

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISADORA CIRELE SANTANA

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE MACRONUTRIENTES E MICRO-
NUTRIENTE PRESENTE EM DIFERENTES TIPOS DE EFLUENTES
FRENTE AO TRATAMENTO DA OZONIZAÇÃO**

DOURADOS
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISADORA CIRELE SANTANA

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE MACRONUTRIENTES E MI-
CRONUTRIENTE PRESENTE EM DIFERENTES TIPOS DE EFLUEN-
TES FRENTE AO TRATAMENTO DA OZONIZAÇÃO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-
graduação em Ciência e Tecnologia Ambi-
ental para obtenção do título de Mestre em
Ciência e Tecnologia Ambiental.
Orientador: Profº Dr. Heberth Juliano Vieira
Co-orientador: Vinicius de Oliveira Ribeiro

DOURADOS

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S232a Santana, Isadora Cirele

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE MACRONUTRIENTES E MICRONUTRIENTE
PRESENTE EM DIFERENTES TIPOS DE EFLUENTES FRENTE AO TRATAMENTO DA
OZONIZAÇÃO [recurso eletrônico] / Isadora Cirele Santana. -- 2019.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Heberth Juliano Vieira.

Coorientador: Vinicius de Oliveira Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da
Grande Dourados, 2018.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Efluente. 2. qualidade da água. 3. fármacos. 4. ozônio. I. Vieira, Heberth Juliano. II.
Ribeiro, Vinicius De Oliveira. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "**Análise do comportamento de macronutrientes e micronutrientes presentes em diferentes tipos de efluentes frente ao tratamento da ozonização**", de autoria de **Isadora Cirele Santana**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Heberth Juliano Vieira
Presidente da banca examinadora

Prof. Dr. Marcos Henrique Pereira Wondracek
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Oldair Donizeti Leite - (Participação remota)
Membro Examinador (UTFPR)

Dourados/MS, 28 de setembro de 2018.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

UFGD
Universidade Federal
da Grande Dourados

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA AMBIENTAL
LINHA DE PESQUISA: Monitoramento físico, químico e biológico para o estudo de impactos ambientais

DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/ UFGD

Às 14h do dia 28/09/2018, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **Isadora Cirele Santana**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: Aprovada.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Oldair Donizeti Leite

Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira -PR

Dedico este trabalho aos meu pais, Maria Aparecida de Fátima Cirele e Lentules Guimarães da Silva, pelo suporte, apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por seu cuidado e por me fortalecer e permitir que este trabalho se tornasse realidade.

Ao meu Orientador Heberth Juliano Vieira, pelos inúmeros ensinamentos compartilhados, pela paciência, dedicação e confiança a mim depositada.

Ao meu amigo Herbert Lee, pela parceria, paciência, por compartilhar seus conhecimentos, por me ajudar em tudo que estava ao seu alcance e pelo exemplo de dedicação e força de vontade.

À minha amiga (Erma) Monyque Palagano, pela força, parceria e amizade.

A minha Vó Maria Creuza Sant'Ana, por estar sempre facilitando a caminhada e recheando-a com coxinhas, esfirras e carinho incondicional.

A todos os Professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse realidade.

Aos colegas de turma e laboratório, pelas experiências compartilhadas e pela contribuição no amadurecimento de ideias.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida.

À Secretaria do PPGCTA pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez. ”

(George Bernard Shaw)

LISTA DE ABREVIATURAS

APHA – American Public Health Association

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda biológica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

ETE – Estação de tratamento de esgoto

GOA – Laboratório do Grupo de Óptica Aplicada

HP – Hipocótilo

LECA – Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Aplicada

LMA – Laboratório de Microbiologia Aplicada

NA – Nitrogênio amoniacal

OD – Oxigênio dissolvido

PCA – Plate count agar

POA – Processos oxidativos avançados

RP – Raiz primária

SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto

SMZ – Sulfametoxazol

ST – Sólidos totais

STD – Sólidos totais dissolvidos

UFC – Unidade formadora de colônia

RESUMO

A qualidade da água resulta de fenômenos naturais ou através da ação antrópica e, pode ser representada através de parâmetros físicos, químicos ou biológicos. Cerca de 99,9% dos esgotos domésticos são constituídos de água, a fração restante é constituída por sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. As atividades antrópicas vêm causando a degradação dos ecossistemas aquáticos o que implica na indisponibilidade de água de boa qualidade para consumo. As concentrações de alguns compostos orgânicos presentes nos esgotos sanitários oferecem potencial de afetar a saúde humana. Alguns destes compostos são fármacos de uso humano e animal, produtos de limpeza, cosméticos e higiene pessoal que apresentam baixa eficiência de remoção em sistemas biológicos de tratamento. Diante desta problemática, os processos oxidativos avançados vem se destacando como nova tecnologia eficiente no tratamento de efluentes industriais e, a aplicação do ozônio vem sendo utilizada na remoção de alguns contaminantes. O presente trabalho teve por objetivo a avaliação do comportamento microbiológico, de cloreto, fosfato e sulfato, em diferentes tipos de efluentes, e do fármaco sulfametoxazol frente ao tratamento químico com ozônio. O aumento do tempo de ozonização ocasiona uma tendência de redução dos cloretos, enquanto os íons fosfato e sulfato apresentaram tendência de aumento de suas concentrações. A avaliação microbiológica apresentou um efeito bactericida e bacteriostático do ozônio para os efluentes das estações de tratamento e das pisciculturas, respectivamente. O teste de toxicidade demonstrou o efeito fitotóxico sobre a raiz primária da alface, exercido pelo fármaco Sulfametoxazol e, sua degradação com o aumento do tempo de ozonização.

Palavras-chave: efluente; qualidade da água; fármacos; ozônio.

ABSTRACT

The water quality results from natural phenomena or through anthropic action and can be represented by physical, chemical or biological parameters. About 99, 9 % of the domestics sewage has consisted of water, the remaining fraction consists of suspended and dissolved inorganic and organic solids. The anthropogenic activities have been causing degradation of aquatic ecosystems which implies the unavailability of good quality water for consumption. The concentrations of some organic compounds present in sanitary sewers have the potential to affect human health. Some of these compounds are human and/or animal use drugs and cleaning and personal hygiene products which have low removal efficiency in biological treatment systems. In view of this problem, the advanced oxidative processes have been highlighted as new efficient technology in the treatment of industrial effluents and the application of ozone has been used in the removal of some contaminants. The present work had the objective of evaluating the microbiological behavior, of the chloride, phosphate and sulfate ions in different types of effluents, and of the drug Sulfamethoxazole against the chemical treatment with ozone. As the ozonation time increased, chloride ions showed a tendency to decrease while phosphate and sulfate ions increased. The microbiological evaluation showed a bactericidal and bacteriostatic effect of ozone for treatment stations and fish farm effluents, respectively. The toxicity test demonstrated the phytotoxic effect on the primary root of the lettuce, exerted by the drug Sulfamethoxazole, and its degradation with the increased ozonation time.

Key Words: effluent; water quality; drugs; ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fases do tratamento preliminar.	24
Figura 2	Configuração do Sistema de Lagoas Australiano.	25
Figura 3	(a) Reações de decomposição de ozônio com formação de espécies radicalares. (b) Reações iniciadas por radical hidroxila.	34
Figura 4	Mecanismo de formação do ozônio na estratosfera.	34
Figura 5	(a) Teste de toxicidade (Esquema Experimental). (b) Interior da placa de Petri.	45
Figura 6	Gráfico Box do efeito da ozonização da solução contendo SMZ sobre o comprimento do hipocótilo (hp). Controle: água deionizada; SMZ 2×10^{-3} mol L ⁻¹ ; SMZ ₊₀ ; SMZ ₊₁₅ e SMZ ₊₃₀ .	52
Figura 7	Gráfico Box do efeito da ozonização de solução contendo SMZ sobre o comprimento da raiz primária. Controle: água deionizada; SMZ: solução padrão de SMZ 2×10^{-3} mol L ⁻¹ ; SMZ ₊₀ ; SMZ ₊₁₅ e SMZ ₊₃₀ .	53
Figura 8	Representação esquemática do crescimento das raízes de alface para os respectivos ensaios realizados. 1 – Controle: água deionizada; 2 – SMZ: solução padrão de SMZ 2×10^{-3} mol L ⁻¹ ; 3 – SMZ ₊₀ ; 4 – SMZ ₊₁₅ e 5 – SMZ ₊₃₀ .	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Potencial redox de alguns oxidantes.	33
Tabela 2	Procedimento experimental para construção da curva analítica do Cloreto.	40
Tabela 3	Procedimento experimental para construção da curva analítica do Fosfato.	41
Tabela 4	Procedimento experimental para construção da curva analítica do Sulfato.	42
Tabela 5	Comprimento médio das raízes de alface para cada ensaio realizado.	49
Tabela 6	Análise de Variância do comprimento do hipocótilo nos diferentes Ensaio do estudo da ozonização.	50
Tabela 7	Análise de Variância do comprimento da raiz primária nos diferentes Ensaio do estudo da ozonização.	51
Tabela 8	Avaliação da Variância dos Ensaio no estudo da ozonização.	52
Tabela 9	Concentrações médias iniciais e finais dos parâmetros estudados nos efluentes das ETE's A e B no estudo da ozonização.	70
Tabela 10	Concentrações médias iniciais e finais dos parâmetros estudados nos efluentes das Pisciculturas A e B no estudo da ozonização.	70
Tabela 11	Comparação entre os valores de concentrações iniciais e finais obtidos de cloreto, fosfato e sulfato com os valores máximos permitidos segundo as legislações consultadas.	72

Tabela 12	Contagem de bactérias totais para os efluentes das ETE's A e B, tratados com ozonização.	74
Tabela 13	Contagem de bactérias totais para os efluentes das Pisciculturas A e B tratados com ozonização.	74

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Comprimento médio obtido, para cada ensaio realizado, das raízes de alface.	48
Gráfico 2	3D da amostra de efluente com adição de Sulfametoxazol no tempo “0 min” de ozonização.	55
Gráfico 3	3D da amostra de efluente com adição de Sulfametoxazol no tempo “15 min” de ozonização.	55
Gráfico 4	3D da amostra de efluente com adição de Sulfametoxazol no tempo “30 min” de ozonização.	56
Gráfico 5	Avaliação da Concentração de Cloreto no Processo de Ozonização da amostra de efluente da Lagoa Anaeróbia (ETE A).	57
Gráfico 6	Avaliação da Concentração de Cloreto no Processo de Ozonização da amostra de efluente da Lagoa Facultativa (ETE A).	58
Gráfico 7	Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente da Lagoa Anaeróbia (ETE A).	59
Gráfico 8	Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente da Lagoa Facultativa (ETE A).	59
Gráfico 9	Avaliação da Concentração de Sulfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente da Lagoa Anaeróbia (ETE A).	60
Gráfico 10	Avaliação da Concentração de Sulfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente da Lagoa Facultativa (ETE A).	61

Gráfico 11	Avaliação da Concentração de Cloreto no Processo de Ozonização da amostra de efluente (ETE B).	62
Gráfico 12	Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (ETE B).	62
Gráfico 13	Avaliação da Concentração de Sulfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (ETE B).	63
Gráfico 14	Avaliação da Concentração de Cloreto no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura A).	65
Gráfico 15	Avaliação da Concentração de Cloreto no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura B).	64
Gráfico 16	Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura A).	65
Gráfico 17	Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura B).	66
Gráfico 18	Avaliação da Concentração de Sulfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura A).	67
Gráfico 19	Avaliação da Concentração de Sulfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura B).	67

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1. Qualidade da Água.....	21
2.2. Tratamento de Efluentes	23
2.3. Efluentes de piscicultura.....	27
2.4. Padrões de Lançamento de Efluentes	28
2.4.1. Cloreto	29
2.4.2. Fósforo Total.....	29
2.4.3. Sulfato	30
2.5. Bactérias Totais	30
2.6. Processos Oxidativos Avançados.....	31
2.7. Aplicação de ozônio no tratamento de efluentes	34
3. OBJETIVOS.....	38
3.1. Objetivo Geral	38
3.2. Objetivos Específicos	38
4. METODOLOGIA	39
4.1. Construção das Curvas Analíticas.....	39
4.1.1. Procedimento Experimental para Construção da Curva Analítica do Cloreto	40
4.1.2. Procedimento experimental para construção da curva analítica do fosfato	41
4.1.3. Procedimento Experimental para Construção da Curva Analítica do sulfato	42
4.2. Teste de toxicidade	44
4.3. Tratamento com ozônio em Amostras de Efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes e águas de Piscicultura.....	46
4.3.1. Ozonização efluente ETE A.....	47
4.3.2. Ozonização do efluente ETE B	48
4.3.3. Ozonização do efluente da Piscicultura A e Piscicultura B.....	48
4.4. Análise Microbiológica - Contagem total de aeróbios mesófilos	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Teste de Toxicidade	50
5.2. Tratamento com ozônio em efluentes de estação de tratamento de esgotos....	58
5.2.1. Efluentes das ETE's A e B.....	58
5.2.2. <i>Efluentes</i> de pisciculturas A e B.....	64

5.2.3. Análise Microbiológica	75
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

O conceito de qualidade da qualidade da água é determinado pela sua capacidade de transportar partículas, de suas propriedades de solvente e incorporar a si, diversas impurezas. A qualidade da água pode ser resultante, então, de fenômenos naturais ou antrópicos (VON SPERLING, 1996).

De acordo com o autor supracitado, a interferência do homem na qualidade da água tem relação direta com a forma do uso e ocupação do solo. Os principais usos da água são: abastecimento doméstico; abastecimento industrial; irrigação; dessedentação de animais; aquicultura; preservação da fauna e flora; recreação e lazer; harmonia paisagística; geração de energia elétrica; navegação; diluição de despejos.

Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011, estabelece padrões e condições para lançamento de efluentes não podendo estes, conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias do seu enquadramento que são estabelecidas pelos parâmetros específicos. No âmbito do Estado de Mato Grosso do Sul, a Deliberação CECA/MS n° 36 de 27 de junho de 2012, também estabelece diretrizes, condições e os padrões de lançamento de efluentes nos corpos de água.

Segundo Von Sperling, 1996, a qualidade da água pode ser representada por diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Estes parâmetros podem ser utilizados de maneira geral, caracterizando a qualidade de águas de abastecimento, águas residuárias, mananciais e dos corpos receptores. Cerca de 99,9% dos esgotos domésticos são constituídos de água, sendo a fração restante constituída por sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, além de microrganismos.

De acordo com Lopes (2015) um dos tratamentos de esgoto mais utilizados são os sistemas biológicos convencionais de tratamento, mais conhecidos como sistema de lagoas de estabilização. Estas lagoas podem ser anaeróbias, facultativas, facultativas aeradas, aeróbias de mistura completa e de maturação. Os principais parâmetros para caracterizar a qualidade de um esgoto bruto e

tratado são o potencial hidrogeniônico (pH), a temperatura, o oxigênio dissolvido (OD), o nitrogênio amoniacal (NA), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), os sólidos totais (ST), os sólidos totais dissolvidos (STD), os sólidos sedimentáveis (S. Sed.), o fósforo total (PT), o Cloretos e a matéria orgânica.

As atividades antrópicas vêm causando impactos no ambiente de forma acelerada. A degradação dos ecossistemas aquáticos implica na disponibilização de água de baixa qualidade para o consumo resultando o favorecimento à veiculação de doenças, impactando intensamente a saúde. Um tratamento ineficiente na remoção de impurezas implica diretamente na qualidade da água do corpo receptor, influenciando a sua capacidade de autodepuração (HENRIQUE, 2010).

O saneamento constitui, portanto, um dos mais importantes setores do serviço público sendo um fator determinante na qualidade de vida da população. O consumo direto ou indireto de água contaminada pode causar sérios danos ao organismo, além de poder causar alterações bioquímicas e genotóxicas em organismos aquáticos (DEL-GUERCIO, 2016).

A concentração de alguns compostos orgânicos presentes nos esgotos sanitários na ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou nanogramas por litro (ng L^{-1}). Segundo Leite et al.(2010), algumas substâncias apresentam potencial de afetar de forma negativa a saúde humana. As fontes nas quais estes contaminantes são oriundos são as mais variadas, podendo ser de fármacos de uso humano e animal (analgésicos, antibióticos; reguladores lipídicos, anti-inflamatórios e hormônios sintéticos) (AQUINO et al., 2013), produtos de limpeza e higiene pessoal, que são inseridos no sistema aquático por meio do esgoto doméstico, seja ele tratado ou não.

O uso de técnicas como a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas foi possível realizar a identificação e determinação destes fármacos, produtos de limpeza e higiene pessoal. Porém, os trabalhos no Brasil abordando a presença de tais contaminantes em efluentes sanitários, em águas superficiais e subterrâneas e seu destino nos processos de tratamento de água e esgoto devem ser desenvolvidos(LEITE et al., 2010).

Dependendo da estrutura química de um composto, sua taxa de degradação e remoção pode ser facilitada ou não. Um composto com cadeia simples e curta pode ser facilmente degradado em um sistema de tratamento biológico. Estruturas complexas de alguns fármacos como, por exemplo, cetoprofeno e naproxeno, apresentam baixas eficiências de remoção, principalmente em sistemas biológicos de tratamento (LEITE et al., 2010).

Os efluentes de estações de tratamento de esgoto contêm uma variedade de classes de compostos orgânicos e, como os efluentes que são tratados muitas vezes são despejados em mananciais de água potável, as consequências que estes contaminantes podem trazer para os corpos receptores são preocupantes e levam a vários estudos.

Os efluentes oriundos de atividades como a piscicultura, também merecem destaque devido ao seu potencial poluidor originado do intenso manejo. Os potenciais impactos que a piscicultura pode causar são a elevação da quantidade de matéria orgânica e nutrientes nas águas, como nitrogênio e fósforo, podendo comprometer a qualidade do corpo receptor a jusante de seu lançamento. Isso ocorre devido ao uso de rações de maneira inadequada com o intuito de melhorar a produtividade (SILVA et al., 2013).

A utilização do cloro no processo de desinfecção de águas residuárias antes de sua diluição em corpos d'água, é o método mais aplicado devido ao compromisso entre custo, armazenamento, transporte e facilidade na aplicação (SILVA; DANIEL, 2015). Porém, a reação do cloro residual com alguns compostos orgânicos naturais presentes no efluente pode acarretar a formação de diversos subprodutos que podem causar efeitos danosos à saúde humana. Os principais subprodutos formados são os chamados trihalometanos e os ácidos haloacéticos (ALVARENGA, 2010).

De acordo com o autor citado anteriormente, diante das consequências do processo de aplicação do cloro no tratamento de águas, principalmente em relação aos parâmetros, que estão cada vez mais restritivos para a diluição de efluentes, e da crescente demanda pelo reúso da água, novas tecnologias vêm sendo estudadas para reduzir e, até mesmo, substituir a utilização do cloro e evitar a geração dos seus subprodutos.

Segundo Carvalho et al.(2014), os processos oxidativos avançados (POA) têm sido eficientes no tratamento de efluentes industriais. Os processos oxidativos avançados constituem-se de reações de oxidação química por intermediação de espécies altamente reativas e pouco seletivas. O diferencial do processo se situa no modo de originar o radical hidroxila.

A utilização dos processos oxidativos avançados permite a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos presentes no efluente, a dióxido de carbono, água e seus principais ânions inorgânicos de menor potencial poluidor como sulfatos, nitratos e fosfatos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Medeiros (2008), ressalta que entre os POA's, a aplicação de ozônio tem se mostrado eficiente na remoção de alguns contaminantes e, principalmente na redução da cor e aumento da biodegradabilidade devido ao fato de ser um oxidante com alto potencial redox (2,07 V), sendo capaz de reagir com a maioria das espécies que contém dupla ligação (C=C, C=N e N=N).

