



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
MESTRADO PROFISSIONAL EM PERÍCIAS CRIMINAIS AMBIENTAIS

Guilherme Costa

**ESTUDO DA TOXICIDADE RELACIONADA À DESINFECÇÃO DE ESGOTO
SANITÁRIO VIA OZONIZAÇÃO, RADIAÇÃO UV E CLORAÇÃO**

Florianópolis-SC

2024

GUILHERME COSTA

**ESTUDO DA TOXICIDADE RELACIONADA À DESINFECÇÃO DE ESGOTO
SANITÁRIO VIA OZONIZAÇÃO, RADIAÇÃO UV E CLORAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Mestrado
Profissional em Perícias Criminais Ambientais da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Perícias Criminais Ambientais
Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique de Lemos Soares.

Florianópolis-SC

2024

Costa, Guilherme

ESTUDO DA TOXICIDADE RELACIONADA A DESINFECÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO VIA OZONIZAÇÃO, EM COMPARAÇÃO A OUTRAS TÉCNICAS DE DESINFECÇÃO / Guilherme Costa ; orientador, Carlos Henrique de Lemos Soares, 2024.

58 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Perícias Criminais Ambientais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Perícias Criminais Ambientais. 2. Ecotoxicologia. 3. Ozônio. 4. Esgoto Sanitário. I. Soares, Carlos Henrique de Lemos . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Perícias Criminais Ambientais. III. Título.

GUILHERME COSTA

**Estudo da toxicidade relacionada à desinfecção de esgoto sanitário via
ozonização, radiação UV e cloração**

O presente trabalho em nível de MESTRADO foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof(a). Dr(a). Agenor Furigo Junior
Instituição UFSC-CTC-EQA.

Prof(a). Dr(a). Kalina Manabe Brauko
UFSC-CCB-OCN

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de MESTRE em PERÍCIA CRIMINAL
AMBIENTAL.

Prof. Dr. Carlos Henrique de Lemos Soares
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Carlos Henrique de Lemos Soares
Orientador

Florianópolis, 2024.

Este trabalho é dedicado à toda a minha família, meus pais José Volni Costa e Maria Rosélia Goedert Costa, minha irmã Aline Costa, minha esposa Ana Gabriela Mendes Brito Costa e meu filho José Arthur Mendes Costa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a paciência, envolvimento e atenção de meu orientador Carlos Henrique de Lemos Soares, e aos colegas de laboratório, em especial à Ivana Eunice Baptista e Maria Flavia Barbosa Xavier, por todo auxílio.

RESUMO

Com o intuito de realizar uma comparação em termos ecotoxicológico de três tecnologias de desinfecção de efluente sanitário, foi coletado amostras de efluente em uma estação de tratamento de efluentes doméstico que utiliza cloro gasoso. As amostras coletadas na saída do decantador, antes da cloração, foram levadas à laboratório para ozonização e esterilização UV, para comparação via análises físico-químicas e ecotoxicológicas. Para tal, foram realizados o teste agudo com o organismo *Daphnia magna*, teste crônico de reprodução com *Daphnia magna* e com exposição de ovos de *Danio rerio*. A cloração é largamente usada em plantas de tratamento de efluentes, porém tem efeito residual e formação de subprodutos tóxicos. Já a ozonização e esterilização UV não tem efeito residual, mas também formam subprodutos indesejáveis. Foi observado toxicidade aguda mais expressiva para o efluente desinfetado com cloro, EC50 40,61%, sendo que para Ozônio e UV não tiveram órbitos suficientes para o cálculo da EC50. O ozônio apresentou desempenho satisfatório sobre parâmetros físico-químicos com redução de cor, turbidez e oxidação de fenóis. Para os testes agudos tanto cloro como ozônio tiveram manifestação de efeitos adversos nos indivíduos expostos. Para os testes crônicos com *Daphnia magna* podem ser classificados desempenho toxicológico em ordem crescente de toxicidade UV<Cl<O₃. Já para os ovos de *Danio rerio* O desempenho toxicológico pode ser classificado em ordem crescente de toxicidade UV<O₃<Cl. A esterilização UV foi a tecnologia que obteve o melhor desempenho ecotoxicológico.

Palavras-chave: Ecotoxicologia. Ozônio. Esgoto Sanitário.

ABSTRACT

In order to carry out an ecotoxicological comparison of three sanitary effluent disinfection technologies, effluent samples were collected at a domestic wastewater treatment plant that uses gaseous chlorine. Samples collected at the outlet of the decanter, before chlorination, were taken to the laboratory for ozonation and UV sterilization, for comparison via physical-chemical and ecotoxicological analysis. For this, the acute test was performed with the organism *Daphnia magna*, chronic reproduction test with *Daphnia magna* and with exposure of *Danio rerio*'s eggs. Chlorination is widely used in wastewater treatment plants, however, it has residual effect and formation of toxic by-products. However, ozonation and UV sterilization have no residual effect, but they also form undesirable by-products. More significant acute toxicity was observed for chlorine-disinfected effluent, EC50=40,61%, and ozone and UV did not have enough deaths to calculate the EC50. Ozone performed satisfactorily on physical-chemical parameters with reduction of: color, turbidity, and oxidation of phenols. For acute tests, both chlorine and ozone had adverse effects on exposed individuals. For chronic tests with *Daphnia magna* toxicological performance can be classified in ascending order of toxicity UV<Cl<O₃. For *Danio rerio*'s eggs, the toxicological performance can be classified in ascending order of toxicity UV<O₃<Cl. The UV sterilization was the technology that obtained the best ecotoxicological performance.

Keywords: Ecotoxicology. Ozone. Sanitary sewage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Detalhes da posição da radiação usada com finalidade de desinfecção no espectro eletromagnético. Fonte: Autor.....	30
Figura 2– Esquema geral de identificação dos pontos de coleta de amostras no fluxograma da estação de tratamento de efluentes sanitário em estudo. Fonte: Autor.....	34
Figura 3 - Representação esquemática de um reator de ozônio de bancada. Fonte: Autor.....	36
Figura 4 - Detalhe de arranjo do sistema de ozonização onde diferentes tempos de operação resultam em diferentes doses. Fonte: (Autor)	37
Figura 5 - Esquema do ensaio ecotoxicológico de efluente de uma das baterias da triplicata (adaptado de BERTOLLETTI, 2013).....	38
Figura 6 - Locais de coleta das amostras no layout do sistema de tratamento (D=Dose). Fonte: Autor.....	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Relação de concentrações e absorbâncias do azul de metileno para determinação da curva de calibração.....	61
Quadro 2 - Relação de concentrações e absorbâncias da amônia para determinação da curva de calibração.....	62
Quadro 3 - Relação de concentrações e absorbâncias dos fenóis pelo método Fenol-folin para determinação da curva de calibração.	62
Quadro 4 - Relação de concentrações e absorbâncias cor aparente para determinação da curva de calibração.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Contaminação de água por organismos patogênicos provenientes de esgoto sanitário. Adaptado de [GELDREICH, 1996]	16
Tabela 2 - Potenciais de oxidação. [DIAS, 2001]	32
Tabela 3 - Relação comparativa das tecnologias de desinfecção. Adaptado de [DIAS, 2001].....	33
Tabela 4 - Dados para calibração do sistema piloto de UV-C. Fonte: Autor.....	35
Tabela 5 - Tempo para cada dose. Fonte: Autor.	37
Tabela 6 - Descrição dos efluentes testados. Fonte: Autor.	38
Tabela 7 - Dados físico-químicos comparativos entre as amostras, obtidos como resultados dos tratamentos com ozônio e UV. Fonte: Autor.	44
Tabela 8 - Avaliação de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> , no período de 48 h, para efluente bruto e clorado, com n inicial = 15 indivíduos. Fonte: Autor.....	47
Tabela 9 - Mortalidade de <i>Daphnias</i> em teste de toxicidade aguda, com amostras de efluentes tratados com ozônio e UV, no período de 48 h, n= 15 indivíduos. Fonte: Autor.	48
Tabela 10 - Média dos resultados das quadruplicatas do teste de reprodução de 21 dias. Fonte: Autor.....	49
Tabela 11 - Resultados de teste toxicológico com embrião de <i>Danio rerio</i> (96h) FET - 30 ovos por placa, durante 96h. Fonte: Autor.	51
Tabela 12 - Desempenho das tecnologias de desinfecção em relação aos parâmetros. Fonte: Autor.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket

N – Nitrogênio

P – Fósforo

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

UV – Ultravioleta

T – Temperatura

CECR – Concentração do Efluente no corpo receptor

CENO – Concentração de Efeito Não Observado

THM – Trihalometanos

A - Absorbância

λ – Comprimento de onda

4AAP – 4-amino-antipirina

Q - Vazão

hpf – Horas pós-fertilização

EC₅₀ – Efetiva concentração (Diluição) da amostra estimada via cálculo que produz específico efeito em 50% dos indivíduos em teste agudo de ecotoxicidade.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	18
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	DEFINIÇÕES	27
2.2	AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA	27
2.2.1	BIOINDICADORES.....	28
2.2.1.1	<i>DAPHNIA MAGNA</i>	28
2.2.1.2	<i>DANIO RERIO</i>	28
2.3	PROCESSOS DE DESINFECÇÃO DE EFLUENTES	29
2.3.1	CLORO.....	29
2.3.2	FOTÓLISE DIRETA	30
2.3.3	OZÔNIO.....	31
2.3.4	COMPARAÇÃO PRÁTICA	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	COLETA DE AMOSTRAS.....	34
4.2	EQUIPAMENTOS E REATORES	35
4.2.1	REATOR UV.....	35
4.2.2	REATOR DE OZÔNIO PILOTO.....	35
4.2.3	CALIBRAÇÃO DA DOSE DE O₃ APLICADA NA MASSA LÍQUIDA	36
4.2.4	ARRANJO DE SISTEMA DE APLICAÇÃO DE OZÔNIO EM MASSA LÍQUIDA	36
4.2.5	TESTES ECOTOXICOLÓGICOS COM BIOINDICADORES	38
4.2.5.1	<i>TESTE DE TOXICIDADE AGUDA</i>	38

4.2.5.2	<i>TESTES DE TOXICIDADE CRÔNICA</i>	39
4.2.5.2.1	REPRODUÇÃO DE <i>DAPHNIA MAGNA</i>	39
4.2.5.2.2	REPRODUÇÃO <i>DANIO RERIO</i>	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	CURVAS DE DECAIMENTO EM FUNÇÃO DA OZONIZAÇÃO	41
5.1.1	TESTES COM AZUL DE METILENO	42
5.1.2	SOLUÇÃO DE EFLUENTE DECANTADO (2) + AZUL DE METILENO .	43
5.2	ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS	44
5.3	ANÁLISES ECOTOXICOLÓGICAS	47
5.3.1	TOXICIDADE AGUDA COM <i>DAPHNIA MAGNA</i>	47
5.3.1.1	<i>EFLUENTE BRUTO (1-BRUTO) e EFLUENTE (9 - CLORADO)</i>	47
5.3.1.2	<i>EFLUENTE (9 - CLORADO)</i>	47
5.3.1.3	<i>DEMAIS AMOSTRAS</i>	48
5.3.2	ECOTOXICIDADE CRÔNICA	49
5.3.2.1	<i>TESTE DE REPRODUÇÃO COM <i>DAPHNIA MAGNA</i></i>	49
5.3.2.2	<i>TESTE DE ECOTOXICIDADE COM EMBRIÃO DE <i>DANIO RERIO</i></i>	51
6	CONCLUSÃO	54
7	REFERÊNCIAS	55
8	APÊNDICE	61
8.1	CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO	61
8.1.1	AZUL DE METILENO	61
8.1.2	AMÔNIA	62
8.1.3	FENÓIS TOTAIS - MÉTODO FOLIN	62
8.1.4	DETERMINAÇÃO DE COR APARENTE	63

1 INTRODUÇÃO

O efluente sanitário é uma solução complexa. Estima-se que no Brasil sejam gerados valores entre 100L e 160L de esgoto, por pessoa, por dia, conforme o padrão residencial (IBGE, 2023). Do ponto de vista sanitário, o tratamento adequado dos dejetos humanos visa, fundamentalmente, ao controle e à prevenção de doenças a eles relacionadas. Novos estudos mostram cada vez mais agentes poluentes prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana presentes no efluente sanitário [LIMA, et al, 2017]. O Processo final das estações de tratamento de esgoto é a desinfecção, que é majoritariamente feita com o uso da cloração [SPERLING, 2014]. Esta etapa visa eliminar o risco de infecção humana por organismos patogênicos Tabela 1.

