



CARLOS HENRIQUE ROSSI

**REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES NA FILTRAÇÃO
LENTA COM PRÉ-OXIDAÇÃO COM RADIAÇÃO SOLAR**

**Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha
Solteira, para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil.**

**Área de Conhecimento: Recursos Hídricos e
Tecnologias Ambientais.**

**Orientador: Prof. Dr. Milton D’Aglio
Sobrinho**

Ilha Solteira, Novembro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

R831r	<p>Rossi, Carlos Henrique. Remoção de micropoluentes na filtração lenta com pré-oxidação com radiação solar / Carlos Henrique Rossi. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010. 105 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, 2010</p> <p>Orientador: Milton D'Aglio Sobrinho</p> <p>1. Água - Purificação. 2. Filtração lenta. 3. Radiação solar. 4. Poluentes. 5. Produtos químicos.</p>
-------	---



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Remoção de micropoluentes na filtração lenta com pré-oxidação com radiação solar

AUTOR: CARLOS HENRIQUE ROSSI

ORIENTADOR: Prof. Dr. MILTON DALL AGLIO SOBRINHO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. EDSON PEREIRA TANGERINO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em ENGENHARIA CIVIL, Área: RECURSOS HIDRICOS E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. EDSON PEREIRA TANGERINO
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ALESSANDRO MINILLO
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MAURICIO LUIZ SENS
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Universidade Federal de Santa Catarina

Data da realização: 24 de setembro de 2010.

Neste dia gostaria que estivesse presente alguém que foi muito importante para minha formação profissional, uma pessoa que eu amei muito e o amo ainda mais agora. A lembrança de andar de bicicleta, dos jogos de futebol juntos, das pescarias, até mesmo de suas broncas nos momentos nervosos, tudo virou saudade, vontade de poder viver todos os momentos novamente, mas agora só em sonho. Sei que neste dia não poderei ter um abraço e poder olhar em seus olhos e dizer que estou completando mais um passo importante de minha vida que eu sempre desejei. Gostaria de ter o senhor meu pai aqui presente em corpo, porém sei que o senhor está presente em espírito e também em meu coração para sempre.

Espero honrar tudo o que o senhor me ensinou em vida e que o senhor tenha orgulho do seu filho.

A morte é apenas uma viagem, um passo para a nossa verdadeira morada e um dia nos encontraremos novamente, lembrando que nossos laços nunca se quebrarão, até qualquer dia.

Ao meu pai **José Carlos Rossi** (In memoriam)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pela oportunidade de vencer mais uma etapa da carreira profissional.

À meus pais pelo apoio moral e financeiro em todo o período.

Ao meu irmão pela força nos momentos difíceis da vida pessoal e profissional.

À todos os familiares muito obrigado pela força no momento mais difícil de minha vida, meus tios, primos, primas e avós.

Ao meu Orientador Milton D'áglio Sobrinho pela orientação no projeto.

Ao professor meu Co-orientador o professor doutor Edson Pereira Tangerino pelo incentivo ao trabalho a compreensão dos momentos difíceis e a toda ajuda fornecida.

Aos técnicos pelo suporte na montagem do experimento, o Gilson, o Cavazano, o Ronaldo o Mário e em especial um grande amigo o técnico Silvio(In Memoriam).

À toda equipe da marcenaria pela corte da madeira de parte do experimento.

Aos estagiários que deram todo o suporte necessário nas análises de laboratório, Alberto Bezerra, Karine Gaspareto, Natália Monzane e Marcelo Balduino.

Aos amigos do mestrado que apoiaram e ajudaram nas análises e montagem do experimento, Gilberto José da Paz Junior, Thassia George e Rívea Medri Borges.

Aos meus colegas de trabalho, Edson Marques, Amândio, Alessandro, Anderson, Altenísio, Carlos Augusto Bongiovane pelo apoio em desenhos.

À todos os professores que deram aula na pós graduação em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, em especial ao professor Tsunao Matsumoto.

Aos meus amigos pela compreensão pela ausência em momentos agradáveis que não pude comparecer.

Ao Departamento de Engenharia Civil e todos os funcionários.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Lista de Figuras

	Pag.
Figura 1: Constituição de um filtro lento de areia (adaptado de CAMPLESI, 2009).....	17
Figura 2: Ângulos de incidência de raios UV.....	21
Figura 3: Molécula de ácido húmico, Fonte: Sanches, 2005.....	23
Figura 4: Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático (Heberer, 2002).....	26
Figura 5: Fluxograma da fase experimental.....	31
Figura 6: Representação da granulometria do leito filtrante do filtro lento.	34
Figura 7: Altura das camadas de pedra, areia e carvão ativado.....	34
Figura 8: Esquema do experimento.....	35
Figura 9: Filtros lentos utilizados na pesquisa.....	36
Figura 10: Concentrador de plano com espelhos.....	37
Figura 11: Concentrador de telha com papel alumínio.....	37
Figura 12: Esquema dos concentradores parabólicos (unidades em cm).....	38
Figura 13: Vista geral dos concentradores parabólicos.....	38
Figura 14: Detalhe do reservatório 2.....	41
Figura 15: Detalhe da entrada dos filtros.....	41
Figura 16: Valores de Cor Verdadeira nos ensaios com água natural.....	43
Figura 17: Valores de Cor Aparente nos ensaios com água natural.....	43
Figura 18: Valores de Cor Verdadeira, Água do Tipo I.....	44
Figura 19: Valores de Cor Verdadeira, Água do tipo II.....	45
Figura 20: Perfis cromatográficos de ácido húmico resultantes de cromatografia de permeação em gel.....	45
Figura 21: Valores qualitativos de Peso Molecular, Água do Tipo I.....	46
Figura 22: Valores qualitativos de Peso Molecular, Água do Tipo II.....	46
Figura 23: Variação típica da radiação solar medida ao longo do dia.....	47
Figura 24: Energia diária e total recebida durante realização do ensaio de doze dias, com água do tipo I.....	48
Figura 25: Valores de Cor Verdadeira, ensaios 12 dias, Água do Tipo I.....	49
Figura 26: Valores de Cor Verdadeira, ensaios 12 dias, Água do Tipo II.....	49
Figura 27: Garrafas com água de estudo após seis dias de exposição à radiação solar. (Na seqüência: amostras do escuro, alumínio, plano e	50

parabólico, da esquerda para direita.....	
Figura 28: Valores de Absorvância 254nm, ensaios 12 dias, Água do Tipo I.....	51
Figura 29: Valores de Absorvância 254nm, ensaios 12 dias, Água do Tipo II.....	51
Figura 30: Valores de Peso Molecular, ensaios 12 dias, Água do Tipo I.....	51
Figura 31: Valores de Peso Molecular, ensaios 12 dias, Água do Tipo II.....	52
Figura 32: Valores de Altura do Pico no cromatógrafo, ensaios 12 dias, Água do Tipo I.....	52
Figura 33: Valores de Altura do Pico no cromatógrafo, ensaios 12 dias, Água do Tipo II.....	53
Figura 34: Valores de Turbidez no período de maturação.....	54
Figura 35: Valores de Cor aparente no período de maturação.....	54
Figura 36: Valores de pH no período de maturação.....	55
Figura 37: Valores de Turbidez no período de adição de AHgt.....	56
Figura 38: Valores de Cor aparente no período de adição de AHgt.....	57
Figura 39: Valores de pH no período de adição de AHgt.....	57
Figura 40: Valores de Temperatura no período de adição de AHgt.....	58
Figura 41: Valores de Absorvância no período de adição de AHgt.....	58
Figura 42: Valores de Verdadeira no período de adição de AHgt.....	59
Figura 43: Valores de Oxigênio dissolvido no período de adição de AHgt.....	60
Figura 44: Valores de Sólidos totais no período de adição de AHgt.....	60
Figura 45: Valores de Alcalinidade no período de adição de AHgt.....	61
Figura 46: Valores de Condutividade no período de adição de AHgt.....	61
Figura 47: Radiação UV no período de adição de AHgt.....	62
Figura 48: Tempo de retenção do cromatógrafo no período de adição de AHgt.....	62
Figura 49: Altura do cromatograma no período de adição de AHgt.....	63
Figura 50: Valores de Turbidez no período de adição de SHstf.....	64
Figura 51: Valores de Cor Aparente no período de adição de SHstf.....	64
Figura 52: Valores de pH no período de adição de SHstf.....	65
Figura 53: Valores de Temperatura no período de adição de SHstf.....	66
Figura 54: Valores de Absorvância no período de adição de SHstf.....	66
Figura 55: Valores de Cor Verdadeira no período de adição de SHstf.....	67

Figura 56: Valores de Oxigênio Dissolvido no período de adição de SHstf..	67
Figura 57: Valores de Sólidos Totais no período de adição de SHstf.....	68
Figura 58: Valores de Alcalinidade no período de adição de SHstf.....	68
Figura 59: Raios UV no período de adição de SHstf.....	69
Figura 60: Valores de Condutividade no período de adição de SHstf.....	69
Figura 61: Tempo de retenção no cromatógrafo no período de adição de SHstf.....	70
Figura 62: Altura do cromatograma no período de adição de SHstf.....	71
Figura 63: Valores de Turbidez no período de adição de Fármacos.....	72
Figura 64: Valores de Cor Aparente no período de adição de Fármacos.....	72
Figura 65: Valores de pH no período de adição de Fármacos.....	73
Figura 66: Valores de Temperatura no período de adição de Fármacos.....	74
Figura 67: Valores de Absorvância no período de adição de Fármacos.....	74
Figura 68: Valores de Cor Verdadeira no período de adição de Fármacos..	75
Figura 69: Valores de Alcalinidade no período de adição de Fármacos.....	75
Figura 70: Média da Radiação Solar UV no período de adição de Fármacos.....	76
Figura 71: Variação da concentração de Naproxeno ao longo do ensaio.....	76
Figura 72: Variação da concentração de Diclofenaco ao longo do ensaio....	77
Figura 73: Variação da concentração de Ibufrofeno ao longo do ensaio.....	78
Figura 74: Variações das concentrações de naproxeno nos pontos de coletas.....	79
Figura 75: Variações das concentrações de Diclofenaco nos pontos de coletas.....	80
Figura 76: Variações das concentrações de Ibufrofeno nos pontos de coletas.....	81

Lista de Tabelas

	Pág.
Tabela 1: Concentrações Médias de Fármacos (Fonte: Bila & Dezotti 2003).....	28
Tabela 2: Duração dos Ensaios das Etapas.....	33
Tabela 3: Análises realizadas.....	33
Tabela 4: Principais parâmetros de controle durante os ensaios preliminares.....	39
Tabela 5: Principais parâmetros de controle durante os ensaios com água preparada.....	39
Tabela 6: Porcentagem de remoção de cor verdadeira dos efluentes em relação aos afluentes.....	59
Tabela 7: Clorofila a presente em amostras.....	60
Tabela 8: Valores médios de concentração de diclofenaco.....	78
Tabela 9: Valores médios de concentração de ibuprofeno.....	78

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AH – Ácido Húmico

AHgt- Ácido Húmico de grau técnico

APM – Alto Peso Molecular

BPM – Baixo Peso Molecular

°C – graus Celsius

CAG – Carvão Ativado Granular

CL – Coluna de Carvão Ativado

cm – Centímetro

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FL – Filtro Lento

HPSEC – Cromatografia Líquida por exclusão

mg/L – miligrama por litro

mg/mL – miligrama por mililitros

mm – Milímetro

MON – Matéria Orgânica Natural

°N – graus Norte

ng/L – nanograma por litro

P – Entrada do Sistema

R1 – Reservatório de água sem radiação

R2 - Reservatório de água com radiação

SHs – Substâncias Húmicas

SHstf – Substâncias Húmicas provindas de Turfa

TAM – Trihalometanos

TR – Tempo de Retenção

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

USP/São Carlos – Universidade de São Paulo de São Carlos

UV – Ultravioleta

W/m² – Watts por metro quadrado

µg/L – micrograma por litro

µW/cm² - microWatts por metro quadrado

ROSSI, C. H. **Remoção de micropoluentes na filtração lenta com préoxidação com radiação solar.** 2010. 107f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

RESUMO

A pesquisa vem testar duas tecnologias conhecidas, mas no Brasil nunca utilizada em conjunto. O processo de oxidação com utilização de radiação solar seguida pelo processo de filtração lenta pode ser muito promissor no tratamento de água para pequenas comunidades ou comunidades rurais. A praticidade em conjunto com uma nova tecnologia vem mostrar a eficiência de uma energia que não é aproveitada ou até pouco aproveitada no mundo todo. A incidência de raios Ultra Violeta presente na radiação solar quebrou as moléculas de ácido húmico e de fármacos facilitando sua remoção pela camada biológica dos filtros lento. As moléculas restantes poderão ser retiradas por adsorção pelo carvão ativado granular presente em uma coluna. Tanto o ácido húmico quanto os fármacos são moléculas difíceis de serem retiradas da água em um processo convencional de tratamento de água, estes são micro poluentes que tem causado preocupação entre os estudiosos. Devido a esta dificuldade pensou-se em desenvolver um método que é mais eficaz e tornar-se a água mais potável e financeiramente mais acessível pela classe baixa. No tratamento da água obteve-se uma remoção de ácido húmico em torno de 55% e de fármacos na média de 60%, variando de acordo com os compostos utilizados que foram diclofenaco, dipirona, ibuprofeno e naproxeno.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água. Filtração lenta. Radiação solar e micro poluentes.

ABSTRACT

The study is to test two known technologies, but never used in Brazil together. The oxidation process using solar radiation followed by slow filtration process can be very promising in the treatment of water for small communities or rural communities. The practice together with a new technology comes along to show the efficiency of energy that is wasted or even little advantage worldwide.

The breaking of the molecule by the impact of UV rays present in sunlight broke the molecules of humic acid and drugs facilitating its removal by biological layer of slow filters. The remaining molecules may be removed by adsorption by granular activated carbon present in a column. Both the humic acid molecules as drugs are difficult to be removed from the water in a conventional process water treatment, these are micro pollutants that has caused concern among scholars. This difficulty incentived the developing of the method that is more efficient and become more potable water and more financially accessible for the lower class. In water treatment obtained a removal of humic acid and about 55% of drugs on average 60%, varying according to the compounds used were diclofenac, dipyron, ibuprofen and naproxen.

Key-words: Water treatment. Slow sand filtration. Solar radiation and micro pollutants.

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Considerações Gerais.....	14
2. OBJETIVO.....	15
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 - Filtração Lenta.....	16
3.2 - Radiação UV.....	19
3.3 - Substâncias Húmicas.....	22
3.4 – Cromatografia.....	25
3.5 – Fármacos.....	25
3.6 – Carvão Ativado Granular.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1- Ensaio da primeira fase.....	31
4.2- Ensaio da segunda fase.....	32
4.3- Montagem dos filtros.....	34
4.4 – Montagem dos Concentradores.....	36
4.4.1 - Construção do Concentrador Plano com Espelhos.....	36
4.4.2 – Concentrador de Telha Ondulada com Papel Alumínio.....	37
4.4.3 – Concentrador Parabólico.....	37
4.5- Realização Ensaio da Primeira Fase (escolha do concentrador solar).....	38
4.5.1 - Ensaio Preliminares.....	38
4.5.1.1 – Ensaio com água preparada.....	36
4.5.1.2 – Ensaio com um dia de exposição.....	40
4.5.1.3 – Ensaio com dois a doze dias de exposição solar.....	40
4.6- Ensaio da segunda fase (pré-oxidação, filtração lenta e coluna de polimento de CAG).....	40
4.6.1 - Ensaio com água natural misturada com ácido húmico.....	41
4.6.2 - Ensaio com água natural com adição de fármacos.....	42
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	42
5.1 – Resultados dos ensaios da 1ª fase.....	42
5.1.1 – Ensaio preliminares - Escolha do concentrador.....	42
5.1.2 – Resultados dos ensaios com um dia de exposição.....	43
5.1.2.1 – Resultados obtidos após a exposição solar.....	43
5.1.3 – Resultados dos ensaios com dois a doze dias de exposição.....	47
5.1.3.1 – Influência da radiação solar nos parâmetros.....	48
5.2 – Resultados da 2ª fase.....	53
5.2.1 – 1ª Etapa – Maturação.....	53
5.2.2 – 2ª Etapa – Adição de ácido húmico de grau técnico.....	55
5.2.3 – 3ª Etapa – Adição de SHs proveniente de Turfa.....	62
5.2.4 – 4ª Etapa – Adição de Fármacos.....	71
6 – CONCLUSÕES.....	82
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
8 - REFERÊNCIAS	83

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

A água é o bem de consumo mais precioso da humanidade, porém será que a população mundial tem valorizado esse bem como realmente merece?

A resposta é não. A cada dia que passa a água tem sido um motivo de preocupação para muitos estudiosos do assunto que ressaltam a grande quantidade de água salgada existente em nosso planeta, porém quando comparada com a quantidade de água doce, a sua porcentagem cai bruscamente e ainda quando se pega a porcentagem de água doce potável realmente é assustador.

Devido ao fato de haver escassez de água potável, os tratamentos de água têm sido muito pesquisados e inovações tecnológicas sobre assunto cada vez mais procuradas. Em contrapartida, as tecnologias são muito valorizadas financeiramente e, às vezes, muito pouco acessíveis pelas comunidades. Por isso tem se investido em tecnologias onde toda a população têm livre acesso como a oxidação por radiação solar.

Os raios ultravioletas (UV) emitidos pela radiação solar podem ser aproveitados como pré-tratamento para a oxidação das moléculas de micro poluentes existentes na água, facilitando a remoção posterior por tratamento biológico em filtros lento e na coluna de carvão ativado granular.

Micro poluentes muito encontrados em corpos hídricos são as substâncias húmicas (SH) que são moléculas de difícil remoção em um sistema de tratamento de água convencional. O prétratamento com raios UV pode ser de grande importância para o futuro da população mundial devido à economia no tratamento da água e, também, com base na escassez, num futuro próximo.

Outros micros poluentes muito estudados nos dias atuais são os fármacos, produtos gerados a partir de medicamentos utilizados pelos seres humanos e animais no combate às doenças. A presença de fármacos residuais pode afetar organismos e microorganismos, fazendo com que os mesmos possam criar certa resistência aos medicamentos utilizados no dia a dia da população pelos hospitais, farmácias e postos de saúde. O pré-tratamento utilizando raios UV pode ser um avanço muito grande na tecnologia utilizado para a remoção de fármacos.

Atualmente os problemas de potabilidade da água têm sido estudados por muitos grupos de pesquisas, porém as alternativas de tratamento estudadas apresentam pouca aplicação prática devido ao alto custo de implantação que, posteriormente, é repassado à população. Em vista desses altos custos, a alternativa proposta neste trabalho pode ser uma possibilidade de se obter um tratamento eficiente e com custos baixos para a população.

2 - OBJETIVO

O objetivo dessa pesquisa é avaliar o efeito do pré-tratamento com oxidação por radiação solar de substâncias húmicas e fármacos presentes na água quando submetida a tecnologia de filtração lenta.

Os objetivos específicos do estudo são:

- 1 – Avaliar o efeito da radiação solar sobre a biodegradabilidade das substâncias húmicas;
- 2 - Avaliar o efeito da radiação solar sobre a biodegradabilidade dos fármacos.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Filtração Lenta

A filtração lenta em areia foi uma das primeiras técnicas de tratamento de água desenvolvida. O primeiro filtro lento foi construído em Paisley, na Escócia, em 1804 por John Gibbs para abastecer uma indústria (MENDES et al., 2006).

Em 1828 os filtros de areia, construídos por James Simpson em Londres, foram usados pela primeira vez para abastecimento público (FERRAZ, 2001).

Segundo Veras (1999) até o início do século XX, 1914, a filtração lenta permaneceu como sendo o único processo de tratamento de água. Após o surgimento da coagulação química seguida da filtração rápida houve o declínio no uso do processo de filtração lenta em areia (MENDES et al., 2006).

A filtração lenta é indicada para áreas com baixa densidade populacional. No caso do Brasil, áreas rurais e regiões pobres são indicadas por este sistema pela vantagem de não necessitar de mão de obra qualificada na manutenção dos filtros além de ser eficiente na remoção de patogênicos.

Por muitas razões a filtração lenta deixou de ser uma alternativa de tratamento adotada no Brasil a partir da década de 70, especialmente pela falta de pesquisa com o intuito de solucionar o problema relacionado com a piora da qualidade da água dos mananciais utilizados (DI BERNARDO et al., 1999).

Os filtros lentos são capazes de modificarem as características físicas, químicas e bacteriológicas da água bruta. São constituídos basicamente de uma lâmina de água sobrenadante (1), uma camada biológica denominada *schmutzdecke* (2), um meio filtrante (3), uma camada suporte (4), um sistema de drenagem (5), conforme mostrado na Figura 1.

A filtração lenta trabalha com taxas de filtração baixas e utiliza meio filtrante de granulometria fina. O uso de baixas taxas de filtração leva a um maior tempo de detenção da água sobre o meio filtrante e no próprio meio filtrante, o que favorece uma intensa atividade biológica, garantindo a produção de água com qualidade apropriada para uma desinfecção efetiva (PERALTA, 2005).

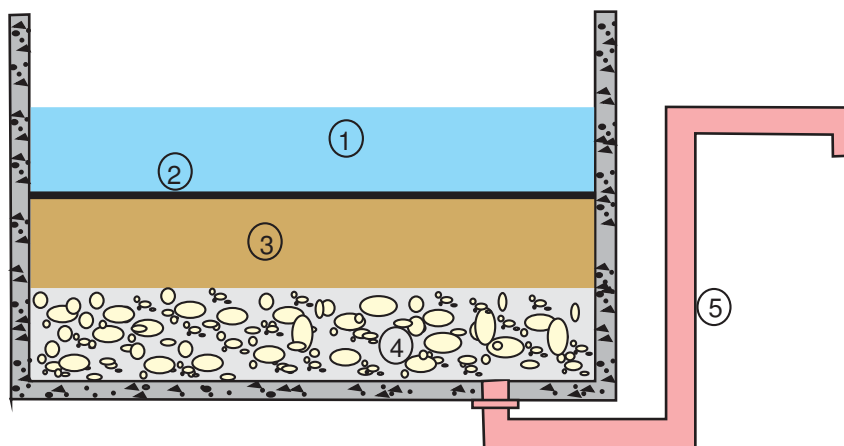


Figura 1: Constituição de um filtro lento de areia (adaptado de CAMPLESI, 2009).

A água bruta na unidade de filtração lenta permanece sobre o meio filtrante de três a doze horas, dependendo da velocidade de filtração adotada. Nesse tempo, as partículas mais pesadas que se encontram em suspensão sedimentam e as partículas mais finas se aglutinam, facilitando sua remoção posterior (HESPANHOL, 1987).

Na interface água/areia forma-se um filme biológico chamado *schmutzdecke*, constituído de várias espécies microbianas, como por exemplo, as bactérias, as algas e os protozoários, que estão sujeitas às complexas interações biológicas, como simbiose, competição por espaços ou por recursos alimentares comuns. Esse filme pode também conter material inerte com argila e minerais precipitados como o manganês e o ferro (VARESCHE, 1989).

O filme biológico é formado durante um intervalo de tempo chamado “tempo de maturação” (ou amadurecimento). Apenas após esse amadurecimento, o filtro se encontra em condições adequadas de produzir água tratada de boa qualidade. A atividade biológica presente no filtro depende essencialmente da quantidade de nutrientes presentes na água bruta e da temperatura (SÁ, 2002).

Para o meio filtrante, Bellamy et al (1985) realizaram pesquisas com areias de diferentes granulometrias, chegando-se à conclusão sobre as características do material que tornam o processo mais eficiente: tamanho dos grãos compreendidos entre 0,08 e 1,00 mm; tamanho efetivo entre 0,15 e 0,30mm; coeficiente de desuniformidade menor que 5,0 (preferivelmente entre 2 e 5).

Segundo Di Bernardo (1993), o coeficiente de desuniformidade deve variar de 1,5 - 3,0mm garantindo assim certa uniformidade do meio filtrante para permitir determinada porosidade, limitar a perda de carga e proporcionar pouca penetração de impureza no leito filtrante.

No *schmutzdecke* há intensa concentração de algas e, à medida que a profundidade aumenta, essa concentração decai (HAARHOFF; CLEASBY, 1991).

A atividade biológica é considerada a ação mais importante que ocorre na filtração lenta, sendo mais pronunciada no topo do meio filtrante, porém, se estendendo até cerca de 40 cm de profundidade. Essa camada biológica é constituída, fundamentalmente, por partículas inertes, matéria orgânica, e uma grande variedade de organismos, tais como bactérias, algas, protozoários, metazoários, etc, além de precipitados de ferro e manganês quando esses metais se encontram em estado solúvel na água afluenta (DI BERNARDO et al., 1999).

Visto que o rendimento do filtro lento depende principalmente do processo biológico, sua eficiência inicial é baixa, melhorando à medida que progride a carreira de filtração. O período de amadurecimento do filtro pode variar de alguns dias até cerca de dois meses em função das características da água afluenta, do meio filtrante e dos parâmetros de operação (DI BERNARDO et al, 1999).

Os mecanismos de transporte são fortemente influenciados pelas características físicas do afluenta, do meio filtrante e por parâmetros de operação, como a taxa de filtração, técnica e frequência da raspagem do filme biológico (MELO, 2006). Dentre esses mecanismos envolvidos no filtro lento, há vários para a remoção de partículas do afluenta, entre eles a ação física de coar, a sedimentação, ação hidrodinâmica, difusão e impacto inercial.

A ação física de coar é considerada dominante no filtro lento e ocorre na passagem da água através da superfície de coesão formada no filme biológico na interface água/areia (DI BERNARDO, 1993).

Ao redor dos grãos desenvolve-se também um material viscoso, constituído de bactérias ativas, de seus resíduos, de células mortas e de material orgânico parcialmente assimilado. Assim, um material semelhante ao *schmutzdecke* reveste os grãos de areia permite a ocorrência de atividade biológica no interior do meio filtrante. Essa atividade diminui com o aumento da profundidade (HESPANHOL, 1987).

A atração eletrostática também é bastante importante na filtração lenta, e pode ser um dos motivos pelos quais algumas impurezas são removidas nesse processo. O grão de areia, devido á sua natureza cristalina, tem carga inicialmente negativa e atrai materiais de carga

positiva com os flocos de hidróxido de ferro, ou alumínio, entre outros. Como as bactérias possuem carga elétrica negativa elas não se aderem ao grão, sendo uma das razões pelas quais tais impurezas não são removidas quando o filtro contém areia limpa. Com o tempo, o grão de areia torna-se saturado de partículas com carga positiva aderidas em sua superfície, e assim, provoca uma reversão de carga, tornando o grão, anteriormente negativo, positivo, e possibilitando a aderência (HUISMAN, 1982).

O processo de limpeza dos filtros é realizado pela retirada do *schmutzdecke* de uma camada superficial de areia. Após a limpeza, a qualidade do efluente decai, e os filtros necessitam de um novo período para atingir o amadurecimento (SÁ, 2002).

3.2 - Radiação UV

O sol apresenta uma temperatura superficial próxima de 6000°C. Devido a complexas reações produz-se uma perda de massa do sol a qual se converte em energia. Tal energia é liberada pelo sol, transmitida para o exterior e denominada de radiação solar. A terra recebe tal radiação propiciando a vida em nosso planeta e, além disto, é aproveitada como fonte de energia para diversas aplicações. A radiação recebida pela terra não é constante já que depende da época do ano, da latitude e da longitude do lugar. No nível do mar em dias limpos, pode ser recebida uma intensidade de radiação de 1000 W/m² (SOARES, 2004).

O aproveitamento da energia gerada pelo Sol é hoje, sem sombra de dúvidas, uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentarmos os desafios de escassez de recursos energéticos no futuro (ELETROBRAS, 2004).

Segundo Soares (2004), a energia solar é uma realidade que deverá ser contemplada dentro de um enfoque científico e tecnológico, coerente com sua condição de energia diluída, mas que mesmo assim põe a disposição da humanidade uma potência solar da ordem de 1kw/m² da superfície do globo.

A exposição ao calor e as radiações ultravioletas, provenientes da radiação solar, são estudadas como processo de desinfecção desde a década de 70 no Líbano, sendo que nos últimos anos vem sendo dado um enfoque de alternativa de baixo custo para desinfecção de água uma vez que já está comprovada a capacidade de eliminação de patógenos (WEGELIN et al., 1994).

A utilização de luz UV na desinfecção da água é um tratamento pelo qual existe inúmeras vantagens que podem ser citadas como um método rápido, barato, confiável, não

deixa odores presentes na água, não agride o meio ambiente, sem apresentar problemas com manuseio ou estocagem de produtos químicos, não há adição de produtos químicos, sem o risco de formação de trihalometanos, simplicidade e facilidade de manutenção, limpeza periódica, com a troca anual das lâmpadas, entre várias outras.

Os mecanismos de ação da radiação UV sobre os microorganismos são diferentes daqueles dos agentes desinfetantes químicos. O mecanismo predominante é, supostamente, o da alteração do DNA das células, tornando o organismo incapaz de reproduzir-se. Desta forma, o organismo é inativado com relação a sua capacidade de proliferação e transmissão de doenças (BRYANT et al., 1992). Nas condições usuais de exposição, a radiação ultravioleta é capaz de inativar bactérias e vírus patogênicos, porém não se mostra adequada à inativação de protozoários, cistos de protozoários e ovos de nematóides (REIFF; WITT, 1995). Para efetiva inativação desses microorganismos a intensidade da radiação e/ou o tempo de detenção devem ser aumentados.

O espectro de radiação solar sofre absorção na camada de ozônio presente na atmosfera, de quase toda a faixa entre 200 e 300nm, chegando sobre a superfície terrestre, em quantidade significativa, apenas as radiações com comprimento de ondas UV-A (320 – 400nm) e mais longos (SILVA, 2004).

O efeito bactericida solar corresponde à radiação UV-A e do espectro violeta da luz visível, uma vez que as radiações UV-C e UV-B são retidas, quase totalmente, pela camada de ozônio (SILVA, 2004).

A variação sazonal da intensidade de radiação UV-A solar depende da latitude do local, sendo menor a amplitude nas regiões próximas ao equador. Na região de Beirute - Líbano, localizada na latitude 56°N o valor máximo foi de 18W/m² em junho e o menor de 5 W/m² em dezembro; a variação de 13 W/m² é considerada significativa (SILVA, 2004).

As estações do ano se devem à variação da inclinação do eixo da terra (Figura 2) que chega ao valor máximo de 23,5°, e à rotação desta em torno do Sol. Os raios solares caem obliquamente sobre a superfície da Terra, sendo assim sua energia é menor. A inclinação do eixo encurta os dias, acentuando o frio, com isso o verão chega ao hemisfério norte quando o eixo da Terra se inclina para o lado do Sol, é solstício de verão quando o eixo da Terra está mais diretamente alinhado com o Sol. Nos meses de junho e julho, por exemplo, a cidade de Nova York, recebe 15 horas por dia de luz natural, produzida pelos raios solares concentrados e quase verticais, mas no hemisfério sul é pleno inverno e em lugares como Buenos Aires, o

sol brilha por um menor tempo e seus raios formam com o horizonte um ângulo muito reduzido (WWW.members.tripod.com/caraipora/estacoes.htm).