Ainda, segundo o autor citado anteriormente, o ozônio é estável em fase gasosa seca, mas uma vez dissolvido em água, ele se torna instável. Como resultado dessa instabilidade, ele se decompõe e ocorre a formação de radicais livres, como os radicais hidroxila (HO•), o que possibilita a oxidação de uma série de compostos.

O ozônio pode ser produzido sob condições controladas de descargas elétricas e, a natureza dos compostos presentes no efluente que determinará o grau de reatividade do mesmo. Ainda, ele pode ser introduzido na água pelo simples borbulhamento, a partir de cilindros contendo o gás. Compostos com grupos funcionais específicos, como aqueles que contem anéis aromáticos e hidrocarbonetos não-saturados, são mais suscetíveis a sofrer a oxidação do ozônio, já os hidrocarbonetos saturados, álcoois e aldeídos possuem uma resistência maior à ozonização (MEDEIROS, 2008).

Diante da legislação cada vez mais restritiva relacionada ao despejo de efluentes em corpos hídricos e, em face à adoção de novas tecnologias com potencial para o tratamento de efluentes e remoção de contaminantes mais resistentes ao tratamento biológico, o presente trabalho teve por objetivo a avaliação do comportamento dos íons cloreto, fosfato e sulfato (que possuem baixa

eficiência de remoção em estações de tratamento convencionais), e a análise de aeróbios mesófilos, presentes em diferentes tipos de efluentes, diante do tratamento com ozônio, além de verificar a degradação de um fármaco muito utilizado no trato de infecções, utilizando o mesmo tratamento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Qualidade da Água

Durante o fim do século XIX, início do século XX, a qualidade da água se tornou uma questão de interesse para a saúde pública que, anteriormente, associava a qualidade da água a aspectos meramente estéticos e sensoriais como, por exemplo, cor, gosto e odor (FREITAS; FREITAS, 2005).

O intenso crescimento urbano acelerado e a falta de planejamento são os principais responsáveis pela degradação ambiental e, como consequência, verifica-se a contaminação de rios, córregos e várzeas, que acabam se tornando receptores dos esgotos sanitários que são oriundos por via doméstica e industrial (ESTEVES, 2011).

A contaminação da água dos rios e lagos pela ação antrópica pode se dar, de acordo com Alves et al.(2008), de forma concentrada, por meio de despejos domésticos ou industriais, ou de forma dispersa, pela aplicação de defensivos agrícolas no solo que acabam contribuindo para a introdução de compostos orgânicos e inorgânicos na água.

Sardinha et al. (2008), comenta que a expressão comumente utilizada *qualidade da água* não se refere a um grau de pureza absoluto, ou muito próximo do absoluto. Este termo se refere a um padrão que esteja muito próximo das condições como a água é encontrada nos rios e nascentes, antes de alguma interferência antrópica.

Alguns dos fatores que podem comprometer a qualidade da água são a destinação final do esgoto doméstico e industrial em fossas e tanques sépticos; a disposição inadequada de resíduos sólidos, tanto urbanos como industriais; a utilização de pesticidas e agrotóxicos na agricultura; entre outros, podendo representar, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por bactérias, vírus, parasitas, substâncias orgânicas e inorgânicas (SILVA; ARAÚJO, 2003).

Ainda segundo os mesmos autores, o consumo de água contaminada por microrganismos e substâncias químicas vem sendo associado ao surgimento de diversos problemas de saúde como, por exemplo, epidemias gastrointesti-

nais, que são originadas a partir do uso dessas águas. Geralmente, essas doenças possuem maiores índices em comunidades de baixa renda, onde o tratamento do esgoto é ineficiente ou inexistente.

As substâncias químicas presentes na água com a capacidade de alterar o seu grau de pureza podem ser retratados em termos de suas características físicas, químicas e biológicas, traduzidas na forma de parâmetros de qualidade da água. As características físicas referem-se aos sólidos presentes na água (em suspensão ou dissolvidos); as características químicas são representadas pela matéria orgânica e inorgânica presente na água e, por fim, as características biológicas referem-se aos seres vivos ou mortos presentes na água (VON SPERLING, 1996).

Atualmente, no Brasil, a Resolução nº 3 57/2005, do CONAMA dispõe sobre o enquadramento e classificação dos corpos d'água além de estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. Estes padrões são estabelecidos para que os corpos receptores dos efluentes sejam preservados e seus usos preponderantes e classes de qualidade ambiental respeitados segundo o seu enquadramento.

Segundo Marçal e Silva, 2017, o lançamento e conseqüente diluição de efluentes em corpos d'água deve ser acompanhados adequadamente por órgãos gestores através do monitoramento de efluentes e do impacto que este pode vir a causar na qualidade da água do corpo receptor. A capacidade de diluição de um corpo hídrico deve levar em consideração as condições iniciais da qualidade da água, além da variação do regime hidrológico, evitando que a capacidade de autodepuração do corpo hídrico seja ultrapassada.

Diante do exposto, a gestão efetiva da qualidade da água, deve contemplar os inúmeros usos da mesma, focando no desenvolvimento de melhores técnicas de utilização, tratamento e recuperação dos corpos d'água (ALVES et al., 2008). A gestão da qualidade da água permite o controle da poluição, que está relacionada à saúde das pessoas, uma vez que a ingestão de água contaminada pode levar a diversas doenças.

2.2. Tratamento de Efluentes

O objetivo dos sistemas de tratamento de efluentes, segundo Gutierrez (2014), é contribuir para a diminuição dos impactos relacionados ao lançamento de substâncias químicas com concentração capaz de causar efeitos adversos nos organismos, presentes em despejos domésticos nos corpos receptores, reduzindo os riscos à saúde humana. Sendo assim, é inquestionável a importância que os sistemas de tratamento de efluentes desempenham na redução dos impactos ambientais.

Porém, segundo a mesma autora citada anteriormente, apesar de desempenharem um caráter ambientalmente favorável, esses sistemas de tratamento podem gerar subprodutos, necessitar do consumo de energia, do uso de produtos químicos e lançar poluentes na atmosfera, que são impactos ambientais negativos. Diante disto, é muito importante a escolha do melhor tipo de tratamento para determinado tipo de efluente, uma vez que, diversas variáveis podem interferir na sustentabilidade ambiental daquele tratamento proposto.

Os sistemas de tratamento de efluentes são constituídos por várias etapas, com o objetivo de reduzir e remover os poluentes que ali se encontram. Porém, o uso de técnicas de controle não é suficiente para que o tratamento seja efetivo, é necessário a conscientização de todos os envolvidos para que o tratamento seja eficaz. É fundamental a manutenção periódica dos sistemas de tratamento, verificando se o resultado obtido condiz com o objetivo inicial. Essa análise da eficiência de um sistema de tratamento pode ser feita através do estudo das condições do efluente final (¹FERREIRA; ²FERREIRA, 2006).

Os esgotos domésticos são constituídos por uma fração de aproximadamente 99,9% de água sendo a fração restante composta pelos sólidos orgânicos, inorgânicos, em suspensão e dissolvidos, além das variadas classes de microrganismos. Logo, quando se projeta uma estação de tratamento, o objetivo não é a identificação de cada composto presente no efluente e sim, a utilização de parâmetros físicos, químicos e biológicos para mensurar o potencial poluidor do efluente em questão (VON SPERLING, 1996).

As etapas do tratamento de efluente podem ser divididas em: i) tratamento preliminar; ii) primário; iii) secundário; iv) terciário e v) desinfecção. Segundo o Serviço Autônomo de Água e Esgoto (2006), estes tratamentos compreendem:

- Tratamento preliminar – remoção de sólidos grosseiros (maiores dimensões) e areia, através de um conjunto de grades (gradeamento), que facilitam o transporte dos líquidos e protegem as bombas e tubulações contra possíveis danos.
- Tratamento Primário – remoção de sólidos não grosseiros que pode ser feita em unidades de sedimentação, reduzindo a matéria orgânica contida no efluente.
- Tratamento Secundário – remoção de sólidos e da matéria orgânica que não são sedimentáveis, bem como nutrientes como nitrogênio e fósforo. Trata-se da remoção biológica dos poluentes e, se realizada de forma correta, permite o lançamento em conformidade com a legislação ambiental.
- Tratamento Terciário – trata-se da remoção de poluentes tóxicos e/ou não biodegradáveis e substâncias complexas que não foi possível a sua remoção no tratamento secundário.
- Etapa de desinfecção – remoção de microrganismos patogênicos que foram resistentes aos tratamentos anteriores aplicados. A desinfecção pode ser realizada em lagoa de maturação ou em processos como, por exemplo, a *ozonização*, cloração e radiação ultravioleta.

Dentre os sistemas de tratamento biológico, um dos mais conhecidos são os sistemas de lagoas de estabilização, por se tratar de um sistema de baixo custo de implantação e grande facilidade operacional, mesmo quando comparadas às técnicas mais modernas de tratamento (ARAÚJO et al., 2005).

Segundo Gehling (2017), os sistemas de lagoas de estabilização são sempre antecedidos por um tratamento preliminar como gradeamento, desarenador (remoção de sólidos com características de sedimentação que se assemelha a da areia) (PIVELI, 2016), e medidor de vazão (calha Parshall, como exemplo); conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Fases do tratamento preliminar.

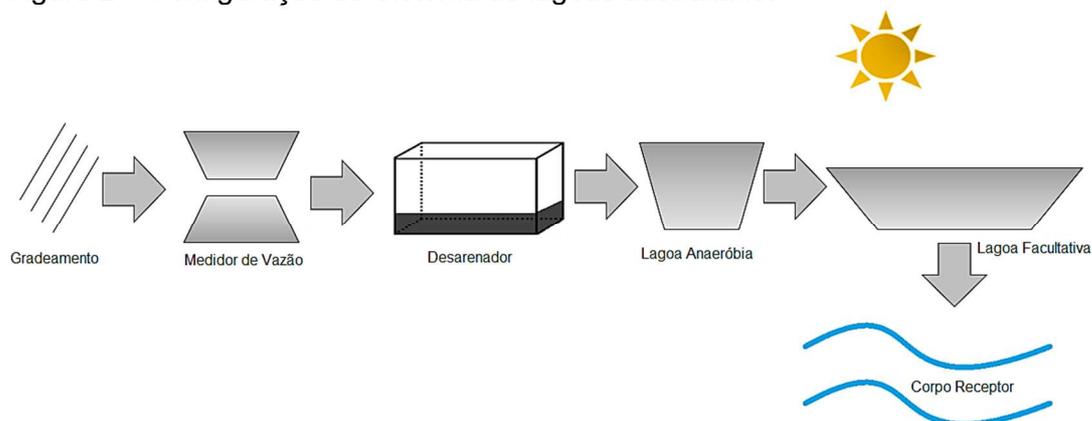


Fonte: Santos, 2012.

Granado (2004), comenta que existem dois sistemas de lagoas de estabilização: o *sistema americano*, em que o esgoto após ser clarificado, é lançado em lagoas rasas e, portanto, de condições aeróbias; e o *sistema australiano*, no qual o esgoto bruto é conduzido a uma lagoa de condições anaeróbias. As bactérias acidogênicas são responsáveis pela fermentação da matéria orgânica produzindo ácidos orgânicos, CO₂, hidrogênio, álcoois e cetonas (LOBATO, 2011) - e metanogênicas. As bactérias metanogênicas anaeróbias produzem metano como produto final da respiração (TORTORA et al., 2012) e promovem a biodegradação da matéria orgânica presente.

A configuração de um sistema de tratamento de efluentes por lagoas de estabilização pode ter diferentes configurações, dependendo das necessidades de tratamento do efluente (GEHLING, 2017). O modelo mais utilizado no Brasil é o *sistema australiano* (Figura 2), cujo principal objetivo é a remoção da matéria carbonácea e a remoção de organismos patogênicos, bem como alguns nutrientes como fosfato e amônia (D'ALESSANDRO et al., 2015).

Figura 2 – Configuração do Sistema de lagoas australiano.



Fonte: A autora (Adaptado Gehling, 2017).

Von Sperling (1996), propõe as seguintes definições para as seguintes lagoas de estabilização:

- **Lagoa Anaeróbia:** trata-se de uma lagoa de menor dimensão e mais profunda. Não há praticamente o processo de fotossíntese nesse tipo de lagoa e, no balanço consumo \times produção de oxigênio, o consumo é superior, fazendo com que as condições anaeróbias sejam predominantes. A remoção da DBO gira em torno de 50 a 60% reduzindo a carga a ser tratada na lagoa que fica à jusante (facultativa).
- **Lagoa Facultativa:** constitui um processo simples de tratamento que depende apenas de fenômenos naturais. A matéria orgânica tende a sedimentar o que constitui a formação do lodo no fundo da lagoa. O lodo é decomposto por microrganismos anaeróbios formando gás carbônico, água, metano. A matéria orgânica que fica em suspensão na massa líquida é decomposta por bactérias facultativas que sobrevivem na presença ou ausência de oxigênio. As algas presentes na lagoa facultativa realizam fotossíntese e fornecem o oxigênio necessário na respiração das

bactérias. Isso permite um equilíbrio perfeito entre consumo e produção de oxigênio.

Porém, devido à exigência dos órgãos ambientais em relação a uma melhor qualidade dos efluentes das estações de tratamento, o uso das lagoas de estabilização está cada vez mais limitado, em função de alguns sólidos e substâncias mais complexas que não são facilmente removíveis e, podem prejudicar o corpo receptor, alterando sua qualidade (ARAÚJO et al., 2005).

2.3. Efluentes de piscicultura

A piscicultura é uma atividade econômica que utiliza recursos naturais como água, solo, fauna e flora que pode interferir no equilíbrio dos ecossistemas podendo ocasionar desequilíbrios ambientais. Os múltiplos usos da água podem gerar conflitos de interesse e, no caso da piscicultura, esses conflitos giram em torno da necessidade de grandes quantidades desse recurso e da manutenção dos viveiros (APPOLO; NISHIJIMA, 2011).

No caso da água, o impacto causado pela piscicultura está na qualidade deste recurso, que é alterada pelo descarte de efluentes que podem conter substâncias originadas do manejo inadequado do uso da ração para alimentação dos peixes. O despejo desses efluentes em corpos hídricos aumenta o teor de carga orgânica da água, ou seja, a disponibilidade de nutrientes, tornando as condições adequadas à eutrofização do corpo receptor. Logo, em alguns casos, se faz necessária a instalação de um sistema de tratamento de efluentes antes que o mesmo seja devolvido ao corpo hídrico (AMARAL; FIALHO, 2006).

Dentro da atividade da piscicultura, é necessário respeitar as condições ambientais por meio dos parâmetros de qualidade da água especificados na Resolução CONAMA nº 357/2005 e, no âmbito Estado do Mato Grosso do Sul, na Deliberação CECA nº 36/2012. Isso implica que, a qualidade dos efluentes gerados na piscicultura sejam a melhor possível, reduzindo os impactos e alterações nos corpos hídricos (SCUCATO et al., 2015).

Segundo Scucato et al. (2015), o manejo inadequado de rações balanceadas com o objetivo de aumentar a produção resulta no excesso de nutrientes e, conseqüentemente, no acúmulo do teor de matéria orgânica nos viveiros. O alimento excedente em conjunto com as fezes excretas dos peixes, podem desencadear um aporte de matéria orgânica e inorgânica nos ecossistemas aquáticos podendo levar à eutrofização dos mesmos.

Ainda de acordo com Scucato et al. (2015), os principais parâmetros de qualidade da água a serem considerados na piscicultura são pH, oxigênio dissolvido, alcalinidade, dureza, CO₂, nitrito, amônia, nutrientes como nitrogênio e fósforo, sólidos, clorofila e transparência. Dentre estes parâmetros, o mais complicado de se atenuar seu efeito é o fósforo, na forma de ortofosfato, podendo ser a chave para algum posterior impacto ambiental.

2.4. Padrões de Lançamento de Efluentes

Segundo a Resolução do CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011, Art. 5°, os efluentes a serem despejados nos corpos hídricos não podem conferir ao mesmo, características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento e, essas metas são estabelecidas por parâmetros específicos.

No âmbito do Estado do Mato Grosso do Sul, a deliberação CECA/MS N° 36/ 2012, define as condições e padrões de lançamento de efluentes para o Estado com base nas disposições constantes das Resoluções CONAMA n° 357/2005 e CONAMA n° 430/2011.

Neste trabalho, foram analisados alguns parâmetros nos efluentes estudados, sem e com a aplicação de ozônio. A análise do comportamento e eficiência de oxidação do ozônio, foi verificada na redução da toxicidade de despejos domésticos e águas de piscicultura.

Os tópicos a seguir (2.3.1. – 2.3.3.) apresentam as fontes naturais e de origem antrópica, dos parâmetros estudados no presente trabalho, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, (2016).

2.4.1. Cloreto

O cloreto (Cl^-) apresenta-se naturalmente em águas subterrâneas através da percolação da água através de solos e rochas e, já nas águas superficiais é oriundo das descargas de esgotos sanitários. Cada pessoa, em média, elimina por dia, cerca de 4 g de cloreto por meio da urina. Essa quantidade equivale a cerca de 90 a 95% dos excretos humanos, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações que ultrapassam 15 mg/L. As indústrias (farmacêutica e de petróleo) também apresentam concentrações elevadas de cloreto em seus efluentes.

Devido ao fato de que a presença do cloreto na água altera o seu sabor, existe um padrão de aceitação. Geralmente, uma concentração de 250 mg/L de cloreto na água causa um sabor detectável pelo humano. Segundo a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, o valor máximo estabelecido para o cloreto na água para o consumo é de 250 mg/L.

O cloreto pode ser um indicativo de contaminação por esgotos sanitários. Se um corpo d'água apresenta um elevado nível de cloreto, o lançamento de esgoto sanitário pode estar acontecendo. Porém, o teste de coliformes termotolerantes a 45°C é o parâmetro mais indicado para este caso.

2.4.2. Fósforo Total

O fósforo total (íon ortofosfato) é originado nas águas naturais principalmente por descargas de esgotos sanitários. As principais fontes de fósforo são a matéria orgânica fecal e os detergentes em pó como o tripolifosfato, presente na composição dos detergentes empregados para lavagem de roupa. Nos efluentes industriais, podem apresentar-se devido as atividades como indústrias de fertilizantes, pesticidas, frigoríficos e laticínios, entre outras. Pode apresentar-se sobre três formas: fosfato orgânico; ortofosfato e polifosfato.

Os fosfatos orgânicos são a forma em que o fósforo compõe as moléculas orgânicas, como as do detergente; já os ortofosfatos são representados pelos sais inorgânicos nas águas e, por fim os polifosfatos, são polímeros de

ortofosfato. O fósforo é considerado um dos principais nutrientes para os processos biológicos, por ser exigido em grandes quantidades pelas células para execução dos ciclos bioquímicos. Logo, é um parâmetro imprescindível na caracterização de efluentes industriais que precisam de tratamento biológico. A concentração de fósforo total nos esgotos sanitários no Brasil é cerca de 6 a 10 mg/L.

O estudo da concentração de fósforo em esgotos sanitários é devido ao fato de que, por ser um nutriente para processos biológicos, o excesso do mesmo pode conduzir o corpo receptor a eutrofização, caso o efluente não esteja dentro dos padrões de lançamento segundo a Resolução CONAMA 357/2005. Nesta resolução, o parâmetro indicado é o íon ortofosfato; na quantificação, os outros tipos de fosfatos são convertidos quimicamente a ortofosfato e determinados.

