5
Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	$4,6 \times 10^5$	0	4
Alcalinidade Total (mg $CaCO_3/L$ )	126	44	38
Condutividade (mS/cm)	0,87	0,91	0,96
Cloreto (mg $Cl^-/L$ )	112	121	112
DQO (mg $O_2/L$ )	373	333	255
DBO (mg $O_2/L$ )	176	66	78
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	120	134	82

Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	112	86	38
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	29	25	24

Para comparação entre os resultados obtidos e os padrões estabelecidos pelo Conama, o Quadro 4.2, segundo as definições de classes correspondentes, apresenta os parâmetros empregados na padronização da qualidade da água por meio da Resolução n.º 357/05 e que foram analisados na última etapa de ensaios experimentais, excetuando-se o ferro, ao qual caberá comentário mais adiante.

**Quadro 4.2:** Parâmetros adotados na Resolução Conama n.º 357/05

Parâmetros	Resolução Conama n.º 357/05: Classificação das Águas (Valores Máximos)		
	<i>Classe 1</i>	<i>Classe 2</i>	<i>Classe 3</i>
pH	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0
Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	200	1000	4000
Cloreto (mg/L)	250	250	250
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	3,0	5,0	10,0
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	0,5 – 3,7	0,5 – 3,7	1,0 – 13,3
Ferro (mg/L)	0,3	0,3	5,0

Fonte: Resolução Conama n.º 357, de 17 de março de 2005.

De posse dos resultados do Quadro 4.1, é possível visualizar que o reativo de Fenton é capaz de tratar o esgoto e reduzir alguns de seus constituintes e indicadores a teores aceitáveis padronizados pela Resolução Conama 357/05, lembrando que não se trata de um regulamento acerca de reúso de água, todavia, na ausência de uma regulamentação que estabeleça critérios

qualitativos e quantitativos relacionados à atividade, essa resolução foi utilizada como um norteador do trabalho.

Como esperado, após o tratamento do esgoto com o reativo de Fenton, houve uma ligeira redução de pH, atingindo o valor de 6,4. Após o processo combinado à coagulação, o pH se manteve inalterado. Esses valores se encontram dentro da faixa requerida para que um corpo hídrico seja classificado como de Classe 1 (Resolução Conama 357/05).

A eliminação de coliformes fecais foi totalmente satisfatória em ambos os processos, o que era esperado sob as concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  utilizadas. No segundo tratamento avaliado, o valor de 4 NMP/100 ml pode ser devido à contaminação decorrente de um maior tempo de contato com o ar, o que não exclui o enquadramento como água de Classe 1, se este fosse o único parâmetro analisado.

A faixa de valores de alcalinidade do esgoto é igual a 110-170 mg/L de  $CaCO_3$  e o valor típico igual a 140 mg/L (Monteiro, 2003). Após as duas variações de tratamento, os teores deste indicador acusaram uma redução da ordem de 65 a 70%, estando abaixo de 50 mg/L.

A condutividade mede a capacidade da água em conduzir corrente elétrica e é uma medida indireta da grandeza da concentração de íons dissolvidos em solução. Os tratamentos revelaram um pequeno acréscimo na faixa de 5-10% na determinação deste parâmetro, cujos valores elevados podem acarretar danos ao solo quando irrigado com águas nesses teores.

Acerca do quantitativo de íons cloreto, o tratamento com o reativo de Fenton apresentou um aumento inferior a 10%, enquanto que, no processo combinado, a concentração de cloretos tenha se mantido inalterada. Nesse aspecto, esses teores não são preocupantes visto que, para água de irrigação cuja classificação mais rígida é a de Classe 1, o valor máximo aceitável é 250 mg/L.

A redução de DQO se mostrou superior no tratamento de Fenton aliado ao efeito coagulativo, representando uma baixa de 30% do valor inicial contra 10% obtido no tratamento habitual, mas os teores finais ainda não são satisfatórios se os padrões adotados para o reúso de água sejam ditados pela regulamentação que classifica os corpos d'água, todavia se faz necessário informar que a redução de DQO pode ter sido maior, visto que o peróxido de hidrogênio exerce influência positiva sobre essa análise. No caso da análise de DBO, a redução se mostrou maior que a do parâmetro analisado anteriormente, porém o quantitativo final segue o mesmo comentário descrito para a DQO no que se refere à classificação de águas.

