

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RODRIGO NOGUEIRA PADOVAN

**DESEMPENHO DO ACOPLAMENTO DE UM  
REATOR DE LODO ATIVADO À FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA (TiO<sub>2</sub>/UV) NO DESCORAMENTO DE UM  
EFLUENTE INDUSTRIAL**

SÃO CARLOS

2010

**RODRIGO NOGUEIRA PADOVAN**

**DESEMPENHO DO ACOPLAMENTO DE UM  
REATOR DE LODO ATIVADO À FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA (TiO<sub>2</sub>/UV) NO DESCORAMENTO DE UM  
EFLUENTE INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química de São Carlos da Universi-  
dade de São Paulo para obtenção do  
Título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:  
Química Analítica

Orientador:  
Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos  
2010

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Lilliam e Jair que me incentivaram, apoiaram e fizeram com que meus sonhos pudessem se tornar realidade.

Ao meu irmão, pelo carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Eduardo, pela orientação, apoio e incentivo no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a todos meus amigos que fizeram parte da realização de mais esta etapa.

Aos amigos de laboratório: Larissa, Luana e Ulisses, que sempre estiveram prontos para me ajudar e tornam o clima do laboratório agradável.

Em especial, a Maraíssa, que com seu carinho, atenção e compreensão, tornou a estada em São Carlos agradável e proveitosa, além de minimizar em muito a saudade de casa.

Ao Laboratório de Química Ambiental, em especial a Prof. Dra. Maria Olímpia por ceder as instalações para o desenvolvimento do trabalho.

À Faber-Castell, por ceder matéria prima e informação para a realização deste trabalho, principalmente aos funcionários Maciel e ao Anderson.

E a Deus, que colocou essas pessoas maravilhosas na minha vida e que nunca me faltou.

## RESUMO

PADOVAN, R. N. Desempenho do acoplamento de um reator de lodo ativado à fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) no descoramento de um efluente industrial. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

A maioria dos efluentes pode ser facilmente tratada com reatores biológicos que oferecem boa eficiência na remoção da matéria orgânica. Contudo, a existência de compostos tóxicos ou de baixa biodegradabilidade dificulta o processo e, às vezes, impede que o mesmo seja feito. Na tentativa de minimizar a toxicidade e aumentar a biodegradabilidade, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma alternativa viável. Os POA consistem na geração de fortes oxidantes “*in situ*” que reagem então com a matéria orgânica. O principal agente oxidante, gerado pelos POA, são os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possuem um alto potencial de oxidação. Este trabalho teve por objetivo estudar, em escala laboratorial, a remoção de cor obtida pelo acoplamento de um reator de lodo ativado com a fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV), no tratamento do efluente de uma indústria de produtos de madeira, otimizando a concentração do catalisador, a temperatura e o pH, observando também a seqüência de tratamento, ou seja o reator fotocatalítico como pré- e pós-tratamento. O efluente e o lodo utilizados foram cedidos pela indústria de Faber-Castell em São Carlos. O tempo de retenção hidráulica (TRH) do reator de lodo ativado foi de 3 horas, com uma parada para a sedimentação de 30 minutos (tempos semelhantes aos utilizados pela empresa). A fotocatalise foi realizada em um reator encamisado com a irradiação de uma lâmpada de média pressão de Hg (250 W), a 20 cm da lâmina de líquido (volume efetivo de 100 mL), com agitação magnética de 45 rpm. O reator biológico utilizado no laboratório removeu boa parte da DQO do efluente, de 85-90% de remoção, porém não houve descoramento. Quando a fotocatalise foi utilizada como pós-tratamento, a remoção de cor foi de 93% em uma hora de irradiação e houve um total desaparecimento da ecotoxicidade do efluente. Ao se avaliar a fotocatalise como pré-tratamento do reator de lodo ativado, em uma hora de irradiação, houve pouca diminuição na intensidade de cor do efluente (60%) e a ecotoxicidade continuou alta. No entanto, ao se aumentar o tempo para 5 horas e 30 minutos houve um descoramento de quase 90%, somente com a fotocatalise. A cinética de descoramento, para o reator utilizado como pós-tratamento se ajustou a um modelo de primeira ordem com uma constante de velocidade ( $k$ ) de  $(5,0 \pm 0,57) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e um  $R^2 = 0,996$ . Quando o efluente bruto foi tratado primeiramente com a fotocatalise, a cinética de descoramento foi de ordem zero, com um  $R^2 = 0,992$ , e uma constante de velocidade ( $k$ ) de  $(2,60 \pm 0,24) \times 10^{-2} \text{ u.a. min}^{-1}$ . Conclui-se que o tratamento oxidativo avançado é uma ferramenta útil no descoramento do efluente estudado, tanto para pré ou pós-tratamento do reator biológico de lodo ativado. Porém, a melhor seqüência de reatores foi a que utilizou a fotocatalise como pós-tratamento, trabalhando com as condições, temperatura 25°C, pH 7 e concentração de dióxido de titânio de 2,0 g L<sup>-1</sup>, tendo havido uma redução de 93% da cor. Quando o reator fotocatalítico foi usado como pré-tratamento, nas condições pH 5,7, temperatura 25°C e concentração de titânio de 0,42 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, houve um descoramento de 60%.