2.4.3. Sulfato

O íon sulfato é muito abundante na natureza e, sua fonte em águas naturais é principalmente originada pela dissolução de solos e rochas e pela oxidação do sulfeto. Já em relação as atividades antrópicas, as descargas de esgoto doméstico e efluentes industriais são as principais fontes de sulfato. Em águas tratadas, o sulfato pode ser oriundo do uso de coagulantes.

Nas redes de esgoto, em localidades que possui baixa declividade, há a presença de matéria orgânica e, nestes trechos, o sulfato pode ser transformado em sulfeto, causando a exalação do gás sulfídrico que, além de ser tóxico, causa problemas de corrosão em coletores de esgoto de concreto e odor.

2.5. Bactérias Totais

Os microrganismos desempenham um papel importantíssimo no tratamento de efluentes, especialmente na transformação da matéria dentro dos ciclos biogeoquímicos, na disseminação de doenças e na autodepuração dos despejos (VON SPERLING, 1996). O monitoramento da qualidade microbiológica da água é frequentemente realizado por meio de bactérias que indicam o nível

de contaminação fecal e de presença de microrganismos patógenos (SANTOS et al., 2010).

Von Sperling (1996), aponta que as bactérias são os principais responsáveis pela estabilização da matéria orgânica presente em despejos, sendo que algumas são consideradas patogênicas, podendo causar doenças intestinais quando ingeridas. Algumas destas, utilizam a luz como fonte de energia para realizar a fotossíntese e outras utilizam a matéria inorgânica como fonte de energia (quimiossintetizante).

De acordo com a Portaria nº 1469/2000, do Ministério da Saúde, a contagem de bactérias heterotróficas constitui a determinação da densidade de bactérias que são capazes de produzir unidades formadoras de colônias (UFC), a partir de compostos orgânicos contidos em meio de cultura apropriada e sob condições de incubação pré-estabelecidas ($35,0 \pm 0,5$ °C por um período de 48 h).

Para o presente trabalho, foram realizadas contagens das bactérias aeróbias mesófilas presentes em cada efluente no qual se propôs o tratamento químico com o ozônio. As bactérias mesófilas, segundo Ferreira et al.(2014), constituem um grupo capaz de se multiplicar entre 10 °C e 45 °C, com temperatura ideal em torno de 30 °C.

2.6. Processos Oxidativos Avançados

Segundo Souza (2016), as estações de tratamento de esgoto convencionais (ETE's) são, geralmente, constituídas por um *tratamento primário* que consiste na separação físico-química para a remoção de sólidos suspensos, por exemplo, decantadores e floculadores. Na sequência, em um *tratamento secundário*, ocorre a remoção da matéria orgânica por processos biológicos como, os sistemas de lagoas de estabilização, já mencionados neste trabalho.

Apesar do tratamento realizado pelas ETE's, muitos compostos farmacêuticos tendem a continuar na fase aquosa favorecendo sua mobilidade através da ETE e do corpo receptor (PETRIE et al., 2015). Em outras palavras, o tratamento realizado visa a estabilização da matéria orgânica, porém, não é eficiente

na remoção desses fármacos ou mesmo de alguns macronutrientes como sulfato, cloreto, fósforo, que acabam indo parar em rios e lagos, causando variação da composição da água.

Os processos de tratamento de esgoto sanitário empregados no Brasil não são eficientes na remoção de alguns nutrientes e, os efluentes finais tratados, são lançados em corpos d'água com elevadas concentrações destes nutrientes (CETESB, 2016).

Estudos dos Processos oxidativos avançados (POA's) como tecnologias eficientes na degradação de poluentes presentes nos efluentes e águas residuárias, tem se destacado devido a redução eficiente de substâncias bioativas. Esta eficácia se dá devido a geração de radicais livres hidroxila ($\text{HO}\cdot$). O grande desafio da aplicação desta tecnologia é confrontar os resultados obtidos em escala laboratorial com a efetiva aplicação dos mesmos em escalas industriais (ARAÚJO et al., 2016).

Os POA's são processos de oxidação que geram radicais hidroxila que são altamente oxidantes e capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Pignatello et al. (2006), também complementa que a característica marcante dos POA's é a capacidade de transformar, parcialmente ou em sua totalidade poluentes e substâncias complexas em espécies mais simples como à dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos e ainda reduzir a toxicidade dos efluentes, atenuando sua toxicidade e por consequência, sua biodegradabilidade.

De acordo com Araújo et al. (2016), o radical hidroxila participa do mecanismo de reação sendo altamente reativo e não seletivo, tendo, portanto, a capacidade de decompor várias espécies tóxicas e recalcitrantes. O mesmo autor aponta algumas vantagens aos POA's como, por exemplo:

- Possibilidades de adaptar combinações entre processos antes e após algum outro tratamento, reduzindo custos;
- Possuem alto poder oxidante;
- Podem mineralizar os poluentes e oxidar as espécies orgânicas;
- Podem decompor reagentes em produtos de menor impacto ao meio ambiente;

- As condições operacionais são de temperatura e pressão ambiente;
- Possibilidade de redução no consumo energético, resultando no barateamento do processo.

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos nos quais os radicais hidroxila podem ser gerados na presença ou ausência da irradiação ultravioleta, podendo-se citar a fotólise de peróxido de hidrogênio, a ozonização, o processo fenton e a fotocatalise heterogênea (ZARPELON; SOUZA, 2016). Quando os processos contam com o auxílio de catalisadores sólidos, são denominados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Teixeira e Jardim (2004), comentam que os radicais hidroxilas tem potencial de oxidação equivalente a 2,8 V sendo inferior apenas ao potencial de oxidação do flúor, 3,03 V. A Tabela 1 apresenta os valores do potencial de oxidação de algumas espécies.

Tabela 1 – Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	(Potencial Redox/V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: (Domènech, 2001).

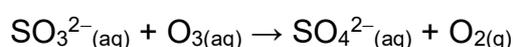
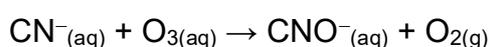
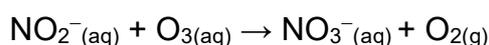
2.7. Aplicação de ozônio no tratamento de efluentes

Segundo Kunz et al., 2002, o ozônio (O₃), é a forma triatômica do oxigênio, é um gás incolor, com odor característico e alto poder oxidativo (2,07 V). O ozônio vem sendo utilizado na degradação de compostos orgânicos através de mecanismos de reação que podem ser diretos ou indiretos, por intermédio do radical hidroxila formado a partir da decomposição do próprio ozônio.

De acordo com os mesmos autores, a oxidação do ozônio pode ocorrer de forma direta e indireta, como descrito a seguir.

Oxidação Direta

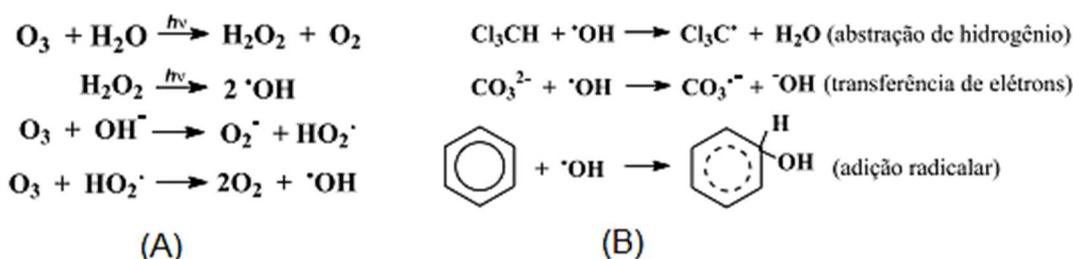
Neste processo, a molécula de ozônio pode reagir com outras moléculas orgânicas e inorgânicas através da adição eletrofílica. Esse ataque eletrofílico do ozônio pode atingir átomos com densidade de carga negativa como N, P, O e alguns carbonos nucleofílicos, e as ligações duplas ou triplas (carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio). Alguns exemplos de oxidação direta com o ozônio são demonstrados a seguir (KUNZ et al., 2002).



Oxidação Indireta

Ainda de acordo com o autor supracitado, no mecanismo de reação de forma indireta, o ozônio pode reagir através de reação radicalar, ou seja, pela decomposição do ozônio e liberação dos radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que são agentes oxidantes não-seletivos. O radical hidroxila pode reagir através de três mecanismos distintos: a) abstração de hidrogênio; b) transferência de elétrons e c) adição radicalar; sendo que os radicais secundários formados podem reagir com o ozônio e outros compostos, como pode ser observado na Figura 3.

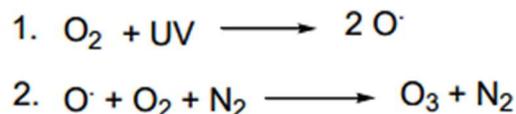
Figura 3 – (a) Reações de decomposição de ozônio com formação de espécies radiculares. (b) Reações iniciadas por radical hidroxila.



Fonte: (Kunz et al., 2002).

De acordo com Farias e Mattos (2010), a produção de ozônio na estratosfera se dá através da ação da radiação na região ultravioleta que quebra o O_2 , formando dois átomos de oxigênio que, na presença de N_2 (catalisador da reação), reagem com outra molécula de O_2 , gerando o ozônio O_3 . Para que ocorra a formação do ozônio, o oxigênio utiliza a radiação UV, isto é, a radiação é consumida na formação do ozônio, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de formação do ozônio na estratosfera.



Fonte: (Farias; Mattos, 2010).

Já a geração do ozônio pode se dar de três formas diferentes: eletrólise de soluções ácidas diluídas; fotoquímica e descarga elétrica silenciosa (efeito corona) (OLIVEIRA; WOSCH, 2012). Como o equipamento utilizado nesta pesquisa utiliza o efeito corona como mecanismo para a produção de ozônio, apenas este será descrito. Segundo o mesmo autor, o princípio de funcionamento do efeito corona é simples, aplica-se uma alta voltagem (10 – 30 kV) entre dois eletrodos isolados por um dielétrico que produz um campo elétrico, que é capaz de gerar ozônio a partir do gás oxigênio presente entre os elementos dielétricos.

Bassani (2003), comenta que a produção comercial do ozônio é realizada pelo “processo corona” que consiste na aplicação de uma corrente elétrica em um fluxo gasoso de ar atmosférico ou oxigênio. O processo funciona da seguinte forma: o campo elétrico aplicado é responsável pelo fornecimento de energia suficiente aos elétrons para que os mesmos rompam as duplas ligação das moléculas de O_2 , gerando átomos de oxigênio e, estes átomos reagem com outras moléculas de O_2 para forma as moléculas de O_3 .

Em relação ao tratamento de águas residuárias, Moraes (2006), comenta que os principais papéis do ozônio para tal função é a i) a oxidação parcial da parte refratária do tratamento biológico, com o intuito de aumentar biodegradação subsequente e a ii) a remoção de cor.

Segundo o autor supracitado, a ozonização pode envolver dois mecanismos de reação. Um mecanismo que envolve o ataque direto do ozônio e o outro mecanismo que envolve o ataque através dos radicais hidroxila ($HO\bullet$), formados a partir da decomposição do ozônio. A ozonização em pH ácido envolve apenas a reação seletiva do ozônio (O_3) com compostos orgânicos insaturados e, à medida que o pH aumenta, a velocidade de decomposição do ozônio na água aumenta.

De acordo com Bassani, 2003, o fato do ozônio possuir um alto poder oxidante é o que o torna um atrativo na desinfecção de esgotos domésticos pois diminui as concentrações e o tempo necessário para promover o tratamento desejável, reduzindo custos na construção e operação das instalações. Além disso, os subprodutos orgânicos da ozonização de efluentes domésticos apresentam reduzida ou nenhuma toxicidade em nível agudo, bem como a redução da cor

que, mesmo com poucas concentrações de ozônio, se apresenta significativa. A toxicidade em nível agudo é aquela que verifica-se um efeito adverso no organismo em uma única exposição, num curto período.

Ainda de acordo com o mesmo autor, um fator muito importante a ser considerado é o produto da concentração de ozônio na fase líquida pelo tempo de contato, Fator CT, que se trata da concentração de ozônio residual em água a ser mantida durante determinado tempo para se conseguir uma desinfecção eficiente. Logo, o intuito é manter a concentração de ozônio residual no líquido pelo maior período de tempo possível, pois quanto maior o tempo de contato, mais eficaz o tratamento e menor será a perda residual do gás (O_3).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Analisar o comportamento de alguns compostos presentes em diferentes tipos de efluentes frente ao tratamento químico com ozônio.

3.2. Objetivos Específicos

- Análise do comportamento dos parâmetros cloreto, fosfato e sulfato frente ao tratamento químico com ozônio em diferentes intervalos de tempo;
- Verificar a influência dos produtos da ozonização na degradação do fármaco Sulfametoxazol, utilizando o teste de toxicidade com sementes de *Salad bowl*;
- Verificar o efeito da aplicação do ozônio no crescimento microbiano em diferentes intervalos de tempo.

4. METODOLOGIA

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Aplicada (LECA), Laboratório de Microbiologia Aplicada (LMA) e no laboratório do Grupo de Óptica Aplicada (GOA), localizados na Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados – Itahum, Km 12 – Cidade Universitária, Dourados/MS.

4.1. Construção das Curvas Analíticas

Para cada parâmetro analisado (fosfato, cloreto e sulfato), foi necessária a construção de curvas analíticas com concentrações conhecidas dos mesmos, para quantificá-los em cada efluente antes e após o tratamento com o ozônio.

As construções das curvas analíticas foram realizadas com soluções padrões, cujas concentrações eram conhecidas para cada parâmetro analisado. Os itens a seguir, descrevem o procedimento experimental para a construção de cada curva analítica.

4.1.1. Procedimento Experimental para Construção da Curva Analítica do Cloreto

a) Preparo da Solução de Tiocianato de Mercúrio II (íco) – Hg (SCN)₂

Para o preparo da solução de tiocianato de mercúrio II – Hg (SCN)₂ foi feita a pesagem de, aproximadamente, 0,40 g do mesmo. Em seguida, este sal foi dissolvido com 100 ml de álcool metílico em um balão volumétrico. Para promover a completa dissolução do tiocianato de mercúrio, usou-se um ultrassom durante 180 segundos.

$$M_{\text{pesada tiocianato de mercúrio II (íco) – C}_2\text{HgN}_2\text{S}_2} = 0,4127 \text{ g}$$

b) Preparo da Solução de Nitrato de Ferro III hidratado

Para o preparo da solução de nitrato de Ferro, foi feita a pesagem de, aproximadamente, 8,7 g do mesmo. Em seguida, este foi dissolvido com 100 ml de uma solução (preparada anteriormente) de ácido nítrico, em um balão volumétrico.

Obs: O preparo da solução de ácido nítrico foi feito em um balão volumétrico de 200 mL. Foram utilizados 14 mL de HNO₃. O volume do balão foi completado até o menisco com água destilada.

$$M_{\text{pesada Fe(NO}_3)_3} = 8,9232 \text{ g}$$

c) Preparo da Solução de Cloreto de Sódio – NaCl

Para o preparo da solução de cloreto de sódio (NaCl), foi feita a pesagem de, aproximadamente, 0,05 g (após a secagem) do mesmo. Em seguida, este sal foi dissolvido com 500 mL de água destilada em um balão volumétrico.

$$M_{\text{pesada NaCl}} = 0,0503 \text{ g}$$

Após o preparo das soluções, foram feitas diluições em balões volumétricos de 25 mL, com diferentes concentrações para o analito cloreto. Em seguida, foram feitas leituras no Espectrofotômetro Cary 50, com comprimento de onda (λ) em 700 nm. A tabela 2, a seguir, demonstra como foi realizado o procedimento experimental para a construção da Curva Analítica do parâmetro cloreto.

Tabela 2 – Procedimento experimental para a construção da curva analítica do cloreto.

Balões	Vol. NaCl ($1,72 \times 10^{-3}$ mol/L) (mL)	[] NaCl (mol/L)	Vol. Final (mL)	Hg(SCN) ₂ (mL)	Vol. Fe(NO ₃) ₃ (mL)
1	0	0	25	2	2
2	0,50	$3,44 \times 10^{-5}$	25	2	2
3	1,0	$6,88 \times 10^{-5}$	25	2	2
4	1,50	$1,032 \times 10^{-4}$	25	2	2
5	2,0	$1,376 \times 10^{-4}$	25	2	2
6	2,5	$1,72 \times 10^{-4}$	25	2	2
7	3,0	$2,064 \times 10^{-4}$	25	2	2
8	3,5	$2,408 \times 10^{-4}$	25	2	2
9	4,5	$3,096 \times 10^{-4}$	25	2	2
10	5,0	$3,44 \times 10^{-4}$	25	2	2

Com o auxílio do software Origin Pro 8.5, foi possível tratar os dados e obter a curva analítica do cloreto.

4.1.2. Procedimento experimental para construção da curva analítica do fosfato

a) Preparo da Solução de Tartarato de Potássio e Amônio (Reagente A)

Para o preparo do *reagente A* foi feita a pesagem de, aproximadamente, 0,13 g de tartarato de potássio e amônio com o auxílio de uma balança analítica. Em seguida, esta quantidade de tartarato de potássio e amônio foi dissolvida em um balão volumétrico de 1,0 L com água destilada (700 mL).

Em seguida foi feita a pesagem de, aproximadamente, 5,6 g de molibdato de amônio que foi dissolvida com H₂SO₄ (70 mL) e, com o auxílio de um bastão de vidro, foi acrescentado ao balão volumétrico de 1L contendo tartarato de potássio e amônio, lentamente. O balão volumétrico teve seu menisco completado com água destilada.

$$M_{\text{pesada Tartarato de Potássio e Amônio}} = 0,1308 \text{ g}$$

$$M_{\text{pesada Molibdato de Amônio}} = 5,6150 \text{ g}$$

b) Preparo da Solução Padrão de Fósforo

Para o preparo da solução padrão de fósforo, foi utilizado um balão volumétrico de 500 mL. Foi feita a pesagem de, aproximadamente, 0,11 g de

KH_2PO_4 , com o auxílio de uma balança analítica. O volume do balão volumétrico foi completado até o menisco com água destilada.

$$M_{\text{pesada KH}_2\text{PO}_4} = 0,1175 \text{ g}$$

c) Preparo do Reagente Combinado

Para o preparo do Reagente Combinado foi feita a pesagem de, aproximadamente, 0,50 g de ácido ascórbico com o auxílio de uma balança analítica e, em seguida, este foi diluído e transferido para um balão volumétrico de 100 mL. Completou-se o menisco do balão com a Solução “Reagente A”.

$$M_{\text{pesada Ácido Ascórbico}} = 0,5046 \text{ g}$$

Após o preparo das soluções, foram feitas diluições em balões volumétricos de 10 mL, com diferentes concentrações para o parâmetro fosfato. Em seguida, foram feitas leituras no Espectrofotômetro Cary 50, com comprimento de onda (λ) em 950 nm.

Tabela 3 – Procedimento experimental para a construção da curva analítica do Fosfato.

Balões	Vol. Sol. Estoque (μL)	[] Fosfato (mol/L)	Vol. Final (mL)	Reagente Ácido Ascórbico (mL)
1	0	0	10	1
2	40	$1,36 \times 10^{-7}$	10	1
3	90	$3,06 \times 10^{-7}$	10	1
4	180	$6,12 \times 10^{-7}$	10	1
5	300	$1,02 \times 10^{-6}$	10	1
6	450	$1,53 \times 10^{-6}$	10	1
7	600	$2,04 \times 10^{-6}$	10	1

Com o auxílio do software Origin Pro 8.5, foi possível tratar os dados e obter a curva analítica do fosfato.