Tabela 1 - Contaminação de água por organismos patogênicos provenientes de esgoto sanitário. Adaptado de [GELDREICH, 1996]

Organismo	Quantidade excretada por indivíduo infectado/g de fezes	Sobrevivência máxima na água [d]	Quantidade infectante	Doença principal
BACTÉRIAS				
<i>Eschericia coli</i>	10 ⁸	90	10 ² a 10 ⁹	Gastroenterite
<i>Salmonella</i>	10 ⁶	60 a 90	10 ⁶ a 10 ⁷	Salmonelose
<i>Shigella</i>	10 ⁶	30	100	Desintéria bacilar
<i>Campylobacter</i>	10 ⁷	7	10 ⁶	Gastroenterite
<i>Vibrio cholerae</i>	10 ⁶	30	10 ⁸	Cólera
VÍRUS				
<i>Enterovírus</i>	10 ⁷	90	1 a 72	Meningite
<i>Hepatite A</i>	10 ⁶	5 a 27	1 a 10	Hepatite infecciosa
<i>Rotavirus</i>	10 ⁶	5 a 27	1 a 10	Gastroenterite
PROTOZOÁRIOS				
<i>Entamoeba</i>	10 ⁷	25	10 a 100	Desintéria
<i>Giardia</i>	10 ⁵	25	1 a 10	Giardiase
<i>Cryptosporidium</i>	100	-	1 a 30	criptosporidíase
HELMINTOS				
<i>Ascaris</i>	1000	365	2 a 5	Ascariíase
<i>Taenia</i>	1000	270	1	Teníase

Porém, é sabido a toxicidade aguda e crônica do uso de cloro, visto que este tem efeito residual na massa líquida e ainda forma subprodutos providos de toxicidade. O ozônio tem potencial de oxidação muitas vezes maior que o cloro, deixando um efluente bastante clarificado. Além disso, o ozônio é instável e não deixa residual do mesmo no efluente lançado no corpo hídrico como o cloro [ZIETZSCHMANN, 2015], porém pode gerar subprodutos tóxicos. Pesquisas realizadas por Richardson, et al. 2000 e Richardson, et al 2007. Identificaram mais de 200 subprodutos de desinfecção utilizando ozônio, dióxido de cloro, cloraminas e cloro. Devido a este fato, pesquisas têm sido realizadas com o conjunto de ozonização e adsorção com

carvão ativado em série, como pós-tratamento de estações de tratamento de efluentes, pelo alto poder oxidante do ozônio que remove a cor e o potencial de adsorção de compostos poluentes pelo carvão ativado. Este conjunto foi estudado na Alemanha por ZIETZSCHMANN et al, 2015.

A mensuração de parâmetros físico-químicos em efluentes é um parâmetro básico, porém não completo para mensurar a real perturbação no meio e nos seres vivos. A avaliação toxicológica do efluente promove uma análise de importante relevância referencial à mensuração de danos ambientais, visto que consiste no contato real dos compostos contidos no efluente com organismos vivos, possibilitando dessa forma, uma melhor diagnose da ação potencialmente sinérgica de todos os parâmetros sobre o ecossistema receptor.

Desta forma, com a utilização do microcrustáceo *Daphnia magna* e o peixe *Danio rerio* é possível mensurar o impacto ecotoxicológico de amostras de efluentes tratadas com diferentes tecnologias de desinfecção. O primeiro microrganismo por ser referencia legislativa e o segundo por representar um segundo nível trófico para análise deste estudo.

As resoluções CONAMA 357/05 e CONAMA 430/11 estabelecem padrões para lançamento de efluentes, onde o limite é para a CECR deve ser menor que a CENO de efeito crônico para corpos d'água de classe 1 e 2 e CECR menor que a concentração de não verificação de efeito tóxico agudo para as classes 3 e 4 (classes definidas pela CONAMA 430 e 357). A Lei Federal de Recursos Hídricos 9433/97 prevê a consideração das características toxicológicas do efluente destinado a corpos receptores na cobrança pelo lançamento.

O estado de Santa Catarina estabelece padrões de toxicidade para lançamento através da portaria 17/2002 do IMA para diversos tipos de efluentes expressos em fatores de diluição (FD) utilizando o bioindicador *Daphnia magna*, onde para efluente sanitário o limite de toxicidade aguda é FD=1. Este estudo vai além usando os testes com *Danio rerio* para uma avaliação mais detalhada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar ecotoxicologicamente os efluentes de estação de tratamento de esgotos sanitários, efluente anterior ao tratamento e efluente posterior ao processo de desinfecção, após tratamento com ozonização, cloração e esterilização ultravioleta, utilizando os parâmetros: condutividade, cor, fenóis, turbidez, amônia e pH.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar os parâmetros físico-químicos e avaliar a toxicidade aguda e crônica de efluente sanitário desinfetado via cloração convencional, realizada na própria estação de tratamento de efluentes;
- Analisar os parâmetros físico-químicos e avaliar a toxicidade aguda e crônica do efluente sanitário tratado via ozonização, realizada em laboratório;
- Analisar os parâmetros físico-químicos e avaliar a toxicidade aguda e crônica do efluente sanitário tratado via esterilização UV, realizada em laboratório;
- Fazer uma avaliação crítica de cada tecnologia utilizada, usando o parâmetro ecotoxicidade como referência

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÕES

“Poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante da atividade que direta ou indiretamente:

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota;
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.” Lei 6938, de 31/08/81 (DOU, 1981).

Ecotoxicologia: O termo “eco” vem do grego *oikos*, que se refere a casa, habitat.

Toxicologia é o estudo de agentes tóxicos. Para LOPES, 2002, toxicologia é o estudo de efeitos adversos de agentes químicos e físicos em seres vivos. Dessa forma, Ecotoxicologia é o estudo de efeitos adversos de agentes químicos ou físicos no ecossistema.

2.2 AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

A avaliação ecotoxicológica é capaz de mensurar os efeitos toxicológicos sobre o ecossistema, englobando todos seus meios e mecanismos: Ar, Água, Sedimento, Solo, Biota, modo de distribuição, biodisponibilidade e bioamplificação [BAPTISTA, 2001]. Sendo que, para a análise ideal estes podem ser realizados utilizando diversos organismos indicadores, de diferentes funções no ambiente como: Produtores (ex: algas, líquens, plantas); Consumidores primários (ex: microcrustáceos, herbívoros); Consumidores secundários (ex: peixes); Decompositores (ex: minhocas).

Os agentes químicos que atribuem toxicidade ao efluente sanitário são diversos como por exemplo: Hormônios, fármacos, moléculas derivadas de produtos de higiene pessoal, fenóis, sulfetos, amônia, entre outros [LIMA et al, 2017]. Os efeitos analisados são: Alterações cardiovasculares e respiratórias, alterações no sistema nervoso, hepatotoxicidade, nefrotoxicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade, mutagenicidade, alterações na capacidade reprodutora. Há relatos de pesquisadores de identificação de algumas alterações de perturbadores endócrinos provenientes de efluente de ETE, como: [ROBINSON et al, 2003] e [SOLÉ et al, 2000], feminilização de peixes, declínio reprodutivo e [BOGI et al, 2003] que observou hermafroditismo em anfíbios expostos a efluente de ETE.

Há dois tipos de testes de toxicidade padronizados e associadas aos efeitos que os agentes químicos promovem nos organismos aquáticos: ecotoxicidade aguda e crônica. O teste

agudo se-refere a mensuração de efeito a curto prazo, com um tempo de exposição de (24 a 96 h). Para este teste, os efeitos observados são geralmente mortalidade e perda de mobilidade. Estes testes devem ser conduzidos por um período de tempo predeterminado para estimar a CL50 (concentração letal) ou a CE50 (concentração efetiva média). A CL50 é a concentração estimada de mortalidade de 50% da população-teste. Quando outros efeitos são medidos, e não a mortalidade, a expressão usada é a CE50, que é a concentração estimada do agente tóxico que produz um efeito específico (comportamental ou fisiológico) a 50% da população [BERTOLLETTI, 2013].

Os efeitos deletérios de natureza crônica manifestam-se sob um tempo relativamente longo. Em um teste de toxicidade crônica completo, o organismo-teste é exposto à várias concentrações do material teste durante seu ciclo reprodutivo completo. Incluindo estágios de vida iniciais, onde ovos, embriões, larvas ou alevinos de peixes são expostos à várias concentrações do agente químico.

Os resultados têm sido utilizados para propor limites de concentrações de agentes químicos e físicos em lançamento de efluentes. A partir do teste de toxicidade crônica, a concentração máxima aceitável do agente tóxico é definida pela maior concentração em que não foram observados efeitos adversos (NOEC = no observed effect concentration). [PAIVA, 2004]

2.2.1 BIOINDICADORES

2.2.1.1 DAPHNIA MAGNA

Daphnia magna é microcrustáceo dulciaquícola planctônico, que é considerado um organismo padrão em ensaios de determinação de toxicidade de efluentes [ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008].

A escolha das Daphnias como bioindicador é justificada por serem indivíduos sensíveis a poluição, possuem uma carapaça transparente onde órgãos internos podem ser vistos, como por exemplo, o coração batendo. Podem se multiplicar assexuadamente por partenogênese formando cópias genéticas idênticas (clones), úteis para uma comparação segura dos resultados de exposição dos indivíduos a diferentes concentrações.

2.2.1.2 DANIO RERIO

Danio rerio é um peixe que é largamente utilizado em testes de toxicidade. Os ovos expostos a 96 horas a amostra líquida, apresentam indicadores de letalidade como: coagulação

dos ovos, alterações na formação de somitos, falta de ligação do tail-bud ao saco vitelínico, falta de batimento cardíaco. Que permitem o cálculo da CL50 [OECD, 2013].

2.3 PROCESSOS DE DESINFECÇÃO DE EFLUENTES

Em face da existência do problema ambiental da carga biológica dos efluentes, diversos sistemas de desinfecção são estudados. Entre estes sistemas podemos citar: Processos de Oxidação Avançados – POA (fotocatálise, o plasma frio, ultrasonificação, ozonização, acoplamento destes, entre outros [COSTA, et al. 2017]), Fotólise direta, Cloração entre outros.

O princípio dos processos de oxidação avançados é baseado na formação de espécies reativas de alto potencial oxidante como: O° , $O_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot} . Para o cloro, a formação de cloro livre ou combinado para oxidação, e para a fotólise direta, a modificação do material genético dos patógenos.

Este trabalho analisou comparativamente os sistemas de desinfecção: cloração (Cl_2), fotólise direta e ozonização.

2.3.1 CLORO

A desinfecção por cloração é a mais difundida no mundo desde 1940. Esta pode ocorrer com o uso do dióxido de cloro, cloro gasoso, soluções de hipoclorito de sódio ou de cálcio. A maior parte das estações de tratamento de esgoto sanitário utiliza cloro gasoso nas plantas de desinfecção [JORDÃO & PESSÔA, 2014].

O cloro gasoso adicionado na água reage formando forma ácido hipocloroso e ácido clorídrico. O ácido hipocloroso é dissociado em hipoclorito e hidrogênio, conforme as equações de equilíbrio a seguir:



O equilíbrio das reações é definido pela temperatura e pH, sendo que pH acima de 7,8, predomina o hipoclorito. Entre 2 e 6, o ácido hipocloroso e abaixo de 2, forma-se cloro novamente. Tal informação é de grande importância visto que o poder germicida do HOCl é de 40 a 80 vezes maior que o OCl^- [METCALF & EDDY, 1991].

Em esgoto sanitário o cloro ainda reagem com amônia formando cloraminas, moléculas que tem ação desinfetante, porém de reação muito mais lenta.