Palavras-Chave: Lodo ativado. Fotocatalise. Corante. Descoramento.

## ABSTRACT

PADOVAN, R. N. Performance of coupling an activated sludge reactor with heterogeneous photocatalysis (TiO<sub>2</sub>/UV) for removing the color of an industrial wastewater. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Generally, wastewaters can be easily treated by biological reactors with a good efficiency regarding organic matter removal. However, the process can be impaired in the presence of compounds that are toxic or have low biodegradability. Advanced Oxidation Processes (AOPs) may be a choice to oxidize these compounds and minimize their toxicity and/or increase biodegradability. AOPs are based in the “in situ” generation of strong oxidants that reacts with the organic matter. The most important oxidant agent generated by AOPs is the hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ), as they have a high oxidation potential. The aim of this work is to study, in laboratory scale, the decolorization achieved by the combination of an activated sludge reactor with heterogeneous photocatalysis (TiO<sub>2</sub>/UV), in the treatment of a wood’s industry wastewater, optimizing catalyst concentration, temperature, and pH, also observing the treatment sequence, that is, photocatalysis prior or after the activated sludge reactor. The wastewater and the sludge were collected at Faber-Castell, São Carlos. The Hydraulic Retention Time (HRT) of the activated sludge reactor was 3 hours, with an interruption in the aeration of 30 minutes (same time used in the industry). Photocatalysis was carried out in a jacketed reactor with the irradiation of a medium pressure mercury lamp (250 W), away 20 cm from the wastewater surface (effective volume of 100 mL), magnetic stirred at 45 rpm. The biological reactor removed almost all COD of the effluent (85-90%), although color was not removed. When photocatalysis was used after the activated sludge reactor, color removal reached 93% in one hour of irradiation, as well as the complete detoxification of the wastewater. When photocatalysis as used as a pre-treatment, there was a color removal of 60% the ecotoxicity did not change. However, color removal increased to 90% with an irradiation time of 5 hours and 30 minutes. The photocatalytic decolorization kinetics (post-treatment) followed a first order model, with a constant ( $k$ ) of  $(5.0 \pm 0.57) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  and a  $R^2$  of 0.996. When the effluent was first treated with photocatalysis, the kinetics showed a zero order behavior, with a  $R^2= 0,992$  and a of  $(2.60 \pm 0.24) \times 10^{-2} \text{ u.a. min}^{-1}$ . Photocatalysis is a good choice for removing the color of this effluent, regardless of the sequence tested. However, the best choice is to use photocatalysis prior to the biological treatment, as a 93% color removal was achieved, working with pH 7.0, 25°C and  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ . Only 60% of color removal was observed when the wastewater was photocatalytic pretreated, with pH 5.7, 25°C, and  $0.42 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ .

Key-words: Activated sludge. Photocatalysis. Dye. Color removal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curso da "Cloaca Máxima" Romana (VROMA, 2010).....	13
Figura 2. Microbiologia de lodos ativados: (a) normal e (b) presença de microrganismos filamentosos ("bulking") (METCALF; EDDY, 1991).....	18
Figura 3. Protozoários freqüentemente presentes em ETE: (a) <i>Arcella sp</i> ; (b) <i>Eglypha sp</i> e (c) <i>Aspidisca sp</i> (BENTO et al., 2005).....	18
Figura 4. Micrografia do rotífero <i>Brachionus rubens</i> , geralmente encontrado no lodo (SCHLUTER; GROENEWEG; SOEDER, 1987).....	19
Figura 5. Esquema de um reator de lodos ativados em batelada seqüencial (VON SPERLING, 2001). .....	20
Figura 6. Crescimento microbiano em relação ao tempo de exposição à matéria orgânica (BRANCO, 1986). ....	21
Figura 7. "Bandgap" de condutores, semicondutores e não-condutores (MONTAGNER et al., 2005). .....	23
Figura 8. Fluxograma do tratamento de efluentes utilizado pela Faber-Castell, sendo (1) localização de coleta do efluente industrial e (2) coleta do efluente sanitário, para o trabalho em escala laboratorial. ....	27
Figura 9. Estruturas moleculares dos corantes adicionados: (a) Vermelho 6; (b) Carmim; e (c) Laranja 5.....	29
Figura 10. Proveta com aeração utilizada para o tratamento biológico. ....	31
Figura 11. Foto da microscopia do lodo cedida pela Faber-Castell. ....	33
Figura 12. Sistema utilizado para a fotocatalise heterogênea. ....	35
Figura 13. Exemplo de um gráfico em forma de cubo para o planejamento experimental 2 <sup>3</sup> .....	39
Figura 14. Esquema representativo do planejamento composto central. Adaptado de Cho e Zoh (2007). ....	40
Figura 15. Espectro do efluente industrial com o efluente sanitário antes e após o tratamento biológico. .....	42
Figura 16. Resultados do planejamento experimental 2 <sup>3</sup> , expresso em Cor/Cor 0. ....	44
Figura 17. Remoção da cor (%) com diferentes concentrações de TiO <sub>2</sub> . ....	45
Figura 18. Decaimento da cor do efluente em relação ao tempo de fotocatalise. ....	46
Figura 19. Espectros do descoramento do efluente nos diferentes tempos de fotocatalise. ....	46

Figura 20. Decaimento da cor residual do efluente causado pela fotólise do corante.....	47
Figura 21. Espectros do descoloramento do efluente nos diferentes tempos de fotólise. ....	47
Figura 22. Demanda química de oxigênio em diferentes tempos de fotocatalise. ....	48
Figura 23. Carbono orgânico dissolvido durante a fotocatalise. ....	49
Figura 24. Numero médio de oxidação da matéria orgânica em função do tempo de fotocatalise. ....	50
Figura 25. Resultados do 1º planejamento experimental 2 <sup>3</sup> , do POA como pré-tratamento (expresso em Cor/Cor <sub>0</sub> ). ....	52
Figura 26. Resultados do 2º planejamento experimental 2 <sup>3</sup> , do POA como pré-tratamento (expresso em Cor/Cor <sub>0</sub> ). ....	53
Figura 28. Gráfico bidimensional das duas variáveis na remoção de cor do efluente industrial. ....	56
Figura 29. Gráfico tridimensional das duas variáveis na remoção de cor do efluente industrial. ....	57
Figura 30. Decaimento da cor residual do efluente industrial por tempo de tratamento.....	58
Figura 31. Cor residual do efluente pelo tempo de fotólise. ....	59
Figura 32. Espectros do efluente industrial após os diferentes tempos de fotocatalise.....	59
Figura 33. Decaimento da DQO do efluente industrial em função do tempo de fotocatalise.....	60
Figura 34. Mineralização do efluente em função do tempo de fotocatalise.....	61
Figura 35. MOC do efluente industrial em função do tempo de fotocatalise.....	61
Figura 36. Espectros na região do visível do efluente bruto, depois da adição do efluente sanitário e após o tratamento biológico. ....	63
Figura 37. Espectros na região do visível do efluente industrial, efluente industrial tratado depois da adição do efluente sanitário e após o acoplamento dos reatores. ....	63
Figura 38. Espectro na região do visível do efluente tratado no acoplamento de reatores e o efluente tratado.....	64