Em relação aos teores de SST, utilizando-se o reativo de Fenton, houve um aumento de 10% na quantidade de SST, possivelmente devido a formação de hidróxido de ferro não decantado e, na combinação dos processos, houve uma redução de 30% nesse teor. Na análise de SSV, em ambos processos de tratamento, ocorre a redução da concentração inicial determinada no esgoto bruto, sendo igual a 20% menor no primeiro e 65% no segundo.

Por fim, as análises de nitrogênio amoniacal demonstraram uma diminuição de 15% do teor original do efluente para os dois meios de tratamento adotados. Embora os valores finais estejam acima do estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente, o nitrogênio é um nutriente essencial e, o esgoto tratado sendo destinado ao uso na irrigação de culturas, representa um estímulo à prática se comparado à necessidade de utilização de fertilizantes.



## CONCLUSÕES

O presente capítulo visa apresentar as principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho, sendo de iguais relevância as pesquisas teórica e prática, bem como propor sugestões para futuras pesquisas, considerando este trabalho como o passo inicial para o progresso de demais estudos.

Inicialmente, cabe ressaltar a contribuição mais importante deste trabalho, que se caracteriza pelo destaque à necessidade de disseminar a cultura e desenvolver a prática de reúso consciente e planejado de água.

Os dados mostram que a harmonização entre o uso e a disponibilidade de água é o grande desafio a enfrentar no século atual. Somente 0,75% da água existente no planeta está prontamente disponível para consumo humano, ou seja, água doce em estado líquido.

Segundo alguns autores, o reúso pode ser definido e caracterizado em diversas categorias, embora haja concordância unânime de que o reúso direto de água, isto é, a água residuária tratada convenientemente e imediatamente reutilizada sem diluições, seja a solução para o problema de recursos hídricos.

Diante da realidade que anuncia uma escassez eminente, o reúso de água se mostra o instrumento mais adequado na reversão deste quadro, sendo consagrado por meio de tecnologias que tornam possível sua oportuna aplicação entretanto, no que tange a legislação brasileira, apenas no final do ano de 2005 é que os órgãos responsáveis publicaram o primeiro documento de lei acerca do reúso direto não potável de água, que estabelece diretrizes e critérios para a atividade.

A Resolução 54/05 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos é o passo inicial para se criar uma base legal sólida, mostrando, porém, que ainda há muito o que fazer, e indubitavelmente um grande avanço na questão da água no Brasil e nosso país apresenta um potencial de reúso de água que não pode ser desconsiderado. Como em outras nações, o uso de água na agricultura representa 70% do total consumido. Esse número vem confirmar que mais do que possível, o reúso de água é indispensável e inevitável, dando vulto à utilização de esgotos tratados para suprir elevada demanda.

Nos dias de hoje, o meio mais usual de tratar o esgoto é o mecanismo biológico de lodos ativados, o que muitas vezes não garante uma desinfecção aceitável, nem mesmo para os padrões de descarte estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente. Daí surgiu a

concepção de estudar uma outra tecnologia de tratamento de efluentes aplicada ao caso de esgotos doméstico.

O reativo de Fenton foi o processo escolhido e o maior objetivo de sua aplicação foi promover a desinfecção do esgoto, de forma que este pudesse ser utilizado na irrigação de culturas. A etapa experimental da dissertação de Mestrado foi fortemente amparada pelo Referencial Literário e foi subdividida em três estágios, culminando na investigação das concentrações ótimas de reagentes que compõem o processo oxidativo avançado, cuja monitoração de eficácia do tratamento foi realizada adotando-se os parâmetros mais usuais de controle sanitário.

A segunda contribuição mais importante deste estudo é a determinação do mais favorável quantitativo de peróxido de hidrogênio e íon ferroso utilizado na desinfecção de coliformes fecais, expressos em 200 e 50 mg/L.