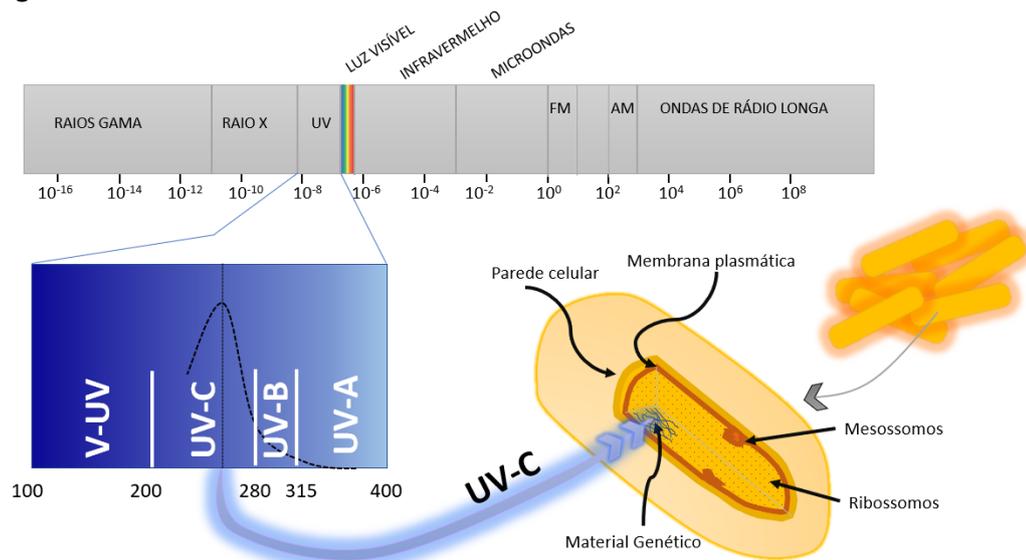
O residual tóxico da cloração está relacionado a reatividade do cloro residual livre (HOCl e OCl^-) e seus subprodutos. [DIAS, 2001]

2.3.2 FOTÓLISE DIRETA

A luz ultravioleta é aquela pertencente à faixa de espectro eletromagnético que vai de 100 a 400 nm. Esta é classificada como: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm), UV-C (200 a 280 nm) e UV vácuo (100 a 200 nm). Para efeito germicida, a faixa ótima é entre 245 e 285 nm, onde a eficiência máxima é atingida a 253,7 nm. [DIAS, 2001]

É um método totalmente físico, onde a desinfecção ocorre pela absorção da energia ultravioleta pelos organismos causando alterações no seu material genético que impede a reprodução. Porém requer baixa turbidez e concentração de sólidos em suspensão, caso contrário o contato dos microrganismos com a luz ultravioleta fica prejudicada, diminuindo sua eficácia [JORDÃO & PESSÔA, 2014].

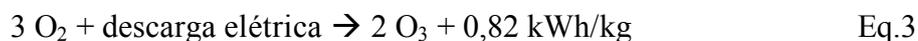
Figura 1- Detalhes da posição da radiação usada com finalidade de desinfecção no espectro eletromagnético. Fonte: Autor.



Os ácidos desoxirribonucleicos (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA), assim como as proteínas sofrem absorção da radiação ultravioleta. Dessa maneira, danos aos micro-organismos patogênicos são resultantes da alteração do código genético do DNA e RNA da célula.

2.3.3 OZÔNIO

O ozônio é gerado no reator através do efeito corona, que consiste em descargas elétricas controladas, que geram uma região com plasma.



O plasma pode ser definido como um gás inerte ionizado. Por consequência o termo plasma é utilizado para descrever um estado da matéria no qual o equilíbrio de cargas é próximo de zero, neutro onde partículas ionizadas que resultam em uma transferência ao gás [MOREAU et al, 2008].

Existem basicamente duas categorias de plasma: plasma frio e plasma térmicos (quentes) obtidos em condições de elevadas pressões e energia.

Os plasmas frios, são obtidos com menores pressões e menor energia. Eles são caracterizados por elétrons a temperaturas muito elevadas em comparação ao gás sem equilíbrio termodinâmico local [VANDENBROUCK et al, 2011]. Os plasmas frios são naturalmente interessantes no ponto de vista prático devido ao fato de que não necessitam de condições extremas para sua formação, sendo dessa forma mais baratos de gerar. [PREIS et al, 2013].

O plasma pode ser gerado pela aplicação de um campo elétrico suficientemente grande para garantir uma descarga em um gás inerte à baixa temperatura [MOREAU et al, 2008]. Em razão de sua pequena massa os elétrons são acelerados de maneira seletiva pelo campo elétrico e adquirem temperaturas elevadas enquanto os íons mais pesados continuam com temperaturas relativamente baixas [VANDENBROUCK et al, 2011].

A massa de moléculas gasosas como N_2 e O_2 são bombardeadas por elétrons com temperaturas entre 10 000 K a 250 000 K [VAN DURME et al, 2008], isso produz moléculas de gás excitadas N_2^* , O_2^* e O_3 . Em meio a essas reações as espécies instáveis (radicais livres) são formadas como: HO^* e O^* , que são as espécies ideais para converter os poluentes ambientais em CO_2 e H_2O [VANDENBROUCK et al, 2011]. Estes radicais são formados por dissociação por elétron ($\text{A}_2 + e^- \rightarrow \text{A}^* + \text{A}^* + e^-$). Em uma situação ideal os poluentes são convertidos completamente em CO_2 e H_2O , porém, em reatores reais a degradação é parcial e há a possibilidade de formação de subprodutos desconhecidos que podem criar um problema ambiental maior que o do poluente de origem [VAN DURME et al, 2008].

A decomposição do ozônio em radicais livres é possível pelas seguintes vias [STAIKOVA et al, 2001] [KUMAR et al, 2013]:



Das espécies instáveis, quanto maior o poder de oxidação, mais reativo esta será, Tabela 2. Dessa maneira, o ozônio gerado pode ser usado como desinfetante ou oxidante [DI BERNARDO & PAZ, 2008].

Alguns autores não consideram o uso de ozônio para desinfecção de efluentes sanitários [JORDÃO & PESSÔA, 2014], porém há um crescente barateamento dessa tecnologia e muitos países na Europa não só usam, como estudam a aplicação deste para esta finalidade inclusive conjuntamente a tecnologias de adsorção com carvão ativado [ZIETZSCHMANN, 2015], até então considerados somente a nível de tratamento de água potável.

Tabela 2 - Potenciais de oxidação. [DIAS, 2001]

Espécie oxidante	Potencial de Oxidação E° (Volts)
Flúor	+2.87
Radical hidroxila	+2.80
Ozônio	+2.07
Peróxido de hidrogênio	+1.77
Permanganato	+1.68
Dióxido de cloro	+1.50
Cloro	+1.36
Bromo	+1.07
Iodo	+0.54

2.3.4 COMPARAÇÃO PRÁTICA

Tabela 3 - Relação comparativa das tecnologias de desinfecção. Adaptado de [DIAS, 2001]

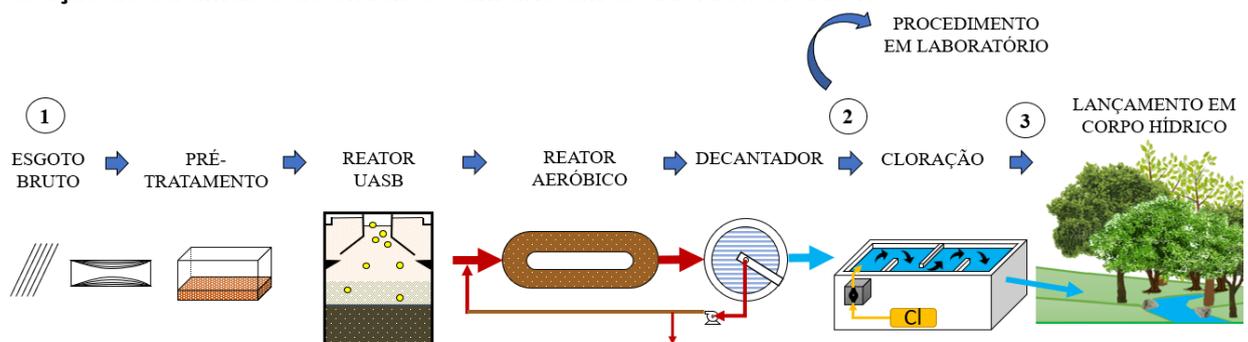
Fator	Cloro	Ozônio	UV
Odor	Reação com produtos orgânicos e fenóis	Melhora	Nenhum
Dose para: 10^4 CT/100mL $2 \cdot 10^3$ CF/100 mL	3 a 8 mg/L	3 a 10 mg/L	25 a 40 mW.s/cm ²
Dose para: 10^2 CF/100mL Nenhuns enterovírus em 10 L	8 a 15 mg/L	5 a 10 mg/L	50 a 100 mW.s/cm ²
Tempo de contato	30 minutos	10 a 60 minutos	Curto
Efeito de superdosagem	THM, Odor/Sabor	Sem efeito	Sem efeito
Subprodutos indesejáveis	Trihalometanos, ácidos acéticos clorados	Bromatos e Bromofórmios	Nenhum
Residual	0,2 a 0,5 mg/L	Nenhum	Nenhum

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COLETA DE AMOSTRAS

As coletas foram feitas em uma estação de tratamento de efluentes sanitários municipal de Florianópolis, SC composta por pré-tratamento, reator UASB, reator aeróbico com valo de oxidação, decantador e desinfecção via cloro gasoso para controle do parâmetro coliformes. De acordo com a Figura 2, fica definido como: Amostra de efluente bruto, aquela coletada na entrada da estação de tratamento de efluentes; Amostra de efluente decantado, aquela coletada na saída do decantador; Amostra de efluente clorado, aquela coletada na saída do tanque de contato de cloro da estação de tratamento; Amostra ozonizada, aquela que recebeu uma dose de ozônio em laboratório; Amostra UV, aquela que recebeu uma dose de radiação ultravioleta em laboratório.

Figura 2– Esquema geral de identificação dos pontos de coleta de amostras no fluxograma da estação de tratamento de efluentes sanitário em estudo. Fonte: Autor.



A coleta foi realizada no período vespertino, com céu parcialmente nublado e ensolarado. As amostragens e preservação das amostras seguiram as orientações normativas como NBR 15.469 e Standard Methods (APHA), 2017. As análises dos parâmetros físico-químicos foram feitas seguindo a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater e American Public Health Association (APHA, 2017). As medições foram feitas em triplicatas e os resultados obtidos referem-se à média dos valores das triplicatas. Foram analisados os parâmetros: Condutividade, Turbidez, pH, Amônia, Cor aparente, Fenóis totais pelo método Fenol-Folin.

4.2 EQUIPAMENTOS E REATORES

4.2.1 REATOR UV

Para os testes com aplicação de luz ultravioleta nas amostras foi utilizado um esterilizador da marca CLEANJUMP modelo UVC8WAL Plus, com uma lâmpada germicida T5 de 8 W, que produz ondas ultravioleta-C (entre 200 e 280 nm). O piloto consistiu em uma bomba d'água acoplada no reator de aplicação da radiação UV, com uma tubulação em série, com uma válvula de controle de fluxo na ponta, possibilitando a regulação da vazão e dose de radiação aplicada na amostra.

Para tal ensaio foi usado um volume de 5 L de amostra, para cada bateria. Calibrou-se o sistema para a dose UV desejada, fazendo-se o ajuste manual do registro de pressão em medição do tempo para o bombeamento de 5 L (sem recirculação). As doses estudadas foram 30 mW.s/cm² (t=12,2 s), 60 mW.s/cm² (t=24,4 s) e 90 mW.s/cm² (t=36,6 s). Sendo 60 mW.s/cm², a dose recomendada para esgoto sanitário em ETEs.

Tabela 4 - Dados para calibração do sistema piloto de UV-C. Fonte: Autor.

Dose [mW.s/cm ²]	Q(Dose) [L/s] ¹	t(Q) [s] ²
30	0,082	12,2
60	0,041	24,4
90	0,0273	36,6

¹Q(Dose) = Vazão de calibração para a dose.