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos microrganismos segundo a fonte de carbono e energia (adaptado de BRANCO, 1986). .....	16
Tabela 2. Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).....	22
Tabela 3. Dados de DBO de entrada e saída do efluente do Reator de Lodo Ativado da indústria.....	28
Tabela 4. Exemplo de um planejamento fatorial $2^3$ . .....	38
Tabela 5. DQO de entrada e saída do efluente no reator biológico.....	41
Tabela 6. Condições dos dois reatores de lodo ativado estudado.....	41
Tabela 7. Remoção da cor do efluente em diferentes pH e concentrações de $\text{TiO}_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ ). .....	44
Tabela 8. Níveis codificados para o planejamento composto central. ....	53
Tabela 9. Dados do planejamento composto central. ....	54
.Tabela 10: Análise da Variância para a cor residual do efluente. ....	55
Tabela 11. Condições de trabalho do reator biológico.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS

CE <sub>50</sub>	Concentração de Efeito a 50% dos organismos-teste (%)
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg L <sup>-1</sup> )
IG	Índice de Germinação (%)
MOC	Numero Médio de Oxidação do Carbono
MQ	Média Quadrática
POA	Processos Oxidativos Avançados
RLA	Reator de Lodo Ativado
SQ	Soma Quadrática
SV	Sólidos Voláteis
ST	Sólidos Totais

## SUMÁRIO

1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	15
2.1 Processos Biológicos .....	15
2.1.1 <i>Fundamentos de microbiologia</i> .....	15
2.1.2 <i>Bactérias</i> .....	16
2.1.3 <i>Fungos</i> .....	17
2.1.4 <i>Protozoários</i> .....	18
2.1.5 <i>Rotíferos</i> .....	19
2.1.6 <i>Reator de Lodo Ativado</i> .....	19
2.2 Processos Oxidativos Avançados.....	22
2.2.1 <i>Fotocatálise heterogênea</i> .....	22
2.2.2 <i>Geração do radical hidroxila</i> .....	23
2.3 Corantes.....	24
2.4 Acoplamento Reator de Lodo Ativado — Processo oxidativos Avançados .....	25
3. OBJETIVO .....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1 Características do Efluente .....	28
4.2 Reatores Biológicos.....	30
4.2.1. <i>Reatores R1 e R2</i> .....	30
4.2.3. <i>Lodo</i> .....	32
4.3 Reator Fotocatalítico .....	34
4.4 Análise de Eficiência dos Reatores .....	35
4.5. Planejamento Experimental .....	37
4.5.1. <i>Planejamento Fatorial</i> .....	37
4.5.2. <i>Planejamento Composto Central</i> .....	39

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1	Fotocatálise Pós-Tratamento do Reator De Lodo Ativado.....	41
5.1.1.	<i>Lodo Ativado</i> .....	41
5.1.2.	Fotocatálise .....	43
5.1.3.	<i>Planejamento Experimental</i> .....	43
5.1.4.	<i>Avaliação do pH e Concentração do Catalisador no processo</i> .....	44
5.1.5.	<i>Cinética</i> .....	45
5.1.6	<i>Ecotoxicidade</i> .....	50
5.1.7	Conclusão do Reator Fotocatalítico como pós-tratamento.....	50
5.2	Fotocatálise Pré-Tratamento Do Reator De Lodo Ativado .....	51
5.2.1.	<i>Planejamento Experimental</i> .....	51
5.2.2.	<i>Planejamento Composto Central</i> .....	53
5.2.3.	<i>Cinética de descoloramento do efluente industrial</i> .....	57
5.2.4.	<i>Lodo Ativado</i> .....	61
5.2.5.	Ecotoxicidade .....	64
5.2.6.	Conclusão do Reator Fotocatalítico como pré-tratamento .....	65
6.	CONCLUSÃO .....	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	67
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	68