O objetivo primário do trabalho foi favorecer a eliminação de agentes patogênicos presentes no efluente e que ocorresse de forma mais simples possível, ou seja, que não requisitasse materiais, máquinas ou tecnologias complexas, o que geralmente envolve altos custos.

Descobriu-se que nas concentrações citadas e em pH de origem do esgoto, o reativo de Fenton foi completamente eficaz na degradação dos coliformes fecais e efeito não significativo foi constatado no que se refere à redução de matéria orgânica e nitrogênio por determinação do carbono orgânico dissolvido, DBO e nitrogênio amoniacal, o que não é um fator preocupante se considerado o uso pretendido e a possibilidade de se utilizar a matéria do esgoto na forma de nutrientes, adubo e fertilizantes ao solo.

Excetuando-se os indicadores de DBO e nitrogênio amoniacal, tanto o reativo de Fenton quanto sua variação aliada ao efeito coagulativo foram capazes de tratar o esgoto ao ponto de poder ser enquadrado como um corpo hídrico de elevado grau de qualidade, no caso em questão, águas doces de Classe 1, i.e., águas que são destinadas à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, contudo, o sucesso da prática será devido à educação e mudança cultural da população.

É possível que, com o advento de novas regulamentações específicas à atividade de reúso e suas aplicabilidades, os parâmetros de controle sejam revistos e que sejam considerados os aspectos que encorajem tal prática, com isso, acredita-se que o teor de matéria orgânica e nutrientes presentes nas águas residuárias venham a se tornar um estímulo e não um fator limitante à prática de reutilização de águas.

## RECOMENDAÇÕES

Diante dos resultados apresentados, como sugestões para futuros estudos, tomando-se como base a presente dissertação de Mestrado, têm-se:

- ✚ Investigação do comportamento do reativo de Fenton em faixa de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 100 e 200 mg/L em intervalos mais estreitos e o mesmo sugerido para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na faixa de 10 a 50 mg/L;
- ✚ Avaliar o efeito coagulativo de  $\text{Fe}^{3+}$  na precipitação do hidróxido férrico e efetuar análises do quantitativo de ferro residual após tratamento, pois o ferro dissolvido é um parâmetro de controle presente na Resolução Conama n.º 357/05 e, caso esteja fora das especificações, estudar mecanismo de extração desses íons em solução;
- ✚ Estudo econômico comparativo entre o mecanismo mais usual de tratamento de esgotos e a alternativa proposta de processo oxidativo avançado, bem como comparar o comportamento da combinação de processos: tratamento biológico do esgoto seguido de desinfecção com reativo de Fenton;
- ✚ Aprofundamento nos ensaios onde o aumento do pH favorece a coagulação no meio reacional, objetivando reduzir a carga orgânica por meio da geração de flocos. Estudar a possibilidade e custos da adição de um agente coagulante;
- ✚ Ampliar as análises de microorganismos além da quantificação de coliformes fecais, considerando os ovos de helmintos, protozoários etc;
- ✚ Investigar a influência da luz solar sobre a eficiência do reativo de Fenton (foto-Fenton) aplicado ao tratamento de esgotos;
- ✚ Acompanhar e registrar o trabalho dos órgãos competentes no que diz respeito à formulação das leis acerca do reúso de águas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---



---

AHMAD, S.I., IRANZO, O.G., "TREATMENT OF POST-BURNS BACTERIAL INFECTIONS BY FENTON REAGENT, PARTICULARLY THE UBIQUITOUS MULTIPLE DRUG RESISTANT *PSEUDOMONAS SPP*", *MEDICAL HYPOTHESES*, v. 61, n. 4, pp. 431-434, 2003.

---



---



---



---

AMIRI, A.S., BOLTON, J.R., CATER, S.R., "FERRIOXALATE-MEDIATED PHOTODEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN CONTAMINATED WATER", *WATER RESEARCH*, v. 31, n. 4, pp. 787-798, 1997.