4.1.3. Procedimento Experimental para Construção da Curva Analítica do sulfato

a) Preparo da Solução de Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)

Primeiramente, com o auxílio de uma balança analítica, foi feita a pesagem de, aproximadamente, 74,0 mg de Na_2SO_4 e, em seguida, o mesmo foi diluído com água de osmose reversa. Em seguida, transferiu-se o conteúdo do

béquer para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se seu menisco com água de osmose reversa.

$$M_{\text{pesada Na}_2\text{SO}_4} = 0,0741\text{g}$$

b) Preparo do Agente Condicionante

Em um balão volumétrico de 500 mL, adicionou-se 300 mL de água de osmose reversa. Em seguida, mediu-se 30 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) em uma proveta e diluiu-se o mesmo no balão contendo água de osmose. Feito isso, acrescentou-se ao balão 100 mL de álcool etílico (96%). Em uma balança analítica, pesou-se 75 g de NaCl e acrescentou-se o mesmo ao balão volumétrico. Por fim, acrescentou-se 50 mL de Glicerina no mesmo balão volumétrico.

Balão Volumétrico = 300 mL água de osmose reversa + 30 mL HCl + 100 mL álcool etílico (96%) + 75 g NaCl + 50 mL Glicerina

Após o preparo das soluções, foi realizado o preparo dos Erlenmeyers de 250 mL para as posteriores leituras.

- | | |
|--|--|
| i) 100 mL e água de osmose reversa; | iv) 1 pequena fração (ponta de uma espátula) de Cloreto de Bário (BaCl ₂). |
| ii) 1 ml de Solução de Na ₂ SO ₄ ; | |
| iii) 5 ml de Solução Agente Condicionante; | |

Após o procedimento descrito acima, o Erlenmeyer foi direcionado a um agitador magnético, no qual permaneceu sob agitação média durante, aproximadamente, 1 minuto. Em seguida, as medidas foram feitas observando-se um comprimento de onda (λ) em torno dos 420 nm. A tabela a seguir, apresenta os valores das concentrações de cada Erlenmeyer para a construção da curva analítica do Sulfato.

Tabela 4 – Procedimento experimental para a construção da curva analítica do Sulfato.

Erlenmeyer	Tempo de Agitação (min)	Vol. Agente Condicionante (mL)	Vol. Sol. Na ₂ SO ₄ (mL)	[] Na ₂ SO ₄ mol/L
1	1	5	1	1,25x10 ⁻⁵
2	1	5	3	3,77x10 ⁻⁵
3	1	5	2	2,51x10 ⁻⁵
4	1	5	4	5,02x10 ⁻⁵
5	1	5	5	6,28x10 ⁻⁵
6	1	5	6	7,53x10 ⁻⁵

7	1	5	7	$8,79 \times 10^{-5}$
8	1	5	8	$1,00 \times 10^{-4}$
9	1	5	9	$1,13 \times 10^{-4}$
10	1	5	10	$1,26 \times 10^{-4}$

Com o auxílio do software Origin Pro 8.5, foi possível tratar os dados e obter a curva analítica do Sulfato.

4.2. Teste de toxicidade

a) *Preparo da Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH)*

Com o auxílio de uma balança analítica, pesou-se, aproximadamente, 0,4 g de NaOH para o preparo de uma solução 0,1 mol/L, que foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL com água de osmose reversa.

$$M_{\text{pesada NaOH}} = 0,4208\text{g}$$

b) *Preparo da Solução de Sulfametoxazol*

Após o preparo da solução de hidróxido de sódio (NaOH), pesou-se, aproximadamente, 0,051 g de Sulfametoxazol que foi diluído com a solução preparada anteriormente, em um balão volumétrico de 100 mL.

$$M_{\text{pesada Sulfametoxazol}} = 0,0529\text{g}$$

c) *Preparo da Solução de Sulfametoxazol + 200 ml de amostra de efluente ETE*

Em uma pipeta graduada, mediu-se 10 mL da solução padrão de Sulfametoxazol preparada anteriormente e diluiu-se a mesma em 200 mL da amostra coletada na Estação de Tratamento de Efluente (Lagoa Anaeróbia).

d) *Ozonização da Amostra de Efluente contendo amostra de fármaco (Sulfametoxazol)*

Após o preparo da solução contendo efluente e Sulfametoxazol, retirou-se uma alíquota de, aproximadamente, 10 mL desta solução e iniciou-se a ozonização da mesma. Nos tempos de 15 e 30 min de ozonização também foram retiradas alíquotas da solução para posterior montagem do experimento.

Essas alíquotas, foram utilizadas também para leituras no fluorímetro, com o intuito de observar o comportamento do fármaco com o tratamento químico com o ozônio.

Para realizar as leituras no fluorímetro, se fez necessário o preparo de uma solução tampão de KH_2PO_4 . Em uma balança analítica pesou-se, aproximadamente, 1,4 g de KH_2PO_4 que foi transferido para um balão volumétrico cujo menisco foi completado com água destilada.

As leituras foram realizadas no Fluorímetro, cuja cubeta foi preenchida, para cada amostra, com:

- 2 mL de solução tampão (KH_2PO_4) + 1 mL de solução padrão SMZ (0 min de ozonização);
- 2 mL de solução tampão (KH_2PO_4) + 1 mL de solução padrão SMZ (15 min de ozonização);
- 2 mL de solução tampão (KH_2PO_4) + 1 mL de solução padrão SMZ (30 min de ozonização);

e) *Preparo das Placas de Petri*

Após o preparo das soluções, cinco placas de Petri foram limpas e higienizadas. Em seguida, foi feito o corte de papéis filtro de modo que se encaixassem nas placas mantendo o fundo das mesmas preenchido. Cada placa recebeu 20 sementes de alface (*Salad bowl*), cuja pureza era de 99,8% e a taxa de germinação correspondente a 98%.

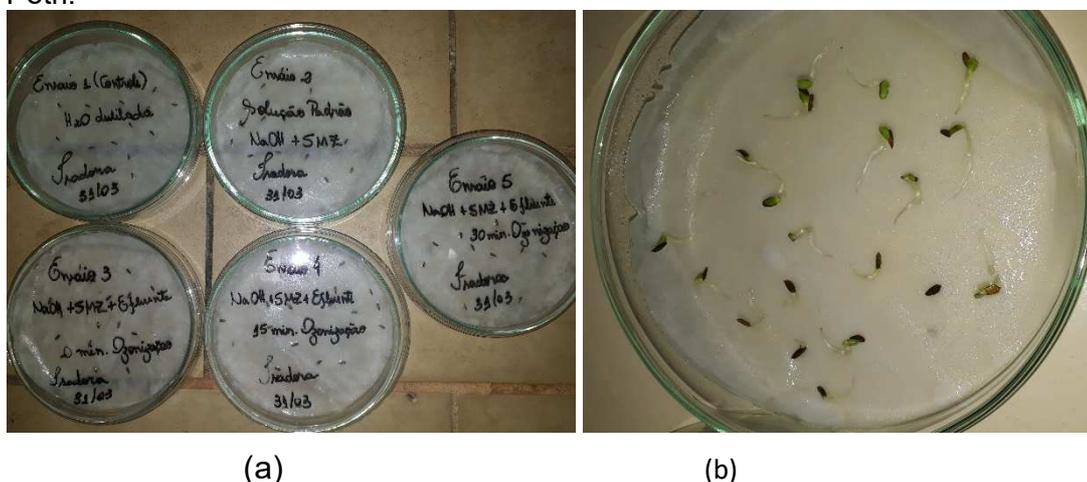
Em seguida, cada placa de Petri recebeu 3 mL de sua respectiva solução, seguindo a seguinte ordem:

- Placa 1 – 20 sementes de alface + 3 mL de Água de Osmose Reversa;
- Placa 2 - 20 sementes de alface + 3 mL de Solução de Sulfametoxazol;
- Placa 3 – 20 sementes de alface + 3 mL de Solução de Sulfametoxazol e Efluente ETE (0 min de Ozonização);
- Placa 4 – 20 sementes de alface + 3 mL de Solução de Sulfametoxazol e Efluente ETE (15 min de Ozonização);

- Placa 5 – 20 sementes de alface + 3 mL de Solução de Sulfametoxazol e Efluente ETE (30 min de Ozonização);

Em seguida, todas as placas foram tampadas e devidamente identificadas. Todas as placas permaneceram na capela (sob luz) durante um período de 72 horas, a temperatura ambiente ($\pm 21,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) para a análise do crescimento da radícula. Ao final das 72 h de experimento, com o auxílio de uma pinça, uma régua milimétrica e uma folha em branco, foram tiradas fotos das radículas para que, posteriormente, estas fossem medidas com ajuda do software Axio Vision.

Figura 5 – (a) Teste de toxicidade (esquema experimental). (b) Interior da placa de Petri.



4.3. Tratamento com ozônio em Amostras de Efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes e águas de Piscicultura

Para todos os efluentes que foram tratados com a ozonização, foram realizadas as análises de cloreto, fosfato, sulfato e nitrato, bem como a análise microbiológica (contagem de bactérias aeróbias mesófilas) com intervalos de tempo de 15 em 15 min.

As análises para o parâmetro cloreto e microbiológica deste trabalho, foram realizadas até o tempo máximo de 8 h depois de cada coleta. Os efluentes das ETE's tiveram que ser filtrados para a remoção de sólidos grosseiros.

Os efluentes oriundos de uma *lagoa anaeróbia* e outra *facultativa*, serão aqui tratados como efluente “ETE A”. O esgoto bruto, oriundo de outra estação de tratamento será tratado como efluente “ETE B”. O mesmo vale para as pisciculturas que serão tratados como efluente “Piscicultura A” e efluente “Piscicultura B”.

4.3.1. Ozonização efluente ETE A

O tratamento químico com o ozônio do efluente da ETE A, envolveu a ozonização de dois tipos de efluentes: um proveniente de uma *lagoa anaeróbia* e outro de uma *lagoa facultativa*.

Primeiramente foi necessário filtrar o efluente bruto, com o auxílio de um funil e algodão. O efluente filtrado foi transferido para um recipiente maior para que pudesse ser ozonizado. Antes de iniciar a ozonização, foi retirada uma alíquota de efluente (aproximadamente 20 mL) que seria responsável pelo tempo “0 min” para a posterior análise.

A ozonização foi realizada dentro da capela, com o exaustor ligado e, a cada 15 min de ozonização, uma alíquota era retirada para a realização das análises de cloreto, fosfato, sulfato e análise microbiológica. Os tempos de ozonização observados para *todos* os efluentes estudados neste trabalho foram de:

- 0 min de Ozonização;
- 15 min de Ozonização;
- 30 min de Ozonização;
- 45 min de Ozonização;
- 60 min de Ozonização.

As alíquotas destinadas à realização da análise microbiológica foram armazenadas em frascos devidamente limpos e esterilizados.

4.3.2. Ozonização do efluente ETE B

O tratamento químico com o ozônio do efluente da ETE B, envolveu a ozonização de apenas um tipo de efluente, o *esgoto bruto*.

Primeiramente foi necessário filtrar o efluente bruto, com o auxílio de um funil e algodão. Feito isto, o efluente filtrado foi transferido para um recipiente maior para que pudesse ser ozonizado. Antes de iniciar a ozonização, foi retirada uma alíquota de efluente (aproximadamente 20 mL) que seria responsável pelo tempo “0 min” para posterior análise.

A ozonização foi realizada dentro da capela, temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) com o exaustor ligado e, a cada 15 min de ozonização, uma alíquota era retirada para a realização das análises de cloreto, fosfato, sulfato e análise microbiológica.

Tanto os efluentes da ETE A quanto da ETE B eram constituídos de grande carga orgânica, devido sua origem e ao fato de que, ainda não havia sido realizado nenhum tipo de tratamento nos mesmos, com exceção da remoção de sólidos grosseiros.

4.3.3. Ozonização do efluente da Piscicultura A e Piscicultura B

O tratamento químico com o ozônio do efluente da *Piscicultura A e B*, envolveu a ozonização de apenas um tipo de efluente, o efluente de saída (a jusante dos tanques de piscicultura).

Não foi necessário filtrar os efluentes visto que estes não possuíam uma grande quantidade de sólidos suspensos. Antes de iniciar a ozonização, foi retirada uma alíquota de cada efluente (aproximadamente 20 mL) que seria responsável pelo tempo “0 min” para a posterior análise.

Assim como nos itens anteriores, a ozonização foi realizada dentro da capela, com o exaustor ligado e, a cada 15 min de ozonização, uma alíquota era retirada para a realização das análises de cloreto, fosfato, sulfato e análise microbiológica.

4.4. Análise Microbiológica - Contagem total de aeróbios mesófilos

Para testar a eficiência do tratamento de ozonização na redução dos microrganismos nas amostras estudadas, foi feito o plaqueamento em triplicata de cada amostra ozonizada, nos tempos 0 min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min, como já mencionado anteriormente. Na análise dos efluentes das pisciculturas realizou-se a diluição seriada até 10^{-4} e, nas amostras das Estações de tratamento de efluente (ETE's) realizou-se diluição até a 10^{-6} .

Para realizar a diluição seriada da amostra, foi adicionado 1 mL da amostra inicial em 9 mL de salina, obtendo-se assim a diluição 1:10 (10^{-1}); 1 mL da diluição 10^{-1} em 9 mL de salina obtendo-se a diluição 10^{-2} , e assim sucessivamente. A diluição seriada da amostra foi realizada para cada tempo determinado (SILVA et al., 2017; APHA, 2005).

De cada diluição da amostra/tempo foi inoculado 0,1 mL na superfície das placas de Agar PCA, usando uma alça de Drigalski para espalhar o inóculo por toda a superfície do meio (*spread plate*), até que o excesso do líquido seja absorvido. Após as placas foram incubadas a $35 \pm 0,5$ °C / 48 ± 2 h em estufa bacteriológica (SILVA et al., 2017; APHA, 2005).

A contagem dos microrganismos foi feita seguindo a contagem padrão, (0,1 mL/ diluição): 10 UFC/ mL de amostras líquidas. (SILVA et al., 2017; APHA, 2005).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos, de todos os experimentos realizados, estão descritos nos sub tópicos a seguir.

5.1. Teste de Toxicidade

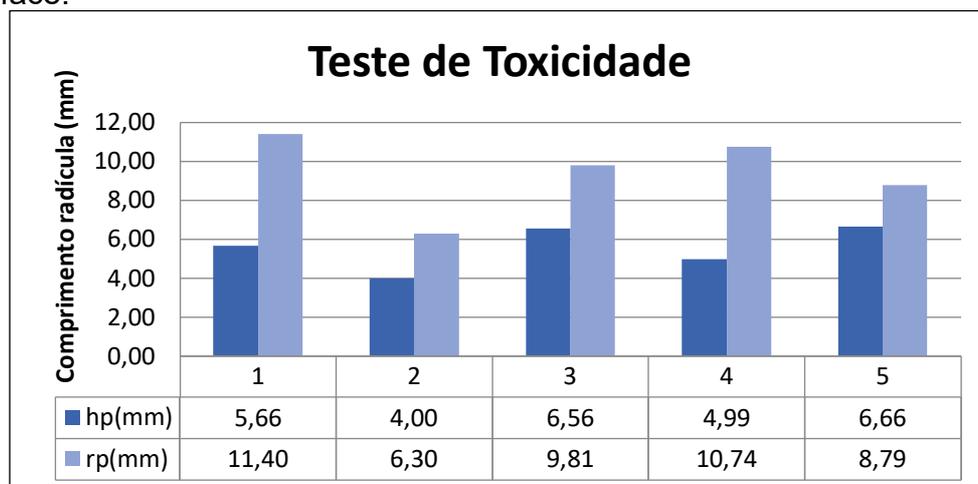
Inicialmente, avaliou-se o efeito da presença do antibiótico SMZ sobre a germinação e alongação da raiz de semente de *Salad bowl*. Nestes testes de fito toxicidade, uma substância com atividade biológica pode afetar o desenvolvimento das plantas. O efeito pode ser verificado tanto no hipocótilo (hp) quanto na raiz primária (rp).

A porcentagem de germinação também pode ser afetada pelas substâncias. Para este estudo, avaliou-se o comprimento do hipocótilo e da raiz primária das plantas na presença das soluções. Os ensaios realizados estão apresentados na Tabela 5 e no Gráfico 1, a seguir.

Tabela 5 – Comprimento médio das raízes de alface para cada ensaio realizado.

Ensaio	Comprimento Médio das radículas (mm)	
	Hipocótilo	raiz primária
1 – Água Osmose Reversa (Controle)	5,66	11,40
2 - Sulfametoxazol	4,00	6,30
3 - Sulfametoxazol + Efluente ETE (0 min. Ozonização)	6,56	9,81
4 - Sulfametoxazol + Efluente ETE (15 min. Ozonização)	4,99	10,74
5 - Sulfametoxazol + Efluente ETE (30 min. Ozonização)	6,66	8,79

Gráfico 1 – Comprimento médio obtido, para cada ensaio realizado, das raízes de alface.



O ensaio 1 trata-se do controle do experimento, no qual a água destilada é usada como solução. O ensaio 2 é composto de solução padrão de SMZ 1×10^{-3} mol/L em água deionizada. Neste experimento, foi avaliado se existe um efeito tóxico da substância SMZ sobre a germinação das sementes de alface.

No ensaio 3, uma alíquota de solução padrão de SMZ é adicionada a um volume de efluente da estação de tratamento. Neste ensaio, verifica-se o efeito da composição do efluente no efeito fito tóxico do SMZ. Já os ensaios 4 e 5, são as soluções contendo a alíquota de SMZ ozonizada em diferentes intervalos de tempo. Neste experimentos, avalia-se se o contato com ozônio produzido altera a toxicidade do SMZ sobre o desenvolvimento das sementes de alface.

O efeito fito tóxico do SMZ é verificado nos resultados dos ensaios 1 e 2. A adição de SMZ tanto em água deionizada, bem como no efluente, promove uma diminuição significativa no crescimento da raiz primária (rp) e hipocótilo (hp). Na avaliação do efeito da SMZ no hipocótilo (hp), verificou-se um efeito significativo no desenvolvimento do mesmo quando se realiza a ANOVA a um nível de significância de 95%.

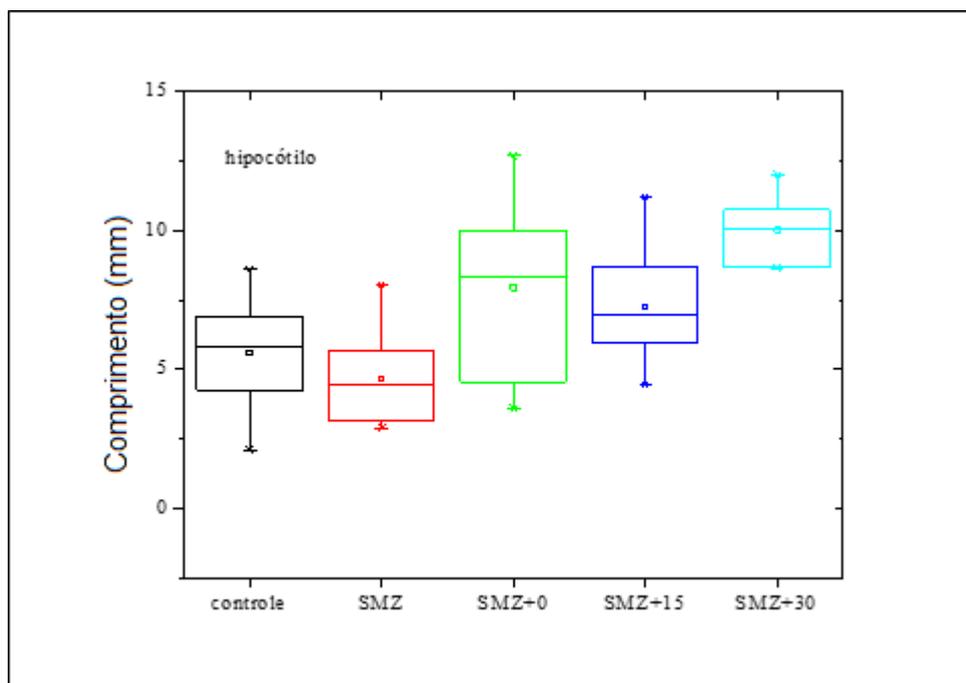
Tabela 6 – Análise de variância do comprimento do hipocótilo nos diferentes ensaios do estudo da ozonização.