## 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Por muito tempo o homem pensou que as reservas de recursos naturais seriam inesgotáveis, utilizando-os sem controle e sem pensar nos possíveis danos ambientais de suas ações, dado que a única preocupação de nossos antepassados era a sobrevivência e a evolução. Este pensamento causava poucos efeitos no passado, pois o ser humano vivia como nômade e o que produzia de resíduo implicava em pequenas degradações ao meio ambiente e pouco afetava sua qualidade de vida, já que seu resíduo ficava para trás em sua caminhada em busca da sobrevivência.

A aglomeração de pessoas em cidades ou vilarejos trouxe, além da segurança proporcionada pelas construções, implicações à saúde e ao meio ambiente, pois a partir de então estes resíduos coexistiam com as pessoas causando graves consequências. Uma das primeiras saídas encontradas foi utilizar rios para esta disposição, pois estes levavam consigo o que não mais servia ao homem.

Em outras cidades com um grau maior de desenvolvimento, existem relatos da construção de dutos que conduziam o esgoto até o campo ou a riachos próximos. Um dos primeiros relatos de sistemas de gerenciamento de efluente foi encontrado no Paquistão, em uma cidade próximo ao rio Indu, por volta de 1500 a.C., no qual as casas públicas e privadas eram equipadas com banheiros, onde a água usada para limpeza e banho, assim como a água da chuva, escorria por valas especiais para dentro de canais que eram construídos com a inclinação necessária para transportar o esgoto para o rio Indu. Apesar de ser uma das mais antigas construções de rede de saneamento, o coletor de efluente mais famoso da antiguidade era localizado em Roma e denominado “Cloaca Máxima”. Essa tubulação cortava a cidade de Roma, como demonstrado na Figura 1, e chegou a possuir 3,2 metros de largura e 4,2 metros de altura. Essas instalações demonstram um alto padrão de higiene em algumas culturas antigas (WIESMANN et al., 2007).



**Figura 1.** Curso da "Cloaca Máxima" Romana (VROMA, 2010).

Na Idade Média (400 a 1400 d.C.) houve um grande retrocesso no saneamento, pois a idéia de levar para longe os dejetos foi abandonada e a estratégia utilizada foi a construção de fossas dentro dos castelos feudais ou a disposição em ruas, proporcionando assim o convívio do homem com animais e insetos que causam danos a saúde. Um dos grandes exemplos desse fato foi a disseminação da peste bubônica que ocasionou cerca de 25 milhões de mortes.

Esta situação caótica piorou ainda mais no século XVIII com o crescimento excessivo da população (ROCHA et al., 2005).

O crescimento populacional exagerado também ocasionou outras conseqüências; dentre elas está a produção de alimentos e bens de consumo, que começou a ser feita em larga escala. Essa alteração foi intensificada pela Revolução Industrial. Tal fato conseguiu manter as condições para este crescimento, porém com ele veio a poluição industrial, mais problemática que a poluição domiciliar, por conter um grande volume de efluentes com um elevado teor de matéria orgânica, podendo ser tóxica e de baixa biodegradabilidade (ALMEIDA, 2004).

Atualmente ainda é muito preocupante a disposição de forma inadequada de efluentes líquidos, tanto industriais como residenciais, já que em 2000 apenas cerca de 50% dos municípios possuíam rede de coleta de esgoto e desses apenas 22,2% tratam o esgoto canalizado, demonstrando que os efluentes ainda são um problema latente na sociedade contemporânea (IBGE, 2000).

Na tentativa de minimizar o dano ambiental causado por efluentes industriais e domésticos, foram desenvolvidas técnicas de tratamento de efluentes, que consistem basicamente na remoção ou mineralização de compostos que agridem o meio ambiente.

Podem ser divididos em classes, como os físico-químicos tradicionais, os biológicos e os Processos Oxidativos Avançados.