---



---



---



---

ARANA, J., RENDON, E.T., RODRÍGUEZ, J.M.D., ET AL., "HIGHLY CONCENTRATED PHENOLIC WASTEWATER TREATMENT BY PHOTO-FENTON REACTION, MECHANISM STUDY BY FTIR-ATR", *CHEMOSPHERE*, v. 44, pp. 1017-1023, 2001.

---



---



---



---

BARTONE, C.R., ARLOSOROFF, S., *Irrigation Reuse of Pond Effluents in Developing Countries*. Water Science Technology, v. 12, n. 19, p. 289-97, 1987.

---



---



---



---

BAUER, R., "APPLICABILITY OF SOLAR IRRADIATION FOR PHOTOCHEMICAL WASTEWATER TREATMENT", *CHEMOSPHERE*, v. 29, n. 6, pp. 1225-1233, 1994.

---



---



---



---

BRITTO, E. R., *Introdução à Biologia Sanitária*, ABES-RJ, 1994.

---



---



---



---

BUYUKKAMACI, N., "BIOLOGICAL SLUDGE CONDITIONING BY FENTON'S REAGENT", *PROCESS BIOCHEMISTRY*, v. 39, n. 11, pp. 1503-1506, 2004.

---



---



---



---

CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S., "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability", *Water Research*, v. 35, n. 4, pp. 1047-1051, 2001.

---



---



---



---

CROOK, A., et al. *Guidelines for Water Reuse*. Cambridge, Massachusetts Camp, Dresser & McKee, Inc., 253 p, 1992.

CRUZ, R.M., *Reativo de Fenton e Foto-Fenton em Efluente de Alta Salinidade*, Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

---

---

DIAO, H.F., LI, X.Y., GU, J.D., ET AL., "ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE BACTERICIDAL ACTION OF ELECTROCHEMICAL DISINFECTION IN COMPARISON WITH CHLORINATION, OZONATION AND FENTON REACTION", *PROCESS BIOCHEMISTRY*, v.39, n.11, pp. 1421-1426, 2004.

---

---

---

---

FAUST, B.C., HOIGNÉ, J., "PHOTOLYSIS OF FE(III)-HYDROXY COMPLEXES AS SOURCES OF  $\cdot\text{OH}$  RADICALS IN CLOUDS, FOG AND RAIN", *ATMOSPHERE ENVIROMENT*, 24A, pp. 79-89, 1990.

---

---

---

---

GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, et al., "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants", *Chemosphere*, v. 50, pp. 71-78, 2003.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, pp. 501-551, 2004.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods", *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, pp. 553-597, 2004.

---

---

GUEDES, A.M.F.M., MADEIRA, L.M.P., BOAVENTURA, R.A.R., ET AL., "FENTON OXIDATION OF CORK COOKING WASTEWATER – OVERALL KINETIC ANALYSIS", *WATER RESEARCH*, v. 37, pp. 3061-3069, 2003.

---

---

---

---

HABER, F., WEISS, J.J., "THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF  $\text{H}_2\text{O}_2$  BY IRON SALTS", *PROC. R. SOC. LONDON*, A147, pp. 332-351, 1934.

---

---

---

---

HARREMOES, P., *Advanced Water Treatment as Tool in Water Scarcity Management*, *Water Science Technology*, v. 42, n. 12, p. 72-92, 2000.

HESPANHOL, I., “Água e saneamento básico – uma visão realista”. Em: REBOUÇAS, A., BRAGA, B., TUNDISI, J.B., Em: *Águas doces do Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. São Paulo, Escrituras, 1999.

HESPANHOL, I., “Wasterwater as a Resource”. Em: *Water Pollution Control – A Guide to the Use of Water Quality Management Principles*, cap. 8, p. 87-123, 1997.

JORDÃO & PESSÔA, *Tratamento de Esgotos Domésticos*, 4 ed., ABES, 2005.

JUNQUEIRA, F.F., *Análise do Comportamento de Resíduos Urbanos e Sistemas Dreno-Filtrantes em Diferentes Escalas, com Referência ao Aterro do Jóquei Clube*, Tese de D.Sc., Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2000.