	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob>F
Modelo	4	219,94983	54,98746	6,19866	6,37691E-4
Erro	37	328,22214	8,87087		

$F_{CRÍT} = 2,69$ (95%)

Como pode ser verificado na Figura 6 abaixo, não se verifica diferença significativa entre o controle e a adição de SMZ, quando se avalia o comprimento do hipocótilo. Conforme observado, o comprimento do hp aumenta conforme o aumento do tempo de ozonização.

Figura 6 – Gráfico Box do efeito da ozonização da solução contendo SMZ sobre o comprimento do hipocótilo (hp). Controle: água deionizada; SMZ 2×10^{-3} mol L⁻¹; SMZ₊₀; SMZ₊₁₅ e SMZ₊₃₀.



Ao observar o efeito do SMZ no comprimento da raiz primária e, com o auxílio da ferramenta ANOVA, verificou-se uma diferença significativa no comprimento das raízes primárias ao nível de confiança de 95%, conforme a Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Análise de Variância do comprimento da raiz primária nos diferentes Ensaios do estudo da ozonização.

	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob>F
Modelo	4	241,77	60,44	9,62	$2,12 \times 10^{-5}$
Erro	36	226,09	6,28		
Total	40	467,87			

$$F_{\text{CRIT}} = 2,633 \text{ (95\%)}$$

O desvio padrão das medidas do comprimento do hipocótilo e da raiz primária é um parâmetro importante de análise. Avaliando-se o desvio padrão dos experimentos, verifica-se que as variâncias das populações não são significativamente diferentes ao nível de 95%, conforme teste de Levene apresentado abaixo.

Tabela 8 – Avaliação da Variância dos Ensaio no estudo da ozonização.

	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob>F
Modelo	4	10,16001	2,54	1,70844	0,16951
Erro	36	53,52266	1,48674		

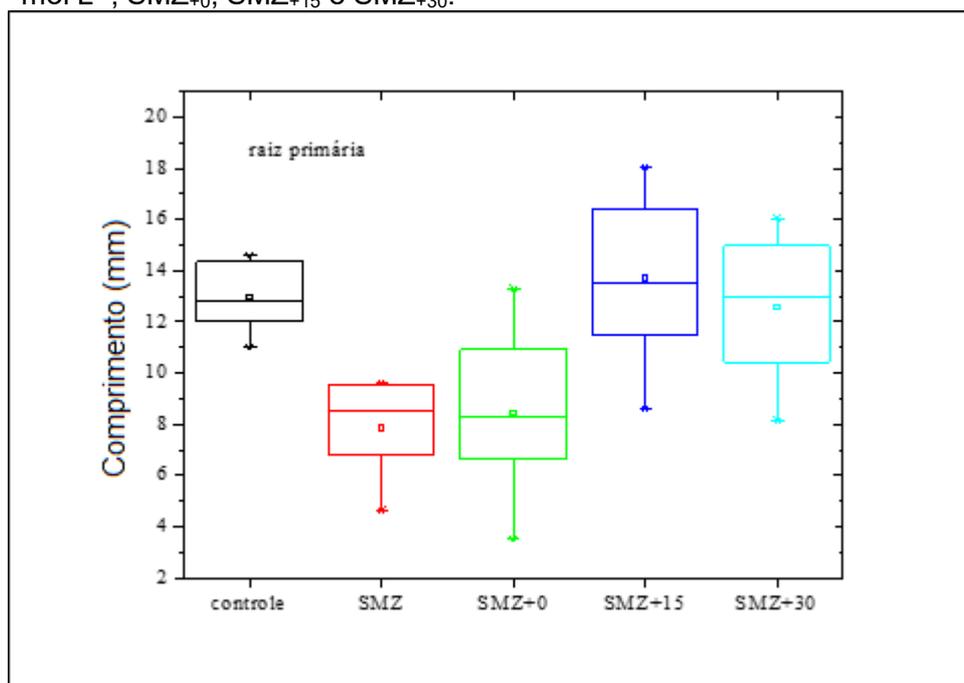
$F_{CRIT} = 2,633$ (95%)

Diante disso, avaliou-se o efeito da fito toxicidade de soluções contendo SMZ monitorando-se o comprimento da raiz primária, depois de um período de 72 dias.

Na Figura 7, verifica-se uma diminuição no comprimento das raízes primárias quando adicionados SMZ e comparadas com o controle. Esse é o efeito fito tóxico ocasionado pelo antibiótico. Com o tempo de ozonização, verifica-se o aumento do comprimento das raízes primárias, permanecendo iguais ao comprimento das raízes primárias do grupo controle.

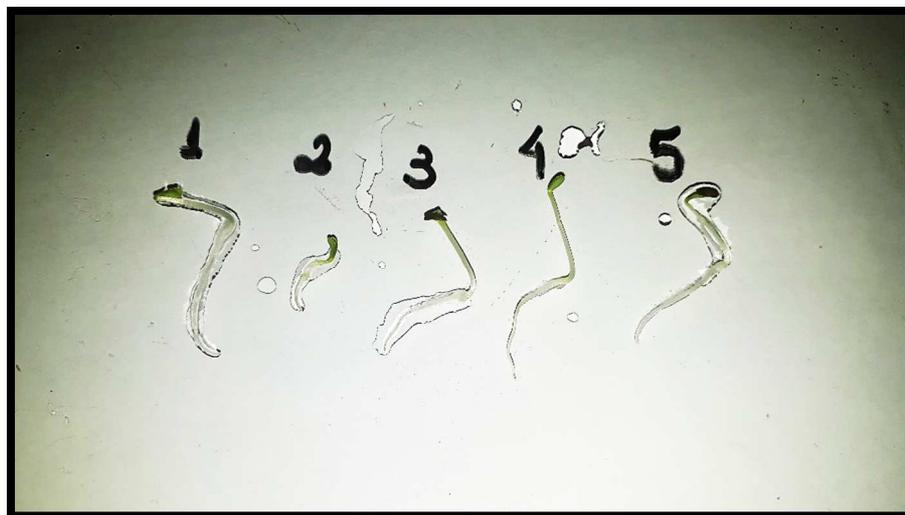
Desta maneira, podemos inferir que a presença de SMZ no efluente (SMZ₊₀) tem o mesmo efeito que a solução padrão SMZ, na qual a composição do efluente não interfere na disponibilidade do antibiótico nesta concentração estudada. A ozonização do efluente contendo SMZ (mol/L) pelo período de 15 min e 30 min promovem a diminuição do efeito fito tóxico do SMZ contido no efluente.

Figura 7 – Gráfico Box do efeito da ozonização de solução contendo SMZ sobre o comprimento da raiz primária. Controle: água deionizada; SMZ: solução padrão de SMZ 2×10^{-3} mol L⁻¹; SMZ₊₀; SMZ₊₁₅ e SMZ₊₃₀.



A Figura 8 a seguir, apresenta de forma objetiva, o resultado obtido para o crescimento das sementes de alface, em cada ensaio realizado.

Figura 8 – Crescimento médio observado nas raízes de alface para os respectivos ensaios realizados. 1 – Controle: água deionizada; 2 – SMZ: solução padrão de SMZ 2×10^{-3} mol L⁻¹; 3 – SMZ₊₀; 4 – SMZ₊₁₅ e 5 – SMZ₊₃₀.



As matrizes de excitação e emissão obtidas, findou-se nos três gráficos, a seguir, que apresentam a intensidade de emissão do fármaco no efluente nos tempos 0, 15 e 30 min de ozonização. A região verde, no gráfico, representa o fármaco, que pode ser observada pela fluorescência do mesmo quando exposto à radiação.

Gráfico 2 – 3D da amostra de efluente com adição de Sulfametoxazol no tempo “0 min” de ozonização.

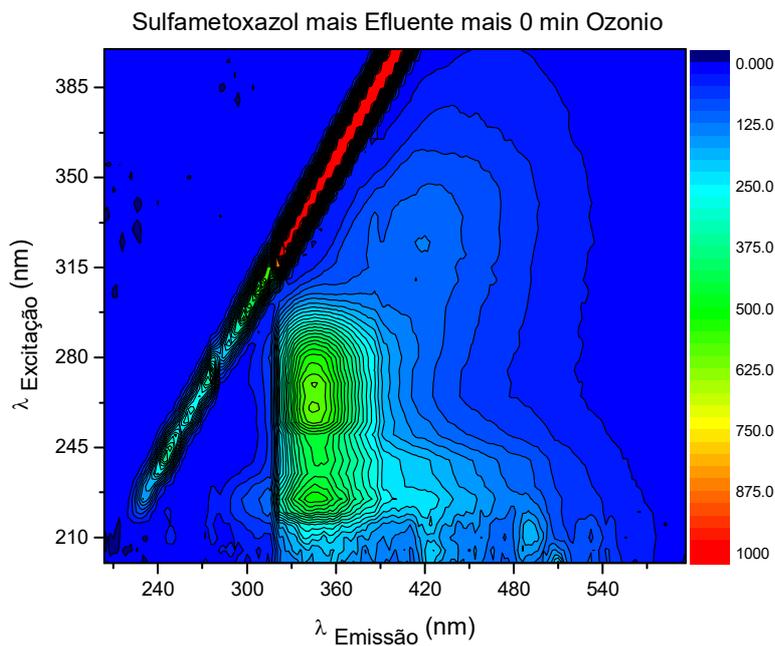


Gráfico 3 – 3D da amostra de efluente com adição de Sulfametoxazol no tempo “15 min” de ozonização.

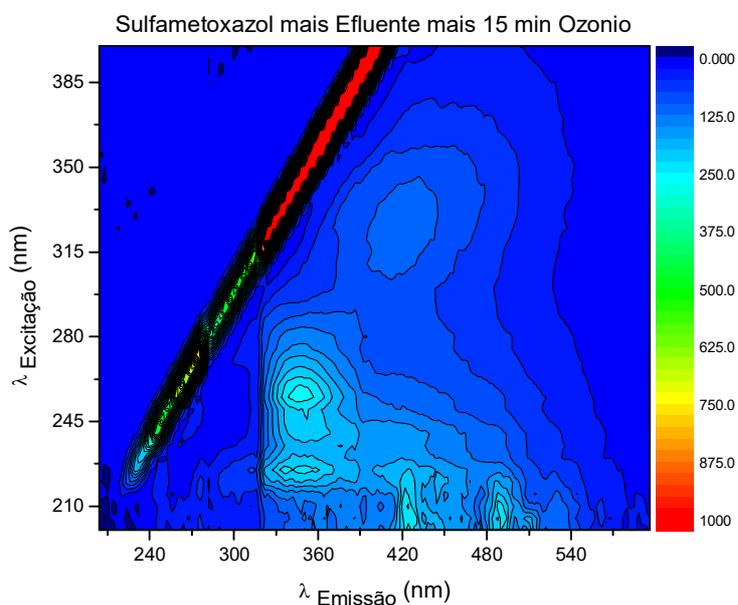
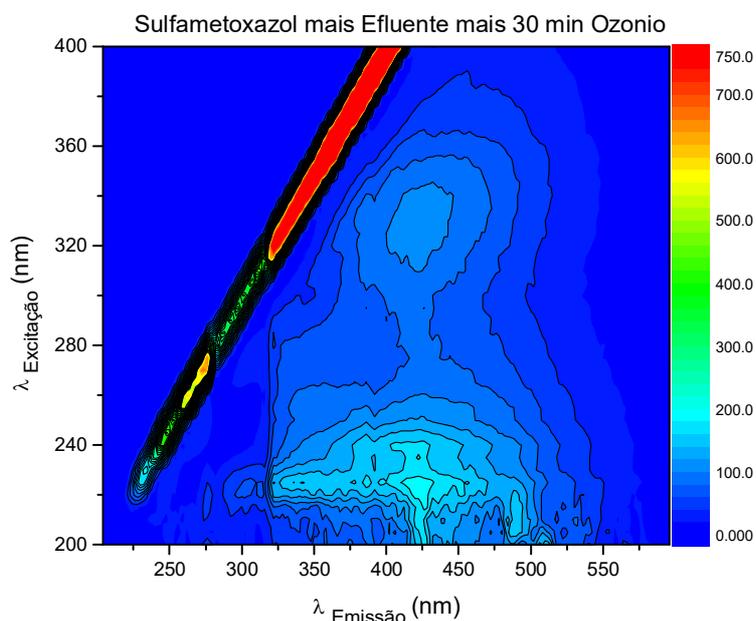


Gráfico 4 – 3D da amostra de efluente com adição de Sulfametoxazol no tempo “30 min” de ozonização.



A partir da observação dos três gráficos acima, pode-se identificar a presença do fármaco (sulfametoxazol) na região esverdeada (Gráfico 2), nos comprimentos de onda (λ) entre 300 e 400 nm. No Gráfico 3, após 15 min de ozonização, observa-se que, a presença do fármaco foi reduzida quase que por completa e, após 30 min de ozonização (Gráfico 4), nota-se que, há um deslocamento no gráfico para a direita, entre 400 e 500 nm, que pode ser a formação de subprodutos oriundos da degradação do Sulfametoxazol pelo processo de ozonização.

Segundo Gómez-Ramos et al. (2011), o mecanismo de degradação do sulfametoxazol por tratamento químico com ozônio possui duas rotas principais de degradação, uma relacionada ao ataque molecular do ozônio e outra referente ao ataque do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que leva a formação de seis intermediários, identificados por cromatografia líquida associada a espectrometria de massas (LC-ESI-Q-TOF-MS).

Segundo Almeida et al., 2004, o processo de ozonização possui grande potencial para remediar o efluente farmacêutico devido a sua capacidade em remover compostos refratários (cujas propriedades são a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir ou se decompor e permanecer inerte

quando expostos a ambientes severos (DAL BÓ et al., 2007)). Além disso, a ozonização é eficiente na descoloração (pode ser verificada espectrofotometricamente – espectros de absorção) e no aumento da biodegradabilidade de diversos tipos de efluente.

5.2. Tratamento com ozônio em efluentes de estação de tratamento de esgotos

5.2.1. Efluentes das ETE's A e B

A partir dos dados obtidos com a análise do SMZ em efluente da estação de tratamento de esgoto, buscou-se avaliar a mineralização dos principais íons presentes nestes efluentes. Os gráficos apresentados a seguir correspondem à quantificação de cada parâmetro analisado.

Gráfico 5 – Avaliação da concentração de cloreto no processo de ozonização da amostra de efluente da *lagoa anaeróbia* (ETE A).

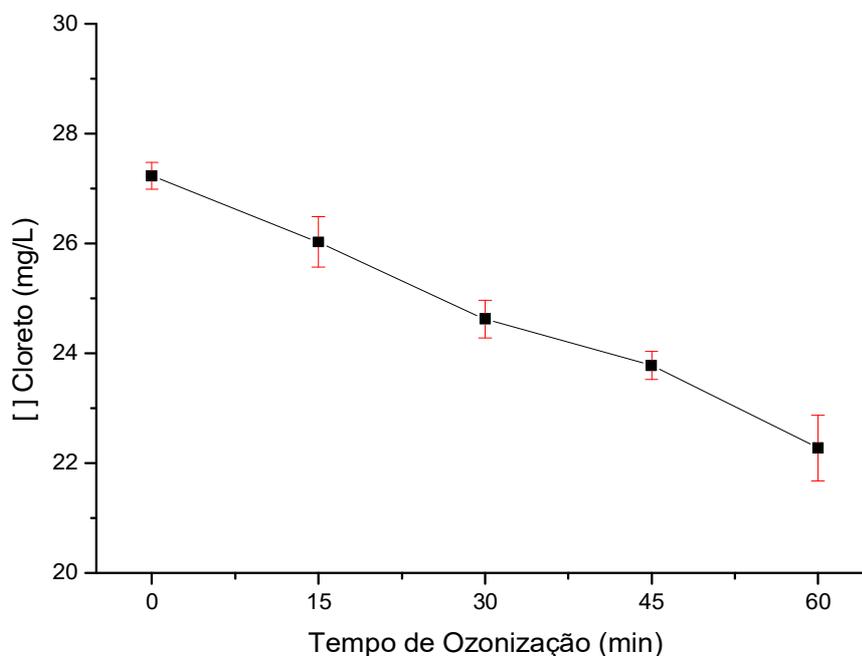
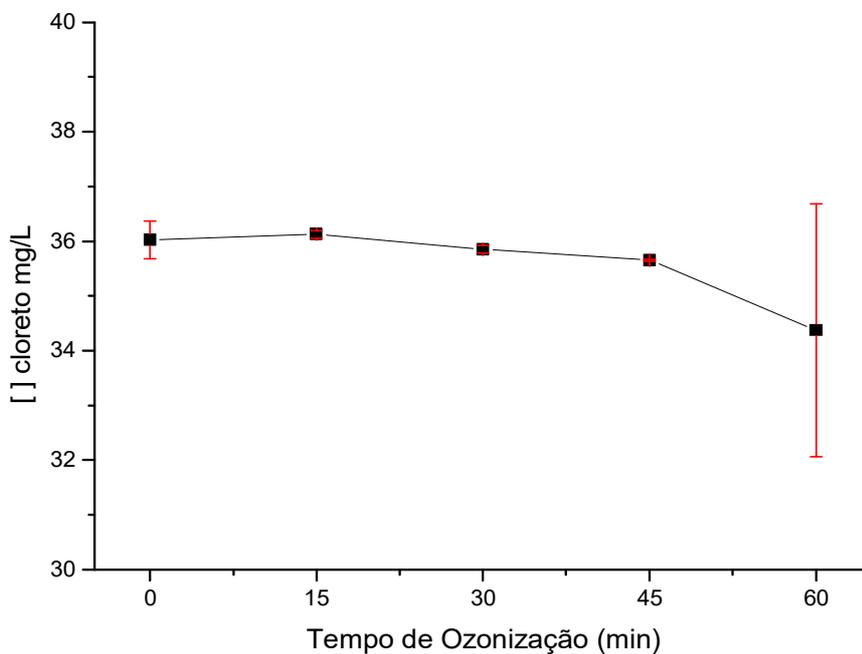


Gráfico 6 – Avaliação da concentração de cloreto no processo de ozonização da amostra de efluente da *lagoa facultativa* (ETE A).



Os Gráficos 5 e 6 apresentam os valores de concentração obtidos para o parâmetro cloreto durante o período de ozonização. Os valores de concentração obtidos no Gráfico 5 (*lagoa anaeróbia*), demonstram uma tendência de diminuição da concentração de cloreto conforme o aumento do tempo de ozonização.

Já no Gráfico 6, que apresenta as concentrações obtidas para o parâmetro cloreto (*lagoa facultativa*), o que se observou foi que esses valores permaneceram constantes em torno de 36 mg/L.

Os Gráficos apresentados a seguir, são correspondentes aos valores de concentração obtidos para o parâmetro fosfato conforme o tempo de ozonização.

Gráfico 7 – Avaliação da concentração de fosfato no processo de ozonização da amostra de efluente da *lagoa anaeróbia* (ETE A).