²t(Q) = Tempo de operação do sistema a vazão Q para processar V= 5 L.

$$A=235,6194 \text{ cm}^2$$

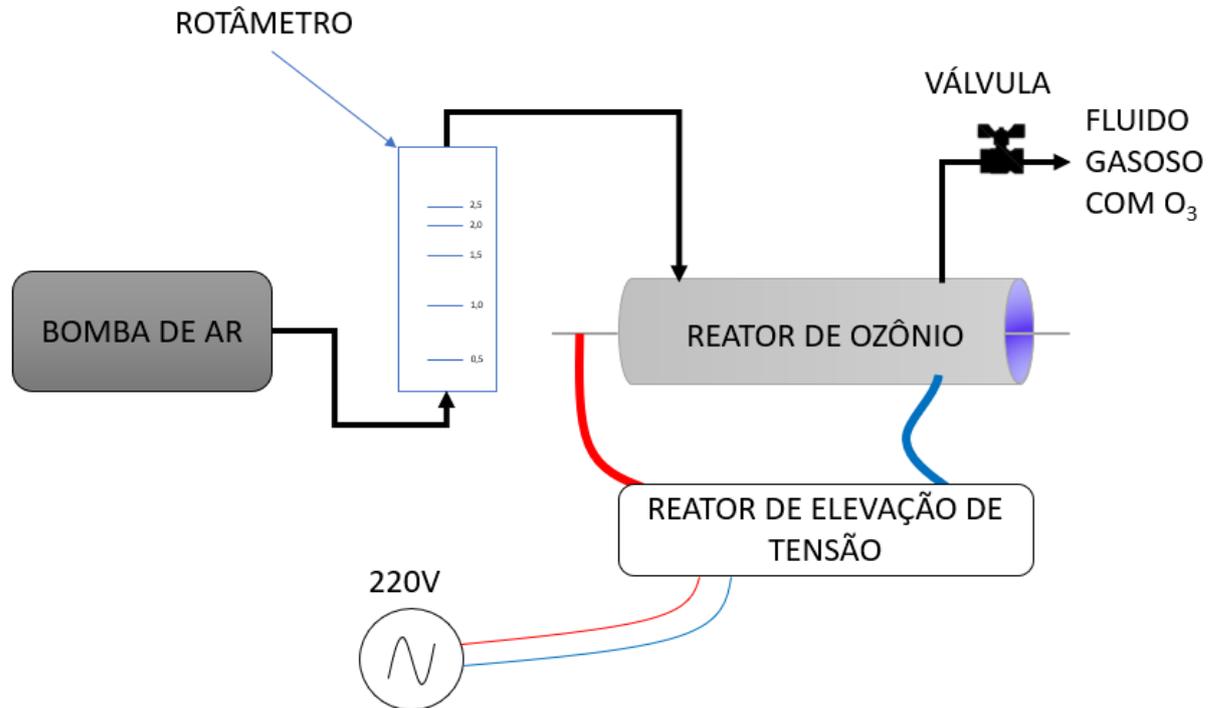
$$V= 5 \text{ L}$$

$$P= 8000 \text{ mW}$$

4.2.2 REATOR DE OZÔNIO PILOTO

O equipamento utilizado para promover o tratamento com ozônio é descrito na Figura 3. Na saída, um registro simples controla o fluxo da solução de ar + ozônio, a fim de controlar a vazão.

Figura 3 - Representação esquemática de um reator de ozônio de bancada. Fonte: Autor.



O rotâmetro de acrílico do modelo 0.5-2.5 LPM AIR, foi adquirido e calibrado pela empresa BROOKS, e serve para a quantificação do fluxo de ar entrando no reator de ozônio. O Gerador de ozônio marca ATWFS, Potência 40w, origem China.

4.2.3 CALIBRAÇÃO DA DOSE DE O₃ APLICADA NA MASSA LÍQUIDA

Titulação colorimétrica pós-borbulhagem - Em uma solução de KI a 10⁻² M borbulhou-se ozônio. A oxidação de I⁻ a I₂ dá à solução uma cor amarelada. A duração da borbulhagem foi definida quando a cor foi considerada suficientemente amarelada. O I₂ foi então titulado por uma solução de Na₂S₂O₃- 10⁻³ M. Esta titulação foi feita em meio ácido, após a adição de algumas gotas de HCl. [RODIER, 1996]

Reações:



4.2.4 ARRANJO DE SISTEMA DE APLICAÇÃO DE OZÔNIO EM MASSA LÍQUIDA

Organizou-se um sistema para aplicação de ozônio em uma solução líquida de amostras, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Detalhe de arranjo do sistema de ozonização onde diferentes tempos de operação resultam em diferentes doses. Fonte: (Autor)

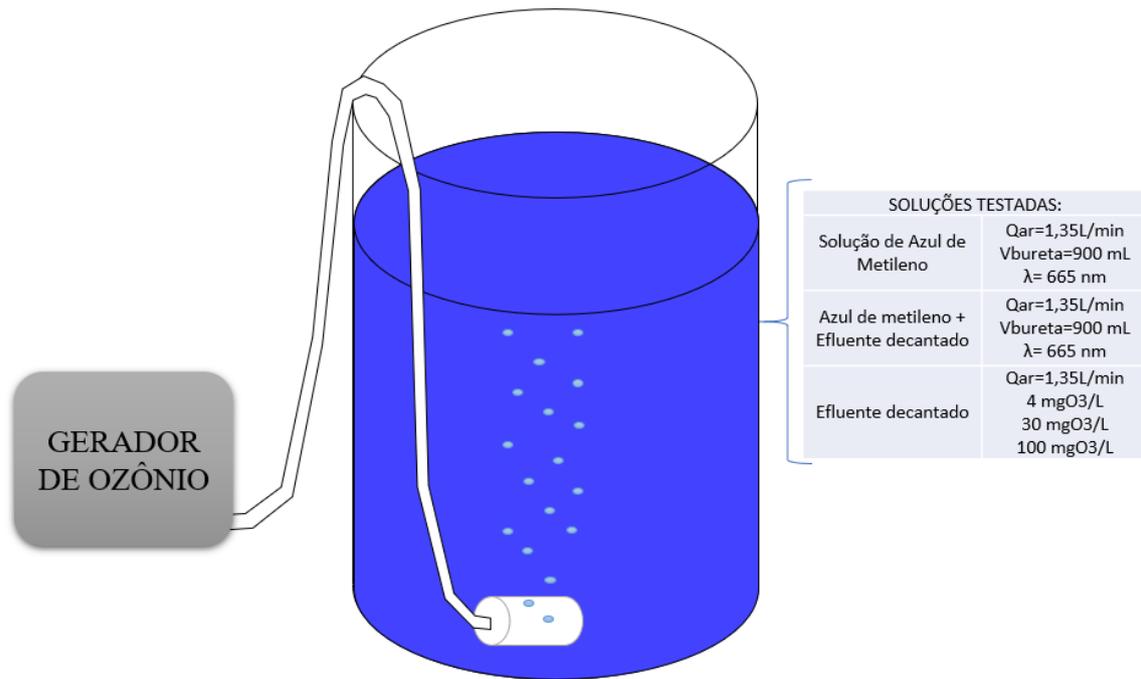


Tabela 5 - Tempo para cada dose. Fonte: Autor.

Dose [mgO ₃ /L]	Tempo de aplicação [minutos]
4	5,9
30	44,3
100	147,8

As doses foram selecionadas a partir de menores valores estudados pela literatura até os maiores, afim de ser comparável e subsidiar análises dos resultados com aplicações reais das tecnologias.

Os efluentes foram testados a concentração de 100% quando da possibilidade de cumprir o período de 21 dias exigido pelo teste, na impossibilidade foram diluídos com base no cálculo da EC50. Desta maneira foram testados os efluentes da tabela a seguir:

Tabela 6 - Descrição dos efluentes testados. Fonte: Autor.

Ordem de referência	Descrição	Concentração
1	BRUTO	10%
2	DECANTADO	50%
9	CLORADO	25%
3	OZÔNIO 4 mg/L	100%
4	OZÔNIO 30 mg/L	100%
5	OZÔNIO 100 mg/L	100%
7	UV 60 mW.s/cm ²	100%

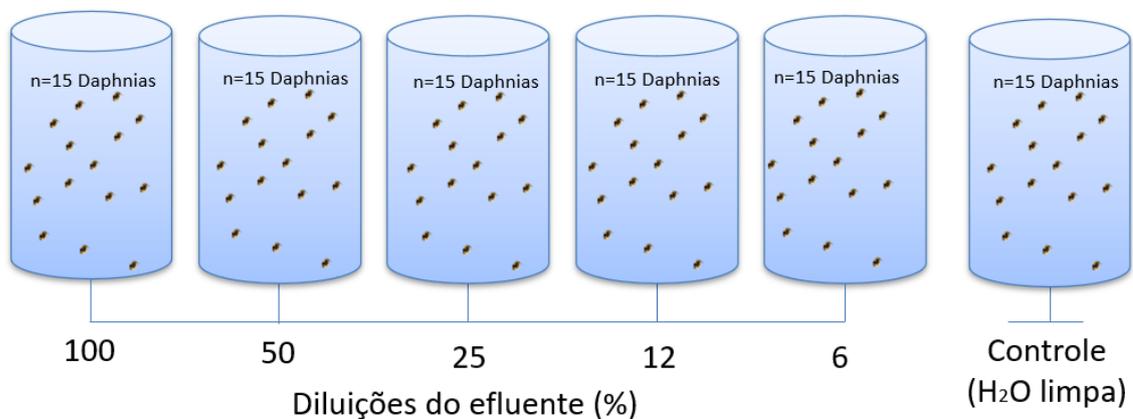
4.2.5 TESTES ECOTOXICOLÓGICOS COM BIOINDICADORES

O organismo *Daphnia magna* foi usado para os testes de toxicidade aguda, já para testes de toxicidade crônica foram utilizados *Daphnia magna* e *Danio rerio*.

4.2.5.1 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA

Os ensaios ecotoxicológicos foram organizados para conter um grupo controle (sem exposição a poluentes) e diversos grupos teste, expostos a diferentes concentrações do efluente, conforme indicado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do ensaio ecotoxicológico de efluente de uma das baterias da triplicata (adaptado de BERTOLLETTI, 2013).



O teste de toxicidade aguda seguiu o protocolo OECD 202 (2004). O ensaio consistiu na exposição de 15 indivíduos jovens (2 a 24 horas de vida) às amostras em teste por um período de 24h a 48h, usando diferentes diluições, como exemplificados na Fig. 4.

Com base no número de organismos mortos ou imóveis em cada concentração, após período de observação de 48 h, foi calculada a EC50, via software Trimmed Spearman-Kärber, Burlington Research-INC, Canadá.

Os exemplares de *Daphnia magna* foram cultivados em ambiente controlado com luminosidade de 1000lux, foto período de 12 h e temperatura entre 18 a 20 °C, em meio de cultura determinado no protocolo mencionado.

Um teste de sensibilidade dos organismos a serem utilizados foi realizado previamente com a substância referência K₂Cr₂O₇, nas mesmas condições descritas acima com a finalidade de garantir a confiabilidade dos resultados.

4.2.5.2 TESTES DE TOXICIDADE CRÔNICA

4.2.5.2.1 REPRODUÇÃO DE DAPHNIA MAGNA

Os testes de toxicidade crônica realizados com o organismo *Daphnia magna* avaliaram o desempenho reprodutivo dos espécimes expostos às amostras a diferentes concentrações conforme a Fig. 4e seguiu a norma 211 da OECD (2012). Os testes tiveram duração de 21 dias, cobrindo de 2 a 3 ciclos reprodutivos do organismo, possibilitando análise do desempenho reprodutivo das fêmeas expostas às amostras com contaminantes ambientais.

O método consistiu na utilização de indivíduos jovens (menos de 24 h de vida) obtidos a partir da quarta postura de fêmeas cultivadas. Cada bateria de ensaios utilizou filhotes de uma mesma *Daphnia magna*, em meios nutritivos necessários para o normal desenvolvimento destes. As *Daphnias magna* foram alimentadas com algas *Desmodesmus subspicatus*, aproximadamente 10⁵ células.ml⁻¹ por organismo adulto, diariamente.

Diluições foram utilizadas, sempre que a toxicidade extrapolasse as condições básicas de análise nas diluições padrões.

Os parâmetros indicativos analisados no teste foram: Fecundidade da *Daphnia magna* mãe e morfologia dos filhotes. Sendo a fecundidade avaliada pela contagem de neonatos totais no período de 21 dias, onde a comparação foi feita sobre o valor médio do número de filhotes por fêmea no período do teste (quadruplicatas), entre o grupo controle e o grupo exposto aos poluentes. A análise da morfologia teve caráter qualitativo, onde a análise foi realizada por visualização em microscópio óptico e lupa.

4.2.5.2.2 REPRODUÇÃO DANIO RERIO

A avaliação da toxicidade para embriões de *Danio rerio* expostos às amostras teste foi realizada de acordo com a orientação do protocolo 236 Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento para zebrafish [OECD, 2013].

Ovos fertilizados da espécie *Danio rerio* foram obtidos a partir de reprodução natural de indivíduos adultos, sob condições laboratoriais controladas, no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica CCB/UFSC. Os casais foram mantidos individualmente em aquários num sistema de água aerada, à temperatura de 28 ± 1 °C, fotoperíodo de 16 horas luz e 8 horas de escuro, sendo alimentados duas vezes por dia, com ração comercial. As posturas ocorreram no início do ciclo de luz, os ovos foram recolhidos até cerca de 3 horas após a postura. Os ovos utilizados nos testes de toxicidade encontravam-se ainda na fase de blástula. Cada placa de Petri com amostra recebeu 30 ovos.