---



---

KANG, S.F., CHANG, H.M., “COAGULATION OF TEXTILE SECONDARY EFFLUENTS WITH FENTON’S REAGENT”, *WATER SCIENCE TECHNOLOGY*, v. 36, pp. 215-222, 1997.

---



---



---



---

KANG, S.F., LIAO, C.H., CHEN, M.C., “PRE-OXIDATION AND COAGULATION OF TEXTILE WASTEWATER BY THE FENTON PROCESS”, *CHEMOSPHERE*, v. 46, pp. 923-928, 2002.

---



---



---



---

KANG, S.F., LIAO, C.H., HUNG, H.P., “PEROXIDATION TREATMENT OF DYE MANUFACTURING WASTEWATER IN THE PRESENCE OF ULTRAVIOLET LIGHT AND FERROUS IONS”, *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, B65, pp. 317-333, 1999.

---



---



---



---

KOPPENOL, W.H., “The centennial of the Fenton reaction”, *Free Radical Biology & Medicine*, v. 15, pp. 645-651, 1993.

---



---



---



---

KUO, W.G., “DECOLORIZING DYE WASTEWATER WITH FENTON’S REAGENT”, *WATER RESEARCH*, v. 26, pp. 881-886, 1992.

---



---



---



---

LAUER, W.C., et al, “Denver’s Potable Water Reuse project. Current status”, *Water Reuse Symposium 3, Proceedings*, p. 316-36, 1984.

LAVRADOR FILHO, J., *Contribuição para o entendimento do reúso planejado de água e algumas considerações sobre suas possibilidades no Brasil*, Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

---

---

LIN, S.H., CHAN, H.Y., LEU, H.G., “TREATMENT OF WASTEWATER EFFLUENT FROM AN INDUSTRIAL PARK FOR AGRICULTURAL IRRIGATION”, *DESALINATION*, v. 128, pp. 257-267, 2000.

---

---

---

---

LIN, S.H., CHEN, M.L., “PURIFICATION OF TEXTILE WASTEWATER EFFLUENTS BY A COMBINED FENTON PROCESS AND ION EXCHANGE”, *DESALINATION*, v. 109, pp. 121-130, 1997.

---

---

---

---

LIN, S.H., JIANG, C.D., “Fenton oxidation and sequencing batch reactor (SBR) treatment of high-strength semiconductor wastewater”, *Desalination*, v. 154, pp. 107-116, 2002.

---

---

LIN, S.H., JIANG, C.D., “FENTON OXIDATION AND SEQUENCING BATCH REACTOR (SBR) TREATMENT OF HIGH-STRENGTH SEMICONDUCTOR WASTEWATER”, *DESALINATION*, v. 154, pp. 107-116, 2003.

---

---

---

---

LIN, S.H., LIN, C.M., LEU, H.G., “OPERATING CHARACTERISTICS AND KINETIC STUDIES OF SURFACTANT WASTEWATER TREATMENT BY FENTON OXIDATION”, *WATER RESEARCH*, v. 33, n. 7, pp. 1735-1741, 1999.

---

---

---

---

LIN, S.H., PENG, C.F., “A CONTINUOUS FENTON’S PROCESS FOR TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER”, *ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY*, v. 16, pp. 693-699, 1995.

---

---

---

---

LIU, M.J., LU, M.C., CHEN, J.N., “OXIDATION OF EXPLOSIVES BY FENTON AND PHOTO-FENTON PROCESSES”, *WATER RESEARCH*, v. 37, pp. 3172-3179, 2003.

---

---

---

---

LLOYD, R.V., HANNA, P.M., MASON, R.P., “ORIGIN OF THE HYDROXYL RADICAL OXYGEN IN THE FENTON REACTION”, *FREE RADICAL BIOLOGY & MEDICINE*, v. 22, n. 5, pp. 885-888, 1997.

---

---

---

---

LU, M.C., CHEN, J.N., CHANG, C.P., “EFFECT OF INORGANIC IONS ON THE OXIDATION OF

DICHLORVOS INSECTICIDE WITH FENTON'S REAGENT", *CHEMOSPHERE*, v. 35, N. 10, pp. 2285-2293, 1997.