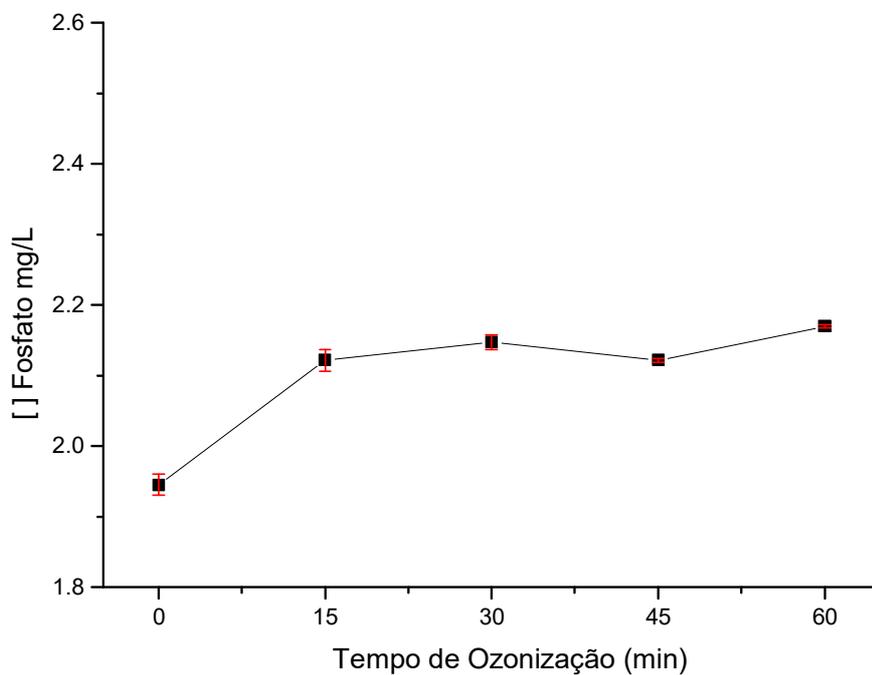
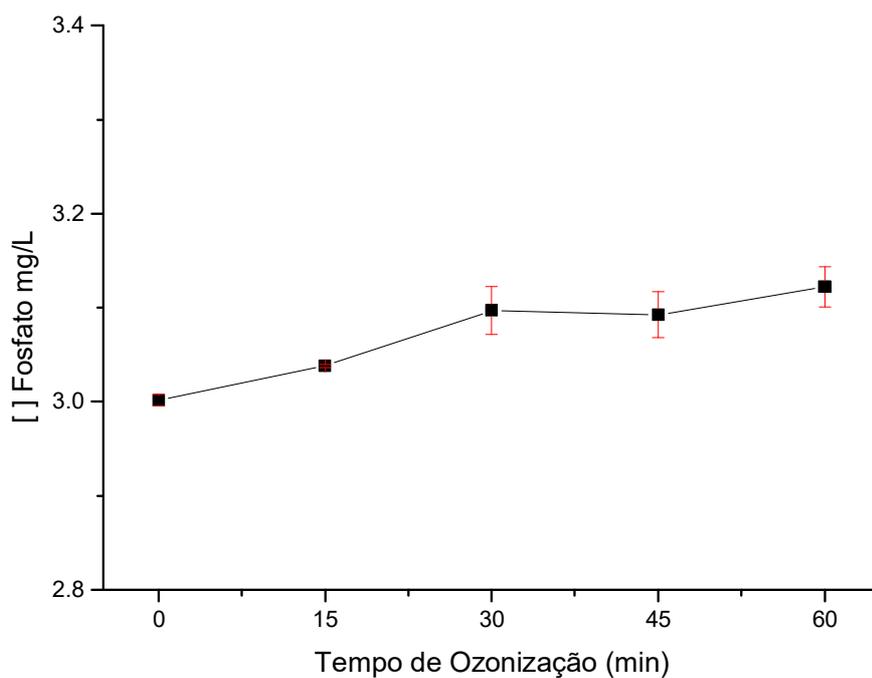


Gráfico 8 – Avaliação da concentração de fosfato no processo de ozonização da amostra de efluente da *lagoa facultativa* (ETE A).



Os Gráficos 7 e 8 apresentam os valores de concentração obtidos para o parâmetro fosfato durante o período de ozonização. Os valores de concentração obtidos demonstram uma tendência de aumento da concentração de fosfato conforme o aumento do tempo de ozonização.

Os Gráficos apresentados a seguir, são correspondentes aos valores de concentração obtidos para o parâmetro sulfato conforme o tempo de ozonização.

Gráfico 9 – Avaliação da concentração de sulfato no processo de ozonização da amostra de efluente da *lagoa anaeróbia* (ETE A).

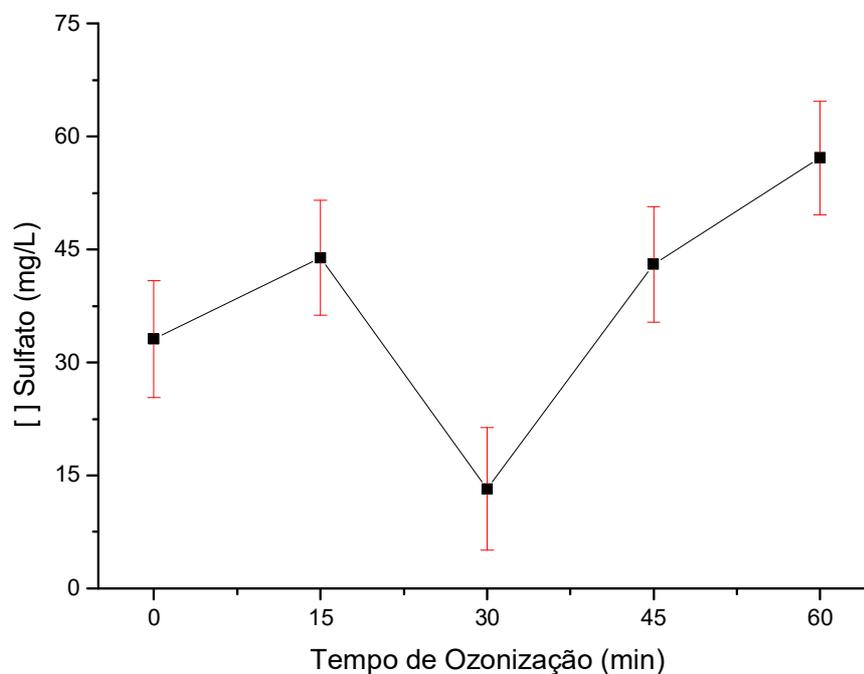
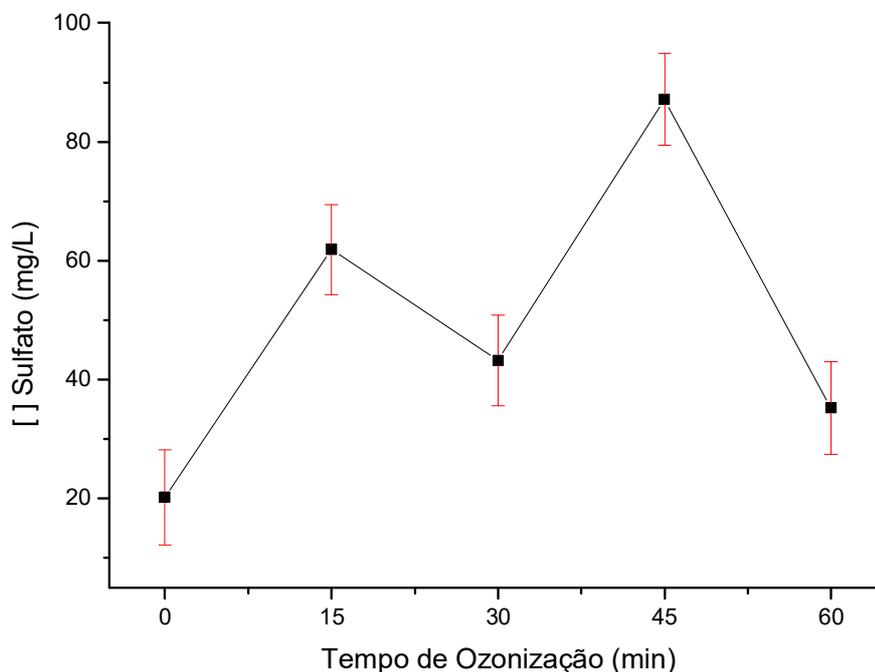


Gráfico 10 – Avaliação da concentração de sulfato no processo de ozonização da amostra de efluente da *lagoa facultativa* (ETE A).



Os Gráficos 9 e 10 apresentam os valores de concentração obtidos para o parâmetro sulfato durante o período de ozonização. Os valores de concentração obtidos demonstram uma tendência de aumento da concentração de sulfato conforme o aumento do tempo de ozonização.

Observando-se os gráficos correspondentes ao efluente da ETE aqui identificada como “A”, pode-se notar que, as concentrações dos íons cloreto, fosfato e sulfato são maiores na *lagoa facultativa*, o que coloca em dúvida sobre a eficiência no tratamento do sistema de lagoas implantado nesta ETE.

A concentração do íon cloreto, apresentou redução conforme o aumento do tempo de ozonização na *lagoa anaeróbia*, enquanto na *lagoa facultativa* essa concentração se manteve constante. A concentração dos íons fosfato e sulfato aumentaram de acordo com o aumento do tempo de ozonização.

Os gráficos 11, 12 e 13 são correspondentes aos resultados obtidos para a ozonização do efluente da ETE aqui identificada como “B” – *esgoto bruto*.

Gráfico 11 – Avaliação da concentração de cloreto no processo de ozonização da amostra de *efluente* (ETE B).

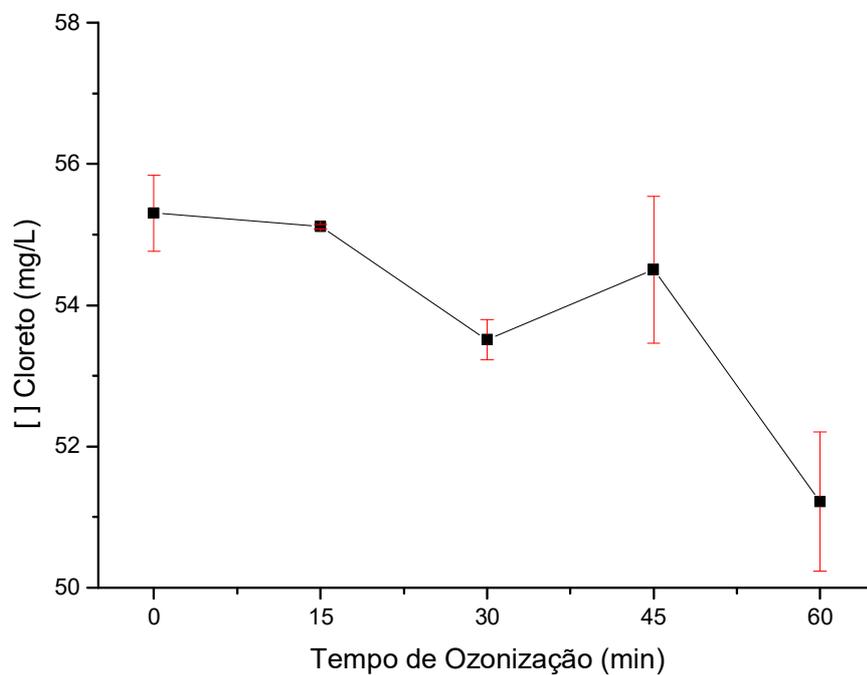


Gráfico 12 – Avaliação da concentração de fosfato no processo de ozonização da amostra de *efluente* (ETE B).

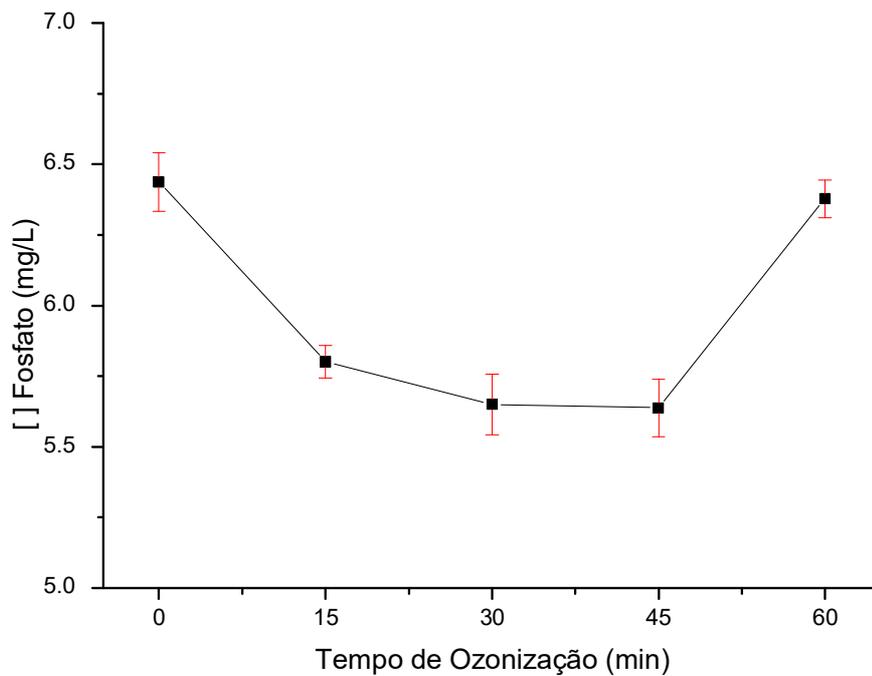
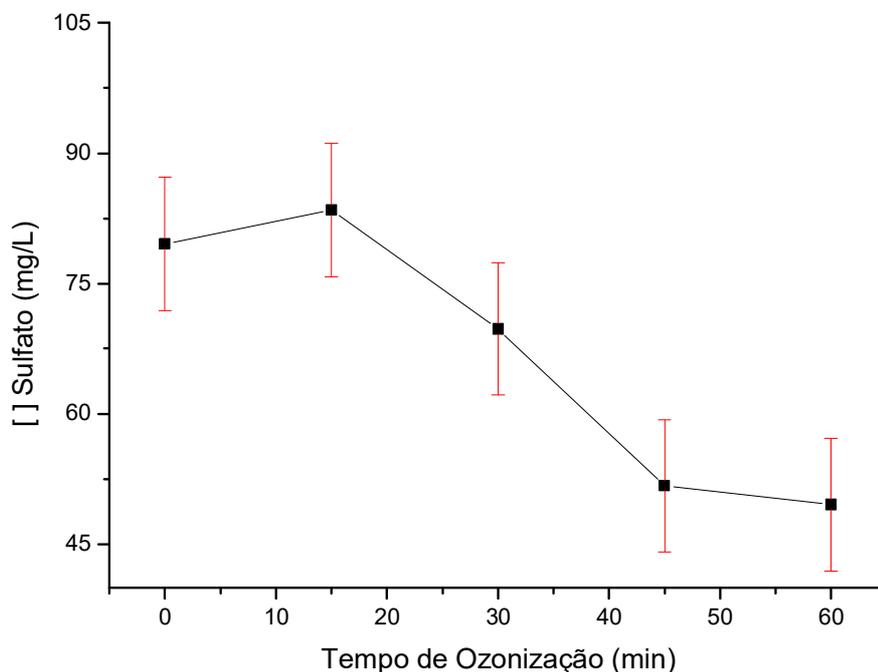


Gráfico 13 – Avaliação da concentração de sulfato no processo de ozonização da amostra de *efluente* (ETE B).



Assim como na ETE A, a ozonização do *efluente* da ETE B apresentou redução da concentração do íon cloreto e aumento do íon fosfato conforme o tempo de ozonização. A concentração do íon sulfato apresentou um comportamento de redução da sua concentração conforme o aumento do tempo de ozonização.

5.2.2. *Efluentes* de pisciculturas A e B

Os gráficos apresentados a seguir, são referentes ao monitoramento das concentrações de cloreto, fosfato e sulfato dos *efluentes* de duas pisciculturas, em diferentes intervalos de tempo de ozonização.

Gráfico 14 – Avaliação da concentração de cloreto no processo de ozonização da amostra de efluente (piscicultura A).

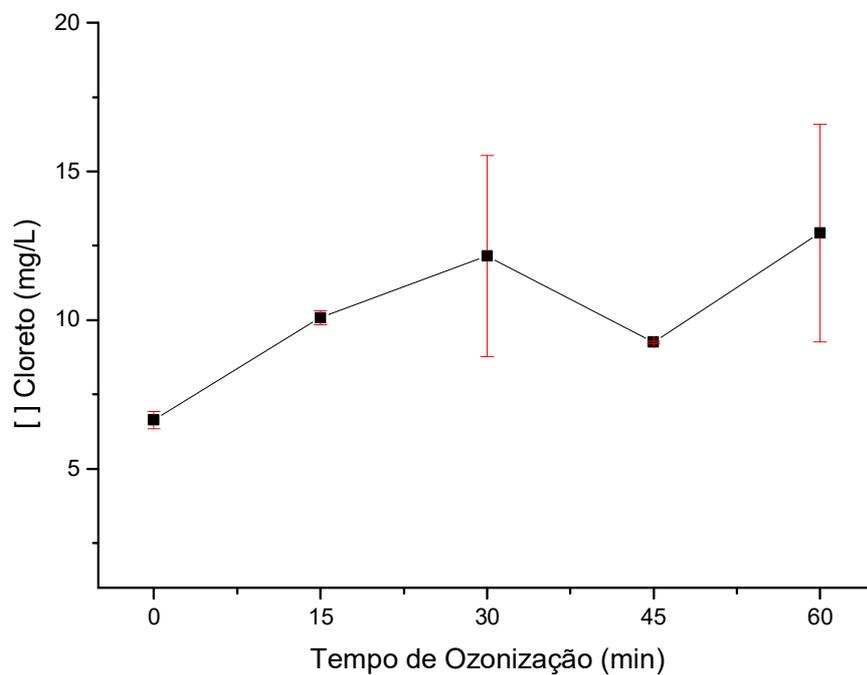
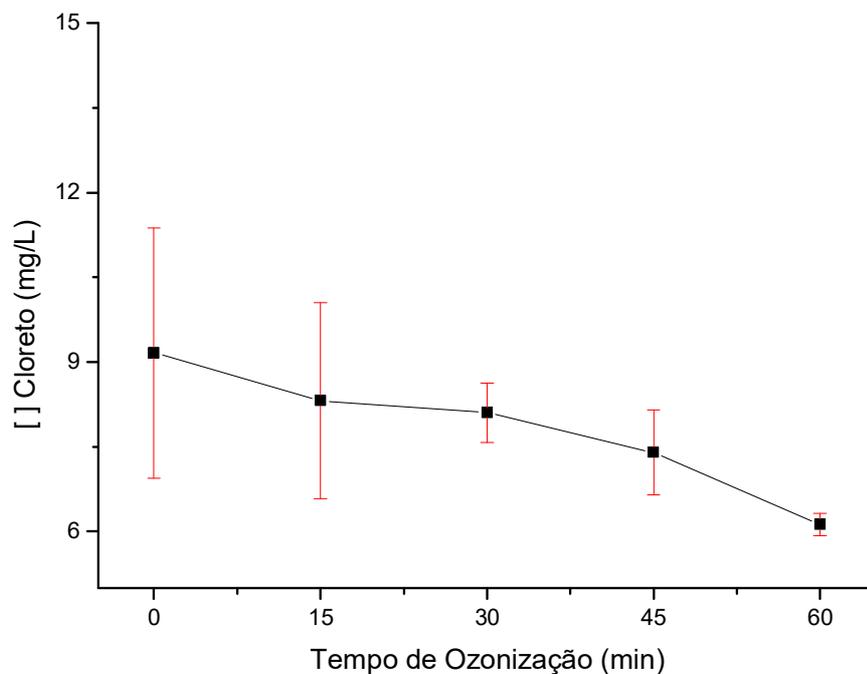


Gráfico 15 – Avaliação da concentração de cloreto no processo de ozonização da amostra de efluente (piscicultura B).