Os ensaios consistiram na exposição dos ovos às amostras de efluentes nas concentrações indicadas na Tabela 11, em placas de Petri, onde seus desenvolvimentos foram periodicamente analisados por visualização em microscópio óptico de maneira qualitativa. Foram avaliados os seguintes parâmetros:

- 1) Coagulação de embriões* de ovos fertilizados;
- 2) Ausência ou má formação dos somitos**;
- 3) Retardo no desenvolvimento dos somitos;
- 4) Presença de edema;
- 5) Má formação da cauda e/ou coluna vertebral;
- 6) Batimentos cardíacos;
- 7) Alteração morfológicas ao final das 96h.

*coagulação de embriões – modificações fisiológicas e morfológicas deletérias dos embriões, levando a sua inviabilização (embriões com aspecto escurecido).

**os somitos são estruturas epiteliais transitórias que se formam nas primeiras etapas do desenvolvimento embrionário dos vertebrados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos dados do Gráfico 1, notou-se que para vazões menores do reator, obteve-se uma maior transferência de ozônio à massa líquida, devido ao fato de que o reator mantém a mesma taxa de aplicação de energia para produção de ozônio, independentemente da vazão aplicada no seu interior. Neste caso, produzindo uma solução gasosa mais concentrada. E devido à maior diferença de concentração, há um maior gradiente de transferência do ozônio da solução gasosa para a líquida.

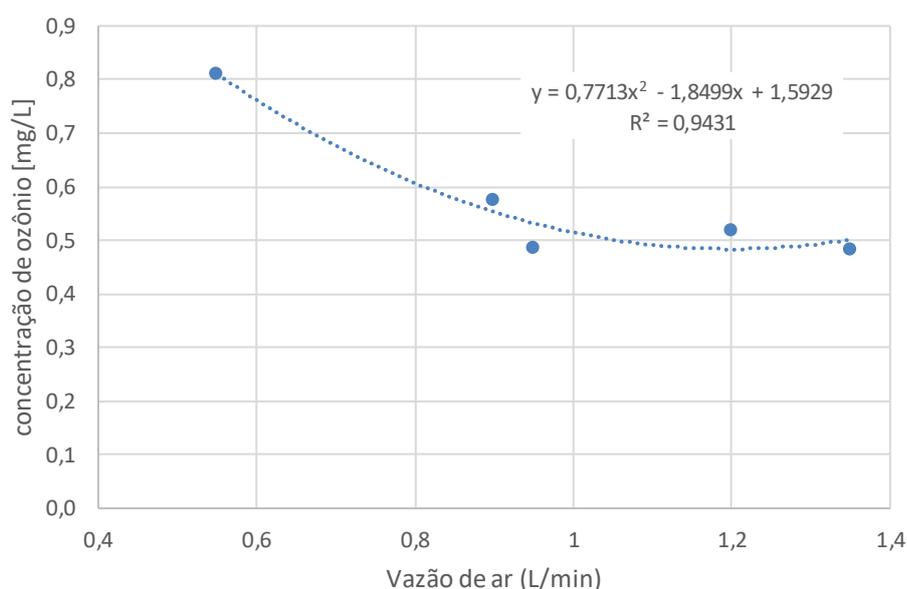


Gráfico 1 - Curva de calibração - Relação entre vazão da solução gasosa bombeada e a concentração de O₃ efetivamente transferida à massa líquida. Fonte (Autor)

Para reator de bancada, as perdas de carga referentes ao bombeamento de ar foram mantidas juntamente com a manutenção da coluna d'água, assim, permitindo uma vazão de 1,35 L/min, em todas as baterias de amostragem. Dessa forma, o sistema proposto, após a calibração, apresentou uma taxa de aplicação de ozônio na massa líquida de 40,60 mg/h \pm 1,62.

5.1 CURVAS DE DECAIMENTO EM FUNÇÃO DA OZONIZAÇÃO

De um modo geral, o ozônio reage com matéria orgânica na água através de reações diretas e indiretas (XINGXING E COLAB, 2023). A reação direta é a reação das moléculas de ozônio com a matéria orgânica. Na reação indireta, o ozônio primeiro se decompõe em meio

aquoso para produzir radicais livres oxidantes fortes (principalmente $\cdot\text{OH}$) e então os radicais livres reagem com a matéria orgânica. Em geral, a reação direta do ozônio com a matéria orgânica tem forte seletividade e é mais fácil atacar substâncias com dupla ligação na estrutura. A taxa de reação do ozônio com alguns compostos orgânicos pequenos (como o ácido oxálico, ácido acético, etc.) é muito baixa, de modo que o produto final de compostos orgânicos oxidados por ozônio é principalmente pequenos ácidos orgânicos (GUANGFEI E COLAB, 2020). Pelo contrário, $\cdot\text{OH}$ produzido pela decomposição de ozônio em água não tem seletividade na reação com matéria orgânica, e a constante de velocidade de reação é alta. Pelo fato de que $\cdot\text{OH}$ tem forte potencial de oxidação e reage rapidamente com matéria orgânica, uma série de tecnologias avançadas de oxidação destinadas a promover a decomposição de ozônio e produzindo $\cdot\text{OH}$ foram produzidas com base na oxidação do ozônio.

Para fins de análise da eficiência do reator piloto de ozônio na eliminação de poluentes foram realizados testes de decaimento da concentração de azul de metileno e azul de metileno adicionado ao efluente decantado.

5.1.1 TESTES COM AZUL DE METILENO

Os resultados de decaimento da concentração de azul de metileno foram monitorados a partir de medição espectrofotométrica no comprimento de onda 665 nm.

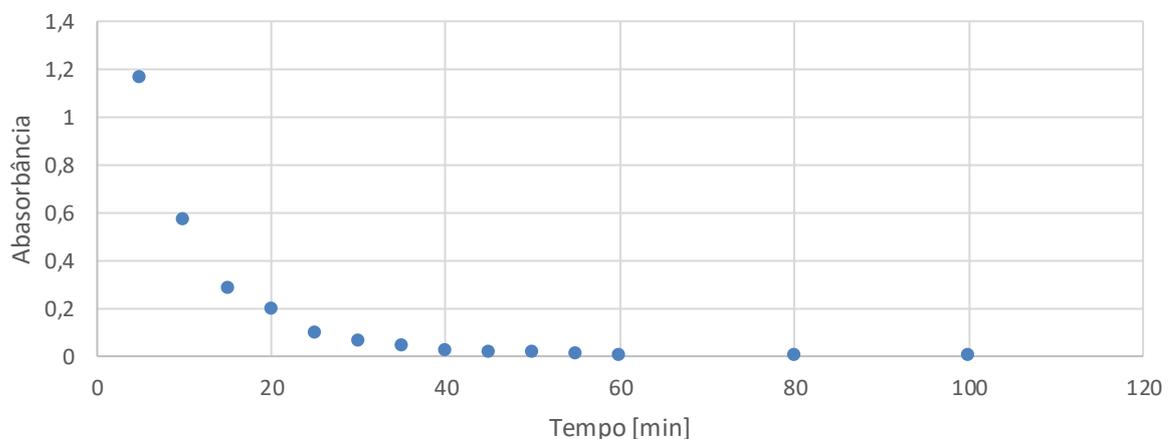


Gráfico 2 - Representação cinética do decaimento da concentração de azul de metileno em solução sob aplicação de ozônio. $\lambda=665\text{nm}$. Fonte: Autor.

5.1.2 SOLUÇÃO DE EFLUENTE DECANTADO (2) + AZUL DE METILENO

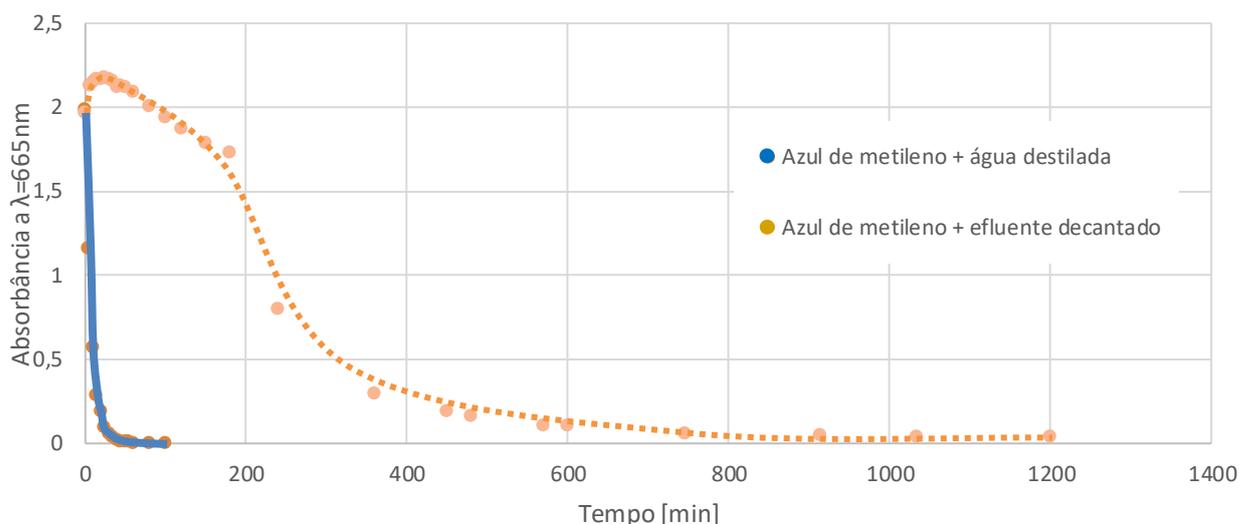


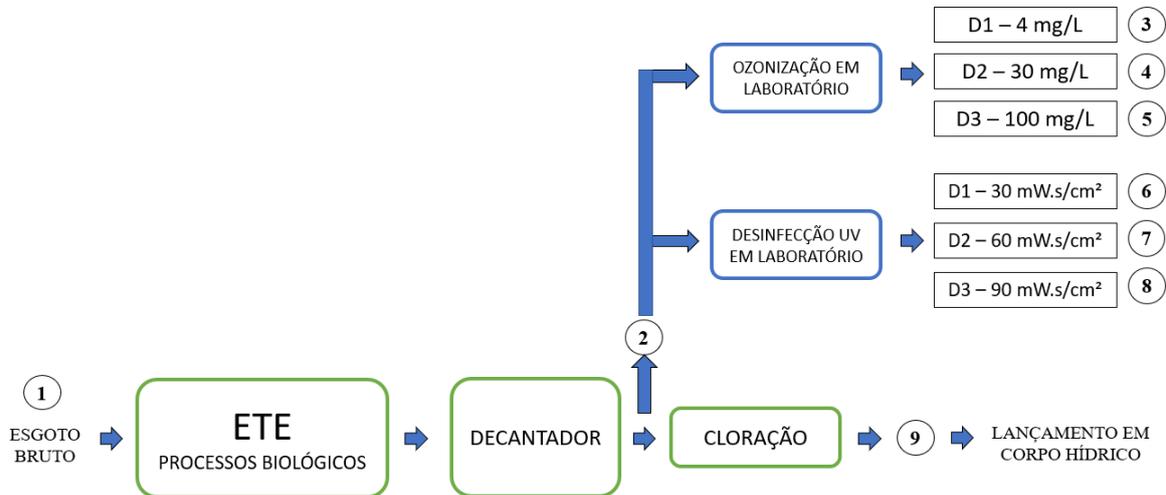
Gráfico 3 - Representação comparativa da cinética de decomposição de uma solução pura de azul de metileno e uma solução de azul de metileno com efluente sanitário decantado. Fonte: Autor.

A curva de decaimento na mistura complexa do efluente apresentou um aumento intermediário da absorbância medida para o comprimento de onda 665 nm, provavelmente, devido à formação de subprodutos da ozonização da solução, os quais devem absorver a 665 nm. Os resultados demonstraram que o azul de metileno foi degradado eficientemente em solução pelo processo de ozonização, tanto quando colocado isoladamente em solução, quanto colocado na mistura complexa de substâncias, como o efluente, embora o tempo necessário para esse efeito tenha sido maior. Ou seja, a presença de outras substâncias na solução afetou a degradação do azul de metileno no aspecto temporal. Tal efeito pode ser explicado pelo fato de que a carga de ozônio efetivamente recebida pelo azul de metileno, quando puro em solução, foi bem maior do que a recebida quando misturado com outras substâncias. Em outras palavras, como descrito acima (GUANGFEI E COLAB, 2020), o alto potencial oxidante do ozônio vem do fato de que este, preferencialmente, se degrada em solução aquosa com valores de $\text{pH} > 7$, gerando radicais hidroxil, capazes de desencadear reações em cadeia inespecíficas. Assim, no efluente, os radicais hidroxil reagem com muitas outras substâncias, concomitantemente. Porém, o resultado foi positivo na medida em que demonstrou a possibilidade de degradação de um dado metabólito, mesmo em uma mistura diversa de componentes. Por outro lado, o resultado exemplifica a complexidade dos mecanismos que estão operantes na degradação de efluente sanitário.