Os métodos físico-químicos tradicionais são aqueles que utilizam reações químicas e/ou processos físicos (adsorção e absorção) para retirar o poluente da água. Os métodos físico-químicos tradicionais mais utilizados são a filtração, a adsorção em carvão ativado, floculação, flotação, oxidação por ozônio ou cloro entre outros, que apesar de serem eficientes, apenas transferem o poluente de fase, com exceção das duas últimas; já a cloração é pouco utilizada para a decomposição de compostos orgânicos, pois ao reagir com estes compostos pode formar halometanos que possuem propriedades carcinogênicas; o ozônio tem alto custo de operação, o que às vezes inviabiliza o processo, porém pode ser uma alternativa viável para a degradação de compostos recalcitrantes e para a desinfecção de água potável e de recreação.

O tratamento biológico é o que possui menor custo de operação, proporcionando uma alta eficiência na remoção da matéria orgânica; porém compostos orgânicos não-biodegradáveis e/ou tóxicos podem prejudicar o sistema.

Os processos oxidativos avançados podem ser uma alternativa para o tratamento de compostos não-biodegradáveis, já que pode proporcionar a mineralização da matéria orgânica ou o aumento da biodegradabilidade do efluente. No entanto, seu custo de operação é alto, quando comparado com o processo biológico.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA**

### **2.1 Processos Biológicos**

A natureza possui vários mecanismos de recuperação de suas áreas degradadas. Por exemplo, o rio Tietê, no estado de São Paulo — que tem sua nascente na serra da Mantiqueira e corre no sentido interior (MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES, 2008), oposto ao sentido do Oceano Atlântico —, enquanto corta a região com maior concentração de pessoas do país recebe um aporte orgânico muito elevado, fazendo com que praticamente não exista oxigênio dissolvido no trecho metropolitano do rio. Essa situação é revertida a menos de 100 km da cidade de São Paulo, onde a emissão de efluentes líquidos é reduzida drasticamente e ocorre entre outros fenômenos, a autodepuração do rio (CETESB, 2005). A autodepuração do rio nada mais é do que o consumo da matéria orgânica presente no rio pelos microrganismos existentes.

Os processos biológicos de tratamento de efluentes utilizam o mesmo princípio da autodepuração, porém com tecnologia para que se desenvolva em condições controladas (controle da eficiência) e em taxas mais elevadas (soluções mais compactas) (VON SPERLING, 1996a).

#### **2.1.1 Fundamentos de microbiologia**

Existe uma variedade muito grande de habitats naturais nos quais os microrganismos conseguem se reproduzir. Eles conseguem sobreviver em lugares habitados por organismos superiores e também em condições extremas. Os organismos vivos se relacionam com o lugar onde habitam, produzindo trocas químicas e físicas com o meio (BENTO; HOFFMANN, 2007). Sendo assim, possuem algumas necessidades básicas a serem atendidas, para que possam realizar suas funções metabólicas, as quais dependem da classe a qual pertence. Essas classes podem ser diferenciadas em relação à fonte de energia, ao receptor final de elétrons e/ou à fonte de carbono, como observado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação dos microrganismos segundo a fonte de carbono e energia (adaptado de BRANCO, 1986).

Classificação	Fonte de Carbono	Fonte de Energia	Doador de Elétrons	Exemplo
Fotoautotróficos	CO <sub>2</sub>	Luz	Compostos inorgânicos	Plantas verdes, bactérias sulfurosas
Fotoheterotróficos	Compostos orgânicos	Luz	Compostos inorgânicos	Bactérias púrpuras não-sulfurosas
Químioautotróficos	CO <sub>2</sub>	Reações de oxirredução	Compostos inorgânicos	Hidrogenobactérias, sulfobactérias e ferrobactérias
Químioheterotróficos	Compostos orgânicos	Reações de oxirredução	Compostos orgânicos	Maioria dos microrganismos

Mesmo tendo todas as condições acima citadas atendidas para o crescimento microbiano, estes ainda são suscetíveis a alterações do meio ambiente, como concentração de compostos tóxicos, pH, salinidade e temperatura.