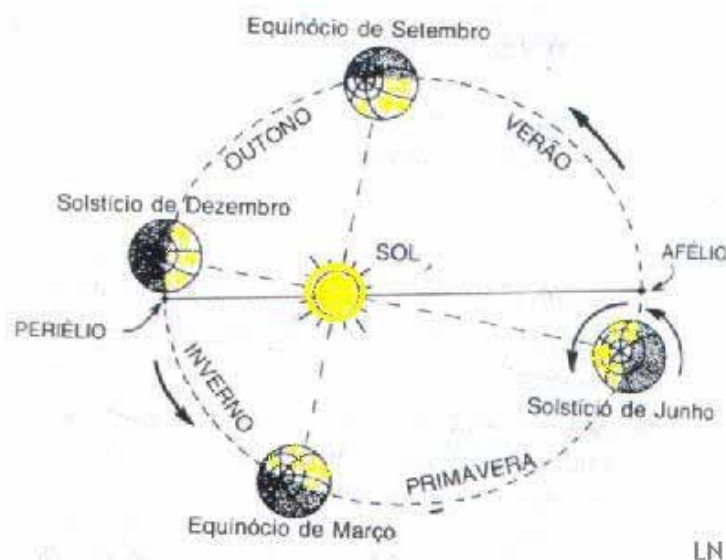


Figura 2: Ângulos de incidência de raios UV

O balanço de energia radiante na terra é complexo. Parte da radiação solar (em torno de 30%) é refletida pela atmosfera e pelas nuvens. Nas regiões tropicais os raios solares estão mais perto da vertical, enquanto que nas regiões polares eles estão muito inclinados em relação ao solo, assim, a radiação solar é mais intensa e penetrante nas primeiras; nas últimas, o aquecimento resultante é escasso. Ainda, a cada momento, o hemisfério noturno (50% da superfície) não é iluminado (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS- INPE, 2010).

Na irradiação com UV, a molécula absorve energia e, um dos elétrons é excitado, passando de um orbital de menor energia para um orbital de maior energia e quando retornam ao estado natural dissipam a energia absorvida na forma de calor, ou emissão de radiações eletromagnéticas (FONTANA, 2006). Em compostos orgânicos a absorção do UV se dá em grupos de átomos com ligações não saturadas (cromóforo), cuja absorção coincide com a faixa do ultravioleta (400-800 nm) (FONTANA, 2006).

3.3 - Substâncias Húmicas

Substâncias húmicas são macromoléculas heterogêneas originando óleos e águas, resultado de degradação biológica e fotoquímica de substâncias vegetais. A estrutura de carbono pode consistir num esquema de cadeias aromáticas unidos pela variedade dos grupos funcionais carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos e cetonas sendo muito resistentes para a biodegradação (MIAO et al., 2008).

Vários processos de tratamento de água podem direta ou indiretamente variar seus tratamentos, ou seja, remover matéria orgânica da água bruta em função das suas condições operacionais e as características específicas da Matéria Orgânica Natural (MON), tais como distribuição de peso molecular, ácido carboxílico e substâncias húmicas (COLLINS et al., 1985).

As denominadas substâncias húmicas, apesar de sua estrutura conhecida e definida, sua macroestrutura é constituída por múltiplos componentes moleculares enlaçados com diferentes tipos de ligações que dificultam seu estudo (HAYES, 1991).

Segundo Sargentini Junior et. al. (2001), as substâncias húmicas (SHs), devido suas características estruturais, podem interagir com metais e compostos orgânicos como, por exemplo, pesticidas e herbicidas presentes no ambiente. O nível mais baixo da água ocorre entre novembro e dezembro e o mais alto entre junho e julho. Com o período de enchente as águas do Rio Negro alagam as florestas, várzeas e igarapés (SARGENTINI JUNIOR et. al., 2001), carregando assim em suas águas as SHs presentes no solo na época de seca.

Ácido húmico e fúlvico são bem conhecidos como os maiores precursores na formação de compostos de trihalometanos (TAM) e outros produtos de desinfecção. Estudos laboratoriais detalhados de ozonização de ácidos fúlvicos aquáticos têm indicado uma redução sistemática de TAM com doses de ozônio (LANGLAIS et al., 1991). Entretanto a remoção é significativamente menor em águas com baixa alcalinidade sugerindo que o ataque da direção molecular é também muito seletivo para precursores de TAM que a reação radical, ou forma poucos precursores como subprodutos (LANGLAIS et al., 1991).

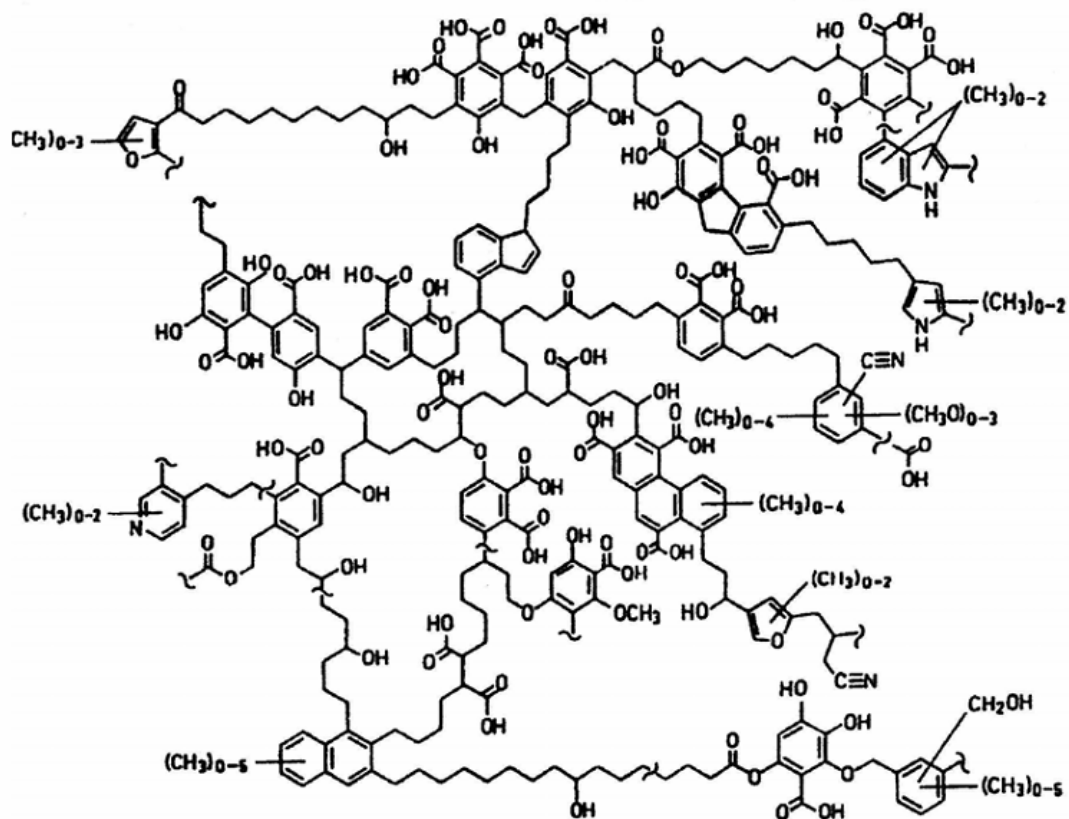


Figura 3: Molécula de ácido húmico, Fonte: Sanches, 2005.

Os precursores da formação de trialometanos (TAM) nos mananciais para abastecimento podem variar sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos, reservatórios, ou represas), tipo do solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (PARDO, 1996).

Segundo Muttamara et al. (1995), o cloro pode formar TAM quando em contato com substâncias húmicas. Para Paschoalato (2005), a concentração de substâncias húmicas, o tempo de contato e a temperatura da água em estudo influenciam na formação dos TAM.

Atualmente a concentração máxima permitida de trialometanos é de 0,1 mg/L em água para abastecimento público no Brasil de acordo com a Portaria 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde.

Substâncias húmicas na água são de certa forma, biodegradável. No entanto, devido à grande dimensão das moléculas, a biodegradabilidade não é rápida. Sobre o ponto de vista de

modelagem, várias substâncias apresentam complicações, entre elas as húmicas. A maioria dos modelos de biodegradação pode assumir uma taxa limite do substrato (HUCK, 1999).

A facilidade para se remover as moléculas com alto peso molecular (APM) da MON é mais baixa do que das moléculas com baixo peso molecular (BPM) da MON, sobretudo a fração com um BPM < 500 Dalton (Da). A MON com o maior ácido carboxílico possui conseqüentemente, a densidade mais elevada, geralmente são difíceis de remover pelo tratamento convencional (MATILAINEM et al. , 2002).

Segundo Krasner e Amy (1995) e Owen et al. (1995) apud Tangerino (2003) a remoção de MON no tratamento convencional, utilizando coagulante inorgânico, é afetada pelas frações ácido húmico/não húmico, pelas características hidrófobas/hidrofílicas e pelo peso molecular de seus constituintes.

A filtração lenta é uma das formas mais fáceis de processos de biofiltração usados no tratamento de água e tem sido aplicado em grandes cidades (Londres, Paris, Amsterdam, Zurich e Estocolmo) e até pequenas comunidades rurais (GRAHAM, 1999). O uso extensivo tem sido principalmente pela capacidade de atingir uma alta remoção de partículas e microorganismos, este tem sido o caso de águas de planalto, devido à boa qualidade na água bruta, no qual não requer pré-tratamento (GRAHAM, 1999). Entretanto algumas águas são às vezes ricas em cor de origem orgânica que é um problema, pois a filtração lenta convencional tem capacidade limitada para remoção dos compostos orgânicos dissolvidos, que compreendem o carbono orgânico e componente de cor orgânica (GRAHAM, 1999).

Desde a metade da década de 1980, com a necessidade da redução de cor e desinfecção de compostos de subprodutos no tratamento de água, começou a combinar a pré-oxidação com filtração lenta como uma alternativa para converter a coagulação convencional e o sistema de filtração rápida. Estudos aprofundados em instalações piloto são relatados na literatura na qual o principal oxidante utilizado é o ozônio que, além de ser um forte oxidante, é consumido rapidamente, pois em doses típicas não deixam resíduos que podem prejudicar posteriormente a camada biológica dos filtros lentos (GRAHAM, 1999).

Segundo Graham (1999) a combinação de pré ozonização e biofiltração tem sido encontrada para ser mais efetivo na remoção de cor, biodegradabilidade da matéria orgânica e oxidação de subprodutos.

Espectros de raios UV em substâncias húmicas apresentam pouca definição, e a absorção decresce com o aumento do comprimento de onda. Não importando a origem das substâncias húmicas, espectros UV são similares devido à presença de elétrons livres, as

ligações p, a presença de conjugações na molécula, que promovem a sobreposição das absorções de energia. Para muitas das estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta, sendo limitada, na maior parte, aos sistemas conjugados. Entretanto, a seletividade da absorção no ultravioleta constitui uma vantagem, permitindo que grupos característicos possam ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável (SILVERSTEIN et al., 1991).

3.4 – Cromatografia

A cromatografia líquida por exclusão (HPSEC) tem sido amplamente utilizada para determinar o peso molecular das substâncias húmicas aquática segundo Pelekani et al. (1999). No HPSEC, analisam-se as moléculas húmicas separadas principalmente com base em diferentes tamanhos moleculares, de modo que, as moléculas maiores são eluídas primeiramente na coluna, enquanto que as menores moléculas são eluídas posteriormente (Potschka, 1993). Outros fatores, tais como carga, estrutura molecular, e hidrofobicidade podem também influenciar no resultado (MATILAINEM et al., 2002).

Os valores no HPSEC são calculados com base nas alturas dos picos. A altura do pico do cromatograma HPSEC refere-se ao montante do MON em específico o tamanho da fração molecular. A soma de todas as alturas de pico do cromatograma representa o montante total de MON da amostra, o menor tempo de retenção se refere ao alto peso molecular, e picos de maior tempo de retenção ao menor da MON (MATILAINEM et al, 2002).

Montgomery (1985) apud Tangerino (2003) relata que os ácidos fúlvicos apresentam pesos moleculares da ordem de 200 a 1000 unidades de massa atômica, enquanto o peso molecular de determinados ácidos húmicos pode chegar até 200000 unidades de massa atômica.

3.5 - Fármacos

Os fármacos são substâncias químicas importantes e indispensáveis para a vida moderna. São empregados na medicina humana e veterinária, na agricultura e na aquicultura. Até os anos 90, todavia, pouca importância havia sido dada à ocorrência, ao destino ou aos efeitos dos fármacos no meio ambiente após a sua utilização tradicional (DIETRICH et al., 2002).

O desenvolvimento da indústria farmacêutica, que hoje disponibiliza para o mercado milhões de substâncias com propósito terapêutico, acarretou colateralmente um grave problema ambiental, o qual vem crescendo em atenção e preocupação nas agências controladoras do ambiente de várias nações (GARRIC et al, 2003).

A existência de fármacos nas águas naturais pode ser resultado do descarte de efluente por indústrias farmacêuticas, do uso no tratamento terapêutico por seres humanos e animais e do descarte dos fármacos caducados (COELHO, 2008). Heberer (2002) mostrou as possíveis fontes e rotas dos resíduos farmacêuticos no ambiente aquático, conforme mostrado na Figura 4.

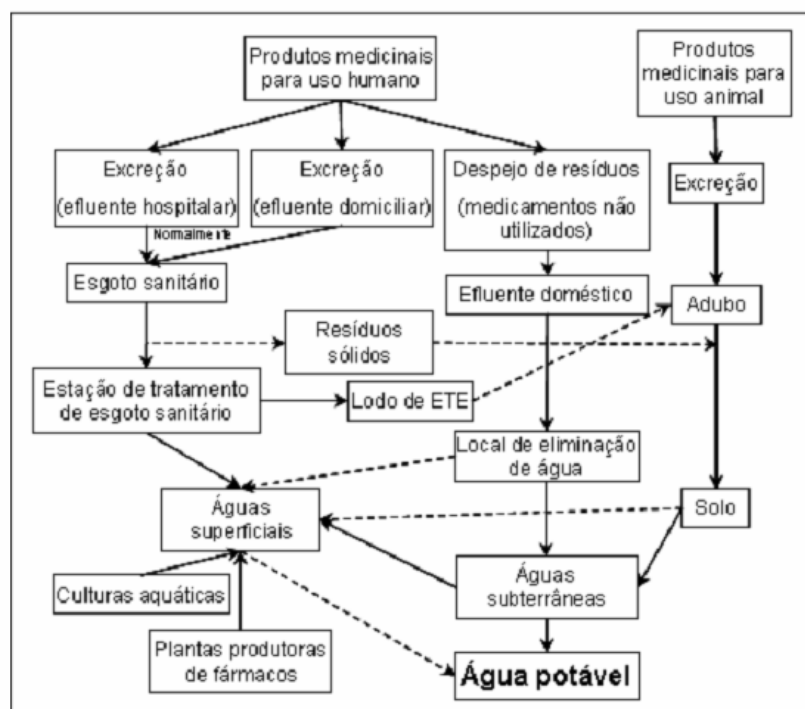


Figura 4: Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático (HEBERER, 2002).

Em todo o mundo tem sido encontrado nos corpos hídricos e em estações de tratamento de esgoto (ETE) contaminação por fármacos como antibióticos, antiinflamatórios, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios-X.

Kolpin et al. (2002) detectaram antibióticos, como tetraciclina (oxitetraciclina, tetraciclina e clorotetraciclina), sulfonamidas (sulfadimetoxina, sulfametazina, e sulfametoxazol), macrolídeos (roxitromicina, claritromicina), fluoroquinolonas

(ciprofloxacina, norfloxacina), lincomicina, trimetoprim e tilosina, em amostras de águas superficiais nos Estados Unidos.

Zuccato et al. (2005) identificaram a presença de fármacos de uso humano no sistema aquático da Itália. Os autores consideraram somente aqueles fármacos que eram facilmente metabolizados e degradados antes de serem excretados, dentre eles, o ibuprofeno e a sulfametoxazol. Eles observaram que o ibuprofeno se apresentou na faixa de 121, 20 e 15 ng L⁻¹, para amostras de efluente da estação de tratamento de esgoto urbano, de água do rio Lambro e do rio Po, respectivamente.

Investigações sobre a contaminação de diferentes ambientes aquáticos por fármacos residuais revelam que esses contaminantes estão presentes em faixas de concentrações de micro gramas por litro e nano gramas por litro (BILA; DEZOTTI, 2003). A Tabela 1 apresenta um resumo das concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente.

Em 1997, antilipêmicos, antiinflamatórios e alguns metabólicos foram detectados em esgoto, em efluente de ETE e em águas de rios no estado do Rio de Janeiro. A concentração média, nos efluentes da ETE, da maioria dos fármacos investigados esteve na faixa de 0,1 a 10 µg/L. Nos rios, as concentrações médias situaram-se entre 0,02 e 0,04 µg/L, como consequência da remoção incompleta dos fármacos durante sua passagem pela ETE e pelo descarte de esgoto *in natura* (BILA; DEZOTTI, 2003).

Diferentes estudos realizados na última década têm mostrado que um dos grupos mais comumente encontrado nos efluentes, nas águas de rios e até mesmo em água potável, é o dos antiinflamatórios não-esteroidais (COELHO, 2008). Isto ocorre porque esse grupo de fármacos é largamente utilizado contra dores leves a moderadas e cronicamente contra dores reumáticas (COELHO, 2008).

O diclofenaco é uma droga, antiinflamatório, presente em esgoto no qual os tratamentos não retiram-no do efluente, seguindo assim para rios e lagos e contaminando a água de milhares de pessoas pelo mundo. Vários processos de oxidação, ozonização e UV tem sido investigados para sua degradação na água. Condições fixadas no presente estudo, tanto ozonização e sistemas UV, mostrou-se eficaz na indução da degradação do diclofenaco, garantindo uma conversão completa do cloro em íons cloreto e graus de mineralização de 32% para ozonização e 39% para UV (VOGNA, 2003).

Segundo Vogna (2003), o diclofenaco possui o comportamento de oxidação do ozônio e UV, dois oxidantes amplamente utilizados com eficácia estabelecida e um elevado nível de desenvolvimento técnico para a indústria.

Atualmente algumas investigações na remoção de diclofenaco em águas potáveis por processos avançados de oxidação têm sido estudadas, entretanto nenhuma avaliação detalhada e nenhum produto foram analisados durante a degradação (VOGNA, 2002).

Os efeitos causados devido à presença dos fármacos no meio ambiente são poucos conhecidos, como em águas de rios, lagos, assim como, no solo. O principal problema está nas possíveis interações desses fármacos com os microrganismos presentes nesses meios aquáticos, assim como, terrestres (COELHO, 2008). É possível que as bactérias em contato com esses fármacos, presentes em concentrações relativamente baixas, passem a desenvolver certa resistência a esses. Estudos recentes têm demonstrado a ocorrência de vários agentes antimicrobianos em esgotos (HIRSCH et al., 1999).

Tabela 1: Concentrações Médias de Fármacos (Fonte: Bila e Dezotti 2003)

SUBSTÂNCIA	CLASSE DA SUBSTÂNCIA	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS NO AMBIENTE	LOCALIZAÇÕES
Ácido acetilsalicílico	Analgésico	0,22 µg/L	Efluente de ETE/Alemanha
Diclofenaco	antiinflamatório	0,02 a 0,06 µg/L	Água Superficial/Brasil
Eritromicina	antibiótico	0,1 µg/L	Água Natural/EUA
Ibuprofeno	antiinflamatório	0,087 µg/L	Água superficial/Canadá
Penicilina	antibiótico	1,8 a 5,9 ng/L	Água superficial/Alemanha
Tilosina	antibiótico	0,04 µg/L	Água natural/EUA
Iopamidol	Meio de contraste de Raios-X	0,49 µg/L	Água superficial/Alemanha
Bezafibrato	Antiipêmicos	0,025 µg/L	Água superficial/Brasil

Estudos recentes têm claramente mostrado que a eliminação dos fármacos e dos produtos de uso pessoal é frequentemente incompleta (Ternes, 1998), com eficiências variando entre 60 e 90 % para uma variedade de compostos polares.

3.6 – Carvão Ativado Granular

O carvão ativado(CA) é um material obtido do carbono natural de produtos como carvão, turfa, madeira ou casca de coco, por meio de processos de queima controlada, tais como, carbonização, pirólise ou ativação térmica. O CA possui alta porosidade e é muito utilizado como adsorvente em tratamentos de água para abastecimentos. O CA possui estruturas macroporos e microporos variáveis, de acordo com a matéria prima utilizada

(SONTHEIMER et al. 1988 apud TANGERINO 2003). O CA é um tipo de material carbonáceo, caracterizado por possuir área superficial interna elevada e porosidade altamente desenvolvida (COUTINHO et al., 2000), em que a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa.

Donati et.al. (1994) caracterizou 8 carvões de diversos materiais (minério, coco, madeira e turfa), e concluiu que a adsorção de algumas células está relacionada ao volume de mesoporos do carvão. De acordo com a união internacional de química pura e aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm), microporos secundários (0,8-2 nm) e microporos primários (< 0,8 nm). Vale ressaltar que os índices de referência comumente utilizados na caracterização indireta dos carvões, tais como número de iodo, fenol e área superficial estão relacionados com a porção microporosa do carvão (KURODA et al. 2005).

As aplicações de carvões ativados são inúmeras, podendo-se citar o tratamento de águas residuais, industriais (HAGER 1976 apud CLAUDINO 2003), a redução direta de gases poluentes como o monóxido de carbono e a suportaçãõ de catalisadores para reações gás-sólido (JUNGTEN 1986 apud CLAUDINO 2003). No tratamento de águas para abastecimento, o carvão ativado é utilizado na remoção de compostos orgânicos naturais, compostos que causam odor e sabor e produtos orgânicos sintéticos, como pesticidas (MELO, 2006).

O processo de ativação do carvão é realizado através de dois estágios de tratamento em temperaturas consideradas relativamente elevadas. No primeiro estágio, promove-se uma desidratação do material submetendo-o a temperaturas de 400 °C. No segundo, para garantir as aberturas nos poros do carvão, o mesmo é submetido a temperaturas que podem variar no intervalo de 500 a 900 °C (OTOWA et al., 1997).

O desempenho do CA é relacionado com suas propriedades químicas e estrutura porosa. Embora as condições do processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (SOARES 2001 apud CLAUDINO 2003).

A capacidade adsortiva do CA em relação a um contaminante específico depende de fatores intrínsecos do adsorvente, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: volume e distribuição de poros, forma dos poros, existência de grupos funcionais de superfície, pH, teor de cinzas entre outros. Por outro lado, as condições

experimentais como pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo (KURODA et al. 2005).

Em algumas citações na literatura, pode ser observado que entre 1930 até 1970 o carvão ativado foi aplicado no processo de tratamento de água na forma de carvão ativado em pó. Como as pequenas dosagens deste eram suficientes para a solução de problemas de odor e sabor, entre outros, a sua aplicação sempre foi muito mais uma arte do que uma ciência.

Devido a uma forte pressão dos órgãos sanitárias e ambientais, a partir da década de 70, a utilização do carvão ativado na forma granular tomou um grande impulso. O objetivo era dar uma qualidade da água distribuída à população.

Quando o manancial abastecedor apresenta contaminação por substâncias dissolvidas em concentrações baixas ($\mu\text{g/L}$), o carvão ativado tem sido empregado para alcançar concentrações no efluente que se enquadrem dentro dos padrões de potabilidade. O carvão ativado granular, devido a sua porosidade, área superficial e rugosidade, tem a capacidade de servir como suporte para colonização de uma alta densidade de microorganismos, quando comparado com materiais filtrantes, como areia e antracito (MARRARA, 2005).

A vida útil do carvão ativado tem sido estudada por pesquisadores, Tangerino (2003), sugere em seu trabalho que a vida útil e a renovação do carvão ativado como camada intermediária nos filtros lentos de areia sejam avaliados após alguns anos, já Page et al. (1996), determinaram que a expectativa para remoção de pesticidas é de 3 a 5 anos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir o objetivo principal dessa pesquisa, que era o de avaliar o efeito do pré-tratamento com oxidação por radiação solar de substâncias húmicas e fármacos presentes na água a ser tratada pela tecnologia de filtração lenta, foram utilizados concentradores solares na pré-oxidação de SH e dos fármacos, filtros lentos e colunas de polimento final, com carvão ativado granular.

Foram realizados ensaios para avaliar o efeito da radiação solar sobre a biodegradabilidade das substâncias húmicas e para avaliar o efeito da radiação solar sobre a biodegradabilidade dos fármacos. Para isto utilizou-se a cromatografia cuja revisão das metodologias utilizadas está no ANEXO A.

Foram realizados também ensaios preliminares para escolha do melhor tipo de concentrador solar.

O experimento foi dividido em duas fases, sendo a primeira fase composta basicamente dos ensaios visando à escolha do melhor tipo de concentrador e a segunda fase nos ensaios na instalação piloto. A Figura 5 apresenta o fluxograma dos ensaios realizados.

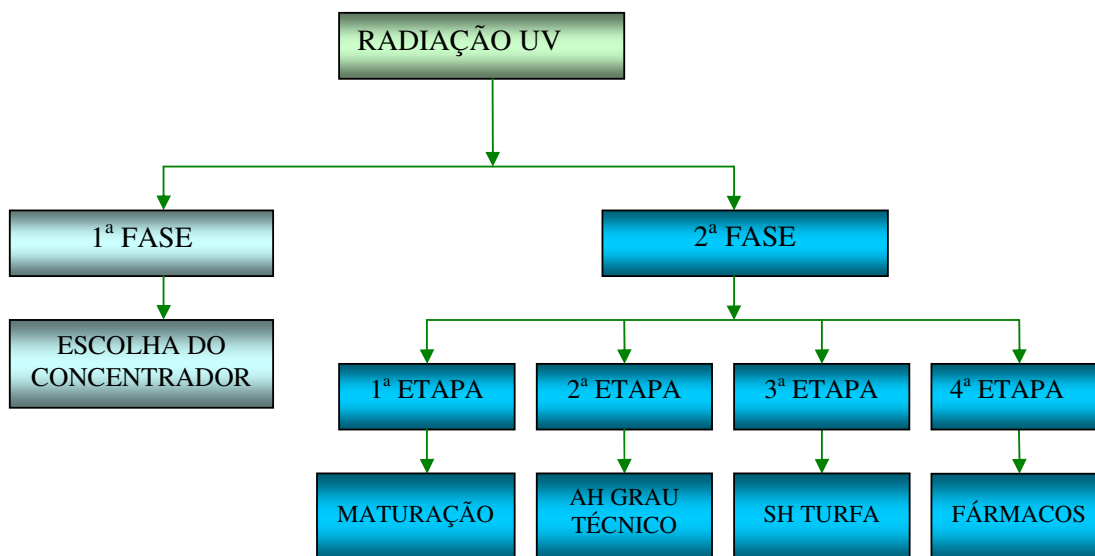


Figura 5: Fluxograma da fase experimental

4.1 - Ensaios da primeira fase

Inicialmente foram avaliados dois tipos de concentradores, um constando de telha ondulada de amianto, com papel alumínio e outro em madeira retangular, com espelhos planos inclinados de 60° em relação à horizontal. Nesses ensaios, primeiramente, foram pesquisados dois tipos de água para se avaliar uma possível eficiência da radiação UV em alguns parâmetros físicos químicos, principalmente na avaliação sobre a cor verdadeira e a cor aparente das águas. As águas de estudo foram expostas à radiação solar por um dia, sendo que as coletas de amostras para análise foram efetuadas de 2 em 2 horas e encaminhadas para o laboratório. Ainda nessa fase de escolha do concentrador foi construído um terceiro tipo de concentrador, nesse caso parabólico com espelhos planos. Novamente as águas de estudo foram expostas à radiação solar por um período de 2 a 12 dias, sendo retirados e analisados no laboratório as águas nos dias pares.

O concentrador escolhido depois dos testes foi o parabólico, que apresentou melhores resultados de remoção de cor.

4.2 - Ensaio da segunda fase:

A segunda fase foi dividida em 4 etapas e foi utilizado o concentrador solar do tipo parabólico, dois filtros lentos e duas colunas de carvão ativado granular.

A primeira etapa constou inicialmente da maturação dos filtros lentos, sendo utilizada água do lago do bairro do Ipê, localizado no município de Ilha Solteira-SP. Esta etapa aconteceu nos meses de junho e julho de 2009, em um período de temperaturas relativamente baixas, mas com clima atípico para a época, devido a chuvas em toda a região.

A segunda etapa foi realizada após o período de maturação dos filtros. Nessa etapa foi aplicada água natural e com adição de ácido húmico(AH) de grau técnico. A concentração de AH foi de 8 mg/L, para se obter cor verdadeira 100 uH,. A duração desse ensaio foi de 30 dias, durante o mês de agosto. A água de estudo foi exposta à radiação UV no concentrador parabólico diariamente para o pré-tratamento. Um dos filtros lentos recebeu essa água pré-oxidada e o outro recebeu água sem pré-oxidação. As águas dos filtros lentos passaram por colunas com carvão ativado granular auxiliando na remoção das SH.

A terceira etapa dessa fase foi realizada após um período de transição, onde se aplicou água bruta do lago nos filtros, durante 19 dias, para que a camada biológica retornasse às condições iniciais. Nessa terceira etapa foram adicionadas, à água do lago do Ipê, substâncias húmicas preparadas a partir de turfa. Obs.: Essas SH foram obtidas de forma semelhante às utilizadas em pesquisas na EESC, com pré-oxidação efetuada com ozônio e poderá servir como parâmetro para comparação dos dois processos de oxidação. Esta etapa foi realizada durante 17 dias, sendo utilizada diariamente água de estudo com cor verdadeira próxima de 100 uH. Posteriormente esta água pré-oxidada no concentrador solar e o outro recebeu água de estudo com as mesmas características, mas mantida em ambiente escuro e em temperatura ambiente. A concentração de SH adicionada à água natural foi de 6 mL/L para que a cor verdadeira chegasse ao valor desejado.

A quarta etapa foi realizada após 35 dias de transição, onde ocorreu a aplicação de água natural do lago do bairro do Ipê, para que os filtros readquirissem as condições anteriores de à aplicação de SH. Nessa etapa foram misturados os fármacos diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno à água do Ipê na concentração de 0,05 mg/L. A duração desta etapa

foi de 20 dias, sendo que diariamente 30 litros de água eram expostos à radiação solar no concentrador parabólico para um pretratamento com oxidação dos fármacos e outros 30 litros mantidos em ambiente escuro e em temperatura ambiente.

O cronograma das etapas dos ensaios está demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Duração dos Ensaio das Etapas

ETAPAS	TEMPO DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO SOLAR (horas/dia)	DURAÇÃO DAS ETAPAS (d)	SUBSTÂNCIAS APLICADAS
1	-	60	-
2	9	30	ÁCIDO HÚMICO (Grau técnico)
3	9	17	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (Natural)
4	9	20	FÁRMACOS

Na Tabela 3 encontram-se as análises realizadas e as frequências nas etapas.