---

---

MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., et al., "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview", *Solar Energy*, v.75, n. 4, pp. 329-336, 2003.

MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., et al., "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview", *Applied Catalysis*, B. 37, pp. 1-15, 2003.

MALETZKY, P., BAUER, R., "The photo-Fenton method – Degradation of nitrogen containing organic compounds", *Chemosfere*, v. 37, pp. 899-909, 1998.

MARA, D., FEACHEM, R., "Technical and Public Health Aspects of Low Cost Sanitation Programme Planning", *Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, v. 83, pp. 229-240, 1980.

MARTINEZ, N.S.S., FERNÁNDEZ, J.F., SEGURA, X.F., et al., "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, B101, pp. 315-322, 2003.

MC KINNEY, R., *Microbiology for Sanytary Engineers*, New York, Mc Graw-Hill, 1962.

MCGINNIS, B.D., ADAMS, V.D., MIDDLEBROOKS, E.J., "DEGRADATION OF ETHYLENE GLYCOL IN PHOTO FENTON SYSTEM", *WATER RESEARCH*, v. 34, N. 8, pp. 2346-2354, 2000.

---

---

MERİÇ, S., KAPTAN, D., ÖLMEZ, T., "COLOR AND COD REMOVAL FROM WASTEWATER CONTAINING RACTIVE BLACK 5 USING FENTON'S OXIDATION PROCESS", *CHEMOSPHERE*, v. 54, N. 3, pp. 435-441, 2004.

---

---

METCALF & EDDY, INC. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 2 ed., Nova York, Mc Graw-Hill, 1979.

METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering*, 4 ed., Mc Graw-Hill, 2003.



---

---

MILLIOLI, V.S., FREIRE, D.D.C., CAMMAROTA, M.C., "PETROLEUM OXIDATION USING FENTON'S REAGENT OVER BEACHSAND FOLOWWING A SPILL", *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, v. 103, N.1-2, PP. 79-91, 2003.

---

---

---

---

MONTEIRO, V.E.D., *Análises Físicas, Químicas e Biológicas no Estudo do Comportamento do Aterro da Muribeca*, Tese de D.Sc., DEC/CTG/UFPE, Recife, PE, Brasil, 2003.

---

---

---

---

OLIVEROS, E., LEGRINI, O., HOHL, M., ET AL., "INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT: LARGESCALE DEVELOPMENT OF A LIGHT-ENHANCED FENTON REACTION", *CHEMICAL ENGEENIRING AND PROCESSING*, v. 36, PP. 397-405, 1997.

---

---

---

---

OUN. World Agricultural Statistics. FAO Statistical Pocket Book, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Roma, Itália, 1987.

---

---

PAIR, C. H. et al. Irrigation. 5. Ed. Virginia, The Irrigation Association, 1983.

---

---

---

---

PERES, J.A., HEREDIA, J.B., DOMÍNGUEZ, J.R., "INTEGRATED FENTON'S REAGENT – COAGULATION/FLOCCULATION PROCESS FOR THE TREATMENT OF CORK PROCESSING WASTEWATERS", *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, B 107, PP. 115-121, 2004.

---

---

---

---

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., ET AL., "FENTON AND PHOTO-FENTON OXIDATION OF TEXTILE EFFLUENTS", *WATER RESEARCH*, v. 36, PP. 2703-2710, 2002.

---

---

---

---

PHILIPPOPOULOS, C.J., POULOPOULOS, S.G., "PHOTO-ASSISTED OXIDATION OF NA OILY WASTEWATER USING HYDROGEN PEROXIDE", *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, B98, PP. 201-210, 2003.

---

---

---

---

PIGNATELLO, J.J., *ENVIRONMENT AND SCIENCE TECHNOLOGY*, v. 26, PP. 944-951, 1992.

---

---

---

---

PNRH – PLANO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS, SRH/MMA, 2006.

---

---

---

---

RUPPERT, G., BAUER, R., HEISLER, G., “UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> AND THE PHOTO-FENTON REACTION – COMPARISON OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR WASTEWATER TREATMENT”, *CHEMOSPHERE*, v. 28, n. 8, pp. 1447-1454, 1994.