Os resultados ainda demonstraram que a carga de ozônio e o tempo necessário para degradar uma determinada substância especificamente, numa mistura complexa, deve ser otimizada, dependendo da composição da mistura.

5.2 ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS

Figura 6 - Locais de coleta das amostras no layout do sistema de tratamento (D=Dose). Fonte: Autor.



Os resultados obtidos nas análises físico-químicas são resumidos na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 - Dados físico-químicos comparativos entre as amostras, obtidos como resultados dos tratamentos com ozônio e UV. Fonte: Autor.

AMOSTRA	TURBI DEZ [uT]	COR Aparente [mg PtCo/L]	pH	CONDUTI VIDADE [mS]	AMÔNIA [mg/L]	FENOL- FOLIN [mg/L]
1 - BRUTO	122,00	1760	7,04	1,11	1,67 ±0,36	17,54 ±0,75
2 - DECANTADO	2,90	137	6,70	1,37	4,21 ±0,02	1,68 ±0,14
3 - O ₃ - 4mg/L	4,11	102	7,66	1,30	4,14 ±0,03	0,58 ±0,16
4 - O ₃ - 30mg/L	2,57	94	7,88	1,35	4,15 ±0,03	0,16 ±0,22
5 - O ₃ - 100mg/L	1,71	94	7,83	1,36	4,15 ±0,02	0,00 ±0,15
6 - UV - 30 mW.s/cm ²	3,11	434	6,94	1,23	4,31 ±0,03	1,12 ±0,14
7 - UV - 60 mW.s/cm ²	1,96	102	6,86	1,33	4,22 ±0,03	1,06 ±0,15
8 - UV - 90 mW.s/cm ²	2,06	239	6,97	1,51	4,13 ±0,03	1,06 ±0,01
9 - CLORADO	6,78	215	6,76	1,40	4,24 ±0,02	1,21 ±0,04

- 3 – Tempo de aplicação 5,9 min;
 4 – Tempo de aplicação 44,3 min;
 5 – Tempo de aplicação 147,8 min;
 6 – Tempo de aplicação 12,2 seg;
 7 – Tempo de aplicação 24,4 seg;
 8 – Tempo de aplicação 36,6 seg;
 9 – Tempo de aplicação 30 min.

Comparando os valores das amostras: 1 – Bruto e 2 – Decantado, podemos analisar a eficiência do sistema de lodo ativado na redução dos valores de turbidez. E comparando a 2 – Decantado com a 9 – Clorado, foi possível observar que o efluente clarificado na saída do

decantador (2) apresentou turbidez de 2,9 uT e que esta aumentou para 6,78 uT após a cloração. Isso se deve a reação dos ânions clorados com moléculas orgânicas que garante cor amarelada a solução.

No caso do processo de ozonização, fica clara a diminuição da turbidez com o aumento da dose de ozônio, mostrando que este é eficiente na remoção de turbidez. Essa remoção, provavelmente, é proveniente da mineralização completa das moléculas orgânicas responsáveis pela cor, produzindo CO_2 e H_2O (GUANGFEI E COLAB, 2020).

Para a aplicação de UV-C, os valores de turbidez para dose mais fraca de 30 mW.s/cm² (6-UV30 = 3,11 uT) apresentou um valor ligeiramente maior do valor da amostra saindo do sistema de lodo ativado pelo decantador (2-Decantado = 2,90 uT). Esse fenômeno indica que, analogamente ao experimento da solução com Azul de metileno no efluente, os primeiros passos da reação levaram a formação de subprodutos que conferem turbidez ao efluente. Quando aplicada uma dose maior como: 7-UV60 e 8-UV90, a turbidez caiu para aproximadamente 2 uT, o que ainda é maior que o respectivo valor da maior dose de ozônio, mostrando que este último foi mais eficiente na remoção de turbidez.

Para o parâmetro cor aparente, os desempenhos das tecnologias foram semelhantes aos descrito para turbidez.

Em termos de pH, é importante observar o aumento, embora discreto, do pH para o efluente ozonizado em relação a todos os outros. Este fator tem grande influência nos mecanismos de reações químicas no processo de ozonização e pode ajudar a explicar alguns resultados obtidos, discutidos a seguir.

Tanto para o processo com ozônio, quanto com UV-C, não se observou uma variação significativa na condutividade, ao aplicar as doses mais baixas, seguidas pelo aumento das doses. Este é um resultado inesperado, uma vez que os possíveis subprodutos das reações de oxidação poderiam ser ácidos orgânicos de cadeia curta, os quais aumentariam a condutividade. A não formação de ácidos orgânicos em concentrações apreciáveis é também indicada pelo aumento do pH, para o processo de ozonização. Esse resultado pode ser devido à presença de espécies químicas de mineralização mais difícil, que inicialmente poderiam estar estabilizadas ou por formação de subprodutos da reação de degradação, desprovidos de carga. Ou, na hipótese mais provável, a condutividade dos efluentes é basicamente devida à presença de sais. Quanto ao fato de as amostras tratadas com cloro (9 – CLORADO) terem condutividade ligeiramente maior que a amostra decantada (2 – DECANTADO), isso se deve a presença

provável dos íons clorados que são persistentes na massa líquida por mais tempo (PINTO et al, 2020).

Para amônia, não foi observada redução de concentração com a cloração, comparando-se as amostras 2- DECANTADO e 9- CLORADO), como era esperado. Pós ozonização, observou-se uma discreta redução de concentração de nitrogênio amoniacal, não dependente da dose de ozônio empregada. É importante ressaltar a existência de duas espécies de N – NH_4^+ e NH_3 em equilíbrio, em solução aquosa, e que esse equilíbrio depende do pH da solução. Para valores de $\text{pH} < 7$, a forma de íon amônio (NH_4^+) domina, enquanto em $\text{pH} > 7$, a quantidade de amônia livre (NH_3) aumenta significativamente (Khuntia e colab, 2013). Segundo Hoigné e Bader (1978) ozônio não pode oxidar NH_4^+ , mas pode oxidar amônia livre direta ou indiretamente. Portanto, a taxa de degradação de amônia por ozônio é influenciada pelo pH da solução, e a amostra inicial (decantado) ozonizada estava com pH ligeiramente abaixo de 7, $\text{pH}=6,70$. Tal fato pode explicar a baixa eficiência de redução de amônia no presente estudo, porém, dos dados da literatura, tal taxa poderia aumentar consideravelmente se o valor de pH fosse maior. Ainda segundo Khuntia e colab (2013), durante a reação da amônia com o ozônio, o pH do meio aquoso permanece inalterado e o efluente final tratado teria o mesmo pH, para soluções de pH inicial menor do que 8. Este efeito não foi observado neste estudo, indicando que outros fatores foram operantes na determinação do pH final. Os produtos da reação de ozonização de amônia reportados são nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e N_2 (KHUNTIA E COLAB, 2013). No presente estudo, não ocorreu alteração da concentração de nitrato após o processo de ozonização.

Estudos mais aprofundados poderiam identificar os caminhos da reação química através de identificação dos subprodutos formados no efluente sanitário, por exemplo, por cromatografia.

Nos esgotos sanitários, os fenóis são geralmente provenientes de produtos de limpeza, mas podem ter origens bastante diversas (ANKU et al, 2017). No efluente DECANTADO pode ser observada a expressiva remoção de 90% dos fenóis no sistema de lodo ativado estudado. Quando da utilização da tecnologia de ozonização, essa concentração caiu gradativamente à medida que se aumentou a dose, chegando a níveis não detectáveis pelo equipamento, mesmo utilizando o método Fenol-Folin. No entanto, UV-C não tem a mesma eficiência, apesar de apresentar degradação. Esta, mesmo na maior dose estudada, não superou a ozonização na menor dose estudada. Uma pequena diminuição da concentração dos fenóis foi observada com

a aplicação da cloração, porém essa diminuição pode não ser desejada, visto que é conhecida a formação de subprodutos organoclorados que geralmente são tóxicos, como os trihalometanos provenientes de cloração em sistemas de tratamento de água potável (PINTO et al, 2020).

5.3 ANÁLISES ECOTOXICOLÓGICAS

5.3.1 TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA MAGNA*

Resultados dos testes de toxicidade aguda com neonatos de *Daphnia magna* expostos a diferentes concentrações de efluentes tratados.

5.3.1.1 EFLUENTE BRUTO (1-BRUTO) e EFLUENTE (9 - CLORADO)

Tabela 8 - Avaliação de toxicidade aguda com *Daphnia magna*, no período de 48 h, para efluente bruto e clorado, com n inicial = 15 indivíduos. Fonte: Autor.

Concentração do efluente (%)	Mortalidade – EF	Mortalidade – EF	Percentual de mortalidade	
	bruto (número de indivíduos)	clorado (número de indivíduos)	EF bruto	EF clorado
Controle (0.0)	0	0	0%	0%
6.25	0	0	0%	0%
12.50	4	2	26,6 %	13,3%
25.00	12	4	80%	26,6%
50.00	15	6	100%	40%
100.00	15	15	100%	100%

Para o EF bruto, pelo método “SPEARMAN-KARBER” a EC_{50} foi estimada em 16,88%, sendo os intervalos de confiança superior 20,90% e inferior 13,64%, para o nível de 95%.

5.3.1.2 EFLUENTE (9 - CLORADO)

Para o EF clorado, pelo método “SPEARMAN-KARBER” a EC_{50} foi estimada em 40,61%, sendo os intervalos de confiança superior 52,97% e inferior 31,14%, no nível 95%.

5.3.1.3 *DEMAIS AMOSTRAS*

As outras amostras testadas, decantado e os tratados com ozônio e U.V., não apresentaram mortalidade suficiente para o cálculo da EC_{50} , nas concentrações testadas (6.25, 12.5, 25, 50 e 100%) (resumo na Tabela 9.)

Tabela 9 - Mortalidade de Daphnias em teste de toxicidade aguda, com amostras de efluentes tratados com ozônio e UV, no período de 48 h, n= 15 indivíduos. Fonte: Autor.

Amostra	Mortalidade (número de indivíduos)	Concentração do efluente testada*
Água destilada ozonizada	0	100%
2 - Decantado	0	100%
3 - Efluente decantado ozonizado (dose 4 mg/L)(6 min)	2	100%
4 - Efluente decantado ozonizado (dose 30 mg/L)(44 min)	0	100%
5 -Efluente decantado ozonizado (dose 100 mg/L)(148 min)	0	100%
6 - UV 30 mW.s/cm²(12,2 s)	3	100%
7 - UV 60 mW.s/cm²(24,4 s)	2	100%
8 - UV 90 mW.s/cm²(36,6 s)	5	100%

Conforme esperado, a maior toxicidade aguda foi observada no efluente entrando na ETE estudada (1 – BRUTO) (EC_{50} -16,88%), seguida pela amostra de saída da estação de tratamento (9-CLORADO) (EC_{50} -40,61%). Isso se deve ao fato de o cloro ser persistente na massa líquida por muito mais tempo que as outras duas tecnologias de desinfecção (PINTO et al, 2020). Isso mostra que apesar de esterilizado pelo cloro contra a proliferação de doenças de veiculação hídrica, o efluente clorado é tóxico quando lançado ao corpo receptor aos organismos benéficos e responsáveis por funções ecológicas importantes, da mesma forma que é tóxico para os organismos patogênicos na saída da ETE. Nota-se que a esterilização UV-C apresenta toxicidade menor que a cloração devido ao fato de não ser uma substância e sim uma radiação, que cessa após a aplicação, porém, podendo gerar subprodutos. Assim, efluentes tratados com UV ainda apresentam toxicidade com tendência de aumento com a dose aplicada. Isso se deve ao fato, provavelmente, da formação de subprodutos tóxicos a partir dos componentes do efluente decantado, que não apresentavam toxicidade aguda. Ou seja, as espécies presentes inicialmente nesse efluente não eram tão tóxicas quanto subprodutos formados durante o processamento.

Para a ozonização, observou-se a mortalidade de 2 indivíduos, na menor dose de ozônio. Destaca-se a ausência de mortalidade no efluente antes da aplicação de ozônio (2 – DECANTADO). Pode-se concluir que os subprodutos da oxidação por ozônio, em dose baixa, são capazes de conferir toxicidade aguda ao efluente, porém após o aumento da dose a toxicidade desaparece, mostrando que os subprodutos da oxidação incompleta gerados pela dose anterior foram suficientemente degradados, extinguindo a toxicidade aguda do efluente, para estes organismos.