Tabela 3: Análises realizadas

	ETAPA	ETAPA	ETAPA	ETAPA	FREQUÊNCIA
	1	2	3	4	
TURBIDEZ	X	X	X	X	Diariamente
COR APARENTE	X	X	X	X	Diariamente
COR VERDADEIRA		X	X	X	3 em 3 dias
ABSORVÂNCIA(254nm)		X	X	X	3 em 3 dias
COLIFORMES TOTAIS	X	X	X	X	Semanal
COLIFORMES FECAIS	X	X	X	X	Semanal
S.P.E.		X	X	X	2 em 2 dias
O.C.		X	X	X	Diariamente
SÓLIDOS TOTAIS		X	X	X	3 em 3 dias
TEMPERATURA	X	X	X	X	Diariamente
pH	X	X	X	X	Diariamente
CONDUTIVIDADE		X	X	X	Diariamente
CLOROFILA a		X	X	X	Semanal
O.D		X	X	X	3 em 3 dias
ALCALINIDADE		X	X	X	3 em 3 dias

4.3 - Montagens dos filtros e colunas de polimento

Foram montados dois filtros lentos, denominados FL1 e FL2 de areia constituídos de PVC com as seguintes características geométricas: 100 mm de diâmetro e 2300 mm de altura, espessura do leito de areia de 700 mm e granulometria entre 0,08 a 1 mm e coeficiente de desuniformidade maior que 3. A base do filtro foi construída com 4 sub-camadas de 750 mm cada e respectivas variações granulométricas, a partir da camada mais abaixo: 15,9 a 23,4 mm; 7,9 a 12,7 mm; 3,2 a 6,4 mm e 1,4 a 3,2 mm, representados na Figura 6.

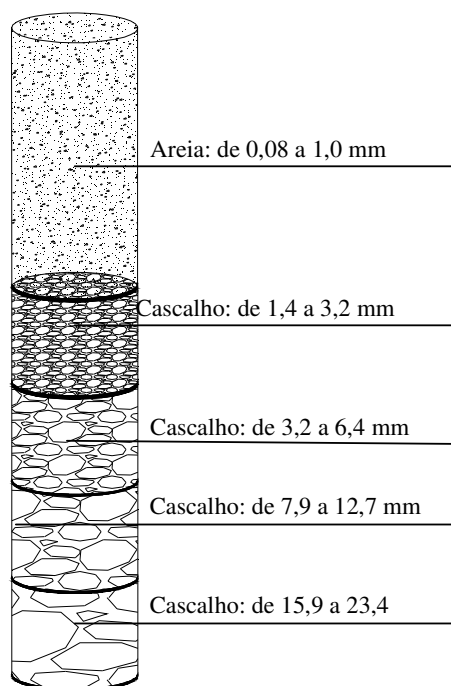


Figura 6: Representação da granulometria do leito filtrante do filtro lento

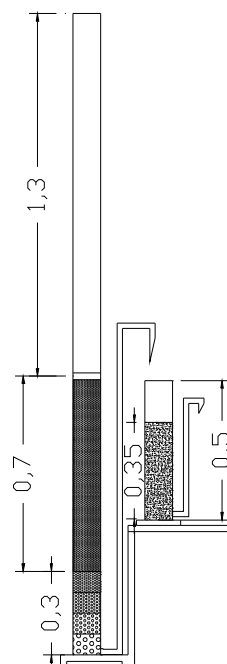


Figura 7: Altura das camadas de pedra, areia e carvão ativado

Na Figura 7 estão representadas as camadas de pedra e areia, onde a camada de pedra tem 30 centímetros e a camada de areia tem 70 centímetros. Os piezômetros foram instalados a 30 centímetros, 90 centímetros e 105 centímetros, todas as medidas a partir do fundo do filtro lento.

O esquema de montagem do experimento e o experimento estão mostrados nas Figuras 8 e 9.

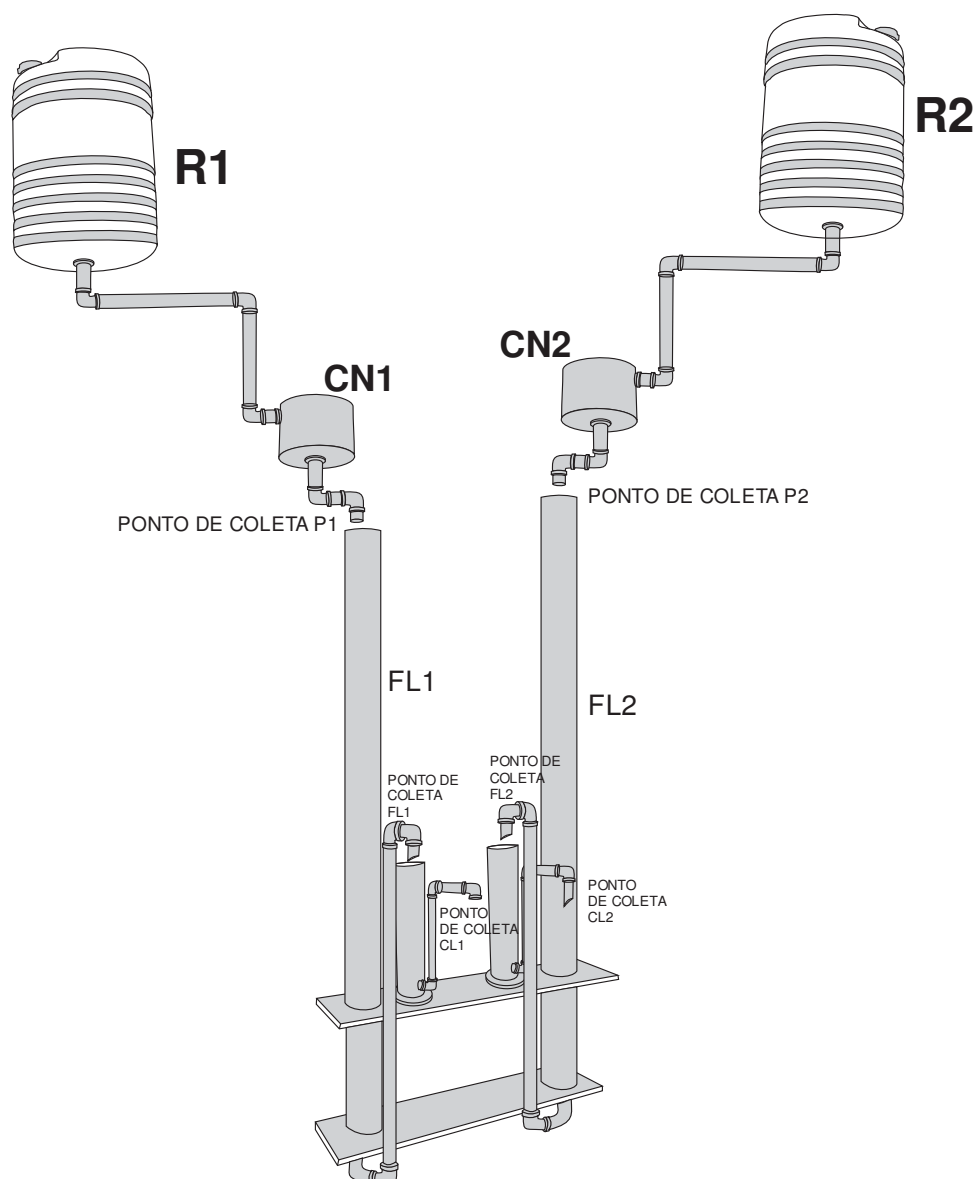


Figura 8: Esquema do experimento



Figura 9: Filtros lentos utilizados na pesquisa

4.4 – Montagem dos Concentradores

4.4.1 - Concentrador Plano com Espelhos

O concentrador plano retangular com espelhos foi construído com um comprimento de 1,10 m, largura de 0,80 m, as abas com largura de 0,50 m, sua inclinação de 60° em relação a horizontal e o material refletivo utilizado foi espelhos conforme a Figura 10.



Figura 10: Concentrador de plano com espelhos

4.4.2 – Concentrador de Telha Ondulada com Papel Alumínio

O concentrador de telha ondulada com papel alumínio foi montado em uma telha de dimensões de 3,6 m de comprimento e 1,10 m de largura cobrindo com um material refletivo de papel alumínio conforme mostrado na Figura 11.



Figura 11: Concentrador de telha com papel alumínio

4.4.3 – Concentrador Parabólico

Foi construído em madeira com 11 espelhos planos cada um com 10 cm de largura e 100 cm de comprimento, instalados de tal forma a concentrar os raios solares no foco situado a dez centímetros da base (Figura 12). O concentrador foi instalado voltado para o norte e com inclinação variável em relação à vertical (Figura 13), correspondendo ao ângulo de incidência do sol no período da realização dos ensaios.

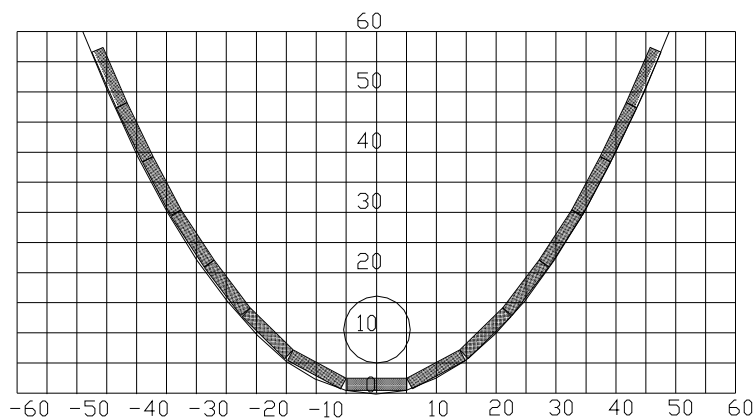


Figura 12: Esquema dos concentradores parabólicos (unidades em cm)



Figura 13: Vista geral dos concentradores parabólicos

4.5 – Realização Ensaios da Primeira Fase (escolha do concentrador solar)

4.5.1 - Ensaios Preliminares

Foram realizados ensaios com água bruta natural, provenientes do córrego “Sem Nome” localizado próximo da cidade de Ilha Solteira, SP, para a avaliação do concentrador solar que fosse o mais eficaz para a quebra de moléculas de substâncias húmicas (SH). Estes ensaios foram realizados durante os meses de novembro e dezembro de 2008. A Tabela 4 apresenta os principais parâmetros de controle utilizados nesse ensaio.

Tabela 4: Principais parâmetros de controle durante os ensaios preliminares

Parâmetros	Método/equipamento
Cor verdadeira e aparente	Filtração em membranas (0,45µm) /Espectrofotometria - DR5000-HACH
Turbidez	Nefelométrico - Turbidimeter 2100A-HACH
Temperatura	Termômetro modelo INCODERM

Foram utilizadas 36 garrafas plásticas e transparentes do tipo Pet de 2,0 L. Nesse ensaio foram utilizados apenas os concentradores de telha ondulada (Figura 11) e o plano com espelho (Figura 12). Sendo:

12 garrafas no escuro

12 garrafas na telha ondulada com papel alumínio

12 garrafas no concentrador plano com espelhos

4.5.1.1 – Ensaios com água preparada

Nesses ensaios foram utilizados os três concentradores (Figuras 11, 12 e 13). Nos concentradores de telha e no plano com espelhos foram utilizadas garrafas do tipo Pet, de plástico transparente, enquanto que no concentrador parabólico foi necessária a utilização de garrafas de vidro transparentes. Tanto as garrafas Pet como as de vidro tinham capacidade para 2,5L, volume esse necessário para as análises. Foram realizados os parâmetros de controle apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Principais parâmetros de controle durante os ensaios com água preparada

Parâmetros	Método/equipamento
Radiação solar UV 290nm a 390nm	Radiômetro no local – MRU-201 Instrutherm
Absorvância 254nm	Filtração em membranas (0,45µm) /Espectrofotometria - DR5000-HACH
Cor verdadeira	Filtração em membranas (0,45µm) /Espectrofotometria - DR5000-HACH (λ=455nm)
Cor aparente	Espectrofotometria - DR5000- HACH(λ=455nm)
Turbidez	Nefelométrico - Turbidimeter 2100A-HACH
Peso molecular	Cromatografia líquida - HPSEC
Temperatura	Termômetro modelo INCODERM
Oxigênio consumido	Titulométrico

A determinação do peso molecular do AH foi feita por cromatografia líquida HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography). As análises cromatográficas foram

realizadas utilizando-se o método proposto por Matilainen et al. (2002). A pré-concentração e “clean up” do ácido húmico foram efetuadas por extração em fase sólida, utilizando-se cartuchos C18. Já a cromatografia por permeação em gel foi efetuada utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu munido de um detector de arranjo de diodos.

4.5.1.2 – Ensaio com um dia de exposição

Foram realizados dois ensaios simultaneamente, sendo que em um deles foram colocadas seis garrafas no escuro e seis em cada um dos concentradores durante 10 horas de exposição com água deionizada. No outro ensaio foi utilizada água natural. Foi utilizado ácido húmico para obtenção de água com cor verdadeira em torno de 100 uH nos dois ensaios. Portanto foram utilizadas duas águas de estudo:

Água TIPO I - Água bruta natural com adição de ácido húmico, com concentração de 0,003 mg/L

Água TIPO II - Água deionizada com Ácido Húmico, com concentração de 0,009g/L

As garrafas foram colocadas às 8h e retiradas a cada duas horas, ou seja, às 10h, 12h, 14h, 16h e às 18h.

4.5.1.3 – Ensaio com dois a doze dias de exposição solar

Foram realizados ensaios com dois a doze dias de exposição ao sol com dois tipos de água de estudo, sendo:

Água TIPO I - Água bruta natural com adição de ácido húmico, com concentração de 0,003 mg/L

Água TIPO II - Água deionizada com Ácido Húmico, com concentração de 0,009g/L

4.6 Ensaio da segunda fase (pré-oxidação, filtração lenta e coluna de polimento de CAG)

4.6.1 Ensaios com água natural misturada com ácido húmico

Os ensaios com oxidação com adição de ácido húmico foram realizados com uma concentração de 0,008 g/L para que a cor verdadeira da água em estudo atingisse um valor próximo ao de 100 uH.

A água foi preparada em galão de 50 L, homogeneizada e colocada em garrafas Pet de 2,5 litros. Foram instalados dispositivos nas tampas das garrafas para funcionarem como respiro que permitiam a saída dos gases gerados com o aumento da temperatura, que chegou até 120⁰C no interior das garrafas fechadas.

As garrafas ficaram expostas ao sol no concentrador parabólico, durante o período de 8h da manhã às 17 h, ou seja, recebiam em média 9 h de radiação UV por dia. As garrafas foram retiradas dos concentradores parabólicos pela manhã e recolocadas com água contendo substâncias húmicas.

A água retirada pela manhã foi colocada no reservatório 2 (Figura 14) para que seguisse no sistema de tratamento da água passando pelo filtro lento. A água passou pelo filtro lento com uma taxa de 3 m³/m²d conforme mostrado na Figura 15.



Figura 14: Detalhe do reservatório 2



Figura 15: Detalhe da entrada dos filtros

4.6.2 Ensaio com água natural com adição de fármacos

Nos ensaios era feita adição dos fármacos diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno para obter concentração de 0,05 µg/L, valores esses encontrados nos rios em todo o mundo, conforme citado no item 3.5.

A aplicação de fármacos na água do Ipê foi submetida ao pré-tratamento com oxidação nos concentradores parabólicos. O ensaio foi realizado por cerca de 19 dias e a água foi pré-tratada no concentrador com uma média de 9 h por dia de exposição à radiação UV.

Após a exposição à radiação solar a água era colocada no reservatório R2 e para depois ser encaminhada ao filtro lento FL2 e à coluna de carvão ativado granular CL2. Ao mesmo tempo era colocada água preparada com fármacos no reservatório R1, porém essa água tinha sido mantida em uma sala escura. Essa água passava pelo filtro lento FL1 e pela coluna de carvão ativado granular CL1.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 – Resultados dos ensaios da 1ª fase

Nesta fase os ensaios foram direcionados para se montar um aparato experimental utilizando a pré oxidação como um pré tratamento. Estes ensaios também foram importantes para se escolher o melhor concentrador solar, analisando a cor das amostras coletadas e analisadas.

5.1.1 – Ensaio preliminares - Escolha do concentrador

Nas Figuras de 16 e 17 estão mostrados os valores de cor aparente e verdadeira, turbidez obtidos nos ensaios com água natural.

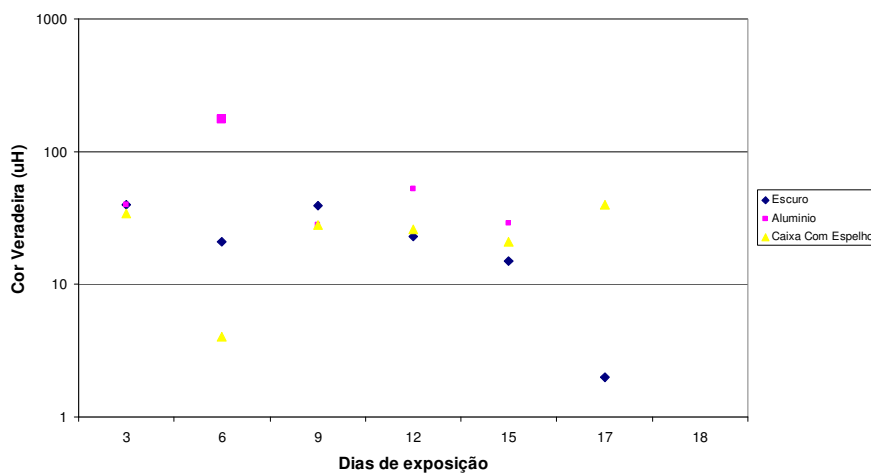


Figura 16: Valores de Cor Verdadeira nos ensaios com água natural

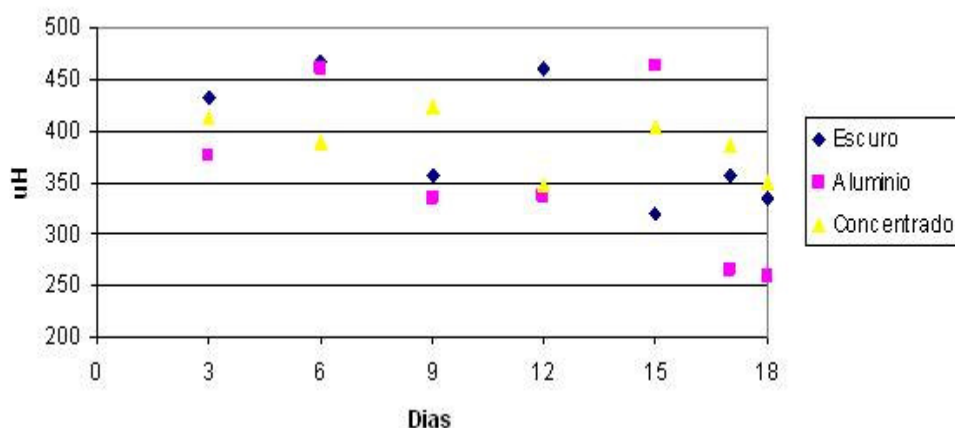


Figura 17: Valores de Cor Aparente nos ensaios com água natural

Nas Figuras 16 e 17, observou-se que os valores de cor aparente e verdadeira com 6 dias de exposição da água à radiação UV obtiveram melhores resultados, obtendo-se cerca de 40% menor a quantificação das cores no concentrador plano em relação ao de alumínio. Com 15 dias verificou-se que a oxidação dos ácidos húmicos que se encontravam no escuro foram maiores do que as que expostas à radiação UV.

5.1.2 – Resultados dos ensaios com um dia de exposição

5.1.2.1 - Resultados obtidos após a exposição solar

- dia 18 de fevereiro de 2009 – Água tipo II - água deionizada mais 0,009g/L de ácido húmico
- dia 19 de fevereiro de 2009 – Água tipo I - água natural mais 0,003g/L de ácido húmico

Nomenclatura nos gráficos:

ESC = escuro

AL = concentrador de telha ondulada com papel alumínio

PL = concentrador de espelho plano

PB = concentrador de espelho parabólico

a) Cor verdadeira

Ocorreu remoção de cor verdadeira nas amostras de água do tipo I e II submetidas à radiação solar, mais pronunciadamente com as amostras de água do tipo II (deionizada mais AH). O concentrador parabólico apresentou maior efeito de remoção da cor verdadeira, com pode ser observado nas Figuras 18 e 19. A remoção percentual média de cor verdadeira no concentrador parabólico, para água do tipo II, ficou em torno 30%, mas com duas horas de exposição já era em torno de 24%. Na Figura 19 observou-se uma redução nos valores de cor na segunda coleta do dia, possivelmente devido a preparação de amostras e em sua leitura.

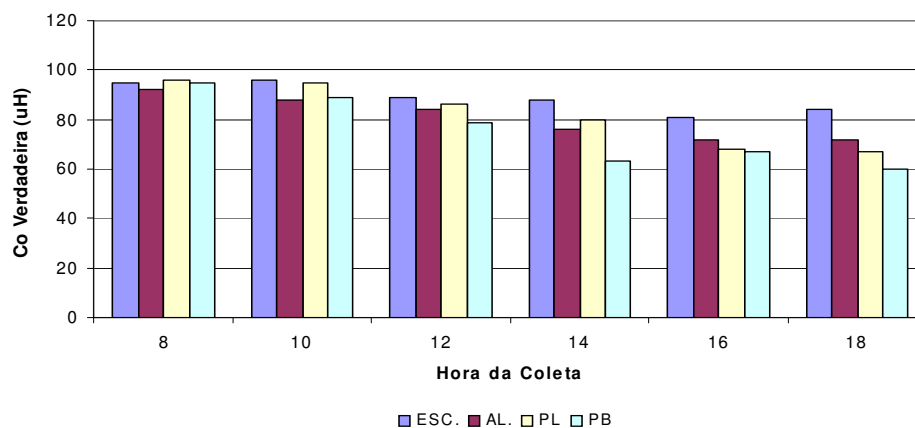


Figura 18: Valores de Cor Verdadeira, Água do Tipo I

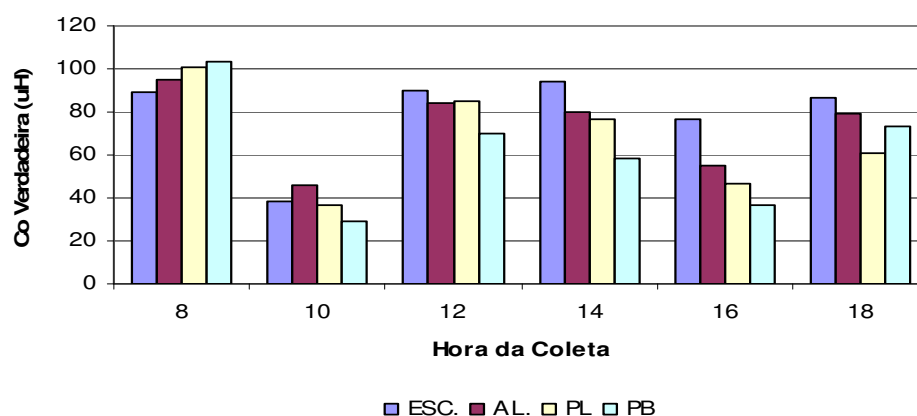


Figura 19: Valores de Cor Verdadeira, Água do tipo II

b) - Peso molecular

Foram obtidos diagramas quanto ao comportamento dos ácidos húmicos conforme se observa na Figura 4, com destaque a distribuição qualitativa de 4 tipos de pesos moleculares destes ácidos orgânicos quando submetidos a raios ultravioleta.

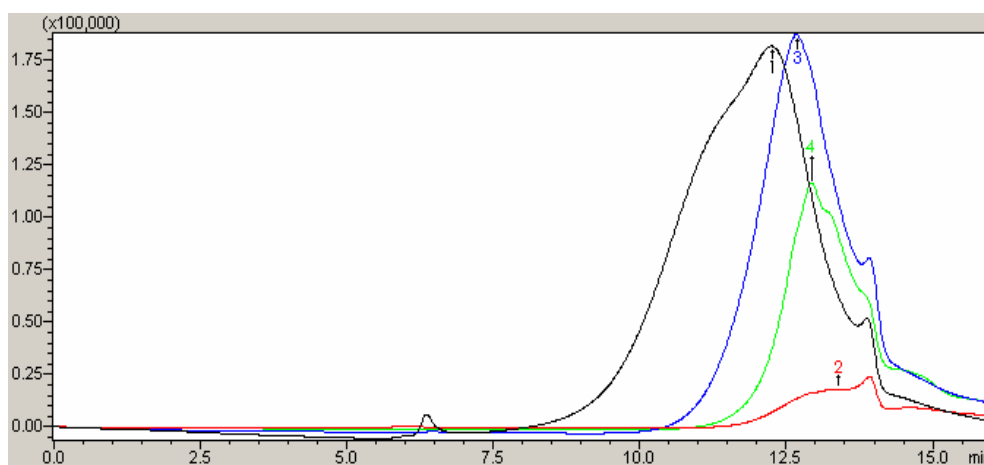


Figura 20: Perfis cromatográficos de ácido húmico resultantes de cromatografia de permeação em gel.

As Figuras 21 e 22 mostram a variação qualitativa do peso molecular das SH nas águas do tipo I e tipo II com o tempo de exposição. Aparentemente não houve uma tendência na diminuição do peso molecular com o tempo para a água tipo I. Porém para a água tipo II (água preparada) nota-se claramente uma diminuição do peso molecular com o tempo de exposição para os três concentradores.

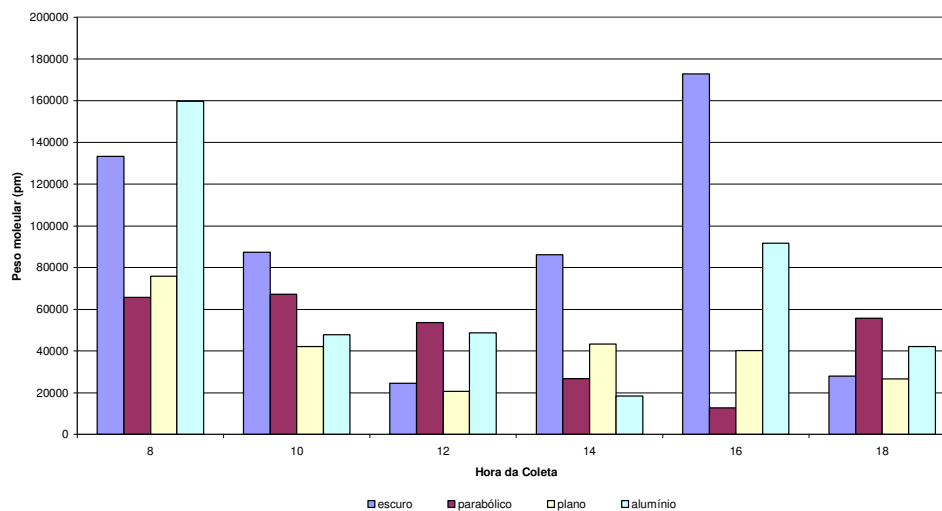


Figura 21: Valores qualitativos de Peso Molecular, Água do Tipo I

Nas Figuras 21 e 22, observou-se que há um aumento nos valores de peso molecular qualitativos, um provável acontecimento é a reutilização dos cartuchos c-18 devido ao seu alto custo e pode ter havido um aumento de valor. Outra hipótese poderia ser de o erro estar no procedimento de leitura dos valores de peso molecular qualitativo.

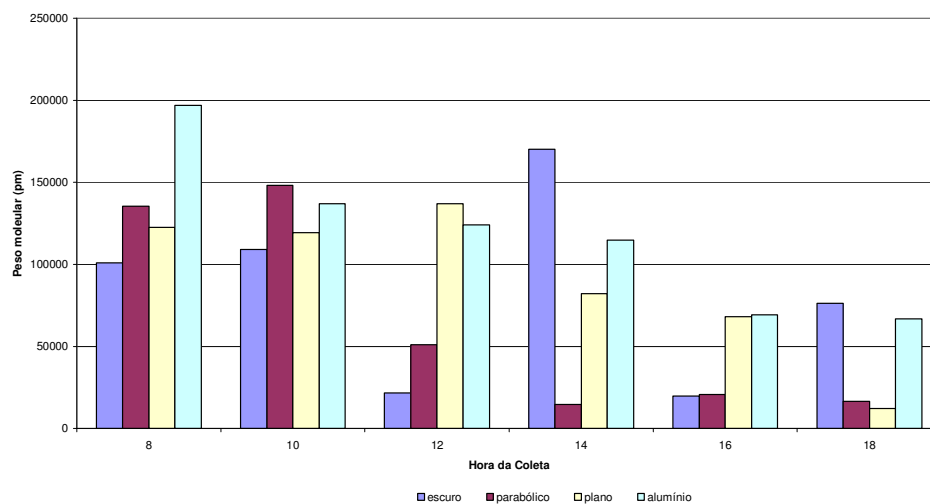


Figura 22: Valores qualitativos de Peso Molecular, Água do Tipo II

5.1.3 – Resultados dos ensaios com dois a doze dias de exposição

Os ensaios das águas em estudo foram realizados durante doze dias, no qual as águas passaram por uma adição de ácido húmico até a cor 100 uH aproximadamente. Os concentradores utilizados neste experimento foram o de telha com papel alumínio, o retangular com espelhos e o parabólico. Os ensaios foram realizados no laboratório de Saneamento da UNESP e apresentados a seguir.

a) Comportamento típico da radiação solar ao longo do dia

Nas Figuras 23 e 24 estão representadas as energias obtidas durante os ensaios de 12 dias de exposição à radiação UV das águas com substâncias húmicas nos concentradores. Observou-se que o comportamento da radiação solar ao longo do dia foi típico de um dia ensolarado sem muitas nuvens e que influencia a quebra das moléculas de SH.