Os Gráficos 14 e 15 apresentam os valores de concentração obtidos para o parâmetro cloreto durante o período de ozonização. Os valores de concentração obtidos no Gráfico 14 (piscicultura A), demonstram uma tendência de aumento da concentração de cloreto conforme o aumento do tempo de ozonização.

Já no Gráfico 15, que apresenta as concentrações obtidas para o parâmetro cloreto (Piscicultura B), o que se observou foi a tendência de redução deste mesmo parâmetro conforme o aumento do tempo de ozonização.

Os Gráficos apresentados a seguir, são correspondentes aos valores de concentração obtidos para o parâmetro fosfato conforme o tempo de ozonização.

Gráfico 16 – Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura A).

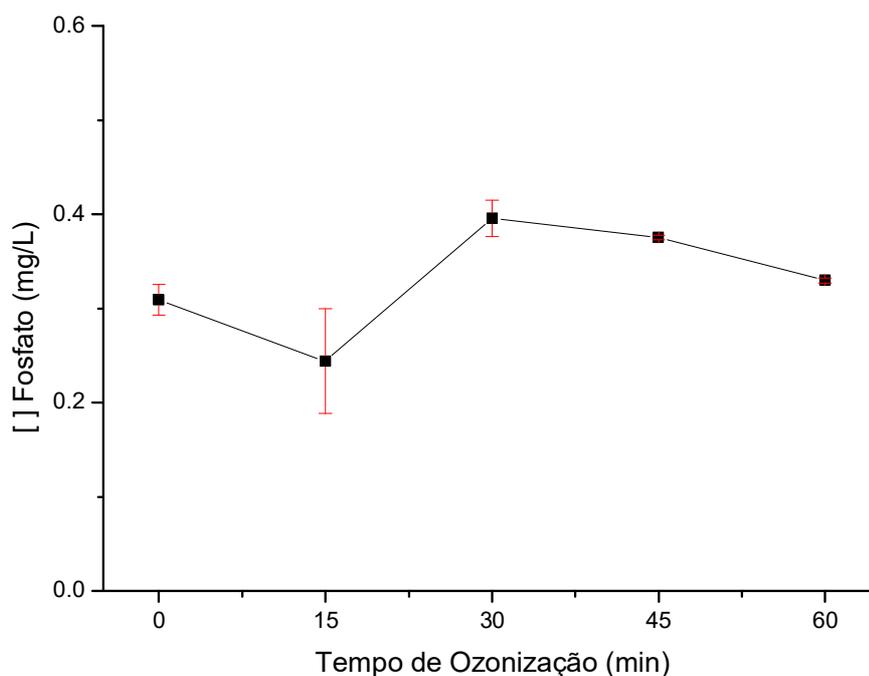
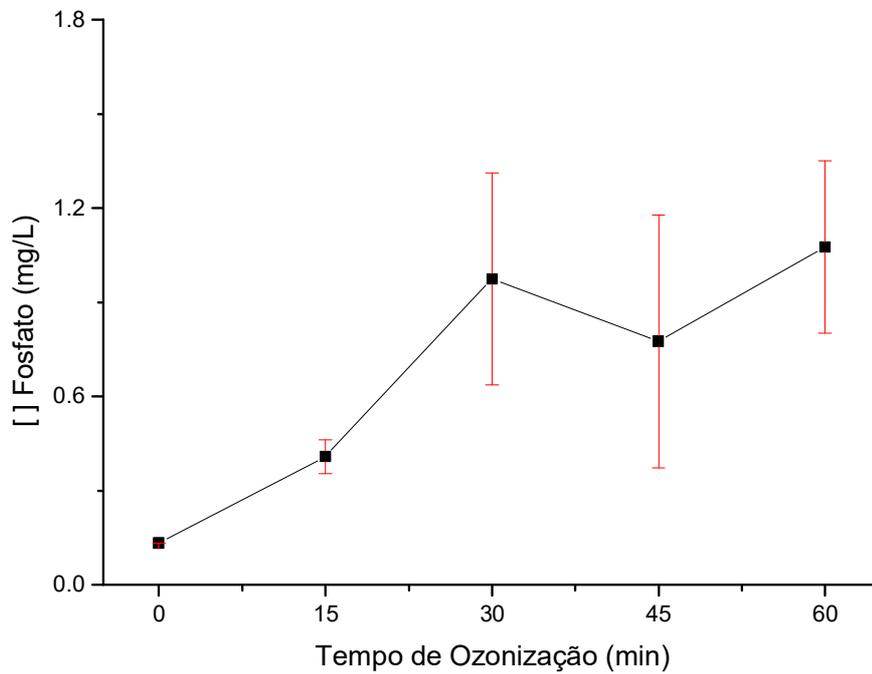


Gráfico 17 – Avaliação da Concentração de Fosfato no Processo de Ozonização da amostra de efluente (Piscicultura B).



Os Gráficos 16 e 17 apresentam os valores de concentração obtidos para o parâmetro fosfato durante o período de ozonização. Os valores de concentração obtidos demonstram uma tendência de aumento da concentração de fosfato conforme o aumento do tempo de ozonização.

Os Gráficos apresentados a seguir, são correspondentes aos valores de concentração obtidos para o parâmetro sulfato conforme o tempo de ozonização.

Gráfico 18 – Avaliação da concentração de sulfato no processo de ozonização da amostra de efluente (piscicultura A).

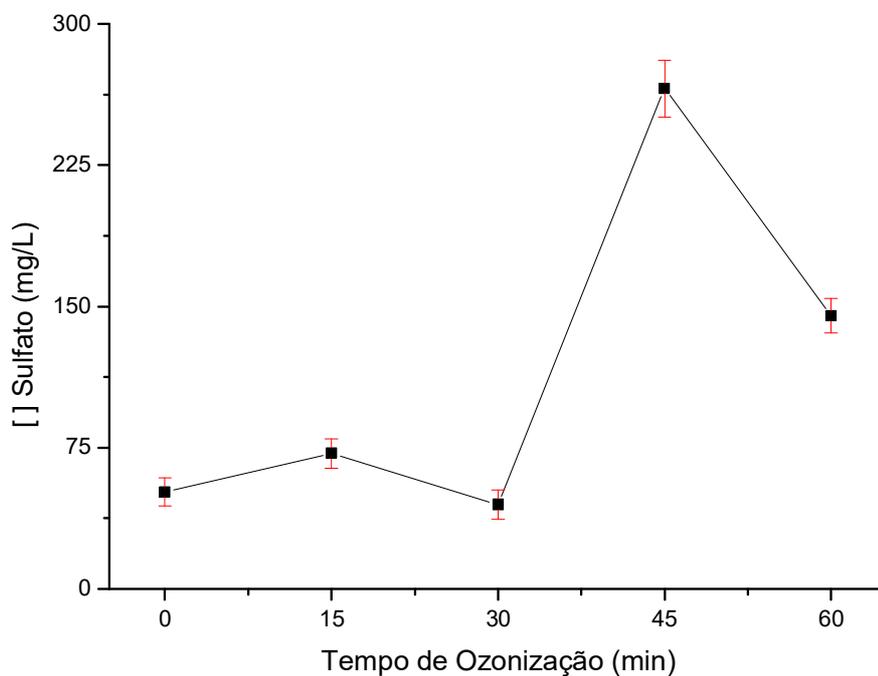
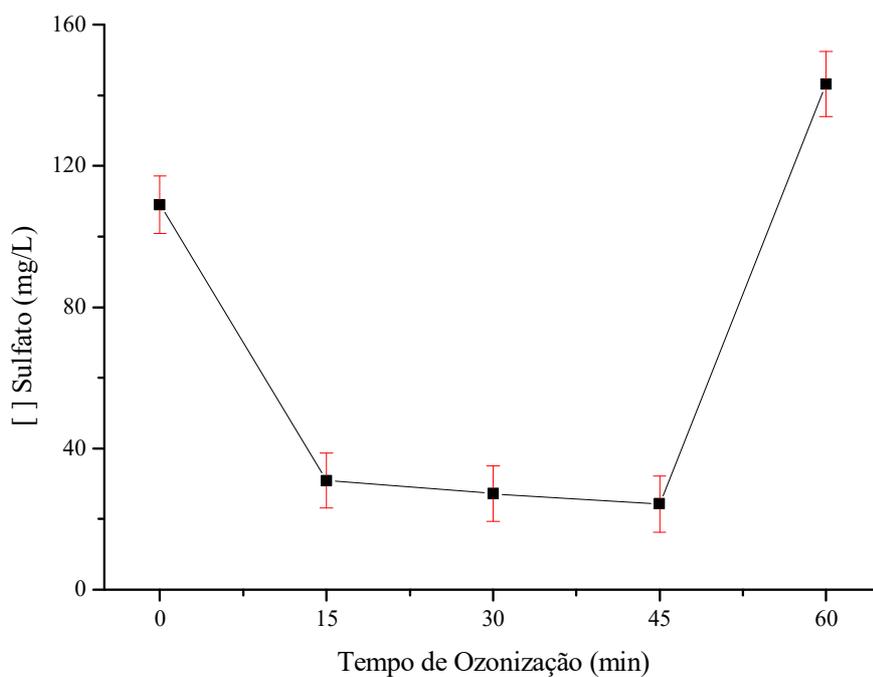


Gráfico 19 – Avaliação da concentração de sulfato no processo de ozonização da amostra de efluente (piscicultura B).



Os Gráficos 18 e 19 apresentam os valores de concentração obtidos para o parâmetro sulfato durante o período de ozonização. Os valores de concentração obtidos demonstram uma tendência de aumento da concentração de sulfato conforme o aumento do tempo de ozonização.

Observado os comportamentos dos diferentes parâmetros analisados neste trabalho, foi realizada uma consulta à bibliografia já existente com o intuito de justificar o comportamento dos mesmos diante ao tratamento químico com o ozônio proposto.

Razumovskii et al.(2010), aponta que a ozonização promove a conversão dos íons cloreto em hipoclorito (bactericida) e oxigênio. Após a observação dos Gráficos 5, 6, 11, 14 e 15, verifica-se a tendência do ozônio em promover a oxidação do íon cloreto.

Porém, os Gráficos 6 e 14, ainda referentes às concentrações de cloreto, apresentaram comportamentos diferentes em relação aos demais. No Gráfico 6, a concentração do íon cloreto permaneceu constante, enquanto no Gráfico 11 a concentração do mesmo aumentou de acordo com o tempo de ozonização.

No primeiro caso, a concentração se manteve constante devido ao aumento da concentração do íon fosfato no mesmo efluente. De acordo com Eriksson, 2004, o fosfato é convertido a radical HPO_4^- , pelo radical hidroxila e, a diminuição do radical hidroxila promove a redução da concentração de ozônio em solução. Como o radical hidroxila não reage com íons cloreto e o ozônio foi reduzido, logo, a concentração do íon cloreto se manteve quase que constante no efluente da Lagoa Facultativa (ETE A).

Em relação ao Gráfico 11, a justificativa para que a concentração do íon cloreto tenha aumentado pode ser pelo fato de que, quando foi realizada a coleta do *efluente* desta piscicultura (A), notou-se que havia sido aplicado algum tipo de insumo nos tanques. Dependendo da constituição química do insumo aplicado, este poderia estar liberando íons cloreto conforme o processo de ozonização fosse sendo aplicado. Porém, não é possível afirmar com certeza que esta seria a causa do aumento.

No que diz respeito ao parâmetro fosfato, os Gráficos 7, 8, 12, 16 e 17 apresentam o comportamento das concentrações do mesmo, nos diferentes intervalos de tempo de ozonização. No geral, o comportamento nos gráficos é muito semelhante e, notou-se a tendência de aumento da concentração de acordo com o aumento do tempo de aplicação do ozônio.

Isso ocorre porque o fósforo presente na água residuária bruta, encontra-se na forma de polifosfato solúveis e, também, na forma de ortofosfato, após hidrólise (PROSAB, 2009). Logo, referente ao parâmetro fosfato, presume-se que a ozonização causa um aumento da quantidade do mesmo no efluente, devido à sua presença na forma de polifosfato, que é convertido a ortofosfato.

Ainda segundo o autor citado anteriormente, como os ortofosfatos estão diretamente disponíveis para o metabolismo, pode-se dizer que esse aumento é, de certa forma, positivo, uma vez que torna possível a assimilação desse macronutriente por microrganismos num posterior tratamento biológico, aumentando a qualidade e biodegradabilidade do efluente a ser tratado.

No que se refere ao íon sulfato, de acordo com Sarti et al. (2008), em zonas anaeróbias, o mesmo é reduzido a sulfeto de hidrogênio (H_2S), aumentando a demanda química de oxigênio (DQO), logo, bactérias redutoras de sulfato causam o aumento nas concentrações de sulfeto.

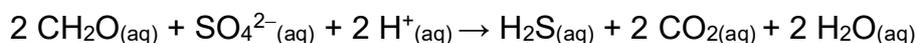
Ainda de acordo com o mesmo autor citado anteriormente, o aumento verificado nos gráficos pode ser devido à produção do sulfeto de hidrogênio ($H_2S_{(g)} + H_2S_{(aq)} + HS$) em condições anaeróbias nos efluentes, ou ainda, pela liberação do enxofre em suas diversas formas de óxidos de enxofre (SO_3^{2-} ; HSO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}). No entanto, não foi possível afirmar a real justificativa para as concentrações encontradas.

Descargas indiscriminadas de águas residuárias contendo sulfato, em corpos hídricos (receptores), podem comprometer a qualidade das águas e prejudicar o processo natural de autodepuração, bem como interferir no ciclo natural do enxofre (SARTI et al., 2008).

O aumento da DQO implica na necessidade de aumento de algum agente que realize a oxidação da matéria orgânica presente do efluente. Logo, um aumento nas concentrações de sulfeto em efluentes, do ponto de vista ambiental,

não é vantajoso uma vez que exige maiores concentrações de oxigênio, por exemplo, para oxidação da matéria orgânica presente no efluente.

Gibert et al. (2002), apresenta uma simulação da redução do sulfato através da equação abaixo, na qual CH_2O , representa um composto orgânico.



Segundo o mesmo autor, a redução do íon sulfato na água residuária leva à formação de H_2S (sulfeto), que se dissocia em água.

As Tabelas 9 e 10 a seguir, demonstram os resultados obtidos para os tempos inicial e final dos parâmetros cloreto, fosfato e sulfato no tratamento com ozônio.

Tabela 9 – Concentrações médias iniciais e finais dos parâmetros estudados nos *efluentes* das ETE's A e B no estudo da ozonização.

Parâmetros (mg/L)	ETE A				ETE B	
	Lag. Anaeróbia		Lag. Facultativa		Esgoto Bruto	
	inicial(0 min)	final(60 min)	inicial(0 min)	final(60 min)	inicial(0 min)	final(60 min)
Cloreto	27,2 ± 0,2	22,3 ± 0,6	36,0 ± 0,3	34,4 ± 2,3	55,3 ± 0,5	51,2 ± 1,0
Fosfato	1,94 ± 0,01	2,17 ± 0,01	3,00 ± 0,01	3,12 ± 0,02	6,44 ± 0,10	6,38 ± 0,07
Sulfato	33,1 ± 7,8	57,2 ± 7,6	20,2 ± 8,02	35,2 ± 7,7	79,6 ± 7,6	49,5 ± 7,6

Tabela 10 - Concentrações médias iniciais e finais dos parâmetros estudados nos *efluentes* das Pisciculturas A e B no estudo da ozonização.

Parâmetros (mg/L)	Piscicultura A		Piscicultura B	
	Inicial(0 min)	Final(60 min)	Inicial(0 min)	Final(60 min)
Cloreto	6,64 ± 0,30	12,9 ± 3,7	9,16 ± 2,21	6,12 ± 0,20
Fosfato	0,309 ± 0,016	0,329 ± 0,003	0,312±0,001	1,07 ± 0,25
Sulfato	51,5 ± 7,6	145,0 ± 9,2	109,0 ± 8,1	143,3 ± 9,2

A Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e estabelece condições e padrões para o lançamento de efluentes, aponta um valor de $250 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ para o lançamento de

Sulfato Total em águas doces. Já para o lançamento de sulfeto a Resolução CONAMA 430/2011 aponta um valor máximo de 1 mg L^{-1} sulfeto

O padrão de Lançamento para o parâmetro cloreto total, segundo a mesma Resolução CONAMA 357/2005, é de 250 mg L^{-1} , enquanto o padrão de lançamento para o parâmetro Fósforo Total, em Águas Doces – Classe I, é de $0,020 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$, para ambientes lênticos, $0,025 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$, para ambientes intermediários e, $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$, para ambientes lóticos.

Já para Águas Doces – Classe III, o máximo permitido para o parâmetro Fósforo Total é de $0,05 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$ para ambiente lênticos, $0,075 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$ para ambientes intermediários e, $0,15 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$ para ambientes lóticos. A Deliberação CECA N°36/2012, aponta um valor de $250 \text{ mg. L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ para o lançamento de Sulfato total em águas doces classe I e III e, um valor de $0,002 \text{ mg S. L}^{-1}$ para o lançamento de sulfeto (H_2S não dissociado) em águas doces classe I e $0,3 \text{ mg S. L}^{-1}$ para águas doces classe III. Para o parâmetro Cloreto Total, a mesma Deliberação aponta um valor de $250 \text{ mg. L}^{-1} \text{ Cl}^-$, em águas doces classe I e III. Em relação ao parâmetro Fósforo Total, a CECA N°36/2012, apresenta os mesmos valores que a Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 11 – Comparação entre os valores de concentrações iniciais e finais obtidos de cloreto, fosfato e sulfato com os valores máximos permitidos segundo as legislações consultadas.

Parâmetros	[] inicial (mg/L)					[] final (mg/L)					CONAMA Nº357/2005	CECA/MS Nº 36/2012
	Efluente					Efluente						
	ETE A		ETE B	PIS. A	PIS. B	ETE A		ETE B	PIS. A	PIS. B		
	L.A.	L. F.				L.A.	L. F.					
Cloreto	27,2	36,0	55,3	6,64	9,16	22,3	34,4	51,2	12,9	6,12	250 mg. L ⁻¹ Cl	250 mg. L ⁻¹ Cl
Fosfato	1,94	3,0	6,44	0,309	0,312	2,17	3,12	6,38	0,329	1,07	-	-
Sulfato	33,1	20,2	79,6	51,5	109,0	57,2	35,2	49,5	145,0	143,3	250 mg. L ⁻¹ SO ₄	250 mg. L ⁻¹ SO ₄ ²⁻

L.A.=lagoa aeróbica;

L.F.= lagoa facultativa.

Conforme observado nas Tabelas 9 e 10, os parâmetros sulfato e cloreto atendem aos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 citada anteriormente. Já para o parâmetro fosfato, a referência que se tem é acerca do Fosforo total, logo, não é possível afirmar se os valores encontrados estão dentro dos padrões de lançamento.

Apesar disso, vale ressaltar que, segundo a Resolução CONAMA 430/2011, os Estados podem estabelecer critérios para avaliar a toxicidade de efluentes de acordo com as necessidades de cada região, sendo permitido uma restrição maior do que estabelecido pelas legislações estaduais.

Ainda de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, os efluentes de fontes poluidoras poderão ser lançados em corpos hídricos (receptores) após tratamento adequado e desde que obedeçam às condições e exigências dispostas na mesma Resolução. O órgão ambiental competente, pode, desde de que bem fundamentado, acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, tornando-os mais restritivos, com o intuito de atender às condições do corpo receptor. Como é o caso da Deliberação CECA N°36/2012, que apresenta valores mais restritivos para o lançamento de Sulfeto.