5.3.2 ECOTOXICIDADE CRÔNICA

5.3.2.1 TESTE DE REPRODUÇÃO COM *DAPHNIA MAGNA*

Testes de reprodução com *Daphnia magna* (21 dias) expostas a diferentes amostras de EF.

Tabela 10 - Média dos resultados das quadruplicatas do teste de reprodução de 21 dias. Fonte: Autor.

Amostra	Número de neonatos/por fêmea na amostra
Grupo controle	85,25
1 - BRUTO (à 10%)^a	0,33(redução 99,99%)
2 - DECANTADO (à 50%)^b	1,47(redução 98,2%)
9 – CLORADO (à 25%)^c	4,15(redução 94,9%)
5 –OZÔNIO (à 100%) 4 mg/L	NR*
5 –OZÔNIO (à 100%) 30 mg/L	NR *
5 –OZÔNIO (à 100%) 100 mg/L	0,00 (redução de 100%)
7 - UV 60 mW.s/cm² (à 100%)	5,00(redução 93,9%)

*NR – as fêmeas expostas aos respectivos efluentes não completaram o período de 21 dias.

As concentrações de efluente utilizadas (a, b e c) foram estimadas com base na EC50 (48h), na tentativa de que nenhum indivíduo morresse ao longo do experimento. Por este motivo, as concentrações não foram as mesmas para todos os efluentes. Porém, esse raciocínio não se mostrou efetivo ou sempre válido, uma vez que, embora os indivíduos não tenham morrido em 48h, observou-se mortalidade em tempos superiores, inferiores a 21 dias.

Apenas nos controles é que todos os indivíduos chegaram vivos e se reproduzindo até o final do experimento de 21 dias. O mais tóxico foi o ozonizado (sem diluições) com 100% de redução em relação ao controle, seguido do bruto diluído (10% da solução) tendo redução de

99,99% em relação ao controle, seguido do decantado diluído (50% da solução) com número de neonatos ainda bastante reduzido (redução de 98,2% em relação ao controle); seguido do clorado diluído (25% da solução) com redução de 94,9% e por último o efluente tratado com U.V (sem diluição, amostra 7) com redução 93,9% em relação ao controle.

Dessa forma, nota-se que em termos ecotoxicológicos, a alternativa de desinfecção UV tem discretamente melhor desempenho do que o processo com ozônio, porém, ainda assim bastante tóxico, pelo menos nos intervalos de tempo estudados e efluentes a 100%.

A ozonização apesar de apresentar um melhor desempenho na degradação de fenóis, que são compostos de grande potencial toxicológico (Tabela 7), no teste crônico apresentou desempenho baixo na remoção de toxicidade. Isso se deve, provavelmente, a formação de subprodutos da oxidação com potencial toxicológico, como identificado pela literatura (PASCHOALATO, 2008).

5.3.2.2 TESTE DE ECOTOXICIDADE COM EMBRIÃO DE *DANIO RERIO*

Tabela 11 - Resultados de teste toxicológico com embrião de *Danio rerio* (96h) FET - 30 ovos por placa, durante 96h. Fonte: Autor.

Amostra	Resultado
Grupo controle	94% viáveis, sem nenhuma modificação morfológica aparente – 6% de ovos coagulados.
Água controle ozonizada Após 30 min ¹	100% viáveis – nenhum morto em 96h (95% dos ovos eclodiram)
Água controle ozonizada 1 semana após ²	73% viáveis, 27% dos ovos coagulados
1 –EF BRUTO à 100%	0% viáveis – todos mortos em 24 hpf – retardo no desenvolvimento dos somitos.
1 –EF BRUTO à 50%	80% com desenvolvimento anormal, letárgicas, com edema, má formação da nadadeira caudal e coluna vertebral – 43% vivos em 96 hpf, apenas 6% das larvas normais.
2 – EFDECANTADO100%	0% viáveis após 48hpf – todos coagulados
2 –EF DECANTADO à 50%	76% com coluna vertebral curvada, batimento cardíaco normal, ativas (92 hpf)
3 –EF Ozônio 4 mg/L à 100% Após 30 min ¹	0% viáveis em 24h
3 –EF Ozônio 4 mg/L à 100% 1 semana após ²	57% de embriões viáveis (10% dos embriões com edema – 96h); 33% de ovos coagulados
5 –EF Ozônio 100 mg/L à 100% 1 semana após ²	60% viáveis – 14% com edema e 26% de ovos coagulados
7 –EF UV 60 mW.s/cm²	65% viáveis, sem modificações morfológicas aparentes - 35% de ovos coagulados
9 –EF CLORADO à 100%	0% viáveis - todos os ovos coagulados nas primeiras 6h
9 – EF CLORADO à 50%	Todas com desenvolvimento anormal, modificações morfológicas na cauda, coluna vertebral curvada e aparelho bucal – 30% mortas em 72 hpf – 100% mortos em 96 hpf.

¹30 min após a aplicação do ozônio a amostra foi submetida ao teste.

²1 semana após a aplicação do ozônio a amostra foi submetida ao teste

Os tratamentos empregados para o efluente, com ozônio (após 1 semana) e U.V., reduziram os efeitos tóxicos sobre os embriões expostos, principalmente o U.V. Mesmo assim, em relação ao controle, a viabilidade dos ovos foi bem menor com ambos os tratamentos U.V e ozônio. O tratamento com cloro foi o que mais apresentou efeitos deletérios nos ovos fertilizados, nas primeiras 6hpf. Fato este que se deve ao efeito residual do cloro e sua toxicidade (PINTO et al, 2020).

Foi testado se apenas o tratamento com ozônio em água dos aquários produzia toxicidade. A água do controle ozonizada, exposta nos primeiros 30 min, não apresentou efeito tóxico para os embriões, sendo que 95% dos ovos eclodiram (96h) e 5% das larvas que eclodiram morreram em 96h. A água do controle depois de uma semana ozonizada apresentou 73% de viabilidade dos ovos e embriões normais. O tratamento com ozônio nos primeiros 30 minutos de exposição, nos efluentes (Bruto, decantado, clorado), apresentou-se muito tóxico (100% dos embriões inviáveis). Após 1 semana, depois do tratamento com ozônio, o efeito tóxico dos efluentes decresceu. Logo, com tempo para a reação de degradação dos subprodutos tóxicos da ozonização ocorrer, é possível diminuir a toxicidade do efluente. Como já mencionado anteriormente, Young Ku e colaboradores (1996) demonstraram que, em solução aquosa, a decomposição do ozônio aumenta rapidamente com o aumento da alcalinidade. Foi proposto que ozônio pode reagir com H_2O e OH^- para produzir radical hidroxil, que possui um potencial de oxidação muito alto (2,8 V), capaz de iniciar uma série de reações em cadeia, inespecíficas. A presença de tais radicais, em especial, em tempos curtos após a ozonização, pode explicar a alta toxicidade de soluções aquosas de ozônio, como demonstrado neste estudo. Os dados descritos na literatura com relação a este parâmetro, toxicidade são bastante controversos.

A molécula do ozônio e os subprodutos de decomposição são altamente instáveis, reagem rapidamente e não são, portanto, persistentes na solução, porém o mesmo não pode ser afirmado para os subprodutos da sua reação com os componentes do efluente. O que pode explicar o fato da diferença de toxicidade para o tempo após ozonização até a exposição ao teste (YOUNG KU E COLABORADORES, 1996).

Confirmando os dados do teste de toxicidade crônica de reprodução de *Daphnias*, o teste com os embriões também apontou a desinfecção UV como a melhor alternativa do ponto de vista

ecotoxicológico. A ozonização, apesar do bom desempenho de parâmetros físico-químicos (Tabela 10 e Tabela 11), teve baixo desempenho na remoção de toxicidade crônica do efluente. Em termos de ecotoxicidade aguda, a tecnologia de desinfecção por cloração é a alternativa mais tóxica. Para o teste agudo com *Daphnia magna* a EC50 da amostra desinfetada com cloro foi de 40,61%, já para as amostras desinfetadas com ozônio e UV, não ocorreram mortes suficientes para o cálculo da EC50. Porém, quando comparado os efeitos crônicos (longa exposição) o ozônio e o cloro mostraram-se mais tóxicos.

6 CONCLUSÃO

A primeira conclusão importante é a de que o teste para toxicidade aguda usando *Daphnias* não é um bom teste para este tipo de efluente. Apesar de o efluente desinfetado por ozonização ser o de melhor desempenho para os parâmetros físico-químicos (Cor, Turbidez, Amônia e Fenóis), bom desempenho no teste de toxicidade aguda e de teoricamente não ter efeito residual no efluente, os subprodutos das suas reações são persistentes e provocaram alterações importantes nos organismos analisados em testes crônicos com exposições de longo prazo. Isto é observado nos testes com exposição das amostras a embriões de *Danio rerio*, onde a toxicidade crônica apresentada em ordem crescente para as tecnologias de desinfecção foi UV<O₃<Cl.

Dessa forma, as três tecnologias têm desempenhos diferentes conforme a tabela abaixo.

Tabela 12 - Desempenho das tecnologias de desinfecção em relação aos parâmetros. Fonte: Autor.

PARÂMETRO	MELHOR		PIOR
Parâmetros físico químicos	O ₃	UV-C	Cl
Toxicidade aguda (<i>Daphnia magna</i>)	O ₃	UV-C	Cl
Toxicidade crônica (<i>Danio rerio</i>)	UV-C	O ₃	Cl

Estudos mais aprofundados devem ser feitos em busca do tempo de retenção para a amostra ozonizada reagir e estabilizar sua toxicidade. Para isso, o uso de cromatografia com as amostras expostas a diferentes doses, por diferentes períodos poderá detectar as moléculas intermediárias das reações, onde pode se obter melhor entendimento da toxicidade, estabilidade, solubilidade, reatividade que baseariam um melhor manejo das tecnologias de desinfecção do esgoto sanitário.

7 REFERÊNCIAS

ANKU, William W. ; MAMO, Messai A.; GOVENDER, Penny P. **Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods**. INTECH open science | open minds. Chapter 17. p 419-443. 2017.

APWA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 23ª edição, 2017.

ASSADI, Aymen Amine. **Développement d'un procédé de couplage réacteur plasma DBD-réacteur photocatalytique pour le traitement des effluents gazeux : du laboratoire à l'application industrielle**. These. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes - ENSCR. 2012. 275 pages.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.469**: Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras. ABNT/CEE-106 Análises Ecotoxicológicas. 16/12/2015.

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C. H. L.; MATIAS, W. G. **Avaliação da toxicidade de efluentes gerados em uma indústria têxtil catarinense**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BERTOLLETTI, E. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. 2 ed. CETESB, São Paulo, 2013.

BOGI, C. et al. **Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria***. Environmental Research, v. 93, n. 2, p 195-201, 2003.

COSTA, Guilherme.; ASSADI, A. A. ; GHADA, S. G. ; BOUZAZA, A. ; WOLBERT, D. . **Study of butyraldehyde degradation and by-products formation by using**

a surface plasma discharge in pilot scale: Process modeling and simulation of relative humidity effect. Chemical Engineering Journal (1996), 2017.

DIAS, Virginia Dantas; **Radiação ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes secundários de esgoto sanitário.** 2001, Dissertação (Mestrado em hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia São Carlos – Universidade de São Paulo.

DI BERNARDO, Luiz; PAZ, Ludya Patricia Sabogal. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de água.** São Carlos: Editora LDIBE LTDA, 682p. Vol. II. 2008.

GELDRICH, E.E. **La Ameaza Mundial de los Agentes Patógenos Transmitidos por el Agua. La Calidad del Agua Potable em América Latina. Ponderación de los Riesgos Microbiológicos Contra los Riesgos de los Subproductos de la Desinfección Química.** ILSI Argentina. OPS/OMS. 1996.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. **Ozonation of Water: Kinetics of Oxidation of Ammonia by Ozone and Hydroxyl Radicals.** Environ. Sci. Technol. 1978, 12, 79.

IBGE, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html>. Acesso em: 14 fev 2024.

JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSÔA, Constantino Arruda. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** 7. Ed. Rio de Janeiro, 1050 p. 2014.

KHUNTIA, S.; MAJUMDER, S. K.; GHOSH, P. **Microbubble-Aided Water and Wastewater Purification: A Review.** Rev. Chem. Eng. 2012, 28, 191.