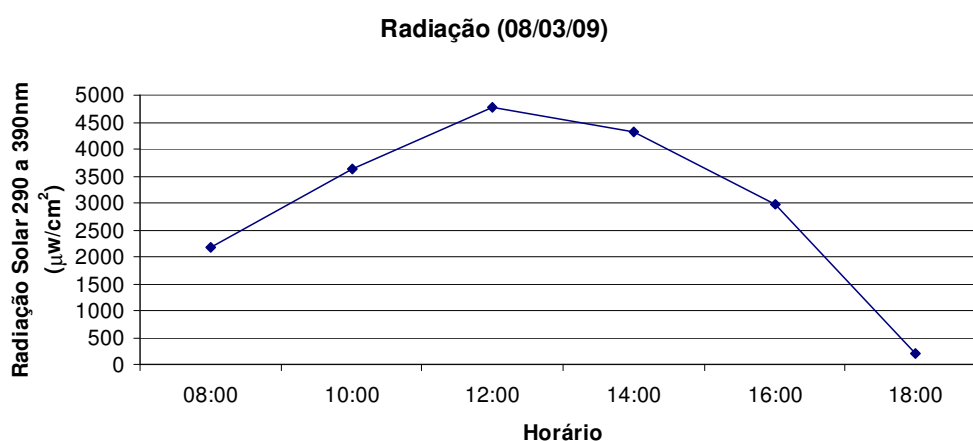


Figura 23: Variação típica da radiação solar medida ao longo do dia

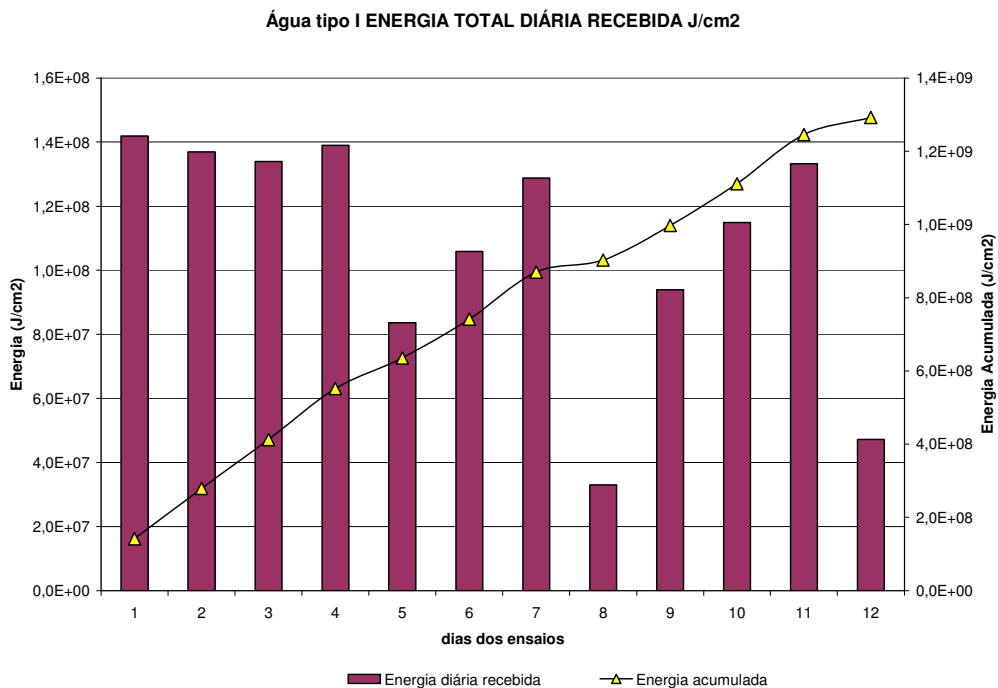


Figura 24: Energia diária e total recebida durante realização do ensaio de doze dias, com água do tipo I

5.1.3.1 – Influência da radiação solar nos parâmetros

a) Cor verdadeira

Ocorreu remoção de cor verdadeira nas amostras de água do tipo I e II submetidas à radiação solar. Mais pronunciadamente com as amostras de água do tipo II (deionizada mais AH). O concentrador parabólico apresentou maior remoção da cor verdadeira, com pode ser observado nas Figuras 25 e 26.

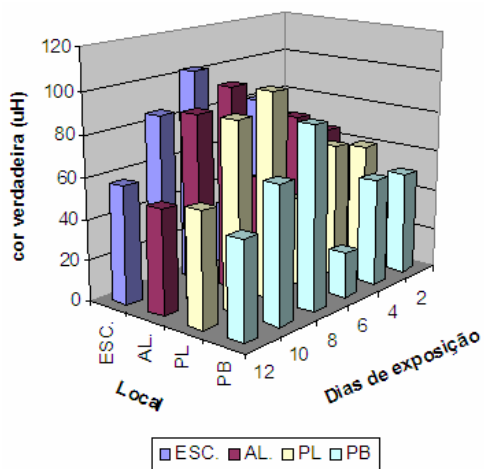


Figura 25: Valores de Cor Verdadeira, ensaios 12 dias, Água do Tipo I

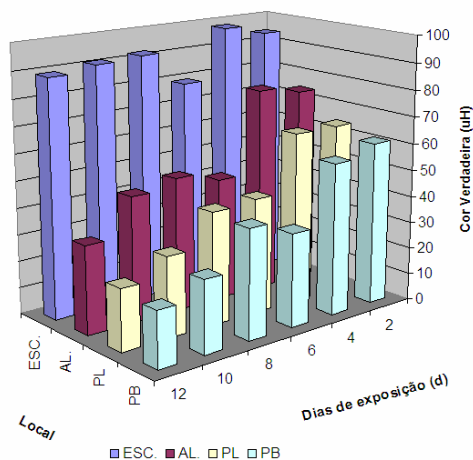


Figura 26: Valores de Cor Verdadeira, ensaios 12 dias, Água do Tipo II

No trabalho de Matilainem (2002) a água bruta entrava no sistema em duas linhas uma com a flotação em seguida filtros de carvão e em outra linha de sedimentação e em seguida os filtros de carvão, com valores médios de 16 uH e após o tratamento químico havia remoção para valores abaixo de 2,5 uH. Na Figura 26 observou-se que após 12 dias de exposição da água à radiação solar, a cor verdadeira cai para valores em torno de 20 uH, sendo que no primeiro dia a cor estava em torno de 100 uH, ou seja o tratamento da água no concentrador parabólico mostrou-se eficiente, principalmente pelo fato de não haver a adição de produto químico para a degradação do ácido húmico.

Na Figura 27 são mostradas garrafas retiradas dos concentradores no sexto dia de exposição, antes das análises dos parâmetros de controle. É perfeitamente visível o efeito da radiação sobre a coloração das amostras, a água submetida à radiação solar, no concentrador parabólico, apresentava um aspecto bem mais translúcido do que as amostras expostas à radiação nos outros concentradores e, principalmente, em relação à amostra que foi mantida no escuro. A remoção percentual de cor verdadeira no concentrador parabólico, para água do tipo II, foi em torno de 78% com doze dias de exposição, mas com seis dias já era em torno de 63%, com média de 57%.



Figura 27: Garrafas com água de estudo após seis dias de exposição à radiação solar. (Na seqüência: amostras do escuro, alumínio, plano e parabólico, da esquerda para direita).

b) Absorvância

Quanto às análises de absorvância, pode-se dizer que resultados foram semelhantes aos de cor verdadeira, isto é, melhor remoção da absorvância nas amostras com água do tipo II, e melhor desempenho do concentrador parabólico (Figuras 28 e 29).

Ressalta-se que as determinações de cor verdadeira e absorvância foram efetuadas após filtração em membranas $0,45\mu\text{m}$ de porosidade, de celulose, entretanto nos 8 e 10 dias foram excepcionalmente utilizadas membranas de $0,45\mu\text{m}$ de porosidade, mas de fibra de vidro, o que pode ter influenciado nos respectivos resultados. Fato que deve ser analisado em futuros ensaios.

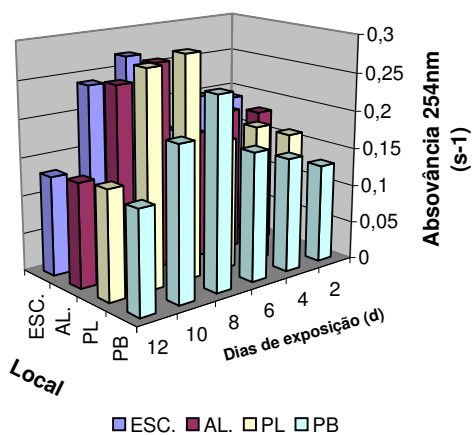


Figura 28: Valores de Absorvância 254nm, ensaios 12 dias, Água do Tipo I

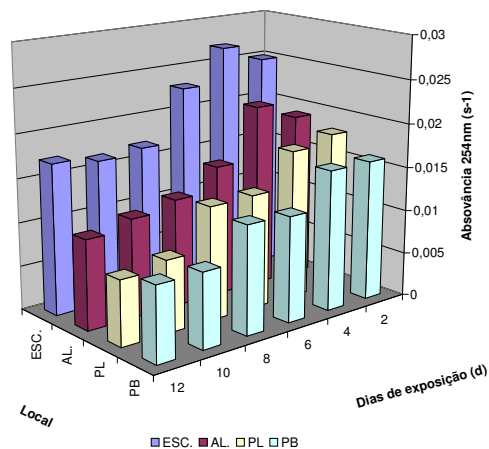


Figura 29: Valores de Absorvância 254nm, ensaios 12 dias, Água do Tipo II

c) Peso molecular

Nas Figuras 30 a 33 pode-se observar a redução qualitativa do peso molecular na água do tipo I submetida à radiação solar nos concentradores, sendo que o parabólico apresentou melhor desempenho, com redução média de 75% em relação à amostra do escuro, enquanto que o de alumínio e o plano reduziram 43 e 53% respectivamente. Essa redução pode ser observada nas amostras com dois dias de exposição apenas. Para água do tipo II, essa vantagem ficou clara nas análises com seis e oito dias de exposição.

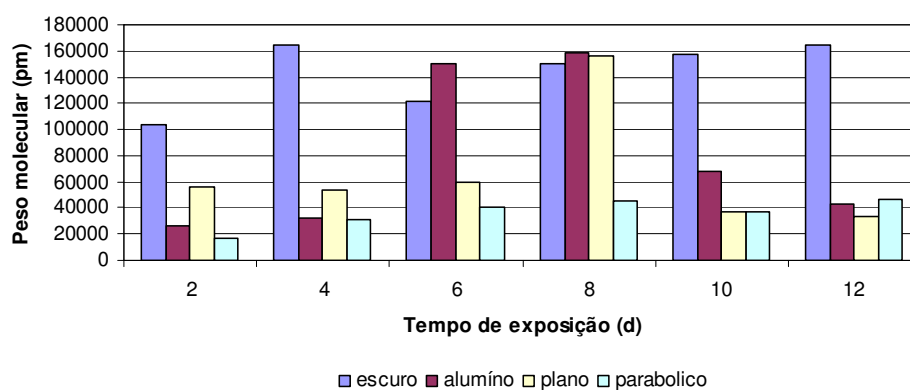


Figura 30: Valores de Peso Molecular, ensaios 12 dias, Água do Tipo I

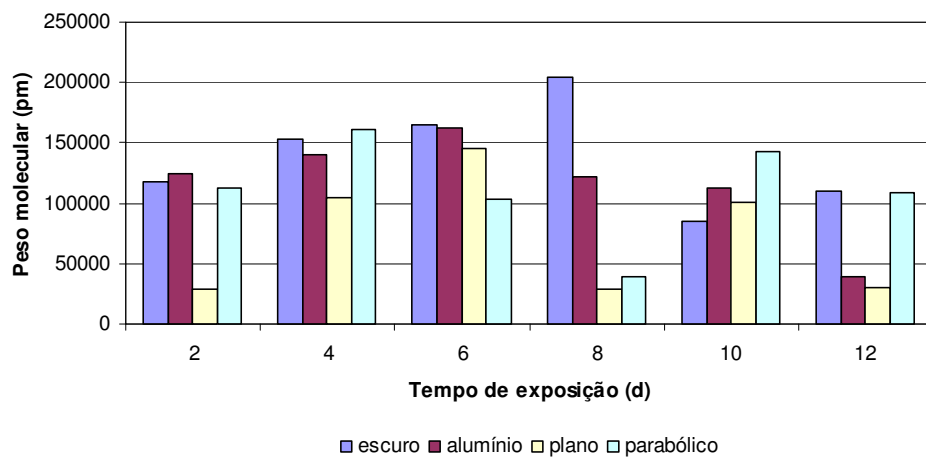


Figura 31: Valores de Peso Molecular, ensaios 12 dias, Água do Tipo II

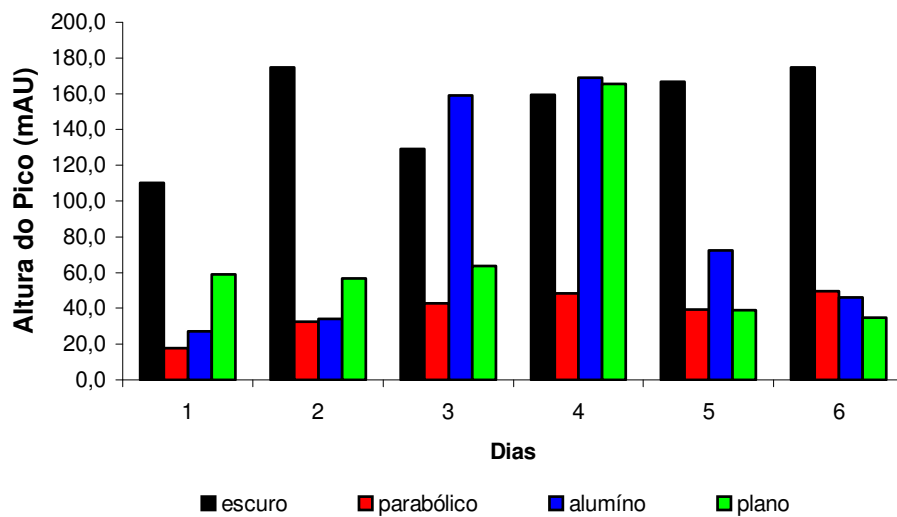


Figura 32: Valores de Altura do Pico no cromatógrafo, ensaios 12 dias, Água do Tipo I

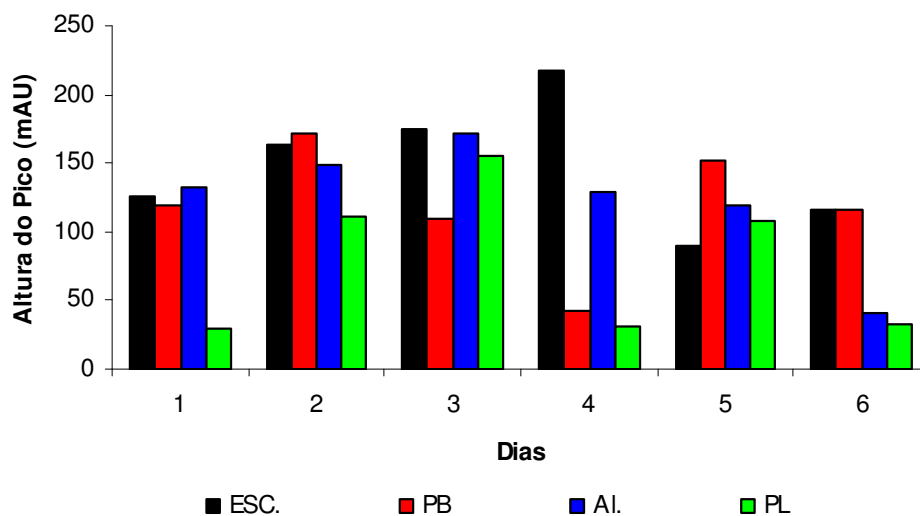


Figura 33: Valores de Altura do Pico no cromatógrafo, ensaios 12 dias, Água do Tipo II

5.2 – Resultados da 2ª fase

Nessa fase os ensaios envolveram processos de pré-oxidação, filtração lenta e coluna de polimento de CAG. Os ensaios foram divididos em 4 etapas nesta fase e foram realizados durante o período de agosto a dezembro de 2009.

5.2.1 – 1ª Etapa - Maturação

Na Figura 34 foram representados os valores de turbidez no período de maturação dos filtros utilizados no experimento. Observou-se que entre as coletas 30 e 35 houve um pico devido à chuva ocorrida neste período. Outro fato foi de que o FL2 e o CL2 tiveram os melhores resultados.

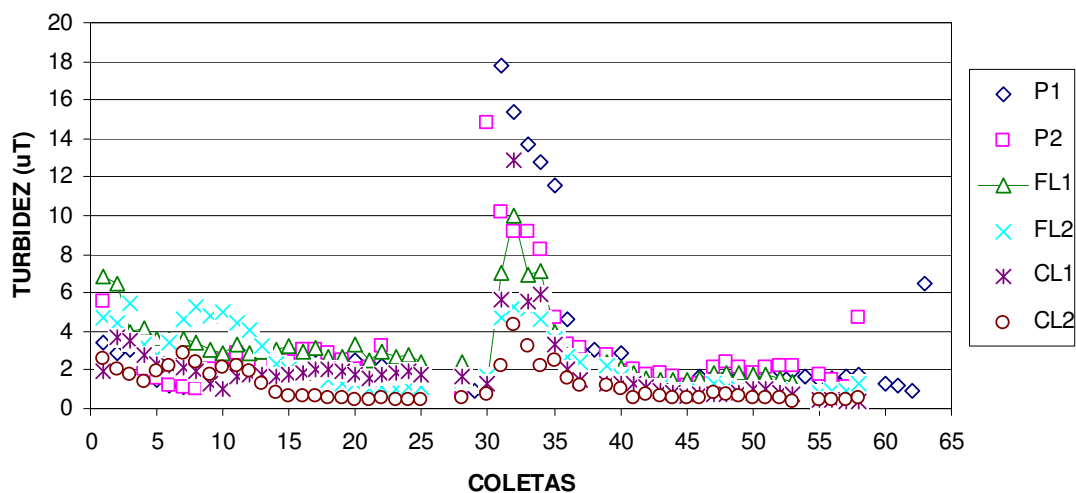


Figura 34: Valores de Turbidez no período de maturação

Nas coletas de 30 a 40 houve um pico na cor aparente acompanhando o pico da turbidez, como se pode observar na Figura 35, devido às chuvas ocorridas no período. O desempenho do filtro 2 continuou melhor em comparação com o filtro 1, a coluna CL 2 removeu mais cor do que a CL 1.

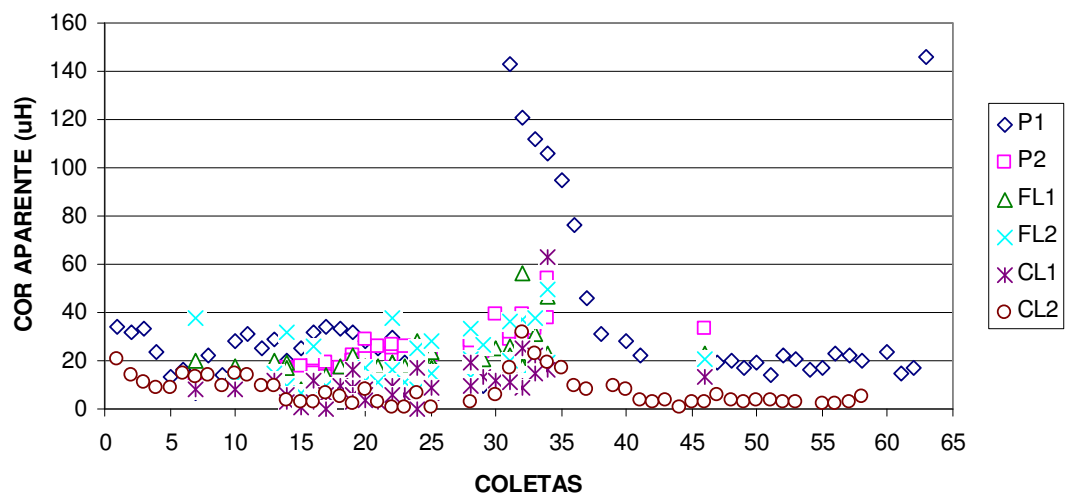


Figura 35: Valores de Cor aparente no período de maturação

Inicialmente os valores de pH (Figura 36) tanto na entrada do filtro como na saída da coluna de carvão ativado granular não se alteraram consideravelmente, desta maneira fez-se apenas algumas determinações e não continuamente até a maturação completa dos filtros.

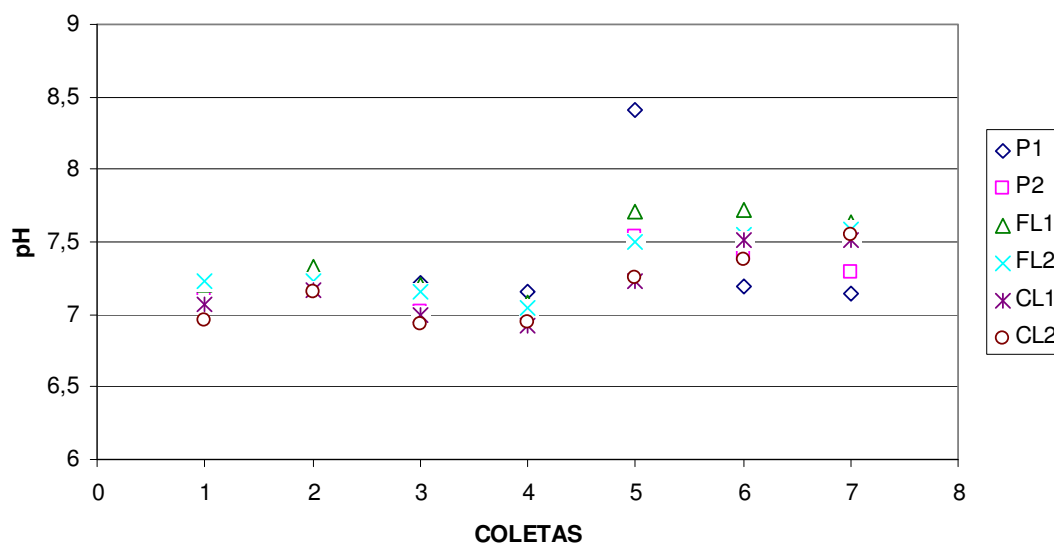


Figura 36: Valores de pH no período de maturação

5.2.2 – 2ª Etapa – Adição de ácido húmico de grau técnico

Nos primeiros dias o FL2 mostrou resultados similares ao do FL1, porém entre as coletas 10 e 25 houve um aumento nos valores de turbidez no período de adição de Ácido Húmico de grau técnico (AHgt), possivelmente ocorreu uma perda da camada biológica por algum acidente físico no experimento. A coluna CL2 acompanhou os resultados do FL2 fazendo com que, neste período, a água preparada que foi colocada em uma sala escura apresentasse menores resultados que o exposto a radiação (Figura 37).

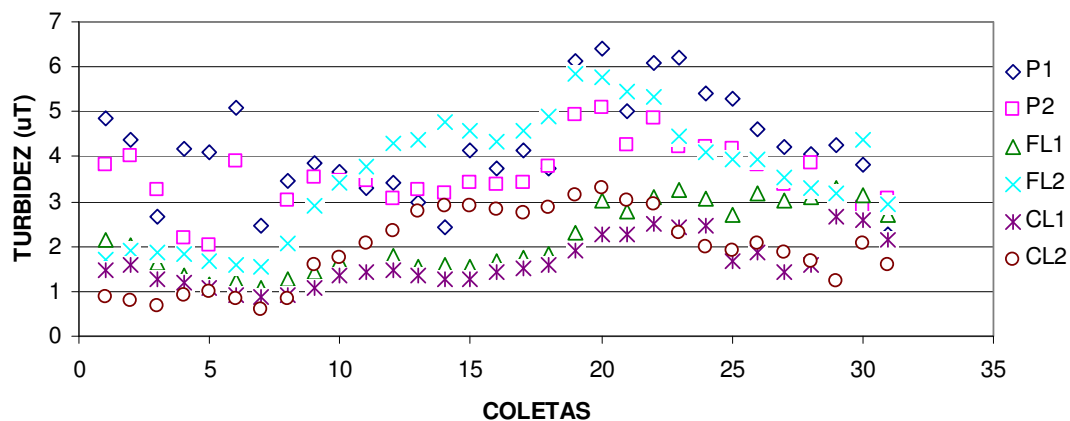


Figura 37: Valores de Turbidez no período de adição de AHgt

De início já se notou a eficiência de remoção de cor aparente do filtro 2, visto que os valores de FL 2 e CL 2 foram inferiores aos de FL 1 e CL 1 (Figura 38), entretanto posteriormente devido a um acidente que pode ter ocorrido os valores de FL 2 e CL 2 não foram satisfatório. Já nas coletas finais a coluna 2 ficou dentro dos resultados esperados para esta.

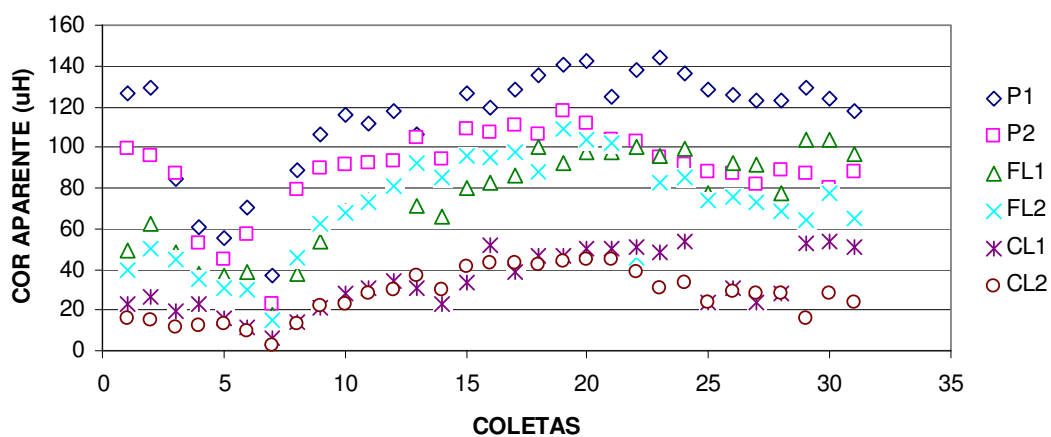


Figura 38: Valores de Cor aparente no período de adição de AHgt

Durante o período de análise de adição de AHgt, não ocorreu nenhuma variação significativa do pH entre a entrada e a saída do filtro como mostra a Figura 39. Contudo, os valores estiveram ligeiramente acima da neutralidade, durante todo o ensaio.

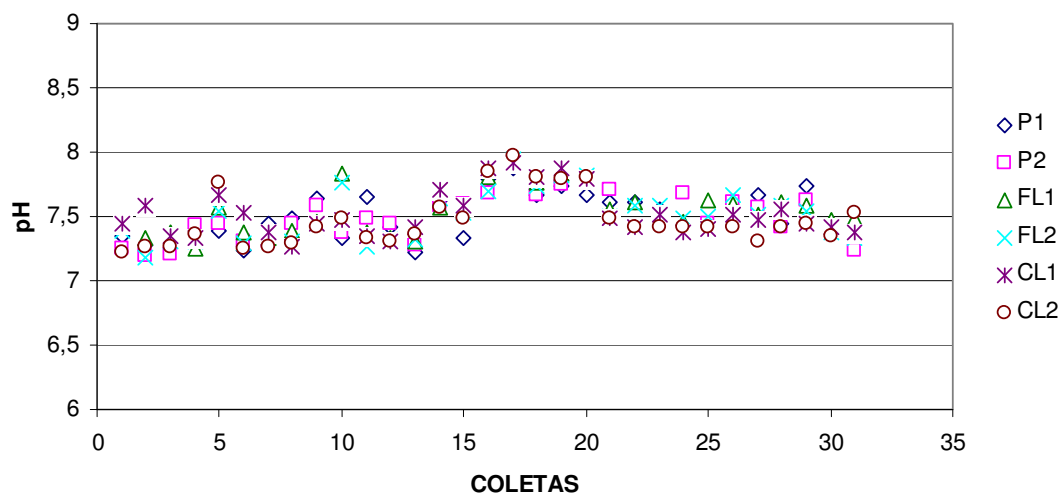


Figura 39: Valores de pH no período de adição de AHgt

Observou-se que a temperatura ambiente diferiu apenas algumas unidades em relação temperatura da água retirada do filtro (Figura 40), sendo que está ligeiramente acima da registrada na maior parte do estado e as leituras foram realizadas por volta das 9 horas de cada dia.

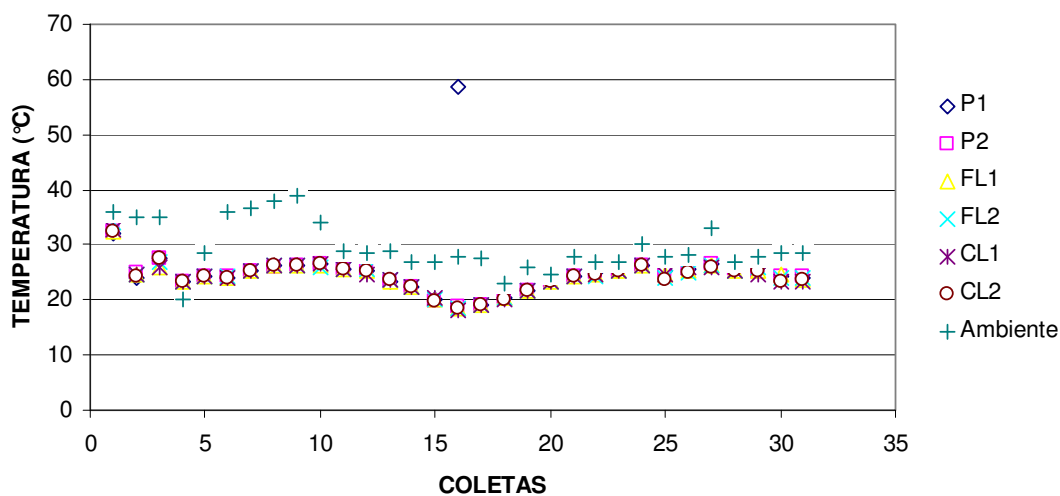


Figura 40: Valores de Temperatura no período de adição de AHgt

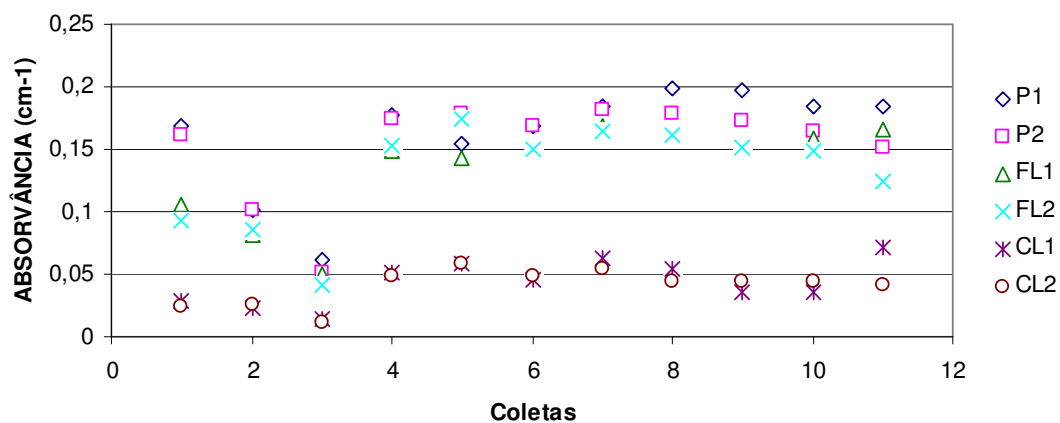


Figura 41: Valores de Absorvância no período de adição de AHgt

A absorvância da água exposta com radiação UV, apresentou uma pequena melhora em relação a água sem radiação, principalmente no início dos testes e no final dos ensaios com SHs de grau técnico como se nota na Figura 41.