---

---

---

---

SAJIKI, J., YONEKUBO, J., “INHIBITION OF SEAWATER ON BISPHENOL A (BPA) DEGRADATION BY FENTON REAGENTS”, *ENVIRONMENT INTERNATIONAL*, v. 30, n. 2, pp. 145-150, 2004.

---

---

---

---

SANCHEZ, P.S., *Atualização em Técnicas para o Controle Microbiológico de Águas Minerais*, Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil, 1999.

SHENDE, G.B., “Status of Wastewater Treatment and Agricultural Reuse with Special Reference to Indian Experience and Research and Development Needs”. Em: PESCOD, M.B., ARAR, A., *Proceedings of the FAO Seminar on the Treatment and Use of Sewage Effluents for Irrigation*, Nicosia, Cyprus, Butterworths, Londres, 1985.

SNIS – Sistema Nacional de Informações de Saneamento, IPEA, 2003.

---

---

SOLOZHENKO, E.G., SOBOLEVA, N.M., GONCHARUK, V.V., “DECOLOURIZATION OF AZODYE SOLUTIONS BY FENTON’S OXIDATION”, *WATER RESEARCH*, v. 26, pp. 881-886, 1995.

---

---

---

---

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 18<sup>th</sup> Edition, 1992.

---

---

ŠYKORA, J., PADO, M., TATARKO, M., ET AL., “HOMOGENEOUS PHOTO-OXIDATION OF PHENOLS: INFLUENCE OF METALS”, *JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY*, A110, pp. 167-175, 1997.

---

---

---

---

TANJI, K. K., *Agricultural Salinity Assesment and Management*. Nova York, American Society of Civil Engineers, 1990.

TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA, H.D., et al., “Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents”, *Chemosphere*, v. 53, pp. 1211-1220, 2003.

---



---

TORTORA, G.J., FUNKE, B.R., CASE, C.L., *MICROBIOLOGIA*, 6 ED., PORTO ALEGRE, ED. ARTIMED, 2000.

---



---



---



---

TOUATI, D., “IRON AND OXIDATIVE STRESS IN BACTERIA”, *ARCHIVES OF BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS*, v. 373, N. 1, PP. 1-6, 2000.

---



---



---



---

United Nations. *Water for Industrial Use. Economic and Social Council, Report E/3058/STECA/50*, Nova York, 1958.

USEPA. “US Environmental Protection Agency”. In: Guidelines for water reuse. EPA/625/R-92/004. Washington, 1992.

USEPA. “US Environmental Protection Agency”. In: Guidelines for water reuse. EPA/625/R-92/004. Washington, 1992.

USEPA. *Guidelines for Water Reuse, Technology Transfer Manual*. n. EPA/625/R-92/004, Washington, 1992.

WESTERHOFF, G. P., *Un update of research needs for water reuse*, Water Reuse Symposium 3, Proceedings p. 1731-42, 1984.

WHO. Legal Issues in Water Resources Allocation, Wastewater Use and Water Supply Management. Report of a Consultation of the FAO/WHO Working Group on Legal Aspects of Water Supply and Wastewater Management, Genebra, 22 a 27 de setembro, World Health Organization, 1990.

WILL, I.B.S., MORAES, J.E.F., TEIXEIRA, A.C.S.C., et al., “Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactor”, *Separation and Purification*

*Technology*, v. 34, n. 1-3, pp. 51-57, 2004.

WORLD BANK/UNDP/ICID, Irrigation and Drainage Research – A Proposal for an Internationally Supported Program to Enhance Research on Irrigation and Drainage Technology in Developing Countries, V. I, 1990.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards*. Série de relatórios técnicos n. 517, Genebra, 1973.

---

---

WU, K., XIE, Y., ZHAO, J., ET AL., “PHOTO-FENTON DEGRADATION OF A DYE UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION”, *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS*, A144, PP. 77-84, 1999.

---

---

---

---

ZHAO, X.K., YANG, G.P., WANG, Y.J., et al., “Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent”, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 161, n. 2-3, pp. 215-220, 2004.