Em outras palavras, o lançamento de efluentes depende também das condições do corpo receptor pois, se a sua capacidade de autodepuração for excedida, o mesmo terá sua qualidade alterada, podendo causar impactos imensuráveis nos ecossistemas aquáticos ali presentes, bem como influenciar na qualidade da água destinada ao consumo humano.

5.2.3. Análise Microbiológica

Na análise microbiológica realizada neste trabalho, foi utilizado um meio de cultura não seletivo que implica num crescimento bacteriano não seletivo. Logo, a variedade de bactérias que poderiam crescer no meio é muito ampla. Os resultados obtidos para as - análises microbiológicas contagem total de aeróbios mesófilos (UFC/mL) - para diferentes tipos de efluentes, podem ser observados nas Tabelas 12 e 13, a seguir.

Tabela 12 – Contagem de bactérias totais para os efluentes das ETE's A e B, tratados com ozonização.

Quantidade de Bactérias (UFC/mL)			
Tempo de Ozonização (min)	Esgoto Bruto (ETE B)	Lagoa Anaeróbia (ETE A)	Lagoa Facultativa (ETE A)
0	5,89	4,68	4,72
15	5,88	5,00	4,49
30	5,45	4,96	5,28
45	5,04	4,51	4,23
60	5,23	4,36	4,26

Tabela 13 – Contagem de bactérias totais para os efluentes das Pisciculturas A e B tratados com ozonização.

Quantidade de Bactérias (UFC/mL)		
Tempo de Ozonização (min)	Piscicultura A	Piscicultura B
0	3,75	3,54
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0

Após a observação da Tabela 13, nota-se que o tratamento com o ozônio em águas de pisciculturas exerceu efeito bactericida, uma vez que, após o tempo de 15 (quinze) minutos de ozonização, a concentração de bactérias (UFC/mL) caiu para zero. Tortora et al., 2012, explica que o efeito bactericida é aquele capaz de matar bactérias diretamente.

O efeito bactericida verificado neste trabalho, pode ser explicado pelo fato de que o ozônio provoca a lise das membranas celulares pela oxidação, ocasionando a morte celular (SILVA et al., 2009).

Summerfelt et al., 2009 e Spiliotopoulou et al., 2018, relatam que o tratamento com ozônio pode produzir a inativação quase completa do total de bactérias aeróbias mesófilas na água e que o uso do ozônio tem sido amplamente utilizado como uma tecnologia suplementar ao tratamento da água.

Vale ressaltar que, a ozonização pode converter o cloro em hipoclorito e, segundo Lacerda, 2011, a presença de compostos clorados em solução aquosa, mesmo que em pequenas quantidades, tem ação bactericida rápida. Segundo o mesmo autor, o cloro, quando em solução aquosa, libera ácido hipocloroso que possui capacidade de penetrar na célula bacteriana e liberar oxigênio, oxidando componentes essenciais do protoplasma bacteriano, levando a morte celular. Logo, além do efeito bactericida desempenhado pelo próprio ozônio, tem-se a ação do hipoclorito que também provoca morte celular.

Na Tabela 12, referente às amostras de efluentes das Lagoas Anaeróbia e Facultativa - ETE A e de Esgoto Bruto – ETE B, pode ser observado um comportamento diferente do observado na Tabela 13, com amostras de efluentes de piscicultura. Foi perceptível que a concentração de bactérias basicamente, se manteve constante caracterizando o chamado efeito bacteriostático.

De acordo com Tortora et al., 2012, o efeito bacteriostático é aquele cujo tratamento é capaz de inibir o crescimento bacteriano, em outras palavras, ele impede o crescimento de microrganismos, o que explica os resultados obtidos na Tabela 12. Vale ressaltar que tais efluentes são ricos em matéria orgânica que constituem grande fonte de energia, favorecendo o crescimento microbiano.

Ainda segundo o mesmo autor supracitado, para sustentar o crescimento microbiano, o meio deve fornecer fonte de energia e fontes de Carbono, Nitrogênio, Enxofre e Fósforo. Logo, o tratamento com o ozônio inibe o crescimento microbiano mesmo na presença de um meio rico em nutrientes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, foi possível analisar o comportamento de alguns macronutrientes presentes em efluentes de diferentes origens frente ao tratamento com ozônio proposto. Através da contagem de bactérias totais, verificou-se o efeito bactericida e bacteriostático que o ozônio pode desencadear nas mesmas.

O Teste de Fito toxicidade aplicado em sementes de *Salad bowl*, permitiu verificar o efeito fito tóxico do antibiótico Sulfametoaxol sobre o crescimento da raiz primária das sementes em estudo. O tratamento da ozonização, proporcionou uma redução da toxicidade exercida pelo fármaco sobre as raízes de alface. Com o auxílio do equipamento fluorímetro, foi possível observar a redução do fármaco presente na amostra conforme o tempo de ozonização e, a posterior formação dos seus intermediários.

A redução da concentração do íon cloreto em solução após o tratamento com o ozônio ocorre devido a sua conversão em hipoclorito e oxigênio. Já o fosfato tende a aumentar devido à quebra do polifosfato a ortofosfato, forma que o torna disponível para a assimilação por bactérias num possível posterior tratamento biológico. O comportamento de algumas substâncias no tratamento com a ozonização depende da natureza e composição química do efluente em estudo.

O aumento observado no parâmetro Sulfato, pode ser devido à formação de sulfeto ou pela liberação do enxofre em suas mais variadas formas (óxidos de enxofre). No entanto, não foi possível encontrar na literatura, algum trabalho que teve como estudo o comportamento do sulfato diante do tratamento com o ozônio. Futuras pesquisas podem monitorar a formação destes compostos com o tratamento com ozônio através de técnicas como cromatografia.

Vale salientar que, diferentes condições climáticas e o horário em que são realizadas as coletas podem interferir nos resultados obtidos pois, horários de pico, em que a vazão é maior, podem diluir ainda mais o efluente, causando uma certa distorção nas concentrações dos compostos presentes nos mesmos.

Os resultados obtidos das concentrações dos compostos estudados no efluente da ETE B (esgoto bruto) apontam uma quantidade de fosfato alta em relação ao que diz a legislação acerca do parâmetro fósforo total. Porém, é válido lembrar que este efluente ainda não havia passado por nenhum tipo de tratamento e, o tratamento com o ozônio com um posterior tratamento biológico, poderia solucionar esta inconformidade.

A ozonização, dependendo da composição química do efluente a ser tratado, pode ser apresentada como um tratamento que antecede o tratamento biológico. Tornando o efluente o mais assimilável possível por microrganismos e, resultando na redução dos impactos causados nos corpos receptores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹FERREIRA, A. P. R.; ²FERREIRA, O. M. **Tratamento de Efluentes de uma Base de Armazenamento de Combustíveis: Estudo da Eficiência**. Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental. Goiânia - GO. 16 p. 2006.

¹FREITAS, M. B.; ²FREITAS, C. M. **A Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano – Desafios e Perspectivas para o Sistema Único de Saúde**. Revista Ciência e Saúde Coletiva, 10 (4). p. 993 – 1004. 2005.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. **Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos Avançados na Presença de Ozônio**. Revista Química Nova, V. 27, N. 5, P. 818 – 824. 2004.

ALVARENGA, J. A. **Avaliação da Formação de Subprodutos da Cloração em água para consumo humano**. 2010. 120 p. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG. 2010.

ALVES, E. C.; SILVA, C. F.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; FILHO, E. E. S.; CARNIEL, A. **Avaliação da qualidade da água da bacia do rio Pirapó – Maringá, Estado do Paraná, por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos**. Acta Scientiarum. Technology. v. 30, n. 1, p. 39-48. 2008.

AMARAL, R. B.; FIALHO, A. P. **Aplicação das normas do plano de controle ambiental em piscicultura da região metropolitana de Goiânia e suas implicações ambientais**. Ciência animal brasileira, Goiânia, vol.7, n.1, p.27- 36. jan./mar. 2006

Apêndice E. **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. Qualidade das Águas Doces no Estado de São Paulo. CETESB, 52 p. 2016.

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st ed. Washington, D.C: APHA, AWWA, & WEF, p. 1368, 2005.

APPOLO, C. B.; NISHIJIMA, T. **Educação Ambiental Voltada à Piscicultura Praticada por Pequenos Produtores Rurais**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental REGET-CT/UFSM. V. 2, N°2, P. 214 – 224. 2011.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. V. 18, N. 3, P. 187 – 204. 2013.

ARAÚJO, G. M.; OLIVEIRA, E. C. A.; INGUNZA, M. D. P. D.; CALAZANS, M. A. D.; ARAÚJO, A. L. C. **Avaliação da Utilização de Filtros Anaeróbios Simplificados, na Remoção de Algas de Efluentes de Lagoas de Estabilização**. 23° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 12 p. 2005.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. V. 11, p. 387 – 401. 2016.

BASSANI, L. **Desinfecção de Efluente Sanitário por Ozônio: Parâmetros Operacionais e Avaliação Econômica**. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). 95 p. Florianópolis – SC. 2003.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre uma nova classificação para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do território nacional. Brasília: CONAMA, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Brasília: CONAMA, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS Nº 518/2004 / Ministério

da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.

CARVALHO, J. F.; ARAKI, T. Y.; MORAES, F. A.; MORAES J. E. F. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Águas de Lavagem de Maquinários Farmacêuticos Contendo Amoxicilina. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. p. 1 – 8. Florianópolis – SC. 2014.

CECA. Deliberação Nº 36, de 27 de junho de 2012: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água superficiais e estabelece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece as diretrizes e dá outras providências. Conselho Estadual de Controle Ambiental. MS, Brasil.

D’ALESSANDRO, E. B.; SAAVEDRA, N. K.; SANTIAGO, M. F.; D’ALESSANDRO, N. C. O. **Influência da sazonalidade em lagoas de estabilização**. Revista Ingeniería del Agua. IWA Publishing, Editorial UPV, FFIA. p. 193 – 208. 2015.

DAL BÓ, M.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. **Utilização de Resíduos da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais**. Cerâmica Industrial, 12, P. 42 – 46. 2007.

DEL-GUERCIO, A. M. F.; CHRISTOFOLETTI, C. A.; FONTANETTI, C. S. **Avaliação da eficiência do tratamento de esgoto doméstico pelo teste do micro-núcleo em Oreochromis niloticus (Cichlidae)**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). Rio Claro – SP. p. 1-8. 2016.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; Litter, M.I. **Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

ERIKSSON, M. **Ozone Chemistry in Aqueous Solution – Ozone Decomposition and Stabilization**. Licentiate Thesis. Universitetservice US AB, Stockholm. Department of Chemistry. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden. 2004.

ESTEVEES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 3. edição. Rio de Janeiro-RJ. Interciência, P. 826. 2011.

FARIAS, F. M. C.; MATTOS, J. A. M. G. **Mecanismo de Reações**. (Desenvolvimento de Material Didático ou Instrucional – Textos para EAD). 2010. Disponível em:< http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_mecanismos_das_reacoes.pdf>. Acesso em: 23/02/2018.

FERREIRA, H.; LIMA, H.; COELHO, T. **Microrganismos indicadores em alimentos de origem animal**. Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA. Programa de Pós-graduação em Ciência Animal – PPGCA. 2014.

GEHLING, G. **Lagoas de Estabilização**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Departamento de Obras Hidráulicas. IPH 02058: Tratamento de Água e Esgoto. 13 p. 2017. Disponível em:< http://avasan.com.br/pdf/cap9_lagoas_estabiliz.pdf>. Acesso em: 21/02/2018.

GIBERT, O.; PABLO, J.; CORTINA, J. L.; AYORA, C. **Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments**. Reviews in Environmental Science & Bio/ Technology. V. 1, P. 327 – 333. 2002.

GOMÉZ-RAMOS, M. M.; MEZCUA, M.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GONZALO, S.; RODRIGUEZ, A.; ROSAL, R. **Chemical and Toxicological Evolution of the Antibiotic Sulfamethoxale Under Ozone Treatment in Water Solution**. Journal of Hazardous Materials, V. 192, P. 18 – 25. 2011.

GRANADO, D. C. **Variações Nictemerais e Sazonais na Estrutura na Comunidade Fitoplanctônica num Sistema de Lagoas de Estabilização (Novo Horizonte, SP)**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). 140 p. São Carlos – SP. 2004.

GUTIERREZ, K. G. **Análise e gerenciamento de impactos ambientais no tratamento de esgoto doméstico mediante avaliação de ciclo de vida**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

HENRIQUE, I. N. **Tratamento de águas residuárias domésticas através de sistema conjugado anaeróbio/aeróbio: alternativa tecnológica para minimização de impactos ambientais**. 2010. 156p. Tese (Doutorado) – Qualidade e Tratamento de Águas, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2010.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas Tendências para o Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova. V. 25, (1), p. 78-82, 2002.

LACERDA, M. J. R. **Alternativas de Sanitização em Ovos Comerciais**. Tese (Doutorado em Ciência Animal), Universidade Federal de Goiás – UFG. Goiânia – GO. 2011.

LEITE, G. de S; AFONSO, R. J. de C. F; AQUINO, S. F. de. **Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas Tandem em alta resolução**. Química Nova, v. 33, n. 3, p. 734 – 738, 2010.

LOBATO, L. C. S. **Aproveitamento Energético de Biogás Gerado em Reatores UASB Tratando Esgoto Doméstico**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. 187 p. Belo Horizonte – MG. 2011.

LOPES, T. R. **Caracterização do esgoto sanitário e lodo proveniente de reator anaeróbico e de lagoas de estabilização para avaliação da eficiência na remoção de contaminantes**. 2015. 123p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Medianeira, 2015.

MARÇAL, D. A.; SILVA, C. E. **Avaliação do impacto do efluente da estação de tratamento de esgoto ETE-Pirajá sobre o Rio Parnaíba, Teresina (PI)**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. V.22, N.4, p. 761 – 772. 2017.

MEDEIROS, D. R. **Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa Celulósica por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Ozônio**. 2008. 223 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – SP. 2008.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria N. ° 1469, de 29 de dezembro de 2000. Disponível em:< <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2015/setembro/30/Portaria-MS-1469-00.pdf>>. Acesso em: 02/03/2018.

MORAIS, A. A. **Uso de Ozônio como pré e pós-tratamento de Efluentes da indústria de Celulose Kraft Branqueada**. Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Dissertação (Mestrado). 97 p. Viçosa – MG. 2006.

OLIVEIRA, A. R. M.; WOSCH, C. L. **Ozonólise: a Busca por um Mecanismo**. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Revista Química Nova, V. 35, N. 7. 2012.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. **A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring**. Water Research, v. 72, p. 3- 27, 2015.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1 – 84, 2006.

PIVELI, R. P. **Tratamento de Esgotos Sanitários**. Apostila do curso de tratamento de Esgotos Sanitários. EP-USP, SP, 71 p. São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.ctec.ufal.br/professor/elca/APOSTILA%20%20TRATAMENTO%20DE%20ESGOTOS.pdf>>. Acesso em: 21/02/2018.

PROSAB. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Francisco Suetônio Bastos Mota e Marcos Von Sperling (coordenadores). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

Razumovskii, S. D.; Konstantinovaa, M. L.; Grinevich, T. V.; KOROVINA, G. V.; ZAITSEV, V. Y. **Mechanism and Kinetics of the Reaction of Ozone with Sodium Chloride in Aqueous Solutions**. Kinetics and Catalysis, V. 51, N. 4. 2010.

SAAE – Serviço autônomo de Água e Esgoto. **Sistemas de Tratamento de Esgoto**. Aracruz – ES. 2006. Disponível em: < https://www.saaeara.com.br/arquivos/outros/Tratamento_de_Esgoto.pdf>. Acesso em: 20/02/2018.

SANTOS, A.S.P., **Tratamento de Águas Residuárias**. Notas de aula – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012.

SANTOS, P. P.; MIRANDA, T. M. T.; BARTHASSON, D. L.; SOUZA, K. M.C.; BRITO, W. M. E. D.; ANDRÉ, M. C. D. P. B.; SERAFINI, A. B. **Qualidade Microbiológica de Afluentes e Efluentes de Estações de Tratamento de Água e Esgoto de Goiânia, Goiás**. Revista de Patologia Tropical. Vol. 39. p. 173 – 187. 2010.

SARDINHA, D. S.; CONCEIÇÃO, F. T.; SOUZA, A. D. G.; SILVEIRA, A.; JULIO, M.; GONÇALVES, J. C. S. I. **Avaliação da qualidade da água e autodepuração do ribeirão do meio, Leme (SP)**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 13 – N°3. p. 329 – 338. 2008.

SARTI, A.; SILVA, A. J.; CÔTES, R. S.; FORESTI, E. **Remoção de Sulfato de Águas Residuárias Industriais em Reator Anaeróbio de Leito Fixo Operado em Bateladas Sequenciais**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. V.13, N 1, P. 15 – 22. 2008.

SCUCATO, T.; GIANTOMASO, P.; VAZ, F. C. **Um estudo de caso sobre o impacto ambiental da Piscicultura**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR. 2015.

SILVA, G. H. R.; DANIEL, L. A. **Desinfecção de efluente anaeróbio com o uso de ozônio/cloro**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v.20 n.2. p. 279-288. 2015.

SILVA, M. S. G. M.; LOSEKANN, M. E.; HISANO, H. **Aquicultura: manejo e aproveitamento de efluentes**. Embrapa Meio Ambiente, 2013. 39 p. — (Documentos / Embrapa Meio Ambiente; 95). Jaguariúna – SP. 2013.

SILVA, N., JUNQUEIRA, V.C.A., SILVEIRA, N.F.A., TANIWAKI, M.H., GOMES, R.A.R., OKAZAKI, M.M. **Manual de Métodos de Análise Microbiológica de Alimentos e Água**. 5ª ed. – São Paulo : Blucher, p. 560, 2017.

SILVA, R. A.; GAROTTI, J. E. R.; SILVA, R. S. B.; NAVARINI, A.; PACHECO Jr A.M. **Analysis of the bactericidal effect of ozone pneumoperitoneum**. Acta Cirúrgica Brasileira - Vol. 24 (2). p.124 – 127. 2009.

SILVA, R. C. A.; ARAÚJO, T. M. **Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA)**. Revista Ciência e Saúde Coletiva, 8(4). p. 1019 – 1028. 2003.

SOUZA, F. S. **Degradação de Poluentes Emergentes por Processos Oxidativos Avançados (O_3 , O_3/Uv , O_3/Fe^{2+} , $O_3/Uv/Fe^{2+}$) Visando o Tratamento de Efluentes Hospitalares**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 151 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre – RS. 2016.

SPILIOTOPOULOU, A.; ROJAS-TIRADO, P.; CHHETRI, R. K.; KAARSHOLM, K. M. S.; MARTIN, R.; PEDERSEN, P. B.; PEDERSEN, L.; ANDERSEN, H. R. **Ozonation control and effects of ozone on water quality in recirculating aquaculture systems**. Water Research 133. p. 289 – 298. 2018.

SUMMERFELT, S. T.; SHARRER, M. J.; TSUKUDA, S. M.; GEARHEART, M. **Process requirements for achieving full-flow disinfection of recirculating water using ozonation and UV irradiation**. Aquacultural Engineering 40. p. 17 – 27. 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Caderno Temático, V. 3, Campinas – SP. 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Caderno Temático, V. 3, Campinas – SP. 2004.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia** [recurso eletrônico] – 10. ed. – Editora Artmed, Porto Alegre – RS. 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: DESA – UFMG, 1996a. v.1. 243 p.

ZARPELON, M. F.; SOUZA, K. V. **Análise da Eficiência do Processo UV/ H_2O_2 na Degradação de Fenóis em Efluente Oriundo da Indústria de Beneficiamento de Madeira**. XIV ENEEAmb, II Fórum Latino e I SBEA – Centro-Oeste. p. 343 – 350. Brasília – DF. 2016.