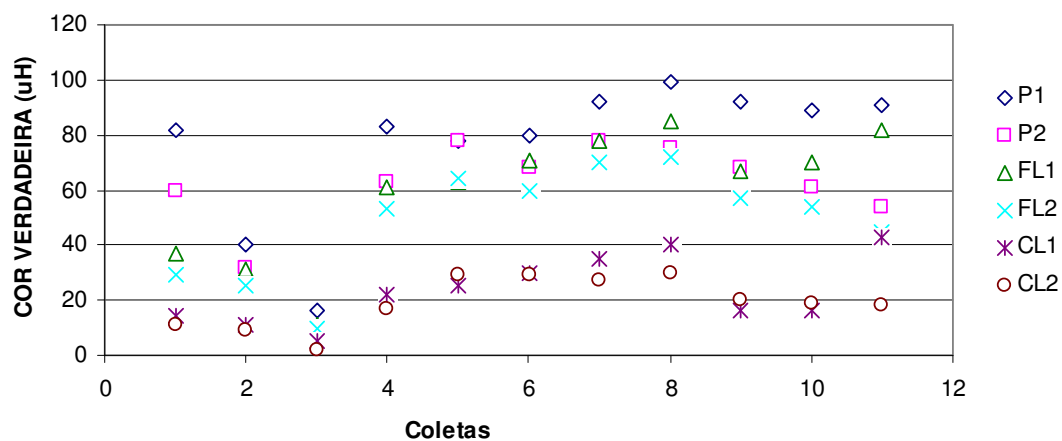


Figura 42: Valores de Verdadeira no período de adição de AHgt

No ensaio os resultados de cor verdadeira (Figura 42), demonstraram que não houve uma pequena melhora na água exposta a radiação UV, principalmente ao comparar o FL1 e o FL2, pois ao observar-se o valor de cor na entrada, o P1 foi maior que o P2 e após os filtros

não houve diferença quanto à remoção, conforme apresentado na Tabela 6. As porcentagens de remoção dos filtros de areia (FLs) estão apresentadas a remoção de cor verdadeira em relação à entrada dos filtros (pontos Ps).

Tabela 6: Porcentagem de remoção de cor verdadeira dos efluentes em relação aos afluentes.

% de REMOÇÃO de COR VERDADEIRA											
PONTO	COLETAS REALIZADAS										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FL1	55	23	31	27	19	11	15	14	27	21	10
FL2	52	22	0	16	18	12	10	4	16	11	17
CL1	62	65	55	64	60	58	55	53	76	77	48
CL2	62	64	80	68	55	52	61	58	65	65	60

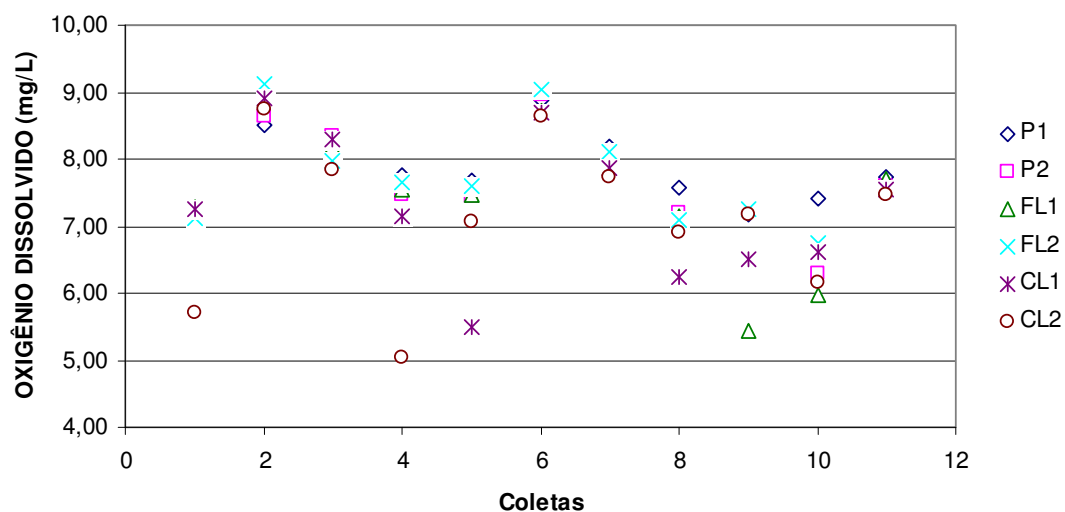


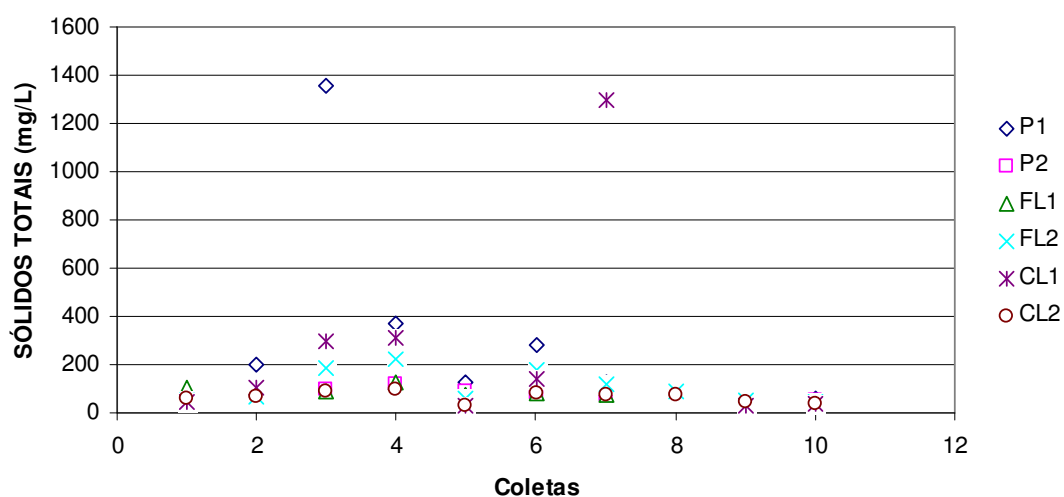
Figura 43: Valores de Oxigênio dissolvido no período de adição de AHgt

Em relação ao oxigênio dissolvido (Figura 43) observou - se que não houve grande alteração devido à adição de SHs de grau técnico. Nas coletas 1 e 4 a água que foram expostas a radiação obtiveram menores valores de oxigênio dissolvido, uma possibilidade é o fato da presença de algas, observado no experimento. A Tabela 7 demonstrou que há presença de clorofila a, confirmando que há a presença de algas nos filtros.

Tabela 7: Clorofila a presente em amostras

Data: 20/08/2009

PONTO	Chl a ($\mu\text{g/L}$)
P1	1,95
P2	0,93
FL1	2,18
FL2	1,95
CL1	0,95
CL2	1,73

**Figura 44: Valores de Sólidos totais no período de adição de AHgt**

Na Figura 44 estão apresentadas as coletas 3 e 7, provavelmente ocorreu um erro na pesagem, pois em relação aos outros pontos todos mantiveram praticamente um mesmo padrão de sólidos presentes na água com radiação e sem radiação. A alcalinidade representada na Figura 45 não se observou alterações devido à adição de SHs de grau técnico.

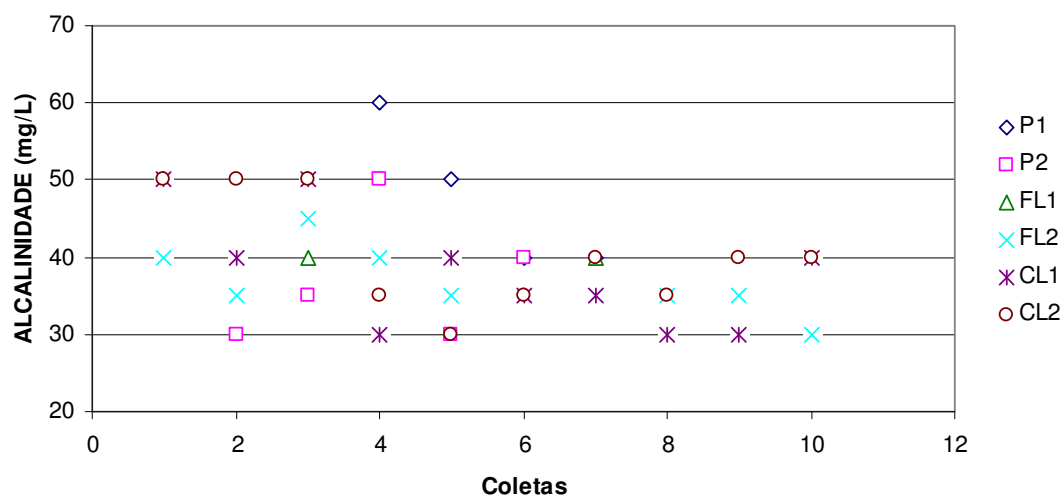


Figura 45: Valores de Alcalinidade no período de adição de AHgt

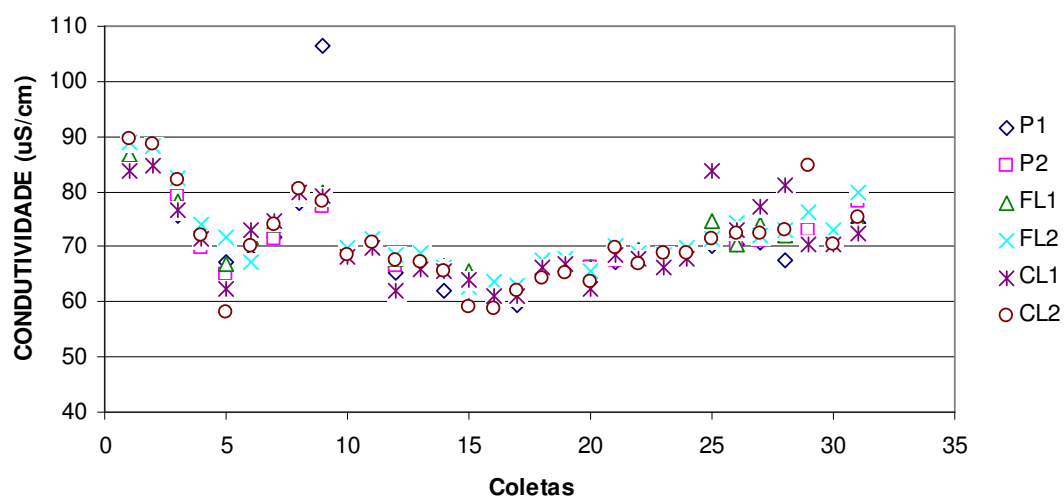


Figura 46: Valores de Condutividade no período de adição de AHgt

A condutividade representada na Figura 46 demonstrou-se praticamente invariável se comparando a água exposta a radiação UV e a água armazenada em uma sala escura. Porém na maioria das coletas a condutividade na coluna de carvão CL2 foi menor em relação ao CL1.

Na Figura 47 estão demonstradas as médias das radiações medidas diariamente em cada uma das coletas e foi devido ao excesso de água armazenada no reservatório R2 que faltam os valores, não havendo necessidade de se expor a água com SHs no concentrador em

determinado dia. Observou-se que na maioria dos dias a média de radiação foi entre 2500 e 4000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

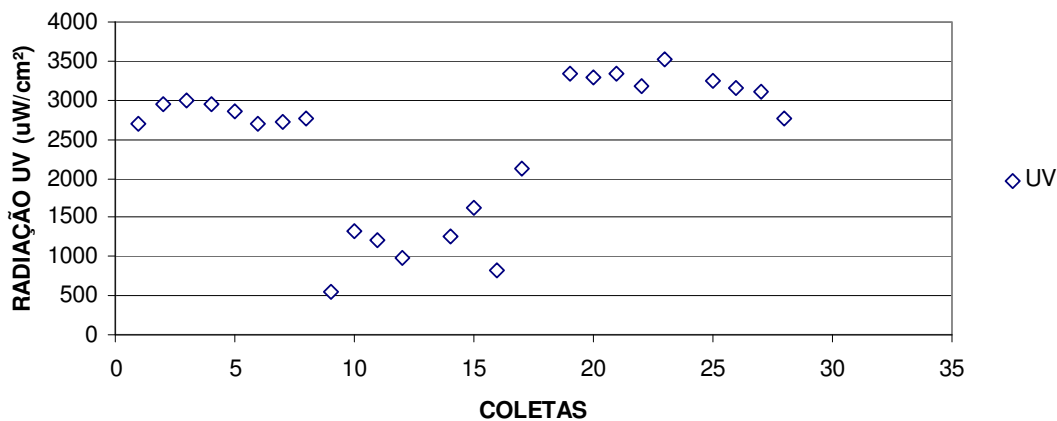


Figura 47: Radiação UV no período de adição de AHgt

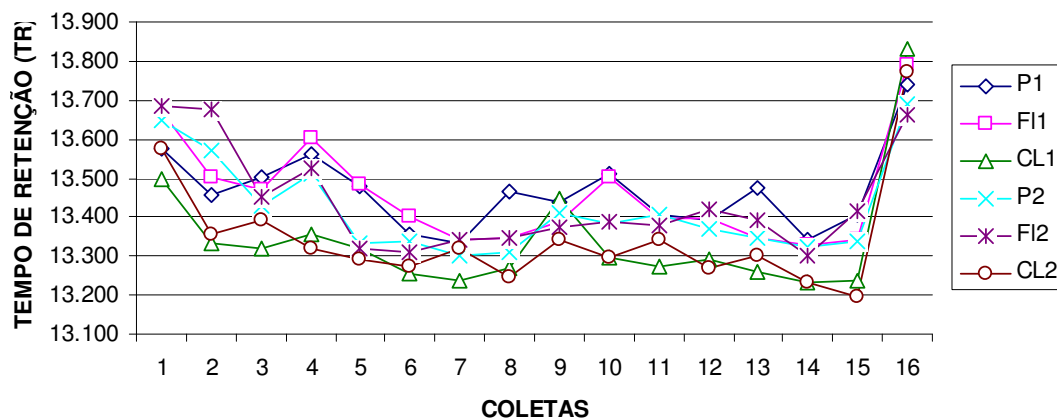


Figura 48: Tempo de retenção do cromatógrafo no período de adição de AHgt

Na Figura 48 mostraram-se todos os valores de peso molecular qualitativo que foram analisados no período em que se adicionaram ácido húmico de grau técnico nas águas expostas à radiação solar no concentrador parabólico.

Ao comparar-se a Figura 48 com a Figura 49, observa-se que quanto maior o tempo de retenção (TR), menor será a altura do cromatograma, ou seja, quanto maior TR menor o peso molecular qualitativamente.

Na Figura 48 observou-se que em algumas coletas as águas expostas à radiação solar foram menores que as colocadas em uma sala escura. Ao compararem-se qualitativamente os pesos moleculares, a água de entrada dos filtros lentos sem a radiação solar foram maiores apenas nas coletas 8, 13 e 15. Nas outras coletas os pesos moleculares foram maiores as águas que passaram pelo pré-oxidação nos concentradores parabólicos.

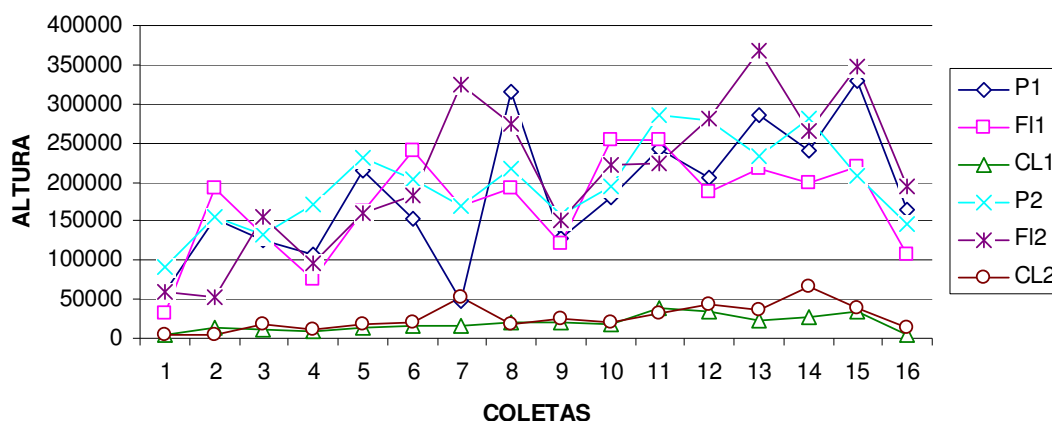


Figura 49: Altura do cromatograma no período de adição de AHgt

Comparando-se as águas coletadas após os filtros lento de areia, verificou-se que nas coletas 2,4,10 e 11 os pesos moleculares qualitativos foram menores nas águas expostas à radiação UV em relação as armazenadas em um ambiente escuro. Na coleta 5 os pesos moleculares entre as águas foram praticamente iguais. Os filtros de CAG obtiveram praticamente o mesmo desempenho, fato que pode ser observado na Figura 47 e 48.

No ANEXO B está representado as Figuras 48 e 49 separadamente, podendo-se analisar mais precisamente as alturas dos picos e os tempos de retenção diariamente.

5.2.3 – 3ª Etapa – Adição de SHs proveniente de Turfa

Nesta etapa foram utilizados SHs extraídas de turfa (SHstf), segundo Tangerino (2003), possui uma concentração média de 2,85 mg/ml. As SHstf utilizadas foram as mesmas que Tangerino (2003) utilizou em ensaios de tratamento de água. As SHs eram misturadas a água e levadas aos concentradores parabólicos por onde ficou exposta durante 9 horas a radiação UV. Na Figura 50 observou-se que a turbidez presente na água exposto a radiação obteve uma melhora na remoção das partículas quando os valores da coluna CL1 com a

coluna CL2. Já os filtros FL1 e o FL2 obtiveram uma remoção parecida não havendo muita diferença entre a água exposta a radiação e a água mantida em uma sala escura.

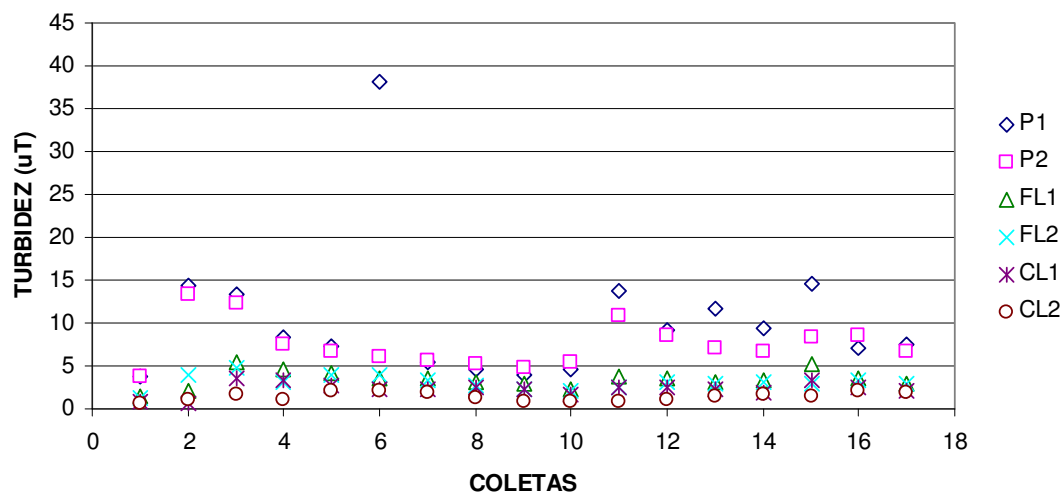


Figura 50: Valores de Turbidez no período de adição de SHstf

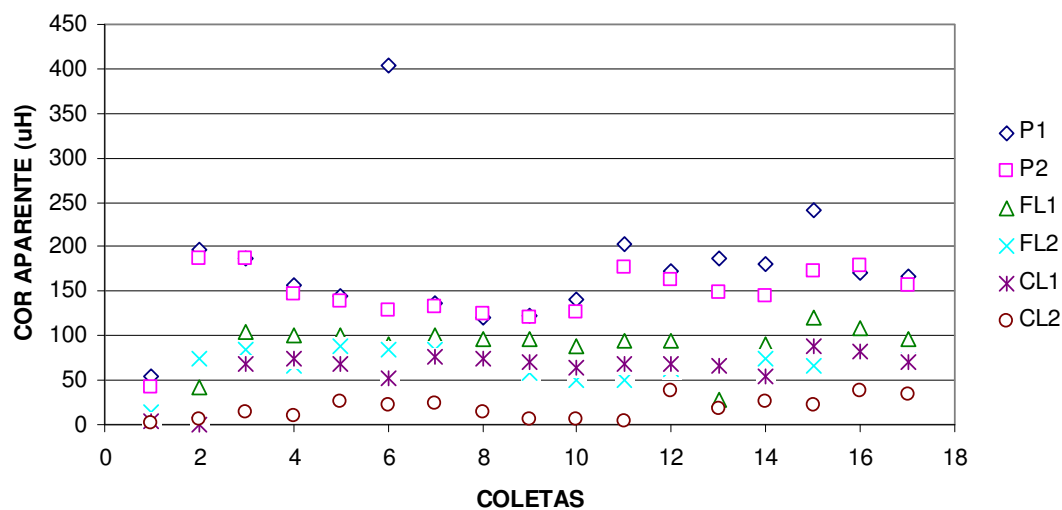


Figura 51: Valores de Cor Aparente no período de adição de SHstf

Observou-se o parâmetro cor aparente (Figura 51) uma nítida melhora em termos de remoção de SHstf. Comparando-se o filtro FL1 e o FL2, verifica-se que a água exposta a radiação UV obteve melhores resultados que a água armazenada em uma sala escura.

Comparando-se as colunas CL1 e CL2, notou-se uma eficiência de 40% na remoção de cor na água exposta a radiação UV nos concentradores parabólicos.

Os resultados de pH, representados na Figura 52, nota-se que houve uma variação nos valores possivelmente devido ao fato da presença de algas nos filtros CL1 e CL2 ou ao fato da água ao ser exposta a radiação, obtendo uma quebra nas moléculas de SHstf, altere os valores de pH.

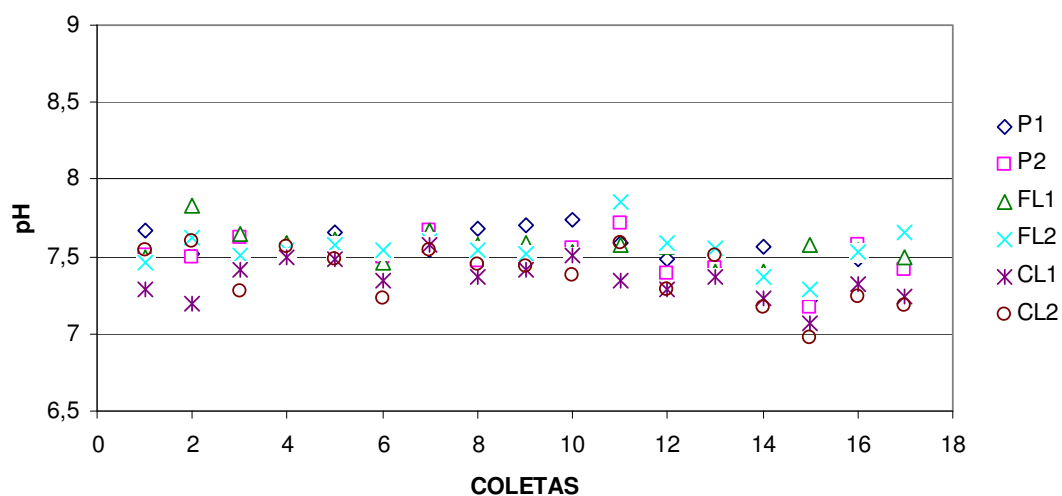


Figura 52: Valores de pH no período de adição de SHstf

Na Figura 53, observou-se que as temperaturas medidas ao lado dos concentradores foram elevadas, principalmente porque as medidas foram realizadas no período da manhã, em que a temperatura apresenta-se inferior em relação a outro período.

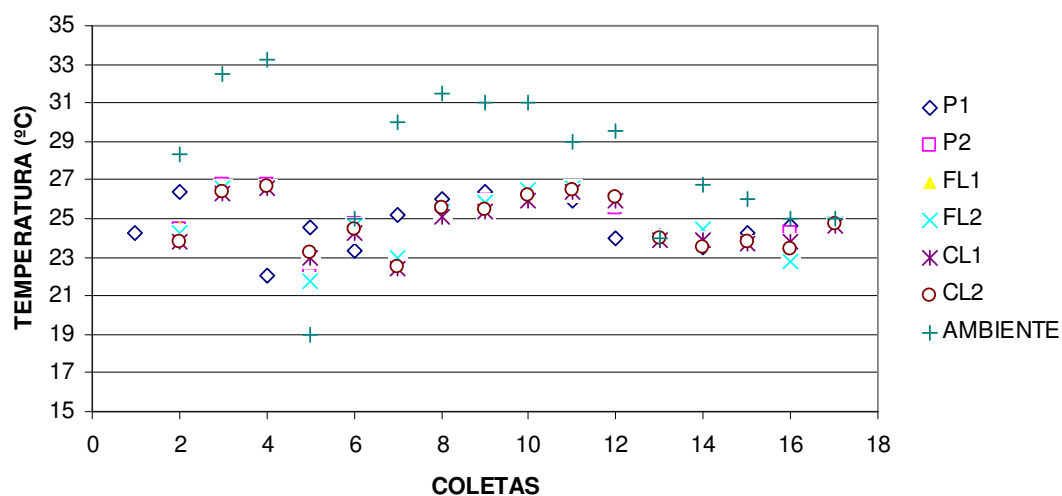


Figura 53: Valores de Temperatura no período de adição de SHstf

O resultado de absorvância nota-se a diferença entre a água exposta a radiação UV com a água armazenada no escuro. As águas após passarem pelos filtros de areia FL1 e FL2, diferem com absorvância de até $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Já a diferença entre as águas que passaram pelos filtros CL1 e CL2 chegaram a ter uma diferença de até $0,9 \text{ cm}^{-1}$ como se observou na Figura 54.

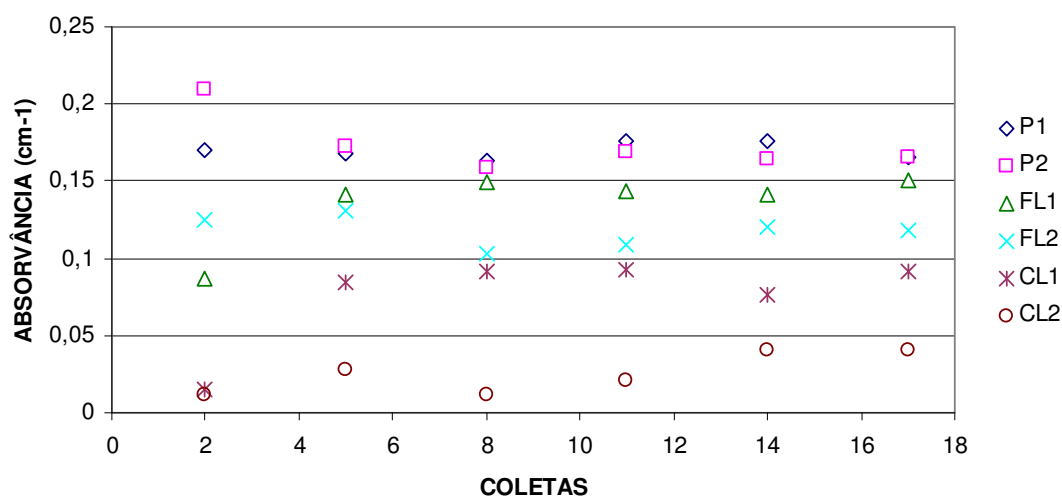


Figura 54: Valores de Absorvância no período de adição de SHstf

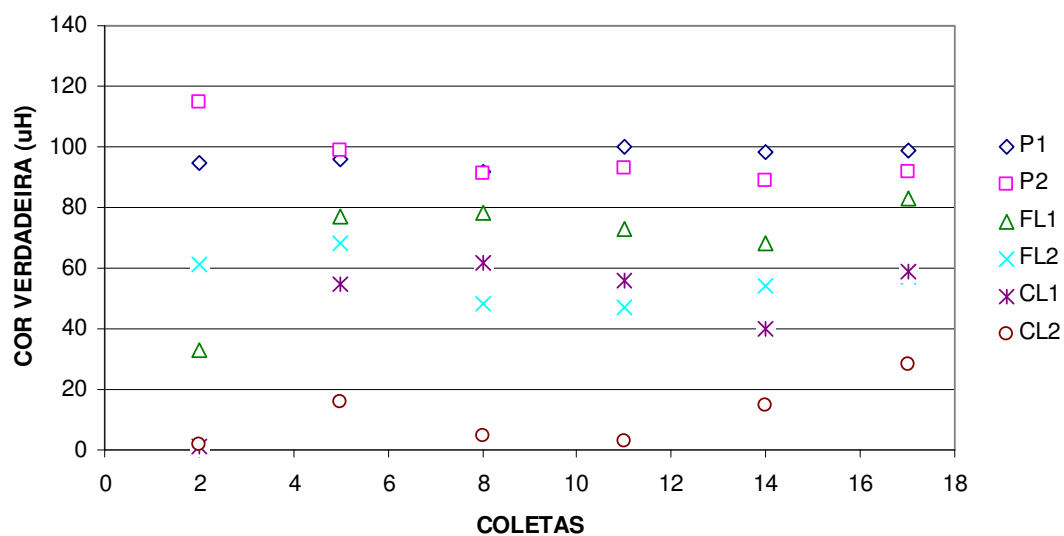


Figura 55: Valores de Cor Verdadeira no período de adição de SHstf

Um dos parâmetros que se observa uma nítida diferença entre as águas é a cor verdadeira cuja Figura 55 é representada pelos resultados obtidos. A água após o filtro FL2, comparando-se com a entrada P2, nota-se uma remoção de cor de aproximadamente 50%. Para o FL1, comparando-se com a entrada P1, a remoção obtida foi em torno de 20%. O filtro CL2 comparando-se com a entrada P2, obteve-se uma remoção de aproximadamente 90% de cor verdadeira com a utilização da radiação UV.

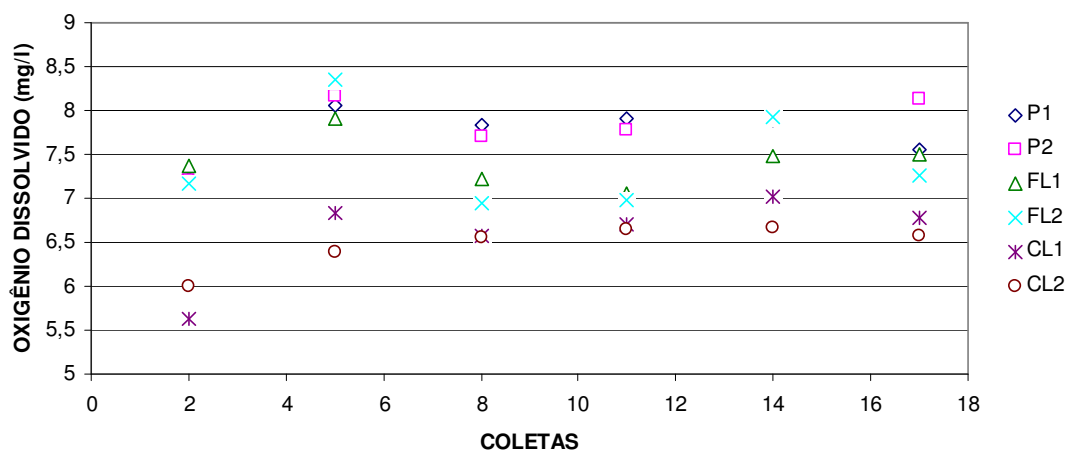


Figura 56: Valores de Oxigênio Dissolvido no período de adição de SHstf

Na Figura 56 apresentam-se os resultados de oxigênio dissolvido, observou-se que em quase todos os ensaios, o oxigênio presente nas águas expostas a radiação apresentaram um valor menor que o das águas montadas no escuro.