KUMAR, P.; SATHYAMURTHY, N. **An ab initio quantum chemical investigation of the structure and stability of ozone-water complexes.** Chemical Physics, Volume 415, 29 March 2013, Pages 214-221

LI, X.; FU, L.; CHEN, F.; ZHAO, S.; ZHU, J.; YIN, C. **Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview**. Catalysts 2023, 13, 342.

LIMA, D. R. S., TONUCCI, CALDEIRA, M., LIBÂNIO, M., AQUINO, S. F. D.. **Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção**. Eng Sanit Ambient, v.22 n.6, 2017. 1043-1054p.

Lei 6938 de 31 de Agosto de 1981. Política Nacional de Meio Ambiente.

Lei 9433 de 08 de Janeiro de 1997. Política Nacional de Recursos Hídricos.

LIMA, D. R. S., TONUCCI, CALDEIRA, M., LIBÂNIO, M., AQUINO, S. F. D.. **Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção**. Eng Sanit Ambient, v.22 n.6, 2017. 1043-1054p.

LOPES, Alvaro Teixeira. **Ecotoxicologia**. Universidade Évora, Faculdade de Farmácia, Lisboa. 2002.

METCALF & EDDY; **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 3 ed. N. Y. Mc Graw-Hill, 1334 p. 1991

MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M.G.J. **Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination**. Biotechnology Advances, Volume 26, Issue 6, November–December 2008, Pages 610-617.

OECD (2004), Test No. 202: **Daphnia sp. Acute Immobilisation Test**, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris, 2004

OECD (2012), Test No. 211: **Daphnia magna Reproduction Test**, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris, 2012.

OECD (2013), Test No. 236: **Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test**, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris, 2013.

PAIVA, Anabelle Barroso de. **Avaliação de risco ambiental utilizando parâmetros físico-químicos e biológicos no Rio Canoas/SC**. Florianópolis, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 95 f. 2004.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L.. **Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 13, n. 3, p. 313-322, Set. 2008.

PINTO, Marta Laranjeiro; BALTAZAR, Ana Lúcia. **Presença de trihalometanos na água: potenciais riscos**. ACTA PORTUGUESA DE NUTRIÇÃO 21, p - 32-37. 2020.

PORTARIA Nº 017/02 – FATMA. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providência. 18/04/2002.

PREIS, S.; KLAUSON, D.; GREGOR, A. **Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry**. Journal of Environmental Management, Volume 114, 15 January 2013, Pages 125-138.

Resolução CONAMA Nº 430. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministério de Meio Ambiente. Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. 13 de Maio de 2011.

Resolução CONAMA Nº 357. Classificações dos corpos d'água e padrões de lançamento de efluentes. Ministério de Meio Ambiente. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. 17 de Março de 2005.

RICHADSON, S.D.; THRUSTON, A.D.; CAUGHRAN, T.V.; CHEN, P.H.; COLLETTE, K.M.;SCHENCK, B.W.; LYKINS, C.;RAV-ACHA; GLEZER, V.

Identification of New Drinking Water Disinfection Byproducts From Ozone, Chlorine Dioxide, Chloremine, And Chlorine. Water, Air, and Soil Pollution 123: 95-102. 2000.

RICHARDSON, S. D. ; PLEWA, M. J. ; WAGNER, R. S. ; DEMARINI, D. M. .
Occurrence, genotoxicity, end carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. Mutation Research 363. P 178-242. 2007.

ROBINSON, C. D. et al.. **Effects of sewage effluent and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus minutus*, Pallas).** Aquatic Toxicology, v. 62, p. 119-134, 2003.

RODIER, J. (1996) **L'Analyse de l'eau. eaux naturelles, eaux résiduelles, eau de mer.** 8ème Edition, DUNOD, Paris, 1383 p.

SOLÉ, M. et al. **Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface water from the Catalanian area (NE Spain).** Environmental Science Technology, v. 34, p. 5076-5083, 2000.

SPERLING, V. M. **Introdução a Qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 4ª edição. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

STAIKOVA, M.; DONALDSON, D.J. **Water complexes as catalysts in atmospheric reactions.** Physics and Chemistry of the Earth, Part C: Solar, Terrestrial & Planetary Science, Volume 26, Issue 7, 2001, Pages 473-478.

VANDENBROUCKE, A. M.; MORENT, R.; GEYTER, N. De.; LEYS, C. **Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement.** Journal of Hazardous Materials, Volume 195, 15 November 2011, Pages 30-54.

VAN DURME, J.; DEWULF, J.; LEYS, C.; VAN LANGENHOVE, H. **Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review.** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 78, Issues 3–4, 7 February 2008, Pages 324-333.

XINGXING L. , LI F., FEI C. , SHICHAO Z., JIANGWEI Z. and CHENGLIANG Y..**Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview.** Catalysts 2023, 13, 342

YOUNG K., WEI-JENG S., and YUNG-SHUEN S. **Decomposition Kinetics of Ozone in Aqueous Solution.** Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 3369-3374

ZAGATTO, Pedro A.; BERTOLETTI, Eduardo. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações.** 2. ed. São Paulo: Rima, 472 p. 2008.

ZIETZSCHMANN, R. F. ; MITCHELL, L. ; JEKEL, M. . **Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption.** Water Research, Vol. 84, 1 November 2015, Pages 153-160, ISSN 0043-1354.

8 APÊNDICE

8.1 CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

Foram realizadas calibrações do equipamento de espectrofotômetro com a finalidade de gerar equações precisas da relação da absorbância medida com as concentrações das soluções, para os parâmetros a serem determinados. Deste modo, seguem as tabelas de concentrações e absorbâncias medidas, juntamente com o respectivo gráfico.

8.1.1 AZUL DE METILENO

Quadro 1 – Relação de concentrações e absorbâncias do azul de metileno para determinação da curva de calibração.

Solução padrão	mg/L	A
P1	1000	1,194
P2	500	0,607
P3	100	0,12
P4	10	0,013
P5	1	0,003

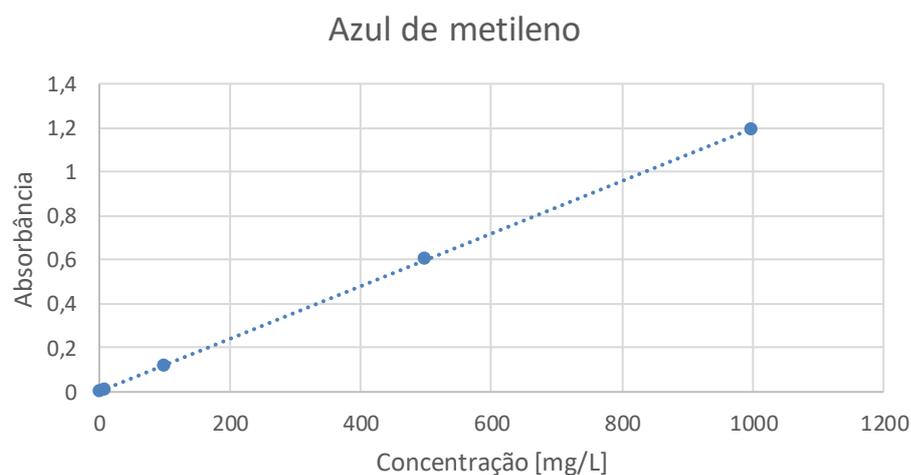


Gráfico 4 – Representação gráfica da curva de calibração do azul de metileno.

8.1.2 AMÔNIA

Quadro 2 - Relação de concentrações e absorbâncias da amônia para determinação da curva de calibração.

Solução padrão	C [$\mu\text{g/L}$]	Absorbância
P1	0,1	0,027
P2	0,5	0,306
P3	1	0,607
P4	2	1,234

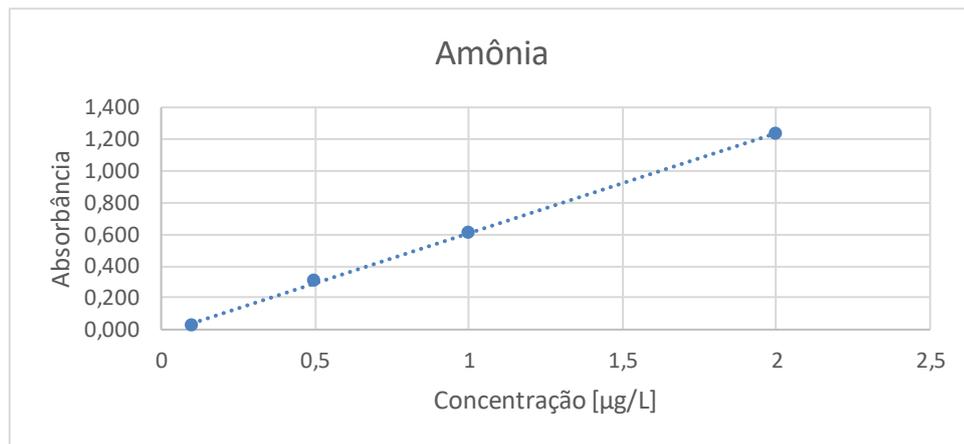


Gráfico 5 - Representação gráfica da curva de calibração da amônia.

8.1.3 FENÓIS TOTAIS - MÉTODO FOLIN

Quadro 3 - Relação de concentrações e absorbâncias dos fenóis pelo método Fenol-folin para determinação da curva de calibração.

Solução padrão	C [mg/L]	Absorbância
P1	1	0,103
P2	2	0,191
P3	4	0,338
P4	6	0,477

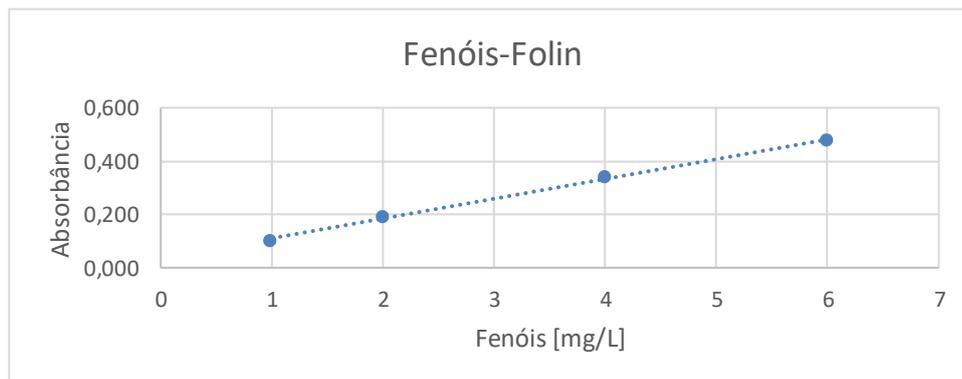


Gráfico 6 - Representação gráfica da curva de calibração dos fenóis medidos pelo método Folin.

8.1.4 DETERMINAÇÃO DE COR APARENTE

Quadro 4 - Relação de concentrações e absorbâncias cor aparente para determinação da curva de calibração.

Solução padrão	C [mgPtCo/L]	Absorbância
P1	500	0,117
P2	250	0,053
P3	100	0,014
P4	50	0,002

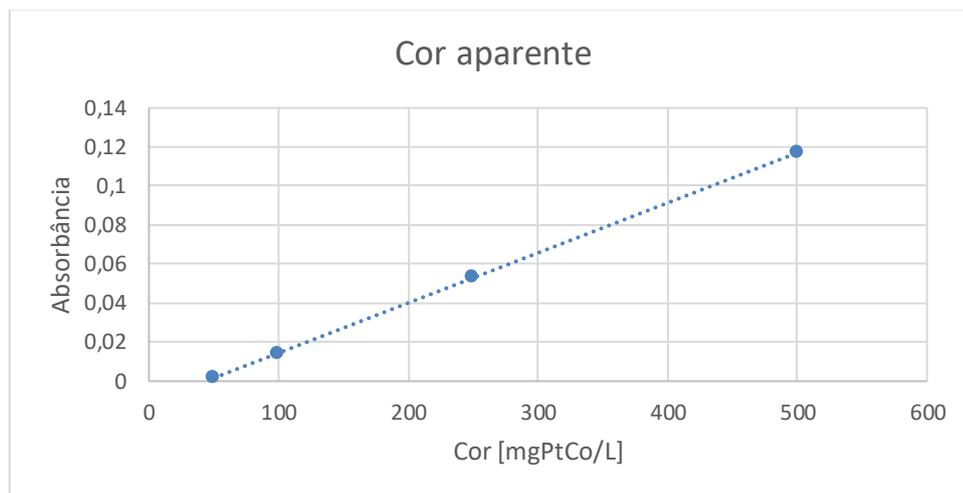


Gráfico 7 - Representação gráfica da curva de calibração de cor aparente.