Os resultados das análises de sólidos totais mostrados na Figura 57, indicaram grande quantidade de sólidos na água do lago na coleta 5, na entrada da instalação, devido a chuvas ocorridas no local, porém nas demais coletas os sólidos presentes diminuíram, voltando ao valor que se apresenta normalmente.

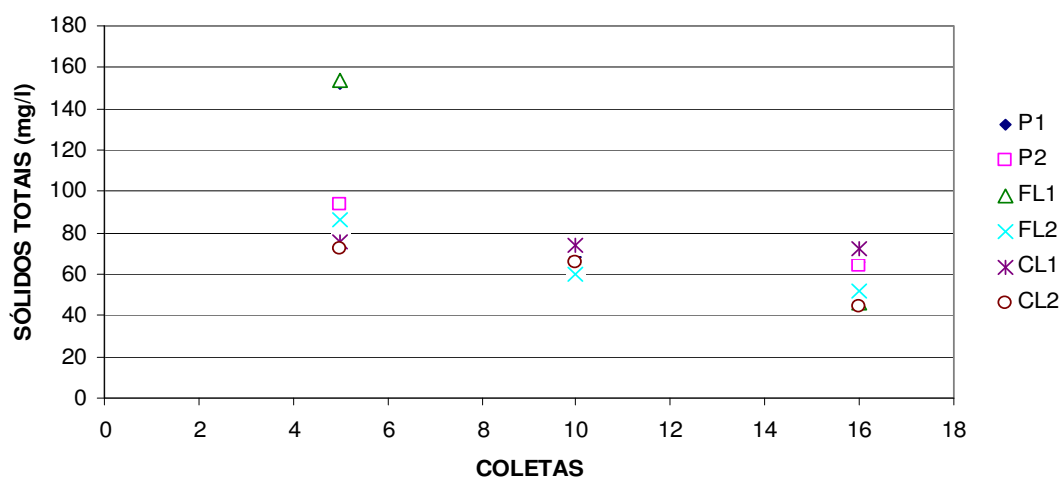


Figura 57: Valores de Sólidos Totais no período de adição de SHstf

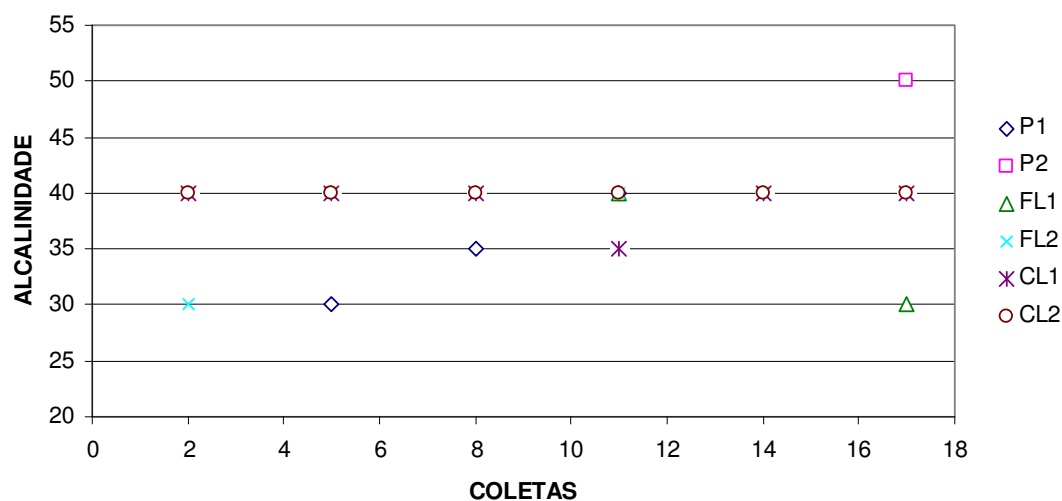


Figura 58: Valores de Alcalinidade no período de adição de SHstf

No resultado de alcalinidade, apresentado na Figura 58, observou-se que somente no ponto P1 houve diferença para os demais pontos, até a coleta 8, tanto de água do escuro quanto a de exposta a radiação solar. Todos os resultados apresentados foram coerentes e mantiveram sem alterações significativas.

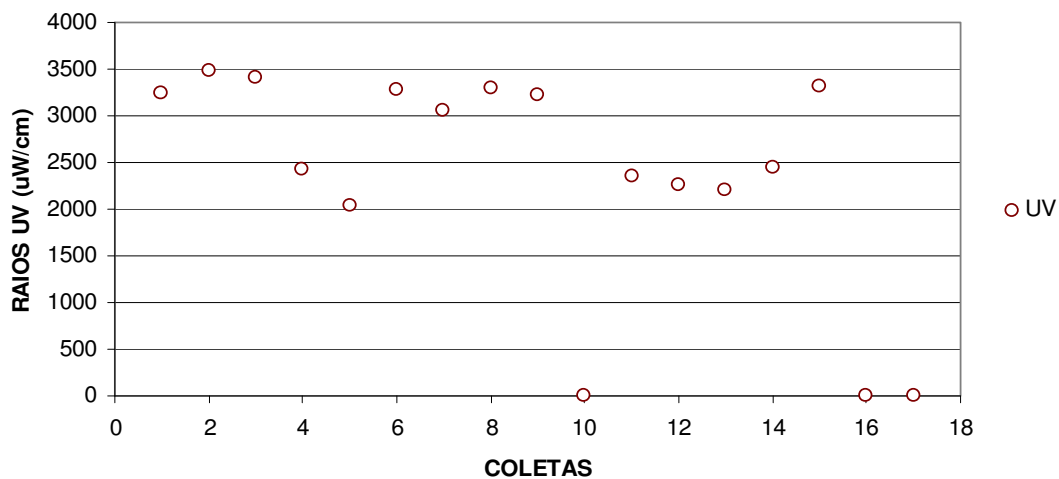


Figura 59: Raios UV no período de adição de SHstf

Uma média diária foi realizada para os dados coletados para se medir a radiação UV. Observou-se que na Figura 59 a média medida de radiação UV variou entre 2000 e 4000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Os pontos que faltaram foi devido ao reservatório R2 estar cheio, não havendo a necessidade de expor água preparada a radiação solar.

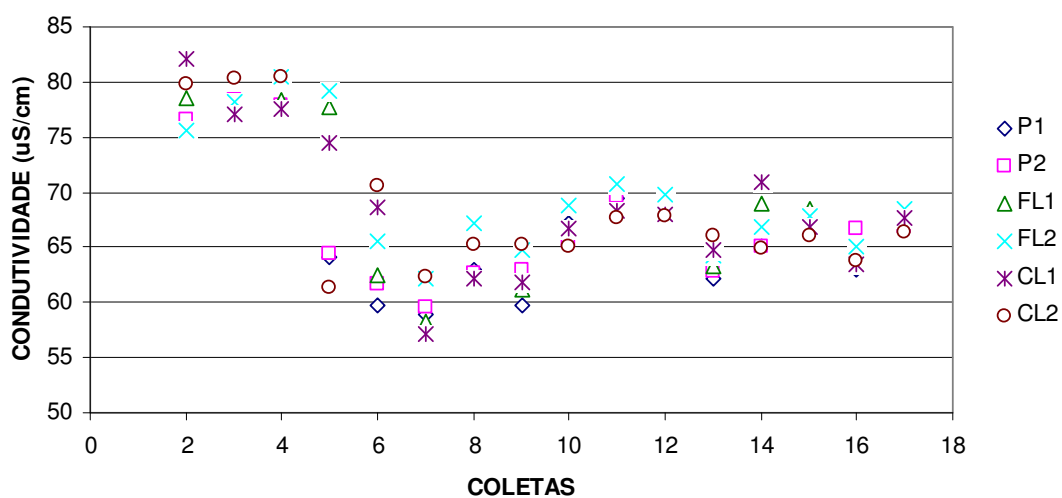


Figura 60: Valores de Condutividade no período de adição de SHstf

A partir da Figura 60 observou-se que a condutividade se manteve estável a partir da coleta 8, não havendo uma diferença em virtude da exposição da água a radiação solar.

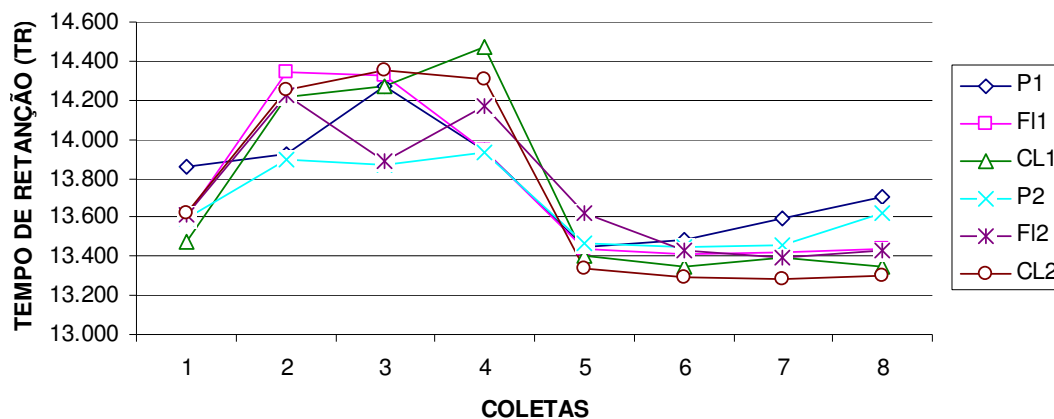


Figura 61: Tempo de retenção no cromatógrafo no período de adição de SHstf

Na Figura 61 mostraram-se todos os valores de peso molecular qualitativo que foram analisados no período em que se adicionaram ácido húmico extraídos de turfa nas águas expostas à radiação solar no concentrador parabólico.

Comparando – se a Figura 61 com a Figura 62, observa-se que quanto maior o tempo de retenção (TR), menor será a altura do cromatograma, ou seja, quanto maior TR menor o peso molecular qualitativamente.

Na Figura 62 observou-se que as águas coletadas na entrada dos filtros lento na coleta 1 e 2 foram praticamente iguais, ou seja, com os mesmos pesos moleculares qualitativamente. A partir da coleta 3 os pesos moleculares das águas armazenadas em um ambiente escuro foram maiores que as águas expostas à radiação solar UV. Os filtros lento de areia se mostraram com uma boa eficiência, porém se alternando com variação em que algumas coletas a água exposta à radiação UV era maior em termos de peso molecular que a água armazenada em ambiente escuro.

Os filtros CAG obtiveram os melhores resultados, ao observar-se a Figura 62, somente na coleta 4 o peso molecular da amostra do filtro de carvão com água exposta à radiação solar UV foi maior que a armazenada em escuro, sendo que nas outras coletas os resultados foram ao contrário.

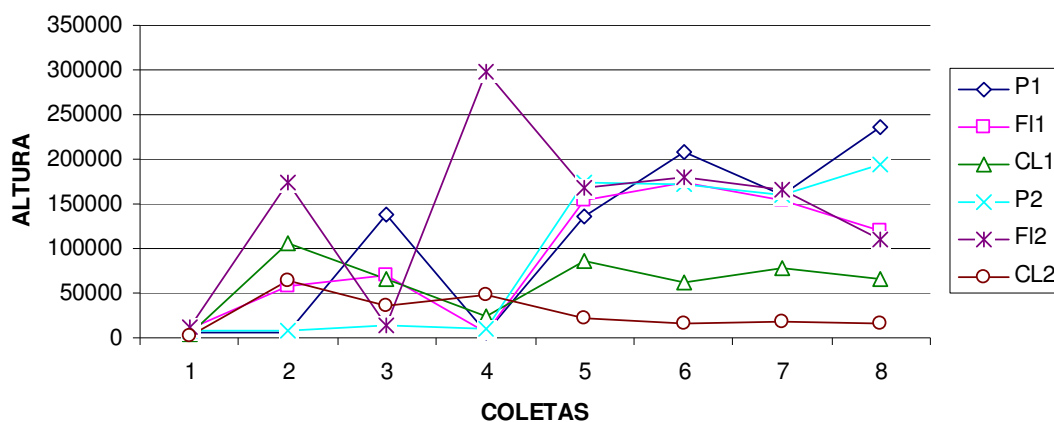


Figura 62: Altura do cromatograma no período de adição de SHstf

No ANEXO C está representado as Figuras 60 e 61 separadamente, podendo-se analisar mais precisamente as alturas dos picos e os tempos de retenção diariamente no período de adição de SHstf.

5.2.4 – 4ª Etapa – Adição de Fármacos

Na 4ª etapa os fármacos analisados foram o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno com uma concentração inicial de 0,05 mg/L. Estes compostos foram escolhidos devido a constante presença em vários recursos hídricos do mundo onde foram encontradas com variadas concentrações. A concentração aplicada foi à escolhida devido à expectativa de que com o passar dos anos as concentrações tendem a aumentar.

Na água exposta a radiação solar mostrou-se mais propícia a remoção de turbidez tanto no filtro de areia quanto na coluna de carvão (Figura 63). A turbidez das colunas CL1 e CL2 mostraram - se abaixo de 1uT, valor estabelecido para uma água potável pela legislação do país.

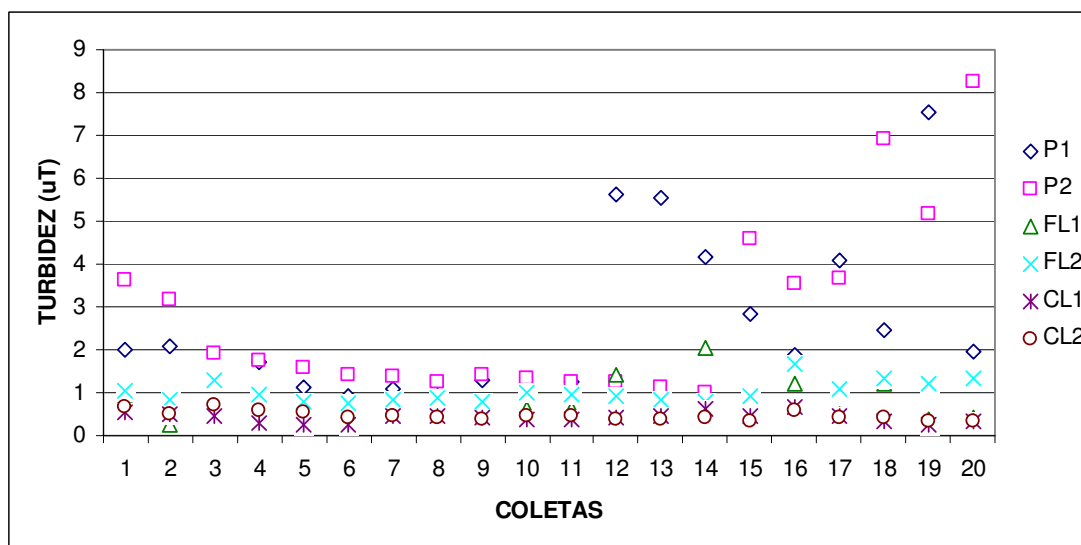


Figura 63: Valores de Turbidez no período de adição de Fármacos

Os Fármacos não influenciaram na cor aparente da água como se notou na Figura 64. As colunas de carvão CL1 e CL2 apresentaram praticamente a mesma remoção de cor aparente da água tanto as expostas a radiação quanto as preservadas em uma sala escura. O mesmo se notou com a remoção de cor aparente nos filtros de areia FL1 e FL2, praticamente não havendo diferenças.

Na Figura 65, observando-se o pH entre as amostras coletadas, notou-se que mesmo a diferença sendo pequena, a água exposta a radiação contendo fármacos apresentou um valor menor que a água armazenada em ambiente escuro.

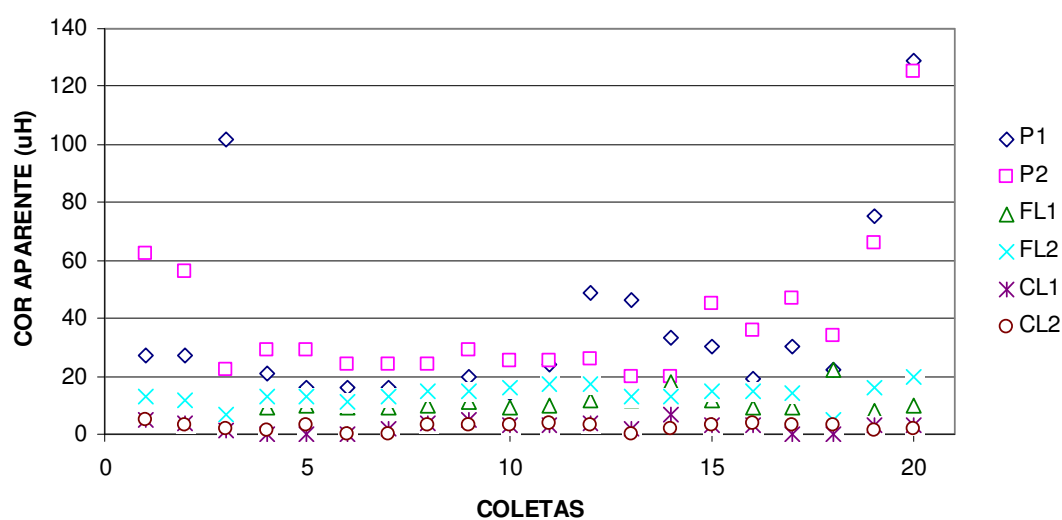


Figura 64: Valores de Cor Aparente no período de adição de Fármacos

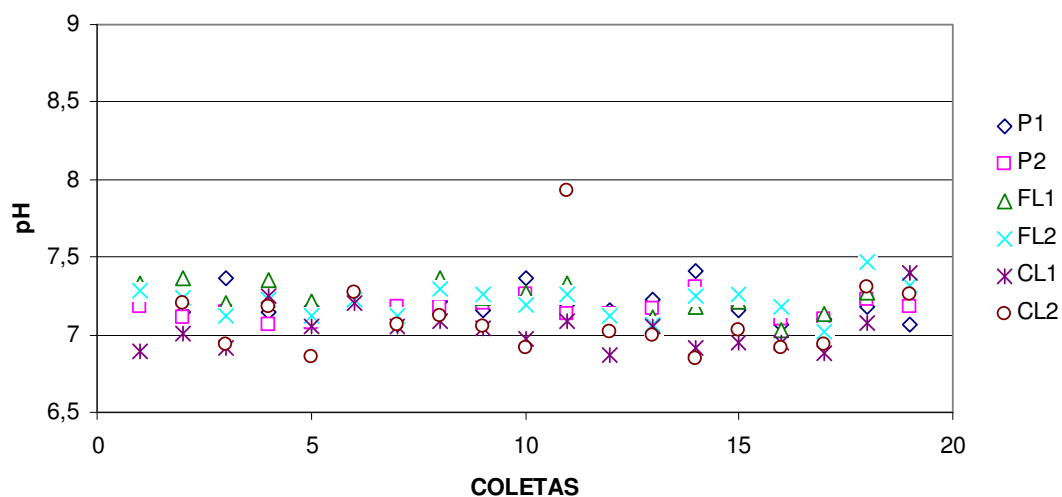


Figura 65: Valores de pH no período de adição de Fármacos

A temperatura é um parâmetro importante, onde se observou na Figura 66, onde, que todos os pontos de coleta, não houve uma grande variação, exceto para a temperatura ambiente que foi ligeiramente superior à dos pontos amostrados.

Na Figura 67 notou-se que a absorvância da água exposta a radiação UV contendo fármacos, foi menor do que a armazenada em sala escura nos filtros com carvão ativado granular, ou seja, a coluna CL2 apresentou em algumas coletas melhores resultados aos da CL1. Já nos filtros contendo areia os melhores resultados foram os da água com fármacos armazenados em sala escura.

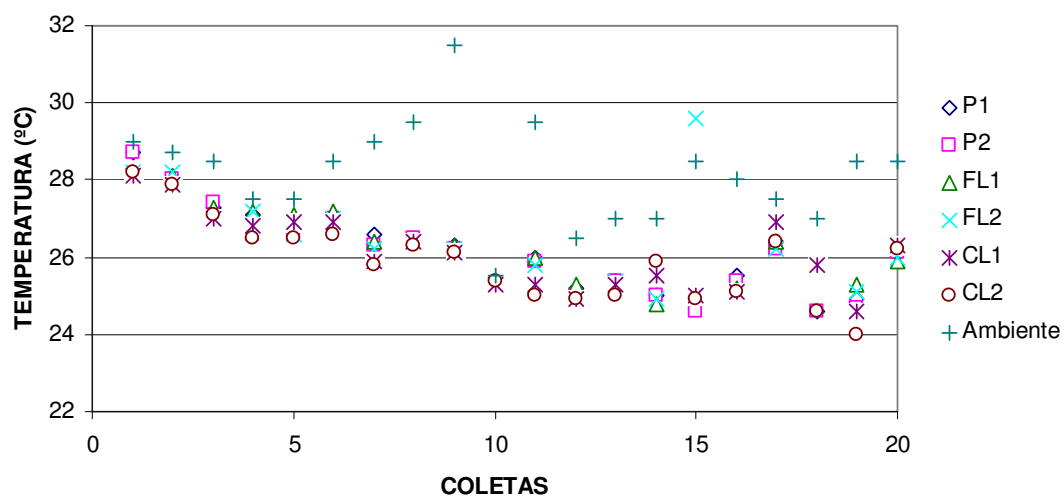


Figura 66: Valores de Temperatura no período de adição de Fármacos

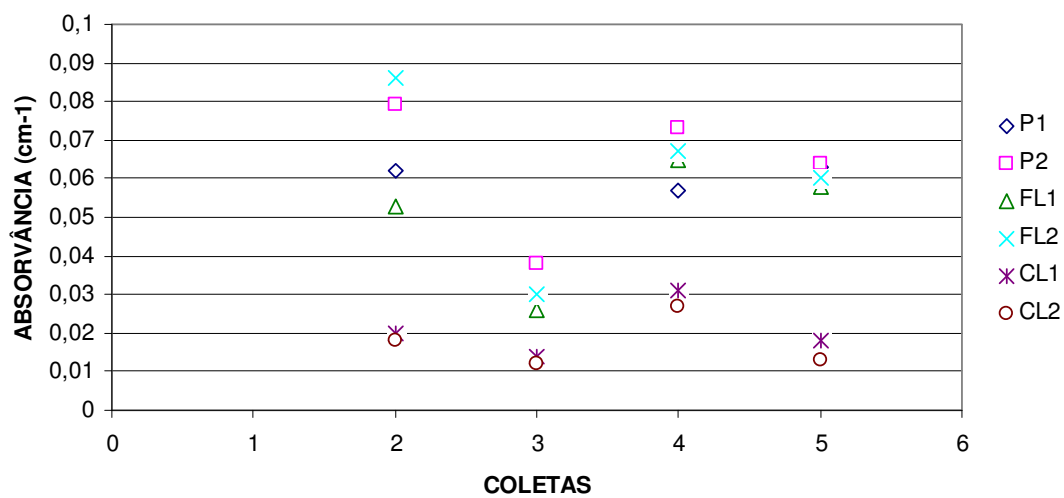


Figura 67: Valores de Absorvância no período de adição de Fármacos

A cor verdadeira se manteve praticamente sem alteração, variando somente devido a partículas suspensas natural, pois os fármacos adicionados a água não geraram cor à água como se observou na Figura 68.

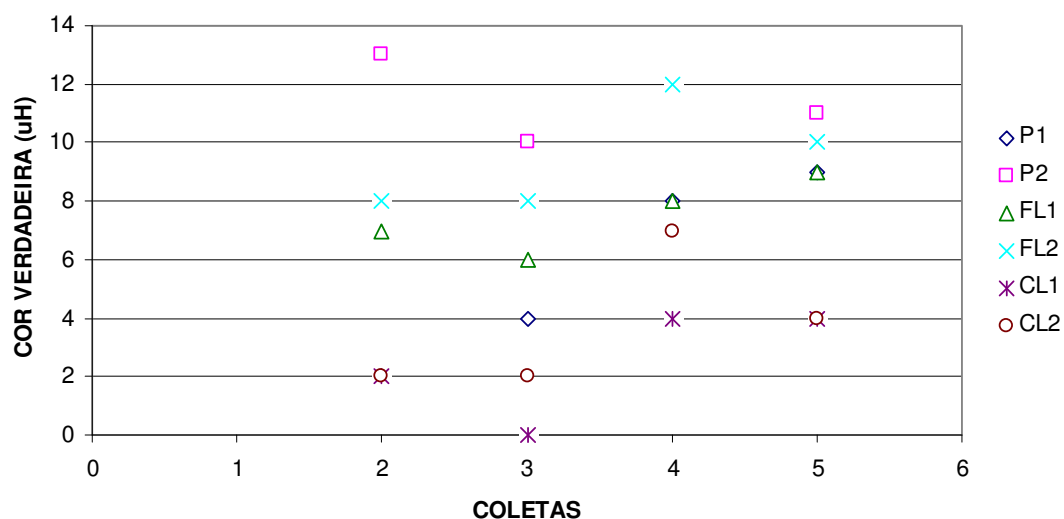


Figura 68: Valores de Cor Verdadeira no período de adição de Fármacos

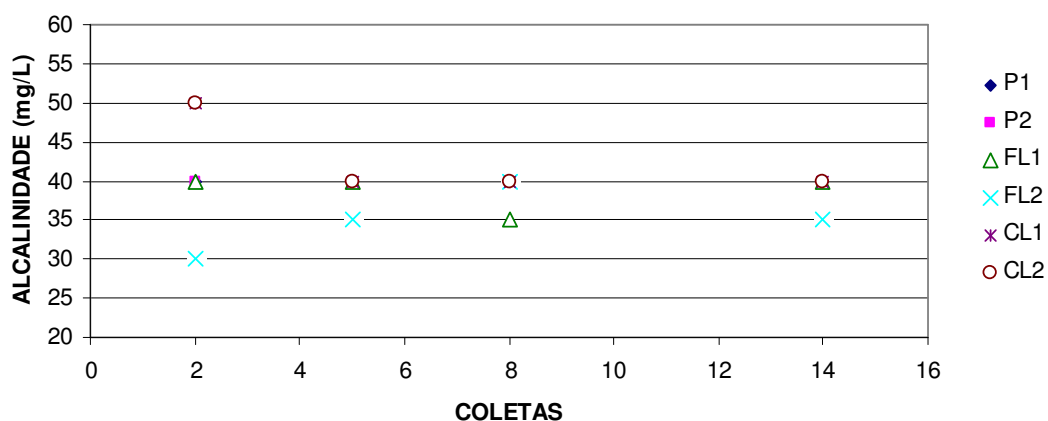


Figura 69: Valores de Alcalinidade no período de adição de Fármacos

A alcalinidade da água contendo fármacos exposta a radiação UV apresentou melhores resultados que a armazenada em ambiente escuro, observando-se o filtro de carvão ativado CL2 e o CL1. Já nos outros pontos coletados observou-se que não apresentaram variações expressivas mostrados na Figura 69.

A radiação UV foi medida no período de aplicação de fármacos, onde foi aplicada uma média para se chegar a um valor de emissão dessa radiação (Figura 70).

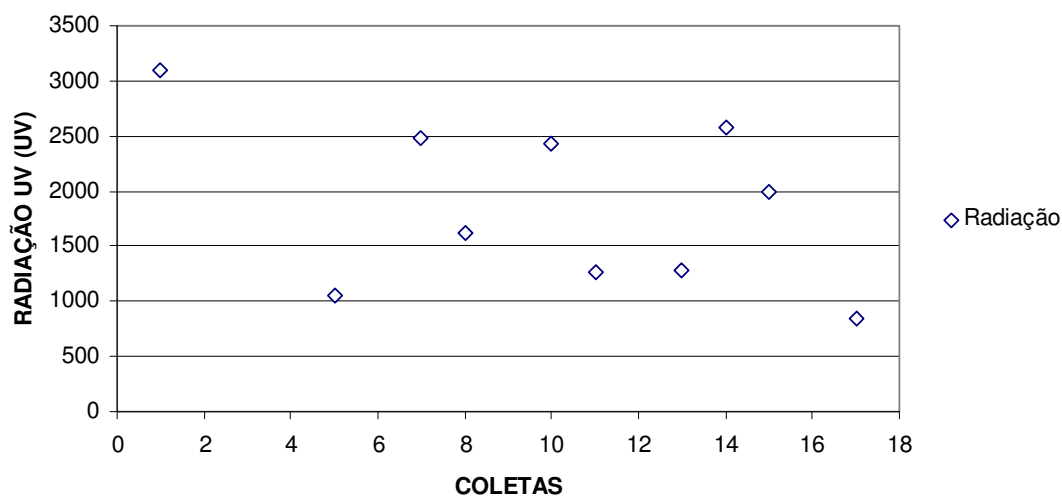


Figura 70: Média da Radiação Solar UV no período de adição de Fármacos

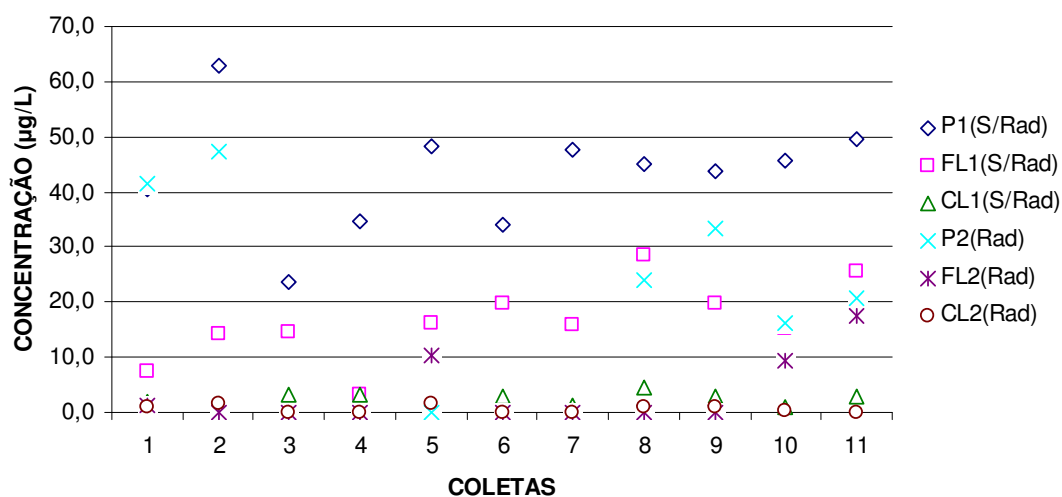


Figura 71: Variação da concentração de Naproxeno ao longo do ensaio

Os fármacos Naproxeno, Diclofenaco e Ibuprofeno foram adicionados a água estudada, tanto na água levada a radiação solar quanto à água armazenada em ambiente escuro. Na Figura 71, observaram-se as quantidades encontradas na entrada do sistema experimental, em que estão colocadas lado a lado as quantidades encontradas nas águas que passaram pela radiação e a armazenada em ambiente escuro. Observou-se que as quantidades de Naproxeno na água em que foi exposta a radiação houve uma redução da quantidade presente na água, porém esses compostos não sumiram simplesmente e sim se transformaram

em outros compostos que não foram identificados. Ainda em relação a Figura 71, observou-se que a concentração de fármacos na entrada do filtro Lento P1, a concentração de fármacos foi por volta de 50 $\mu\text{g/L}$, na entrada do P2 foi em média de 20 $\mu\text{g/L}$, sendo assim as águas expostas a radiação solar UV apresentaram uma pré oxidação significativa em cerca de 45%. Após a passagem pelos filtros lento as águas foram coletadas e analisadas, o FL1 apresentou concentração média de 16,2 $\mu\text{g/L}$, já o FL2 9,5 $\mu\text{g/L}$ apresentando cerca de 58% de remoção em relação a entrada do sistema.

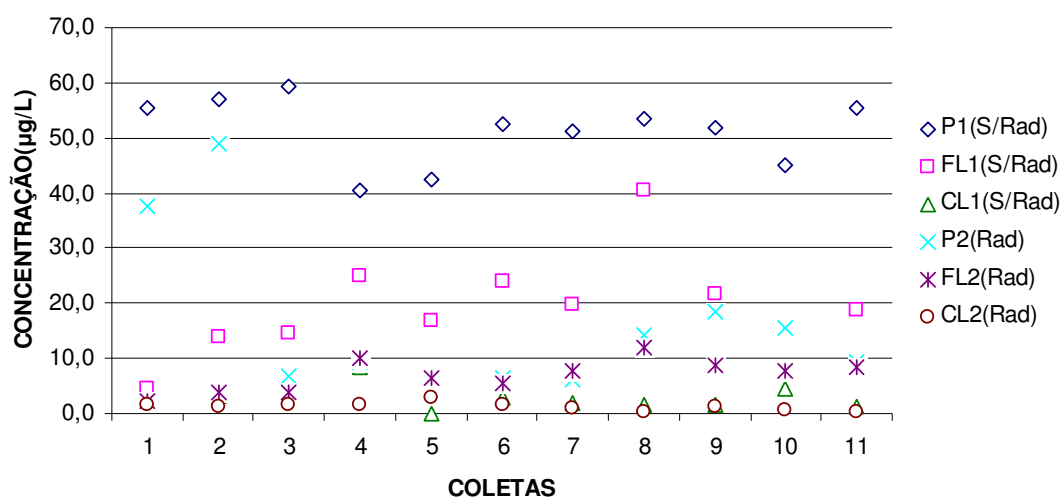


Figura 72: Variação da concentração de Diclofenaco ao longo do ensaio

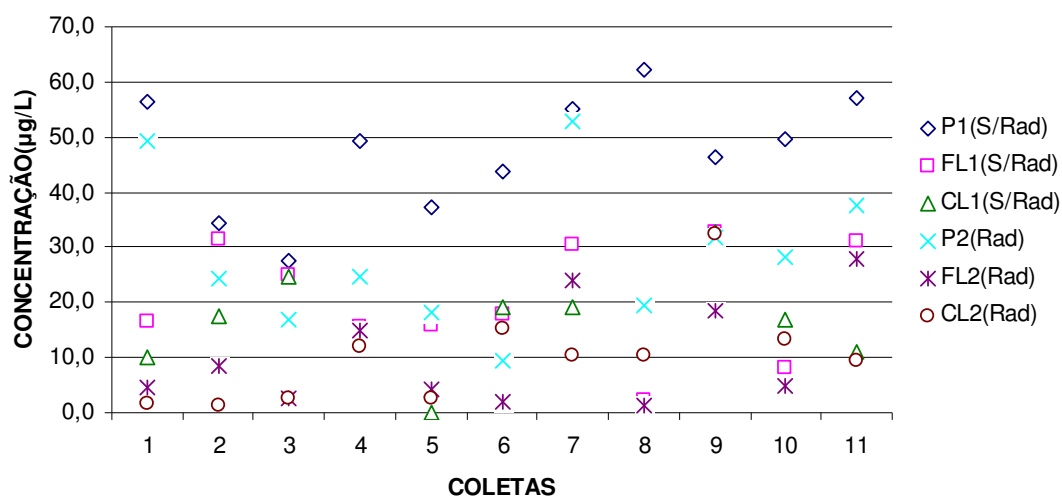
Os fármacos foram todos misturados as águas e não foram ensaiados separadamente. Como se observou na Figura 72, na entrada do experimento, a quantidade de Diclofenaco que entrou no sistema pela água que ficou armazenada no escuro foi maior que a exposta a radiação solar nos concentradores.

O diclofenaco foi reduzido em média 70 % se compararmos os FL1 e o FL2 na Tabela 8, porém quando se compara a quantidade média do P1 com a média do FL1, nota-se uma redução por volta de 50%.

A água coletada dos filtros de carvão apresentou um bom desempenho durante as 10 coletas apresentadas na Figura 72. Na coleta 8 houve uma considerável redução da quantidade de diclofenaco presente na água final do tratamento e o aumento da quantidade na coleta 11 provavelmente o carvão pode ter começado a saturar.

Tabela 8: Valores médios de concentração de diclofenaco

PONTO	MÉDIA
P1(S/Rad)	51,3
FL1(S/Rad)	19,5
CL1(S/Rad)	3,0
P2(Rad)	16,3
FL2(Rad)	6,9
CL2(Rad)	1,3

**Figura 73: Variação da concentração de Ibuprofeno ao longo do ensaio**

O Ibuprofeno foi o fármaco que menos foi removido durante o experimento conforme Figura 73. Ao observar-se a Tabela 9, em média a redução de ibuprofeno foi de 40% comparando os resultados das entradas dos filtros. As coletas 6 e 8 foram as que apresentaram maior índice de redução de fármaco, provavelmente a radiação apresentou um efeito maior nesses dias.

O fármaco em questão, o ibuprofeno, apresentou uma redução de aproximadamente 60% de remoção ao passar pelo filtro de areia FL2 comparando com a entrada P2.

Tabela 9: Valores médios de concentração de ibuprofeno

PONTO	MÉDIA
P1(S/Rad)	47,2
FL1(S/Rad)	20,7
CL1(S/Rad)	17,7
P2(Rad)	28,4
FL2(Rad)	10,3
CL2(Rad)	10,1

Na Figura 73, observou-se que o carvão do filtro CL2 removeu com eficiência o ibuprofeno presente até a metade das análises, porém o carvão perdeu a eficiência de remoção necessitando provavelmente, de uma troca do carvão ativado o que não foi realizado devido o final do experimento.

No ANEXO D estão apresentadas as Figuras 71, 72 e 73 separadamente, podendo-se analisar mais precisamente a remoção no período de adição de fármacos.

Na Figura 74 observou-se que o P2 (concentração = 15 $\mu\text{g/L}$) obteve uma redução de aproximadamente 65% em relação ao P1 (concentração = 45 $\mu\text{g/L}$); já no ponto FL2 (concentração = 2,0 $\mu\text{g/L}$) a remoção de naproxeno foi de aproximadamente 85% em relação ao FL1 (concentração = 18 $\mu\text{g/L}$) e a coluna de carvão CL2 (concentração = 1,5 $\mu\text{g/L}$) a remoção foi de 50% em relação a CL1 (concentração = 3,0 $\mu\text{g/L}$).

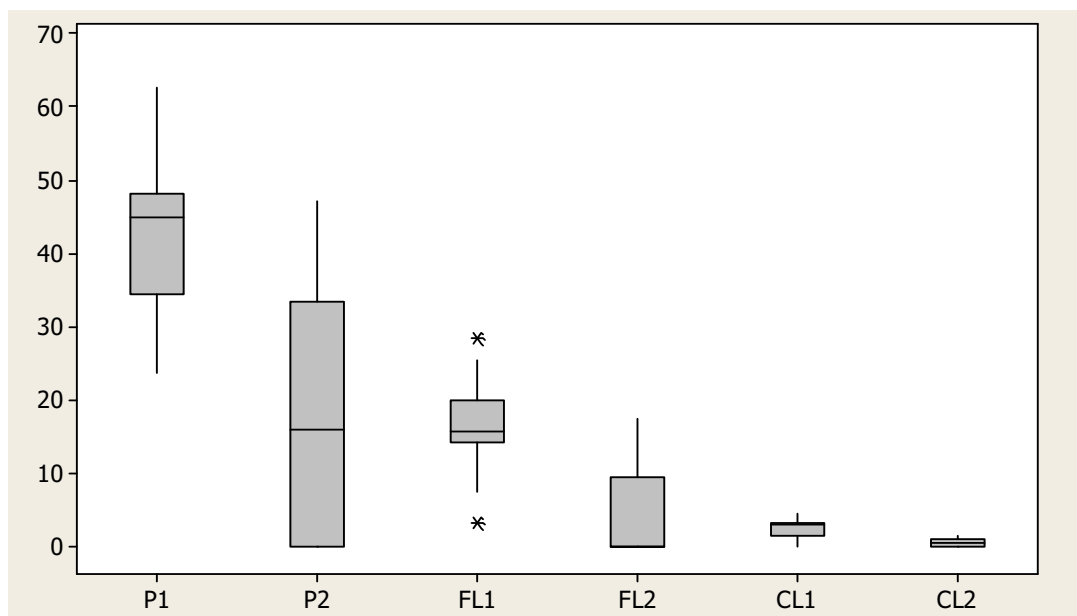


Figura 74: Variações das concentrações de naproxeno nos pontos de coletas

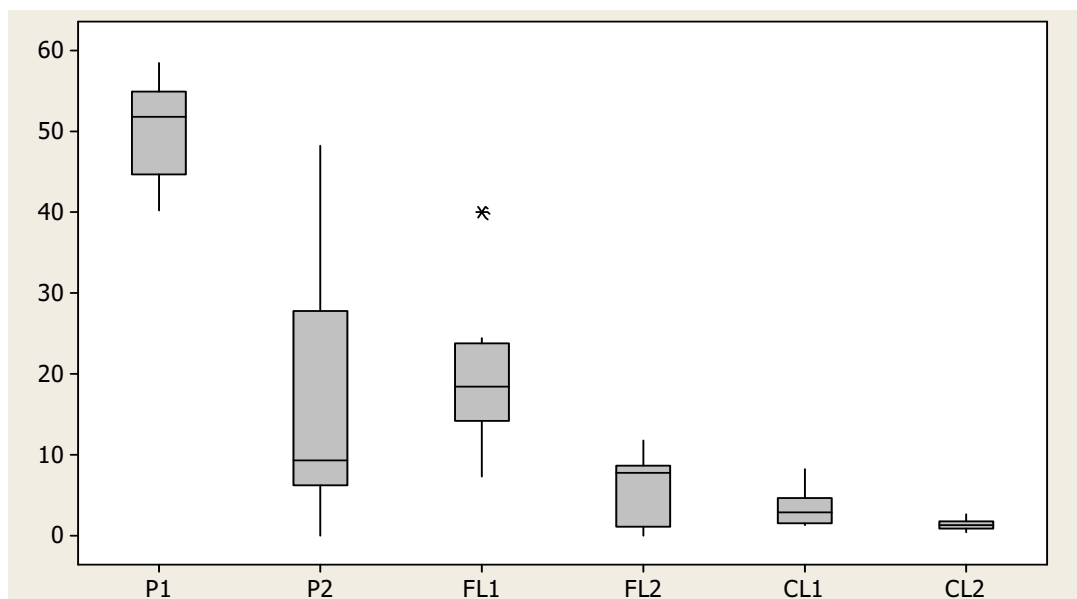


Figura 75: Variações das concentrações de Diclofenaco nos pontos de coletas

Na Figura 75 pode-se observar que a concentração de diclofenaco no ponto P2 (10 µg/L) é menor em relação ao ponto P1 (50 µg/L), indicando remoção de 80% somente com a exposição dos fármacos a radiação UV, sem se ter a passagem pelo filtro lento. Deve-se salientar que a substância em que o fármaco se transforma não é conhecida. Após a passagem da água pelos filtros lento, a concentração de diclofenaco apresenta uma redução de 50% ao se comparar FL2 (10 µg/L) e FL1 (20 µg/L), valores da água exposta à radiação UV e a armazenada em ambiente escuro.

Nos resultados apresentados na coluna de carvão CL2 (1,5 µg/L) em comparação com CL1 (3,5 µg/L), indicam que a redução de concentração de diclofenaco foi de aproximadamente de 40%.

Na Figura 76 observou-se que a relação do ponto P1 (concentração = 49 µg/L) e P2 (concentração = 23 µg/L) é de uma redução de 54% de ibuprofeno entre a água exposta a radiação UV e a armazenada na sala escura. Após o tratamento das águas pelos filtros lento de areia, a redução da concentração foi de 60% ao comparar-se o FL2 (concentração = 4,0 µg/L) ao FL1 (concentração = 18 µg/L). Já a coluna de carvão CL2 (concentração = 14 µg/L) e CL1 (concentração = 20 µg/L), a redução foi de 30% ao comparar-se a água exposta a radiação solar UV e a armazenada na sala escura, porém observou-se também ao comparar-se a

concentração de fármacos presentes nas colunas de carvão e nos filtros lento que o carvão estava com sua capacidade de absorção máxima.

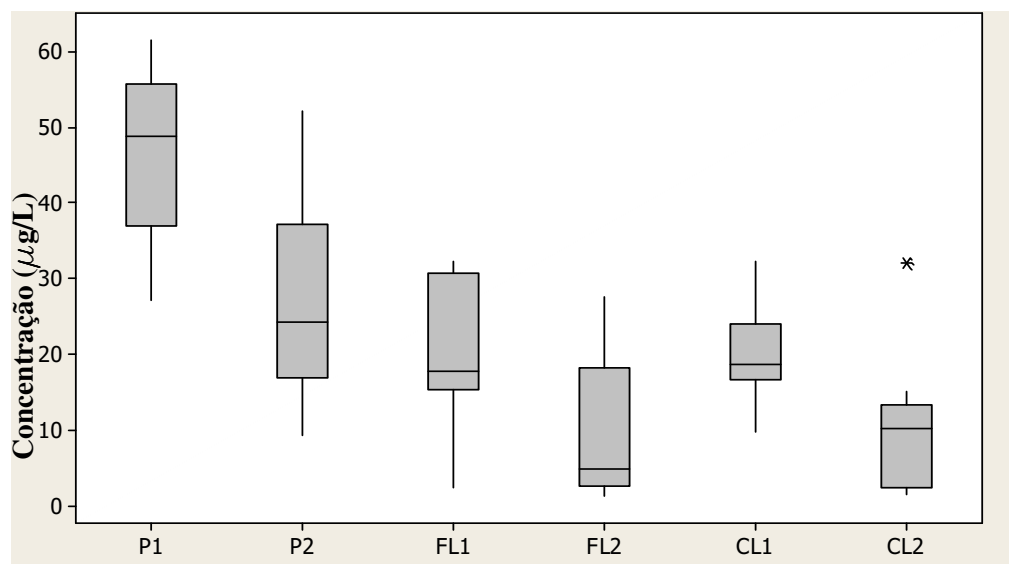


Figura 76: Variações das concentrações de Ibuprofeno nos pontos de coletas

6 - CONCLUSÕES

Com esta pesquisa pode-se concluir que:

- O concentrador parabólico apresentou melhores resultados quanto à remoção de cor aparente e cor verdadeira do que a telha ondulada com papel alumínio e o concentrador quadrado com espelho.

- Quando a água passa pelo pré-tratamento por radiação solar, as substâncias húmicas são removidas com maior facilidade tanto no filtro de areia quanto no filtro de carvão ativado granular.

- A radiação solar influenciou na oxidação das substâncias húmicas, influenciando na cor das águas antes e após a exposição.

- Em média a redução da concentração de fármacos foi de 60% nos filtros lentos e nas colunas de carvão ativado granular.

- A degradação dos fármacos ficou evidente, porém não se tem conhecimento em que substâncias ou compostos que os fármacos se transformaram.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1- Remoção de micropoluentes na Filtração Lenta com pré e pós-tratamento com Radiação Solar.

2- Remoção de micropoluentes utilizando a FiME e com pré-oxidação utilizando a Radiação Solar.

3- Remoção de micropoluentes utilizando a FiME e com pré-oxidação utilizando o ultra violeta.

8 - REFERÊNCIAS

AZEVEDO, S.M.F.O. Toxinas de Cianobactérias: causas e efeitos para saúde pública. **Medicina On Line**, Rio de Janeiro, v.1, n.3, p. 1-22, 1998. Disponível em: <http://www.medonline.com.br/med_ed/med3/microcis.htm>. Acesso em: 20 dez. 2009.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p.523-530, 2003.

BRANDÃO, C.C.S. ;LACERDA, M.R.S. ; ABREU, M.C. Influência do tempo de floculação na filtração direta de águas com baixa turbidez e teor elevado de algas. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 7, 1996, Lisboa. **Anais...** Lisboa: S.n., 1996. v.5, p.237-259.

BELLAMY,W.D., HENDRICKS,D.W. e LONGSDON,G.S.(1985).”Slow and Filtration” Journal of the American Water Works Association, 77(12), 62-66.

BRYANT, E. A.; FULTON, G.P.; BUDD, G.C. **Disinfection alternatives for safe drinking water**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992. EUA. 518p.

CAMPLESI, D. C. F. **Desempenho da tecnologia de filtração em múltiplas etapas (FiME) no tratamento de águas de abastecimento em escala piloto**. 2009. 192 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COELHO, A. D. **Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização**. Tese de Doutorado – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 190 p, 2008.

COLLINS, M.R.; AMY, G.L.; KING, P.H. Removal of organic matter in water treatment. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v.111, N.8, p.850– 864, 1985.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose. In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis,

Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DI BERNARDO, L.; BRANDÃO, C.C.S. ; HELLER, L. **Tratamento de água de abastecimento por filtração em múltiplas etapas**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 114p. (PROSAB - Programa de pesquisa em saneamento básico).

DIETRICH, D. R., WEBB, S. F., PETRY, T.. **“Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment”**, Toxicology Letters, Vol. 131, pp. 1-3, 2002.

ELETOBRAS. **Energia solar**: princípios e aplicações, centro de referência para energia solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito – CRESESB. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br>. Acesso em: 12 mar. 2004.

ERTEL, J. R.; HEDGES, J. I.; DEVOL, A. H.; RICHEY, J. E. **Dissolved humic substance of the Amazon River system**. *Limnology and Oceanography*, Baltimore, v.31, p.739, 1986.

FERRAZ, C. F. **Influência da redução da espessura da camada suporte na eficiência da filtração lenta com uso de mantas sintéticas não tecidas para águas de abastecimento**. 2001. 199 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -Faculdade de Engenharia de Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FONTANA, A. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solo do Brasil**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) - Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

GARRIC, J.; TILGHMAN, A.; COGOLUÈGNES, A. In: EUROPEAN CONFERENCE ON HUMAN & VETERINARY PHARMACEUTICALS IN THE ENVIRONMENT (ENVIRPHARMA), 2003, Lyon. **Final Report**: Summary of the Scientific. Lyon : [S.n.], 2003.

GRAHAM, N. J. D. **Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes**. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON REMOVAL OF HUMIC SUBSTANCES FROM WATER**, 1999, Trondheim. **Conference...** Trondheim: IAWQ. p.141-148. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1172712>>. Acesso em: 20 dez. 2009.

HAARHOFF J. ; CLEASBY J. L. Biological and physical mechanisms in slow sand filtration. In: LONGSDON, G. S. (Ed.). **Slow sand filtration**. New York: ASCE, 1991. p.19-68.

HAARHOFF, J. ; CLEASBY, J.L. Direct filtration of Chlorella with cationic polymer. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v.115, n.2, p. 348-366, 1989.

HAYES, M. H. B. Advances in soil organic matter research; the impact on agriculture and the environment. **The Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v.119, p.149-150, 1992

HEBERER, T.. "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data", *Toxicology Letters*, Vol. 131, pp. 5-17, 2002.

HESPANHOL, I. Filtração lenta. In: AZEVEDO NETTO, J.M. (Ed.). **Técnicas de abastecimento de água**. São Paulo: CETESB, 1987. v.2, p.229-273.

HIRSCH, R., TERNES, T., HABERER, K., KRATZ, K.. "**Occurrence of antibiotics in the aquatic environmental**", *The Science of the Total Environment*, Vol. 225, pp. 109-118, 1999.

HUCK P.M. **Development of a framework for quantifying the removal of Humic Substances by biological filtration**. *Water Science and Technology*, Canadá, v. 40, n.9, p.149-156, 1999.

HUISMAN, L. **Slow sand filtration**. Netherlands: Delf University of Technology, 1932.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISA ESPACIAL - INPE. **Radiação solar e terrestre**. Disponível em: <<http://www.cptec.inpe.br/satelite/metsat/pesquisa/radsat/radiação.htm>>. Acesso em: 17 maio 2010.

KEIJOLA, A.M.; HIMBERG, K.; ESALA, A.L.; SIVONEN, K. ; HIISVIRTA, L. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot scale experiments. **Toxicity Assessment: An international Journal**, v.3, n.5, p. 643-656, 1988.

KOLPIN, D. W.; FURLOG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams: A national reconnaissance**. *Environmental Science & Technology*, Easton, v.36, p.1202-1211, 2002.

KURODA, E.K.; JÚNIOR, E.C.A.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J.C. **CARACTERIZAÇÃO E ESCOLHA DO TIPO DE CARVÃO ATIVADO A SER EMPREGADO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTENDO MICROCISTINAS**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 10 p. 2005

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004. 96 p.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. **Ozone in water treatment: application and engineering**. Chelsea: Lewis Publishers, 1991. 569 p.

MATILAINEN A.; LINDQVIST N.; KORHONEN T.; TUHKANEM T. **Removal of NOM in the different stages of the water treatment process**. Environment International ed. 28 pags. 457– 465, 2002.

MARRARA, D. A. F. **Filtração lenta em areia, manta não tecida e carvão ativado como pós-tratamento de efluentes domésticos**. 2005. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MELO, A.E.S.. **Avaliação da Filtração Lenta na Remoção de Células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 197 p., 2006.

MENDES, C. G. N. et al. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: PROSAB, 2006. p.237-274. (Programa de pesquisa em saneamento básico - PROSAB, 4).

MIAO, H.; TAO, W. Ozonation of humic acid in water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, London, v.83, n.3, p. 336-344, 2008.

MUTTAMARA, S.; SALES, C. I.; GAZALI, Z. The formation of thrialomethanos from chemical desinfectantes and humic substances in drinking water. **Water Supply**, Oxford, v.13, n.2, p.105-117, 1995.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.598, p. 87-94, 2007.

OTOWA, T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. **Carbon**, Elmsford, v.35, n.9, p. 1315-1319, 1997.

PAGE, T. G.; COLLINS, M. R. ; BAUER, M. J. ; RACHWAL, A. J. NOM removals by “GAC sandwich” modification to slow sand filtration. In: GRAHAM, N.; COLLINS, R. **Advances in slow sand and alternative biological filtration**. England: John Wiley & Sons, 1996. p 267-276.

PASCHOALATO, C. F. P. R. **Efeito da pré-cloração, coagulação, filtração e pos cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas**. São Carlos, 2005. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PARDO, S.D.A. **Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água**. 1996. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

PELEKANI C.; NEWCOMBE, G.; SNOEYINK, V.L.; HEPPLWHITE, C. ;ASSEMI, S. BECKETT, R. Characterization of natural organicmatter using high performance size exclusion chromatography. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.33, p.2807–2813, 1999.

PERALTA, C. C. **Remoção do indicador Clostridium perfringens e de Oocistos de cryptosporidium parvum por meio da filtração lenta – avaliação em escala piloto**. 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.

POTSCHKA M. Mechanism of size-exclusion chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.648, p.41–69, 1993.

QUEIROZ, S. C. N. et al. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.1, p. 68-76, 2001.

REIFF, F.M. ; WITT, V.M. **Guias para la selección y aplicación de tecnologías de desinfección dela agua para consumo humano en pueblos pequeños y comunidades rurales en América Latina y el Caribe**. Division de Saud y Ambiente. Washington: OPAS/OMS, 227p. (Série técnica, 30, OPAS/OMS)

SÁ, J.C. Remoção de microcystis aeruginosa pelo processo de filtração lenta. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28, 2002, Cancun. **Anais...** Cancun: FEMISCA, 2002. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/i-023.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2010.

SANCHES, S. M. (2005). **Determinação de subprodutos clorados formados durante a etapa de oxidação da água contendo substancias húmicas**. São Carlos, 2005. 134p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SARGENTINI JUNIOR, E. ; ROCHA C. J.; ROSA H. A.; ZARA F. L.; SANTOS A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.3, p.339-244, 2001.

SCHWEDE-THOMAS, S.B.; CHIN, Y.P.; DRIA, K.J.; HATCHER, P.;KAISER, E.; SULZBERGER, B. Characterizing the properties of dissolved organic matter isolated by XAD and C-18 solid phase extraction and ultrafiltration. **Aquatic Sciences**, Basel, v.67, p.61-71, 2005. Disponível em: <http://www.eawag.ch/organisation/abteilungen/surf/publikationen/2005_characterizing>. Acesso em: 20 jun. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5.ed. New York: John Wiley e Sons, 1991.

SOARES, C. **Tratamento de água unifamiliar através da destilação solar natural utilizando água salgada, salobra e doce contaminada**. 2004. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J. C.; SUMMERS, R. S. **Activated carbon for water treatment**. Kalsruhe: DVGW Forschungsstelle Engler-Bunte - Institut Universitat Kalsruhe 1988. 722p.

TANGERINO, E. P. **Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e filtração lenta**. 2003. 265 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

VARESCHE, M.B.A. **Estudo sobre a interferência de algas no sistema de filtração lenta em areia**. 1989. 417 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

VERAS, L. R. V. **Tratamento de água superficial por meio de diferentes alternativas da tecnologia de filtração em múltiplas etapas**. 1999. 243 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research**, New York, v.38, n.2, p.414-422, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V73-4B3JS0N-

2&_user=972052&_coverDate=01%2F31%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1429754284&_rerunOrigin=google&_acct=C000049647&_version=1&_urlVersion=0&_userid=972052&md5=040615a3d9ba69c425acd1a4a598e70b>. Acesso em: 20 jun. 2010

WEGELIN, M.; CANONICA,S.; MECHSNER, K.; FLEISHMANN, T.; PESARO,F.; METZLER,A. Solar water disinfection: scope on process and analysis of radiation experiments. **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua**, London, v. 43, n.3, p.154 – 169, 1994.

ZUCCATO, E., CASTIGLIONI, S., FANELLI, R., 2005. “**Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment**”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 122, pp. 205-209.

ANEXO A

3.4.1- Metodologia das análises de Cromatografia

Preparação das amostras e realização das determinações dos pesos moleculares por cromatografia

3.4.1.1 Extração em Fase Sólida

A técnica de SPE consiste na separação líquido-sólido baseado nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. A SPE emprega sorventes recheados em cartuchos nas formas de discos ou seringa. A eluição da amostra ocorre por gravidade ou pressão com o auxílio de uma seringa ou bomba a vácuo (LANÇAS, 2004).

O cartucho típico utilizado em SPE é formado por um tubo de polipropileno contendo cerca de 50-500 mg de sorvente, com 40-60 µm de tamanho de partícula. Na forma de disco, estes são constituídos de matrizes de PTFE (teflon) ou fibras de vidro, flexíveis, embebidas ou impregnadas com a fase estacionária (QUEIROZ et al, 2001).

3.4.1.2 Extração em fase sólida - Ácido Húmico submetido à oxidação (radiação UV)

As amostras de ácido húmico resultante da oxidação por radiação ultravioleta, provenientes dos diferentes tipos de coletores solares (parabólico, quadrado com espelhos e alumínio) e, do grupo controle (mantido na ausência de luz), foram previamente acidificadas com ácido clorídrico (pH: 2 – 3) e mantidas sob refrigeração a 4°C.

O método de extração em fase sólida proposto por Schwede-Thomas, S. B et al (2005), foi utilizado e está descrito a seguir em 2 etapas:

Etapa 1: 1) realizou-se uma pré-ativação dos cartuchos C-18 a base de sílica (AccuBond II ODS-C18 de 500 mg) com 10,0 mL de metanol 100% (J.T.Baker grau HPLC), 2) Antecedendo a eluição (fluxo de 3,0 mL min⁻¹) das amostras (200,0 mL), estas também foram previamente filtradas. 3) Os cartuchos C18 foram mantidos em repouso por 15 minutos.

Etapa 2: 1) O recolhimento do eluato foi efetuado com 10,0 ml de MeOH (100%). 2) As amostras foram evaporadas a 55,0 °C e analisadas na CLAE em triplicatas.

3.4.1.3 Extração em fase sólida - Fármacos submetidos à oxidação por radiação UV

As amostras dos ensaios de oxidação por radiação UV, contendo os fármacos (diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno), foram submetidos à extração em fase sólida segundo o

método proposto por Nebot et al (2007), com adaptações estão representadas pelas etapas I e II.

Etapa I: realizou-se uma pré-ativação dos cartuchos C-18 a base de sílica (AccuBond II ODS-C18 de 500 mg) com 5,0 mL de metanol 100% (J.T.Baker grau HPLC), seguida posteriormente de 5,0 mL de água Milli-Q (pH ~ 3,0). As amostras dos ensaios (250,0 mL) foram então eluídas nos cartuchos C18, com velocidade de fluxo de 3,0 mL/min através do auxílio de uma bomba à vácuo.

Etapa II: os cartuchos C-18 foram rinsados com 5 mL de água Milli-Q (pH~ 3,0), e na seqüência foram mantidos em repouso por 1 h. Após a secagem o eluato foi recolhido com 2,5 mL de acetona (PA) seguido por 5 mL de metanol (100%). O eluato recolhido foi evaporado à 55°C. A ressuspensão do eluato foi efetuada com 500µL de metanol (100%) e seguida das análises cromatográficas.

4.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Performance de Exclusão Molecular (HPSEC)

A cromatografia por exclusão em gel como descrito por Matilainen , A. et al (2002) & ZHOU, QUNHUI et al (2000), foi utilizada na determinação dos pesos moleculares do ácido húmico resultantes da oxidação por radiação ultravioleta.

O cromatógrafo foi o mesmo descrito para CLAE, com exceção do uso de um loop de 100 µL. Os diferentes perfis cromatográficos do ácido húmico foram obtidos por meio de uma coluna *TSKgel G3000SW 7.5 mm(ID) x 30 cm* munida de uma coluna guarda *TSKgel G3000SW 7.5 mm(ID) x 7,5 cm*.

O uso de uma fase móvel aquosa tamponada (acetato de sódio 0,01M/cloreto de sódio 0,1M; pH: 6,8) foi utilizada com fluxo de 1,0 mL min.⁻¹. A detecção do ácido húmico com diferentes pesos moleculares foram efetuadas em comprimentos de onda de 215 nm e 254 nm. As injeções foram realizadas em triplicatas.

4.5.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As análises para a identificação dos fármacos submetidos a oxidação UV foram efetuadas em um cromatógrafo (Shimadzu) munido de duas bombas LC-20AT e LC-20AD; Communication Bus Module-CBM-20A (Prominence Communications Bus Module); Injetor Rheodyne (Rohnert Park, CA, USA) equipado com válvula do tipo loop de 20 µL. Detector SPD-M20A (Prominence Diode Array Detector) e empregando software LCsolution. As

separações dos picos cromatográficos foram realizadas em uma coluna cromatográfica LC Column Shim-pack C18 (250 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 μm). Os comprimentos de onda foram de 220 nm, 260 nm e 280 nm.

A separação dos picos cromatográficos foram realizadas através do uso de gradiente proposto Nebot et al (2007), com adaptação.

ANEXO B

2ª Etapa – Adição de AHgt

a) 1ª Coleta

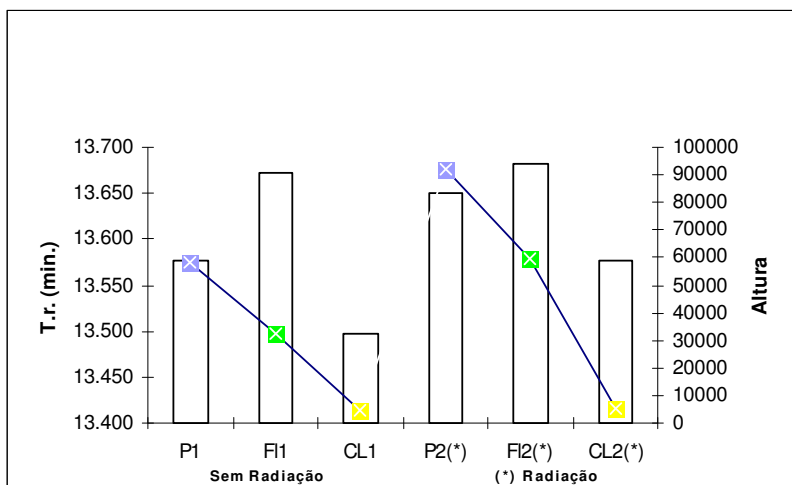


FIGURA 76: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 1ª coleta

b) 2ª Coleta

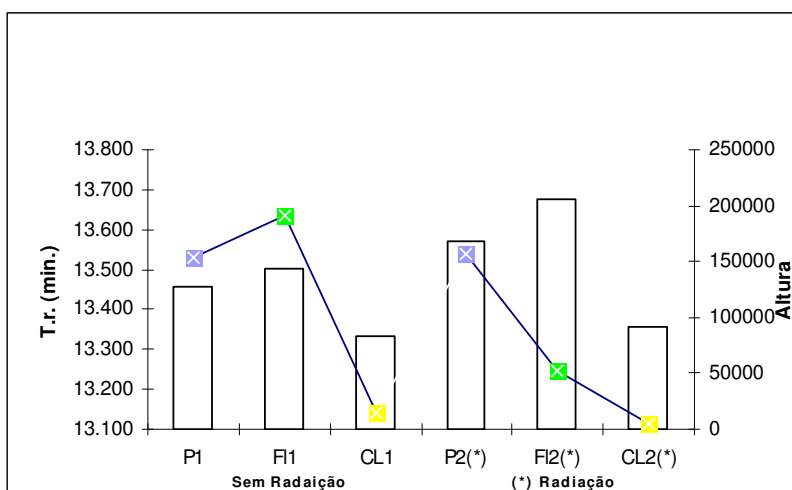


FIGURA 77: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 2ª coleta

c) 3ª Coleta

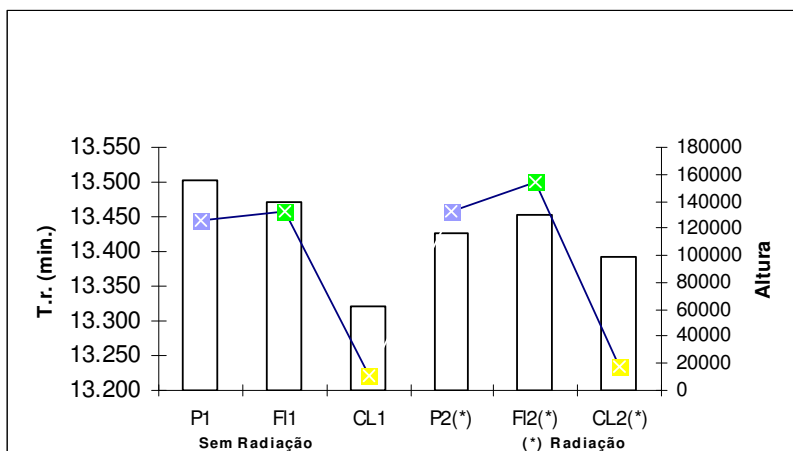


FIGURA 78: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 3ª coleta

d) 4ª Coleta

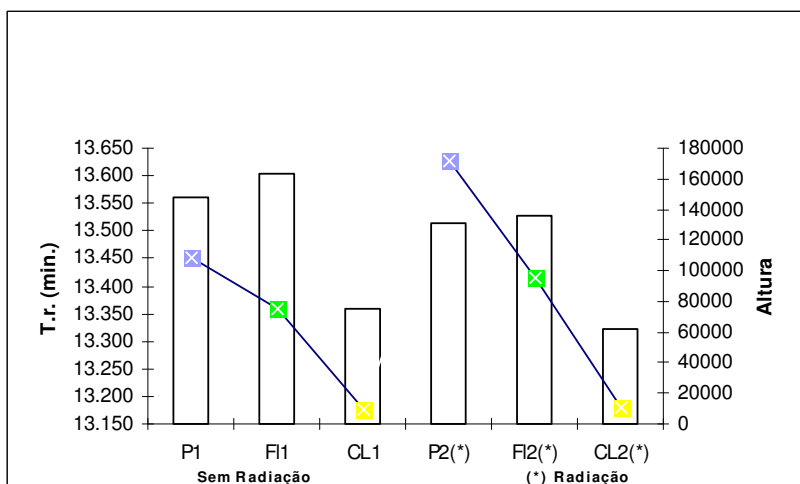


FIGURA 79: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 4ª coleta

e) 5ª Coleta

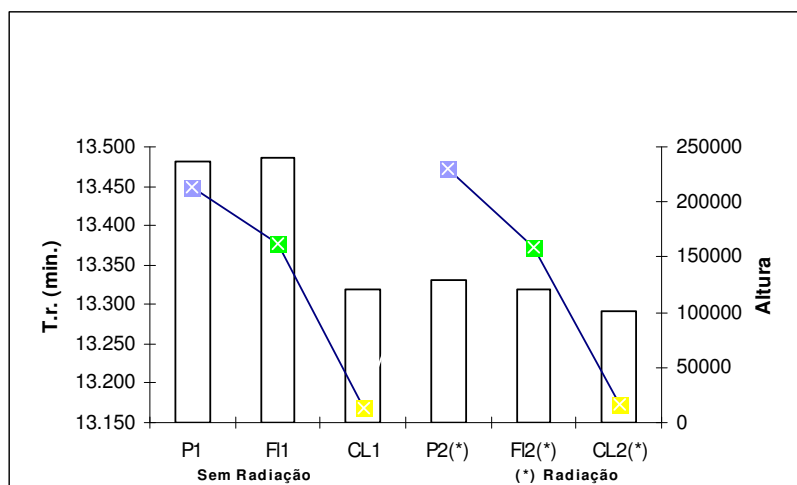


FIGURA 80: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 5ª coleta

f) 6ª Coleta

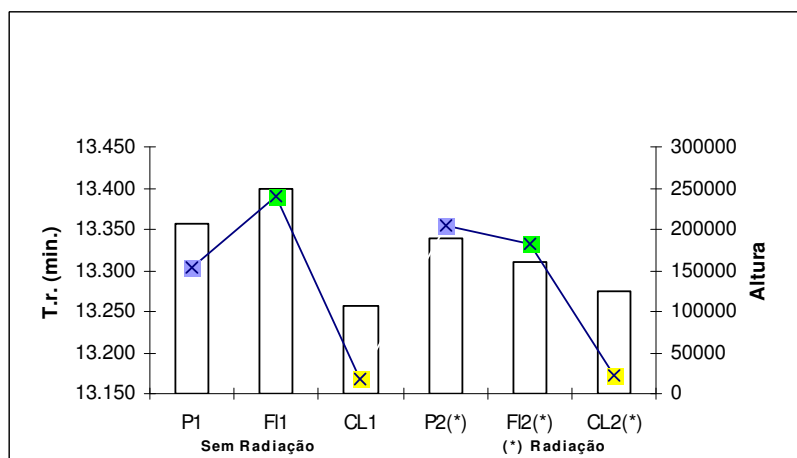


FIGURA 81: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 6ª coleta

g) 7ª Coleta

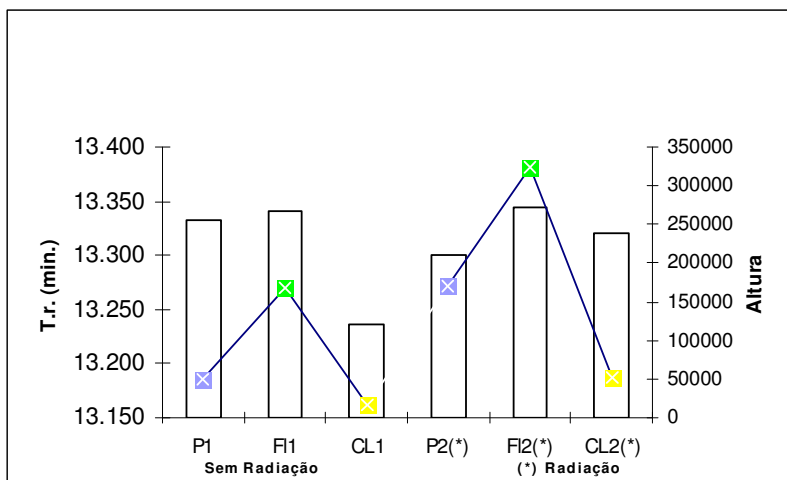


FIGURA 82: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 7ª coleta

h) 8ª Coleta

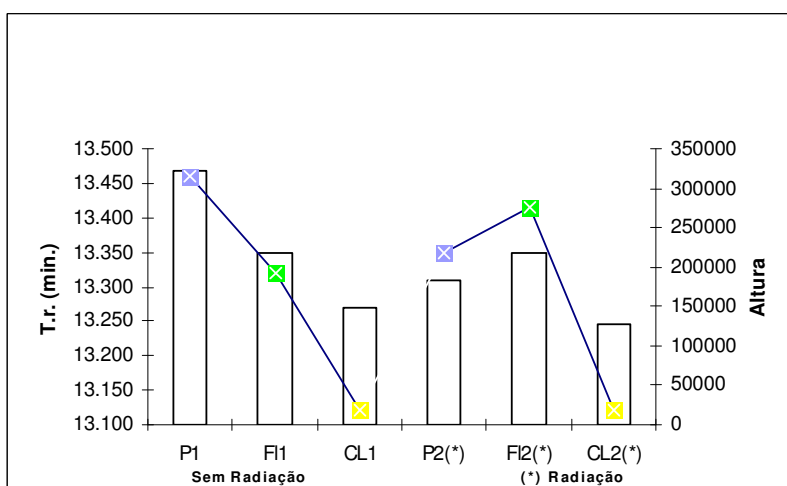


FIGURA 83: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 8ª coleta

i) 9^a Coleta

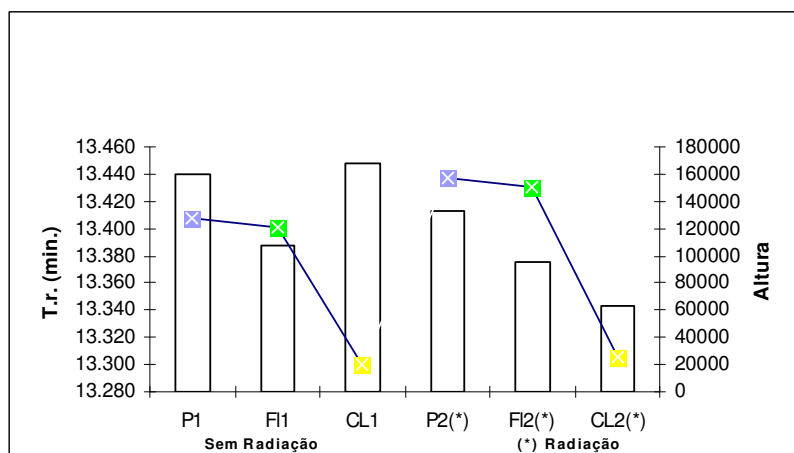


FIGURA 84: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 9^a coleta

j) 10^a Coleta

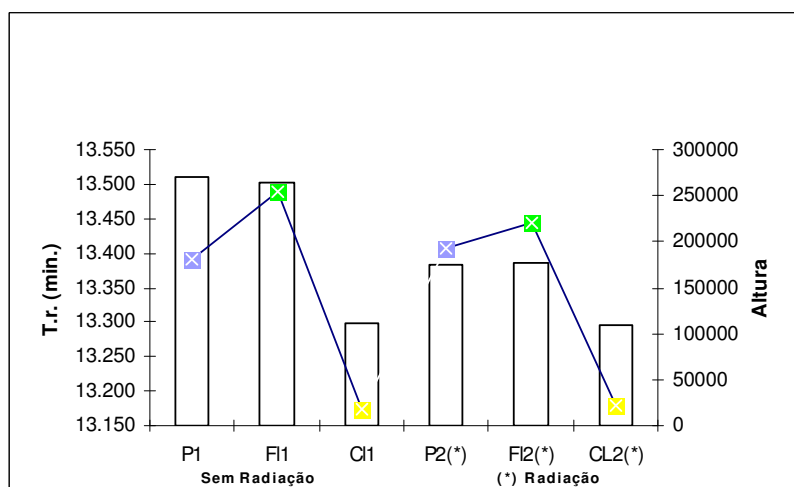


FIGURA 85: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 10^a coleta

l) 11^a Coleta

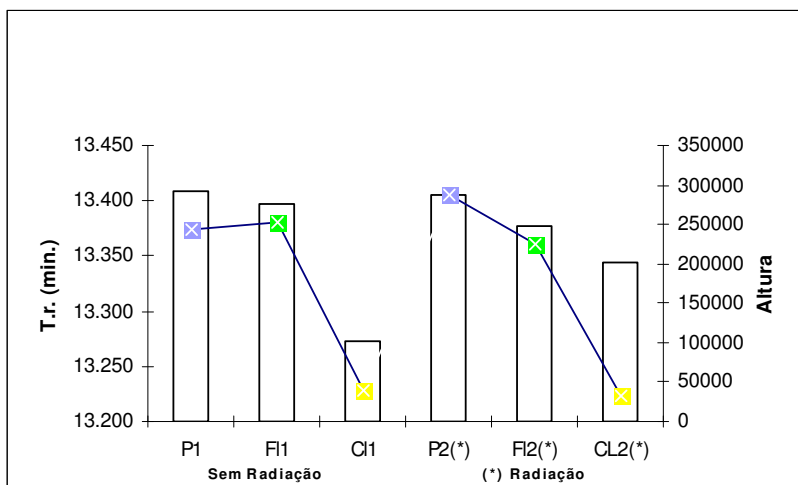


FIGURA 86: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 11^a coleta

l) 12^a Coleta

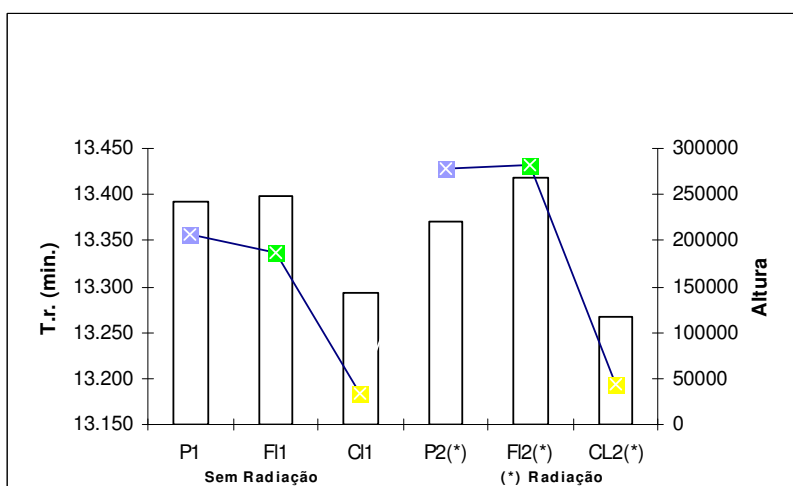


FIGURA 87: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 12^a coleta

m) 13^a Coleta

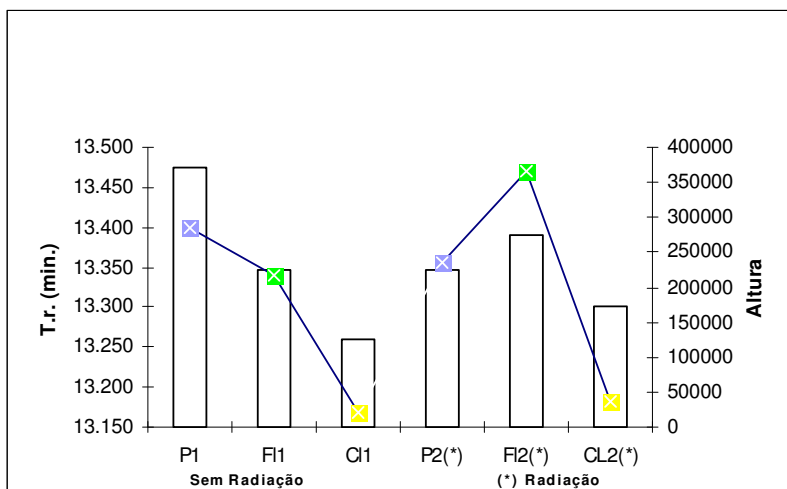


FIGURA 88: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 13^a coleta

n) 14^a Coleta

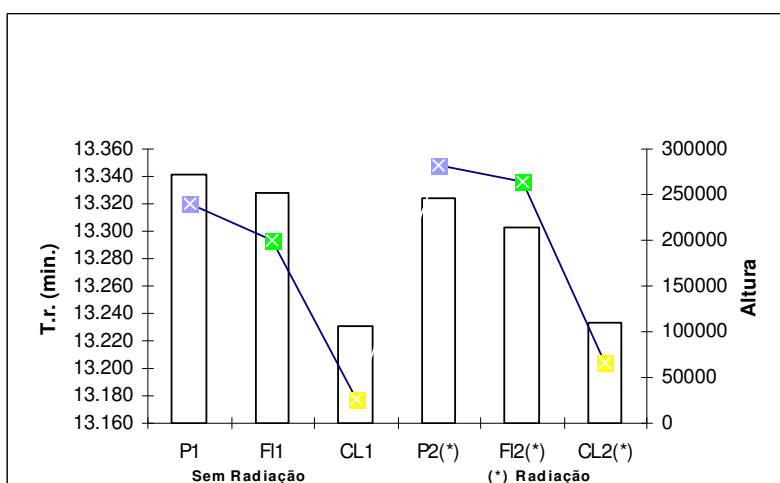


FIGURA 89: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 14^a coleta

o) 15^a Coleta

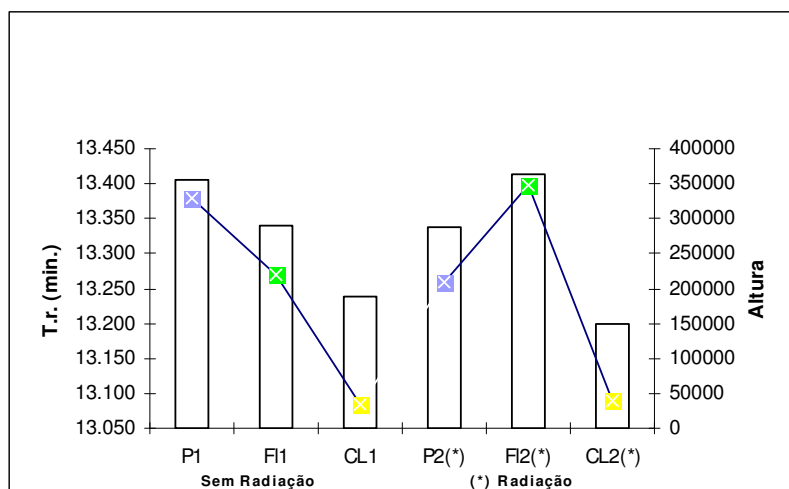


FIGURA 90: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 15^a coleta

p) 16^a Coleta

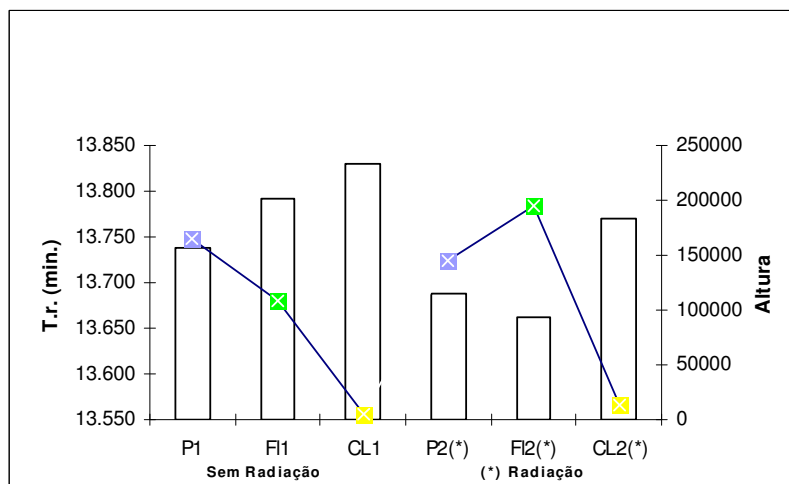


FIGURA 91: Valores do tempo de retenção do AHgt e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 16^a coleta

ANEXO C

3ª Etapa – Adição de SHs proveniente de Turfa

a) 1ª Coleta

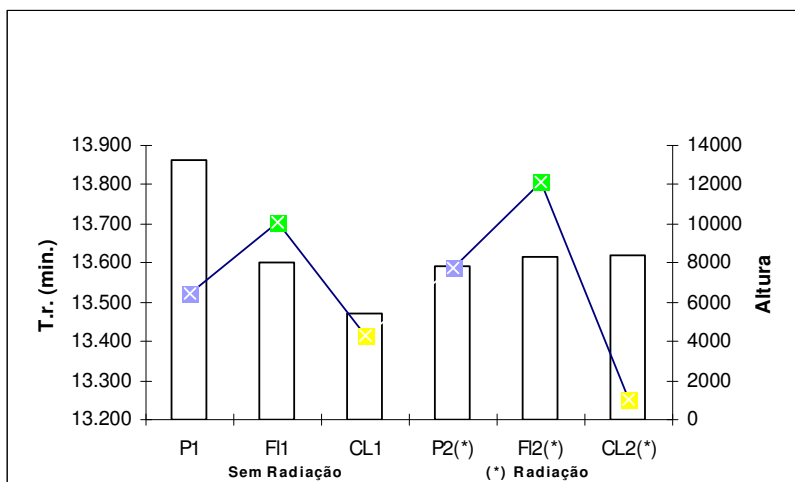


FIGURA 92: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 1ª coleta

b) 2ª Coleta

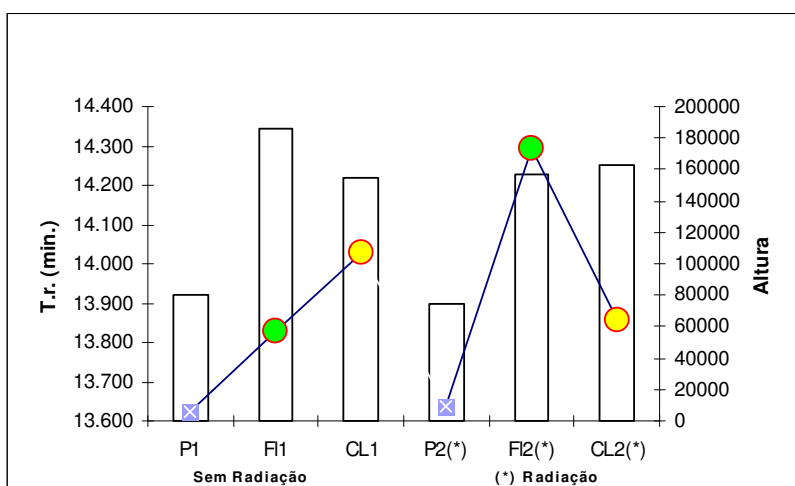


FIGURA 93: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 2ª coleta

c) 3ª Coleta

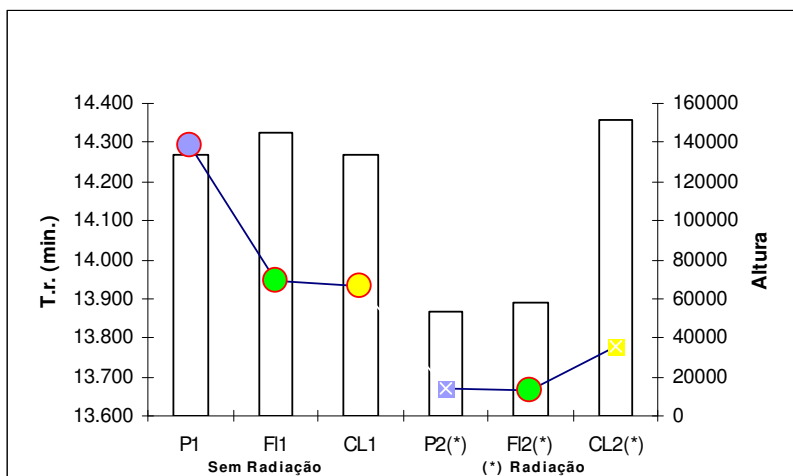


FIGURA 94: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 3ª coleta

d) 4ª Coleta

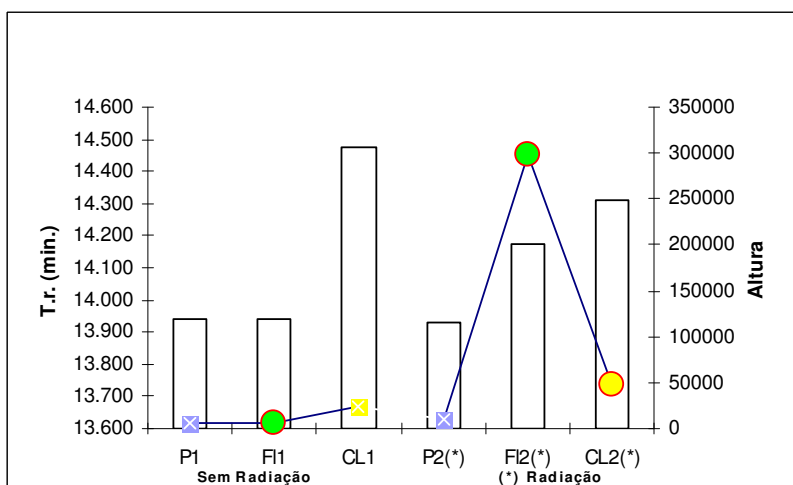


FIGURA 95: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 4ª coleta

e) 5ª Coleta

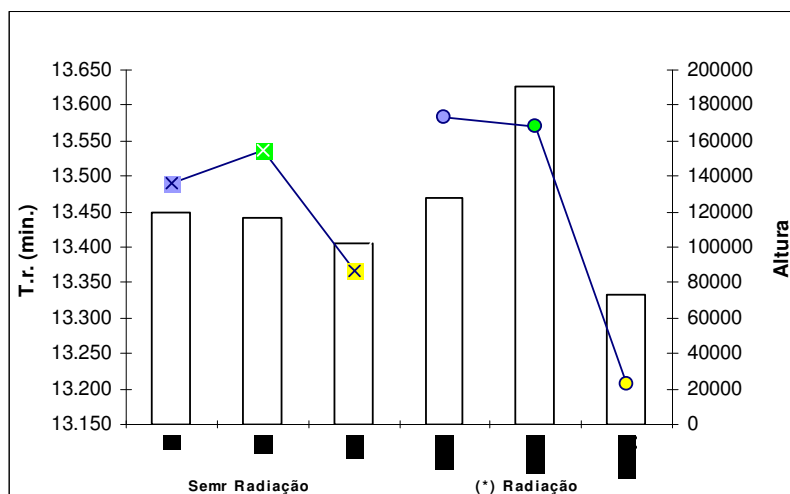


FIGURA 96: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 5ª coleta

f) 6ª Coleta

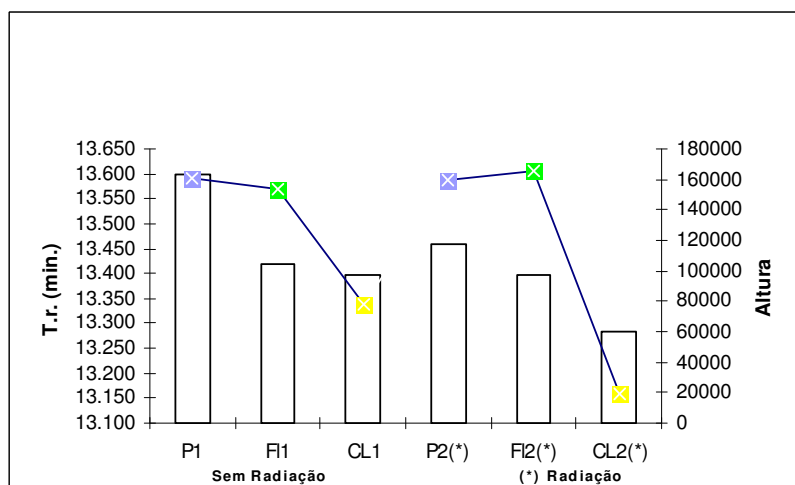


FIGURA 97: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 6ª coleta

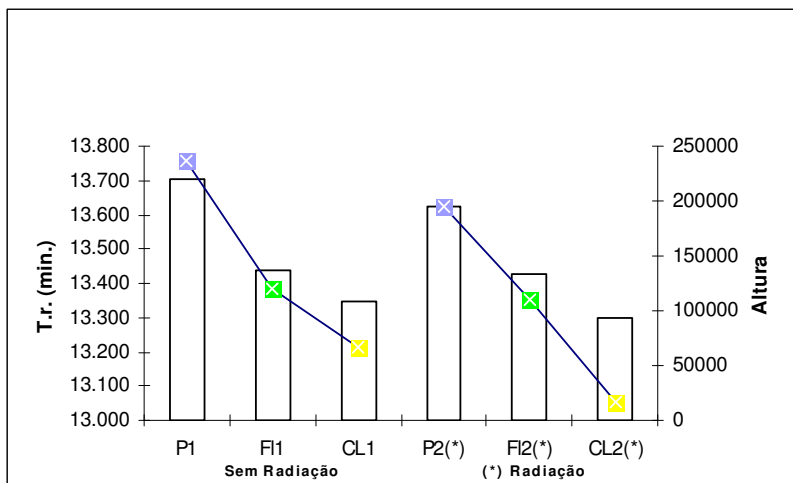
g) 7^a Coleta

FIGURA 98: Valores do tempo de retenção da SHstf e a altura dos picos cromatográficos entre o ponto de amostragem do tratamento com e sem exposição à radiação solar durante a 7^a coleta

ANEXO D

4ª Etapa – Adição de Fármacos