Existem vários tipos de reatores biológicos, utilizando vários tipos de microrganismos. No entanto, dar-se-á ênfase aos microrganismos importantes para o tratamento biológico aeróbio com lodos ativados, cuja maioria utiliza o oxigênio com o receptor de elétrons (aeróbios) e os compostos orgânicos como doadores de elétrons. Os principais grupos de microrganismos envolvidos nesse tipo de tratamento encontram-se discutidos a seguir.

### **2.1.2 Bactérias**

As bactérias constituem-se no grupo de maior presença e importância no tratamento biológico. São microrganismos unicelulares, sem presença de núcleo definido (procariotas), podendo permanecer isoladas ou em colônias de aspectos característicos — filamento, cacho de uva e outros (VON SPERLING, 1996a). Cada indivíduo possui tamanho variável de 0,5 e 25 µm aproximadamente, com formas esférica, de bastão, espiral etc., podendo ter ou não flagelos para a locomoção. São caracterizadas ainda pela presença de membrana mais ou me-

nos rígida e ausência de plastos (BRANCO, 1986). Seu modo usual de reprodução é por fissão binária; no entanto, algumas espécies podem se reproduzir de forma sexuada.

Sua composição celular é aproximadamente 80% água e 20% peso seco, dos quais 90% é matéria orgânica e 10% inorgânica. A composição da fração orgânica é aproximadamente  $C_5H_7O_2N$  ou  $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ , quando se inclui o fósforo. Encontram-se ainda presentes em quantidades apreciáveis os elementos S, Na, Ca, Mg, K e Fe. Todos estes elementos devem ser obtidos do ambiente, fazendo com que a falta de algum deles comprometa o crescimento e, conseqüentemente, diminua a eficiência do reator (METCALF; EDDY, 1991).

Apesar das bactérias serem as principais responsáveis pelo consumo da matéria orgânica, elas também podem ser responsáveis pelo “bulking” do lodo, problema causado por algumas bactérias que possuem forma de filamentos. Esses filamentos aumentam a área superficial do floco, dificultando sua sedimentação.

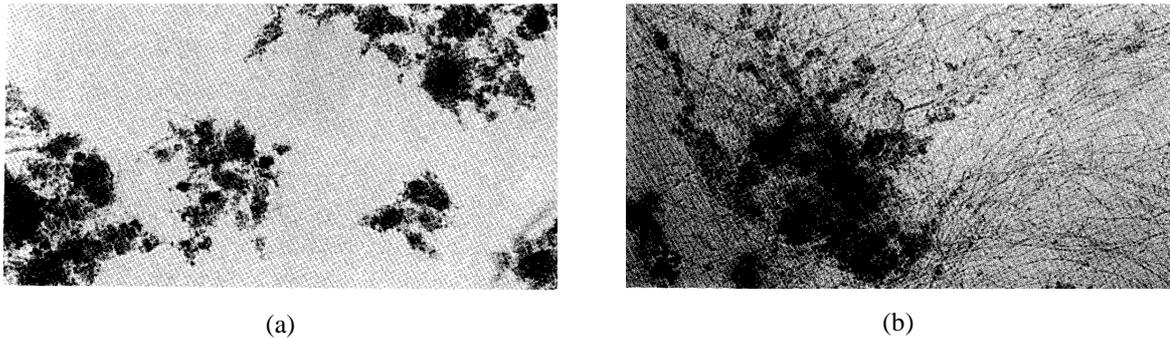
### **2.1.3 Fungos**

Os fungos são organismos não-fotossintetizantes, que podem viver isoladamente ou formando colônias, em formas filamentosas, geralmente ramificadas, podendo também formar estruturas complexas, como por exemplo, os cogumelos. São diferenciados das bactérias principalmente pela presença de um núcleo organizado (eucariontes). São muito importantes em alguns tratamentos, pois são em maioria organismos heterorganotróficos e consomem a matéria orgânica do efluente, como por exemplo, na compostagem. Eles possuem uma grande capacidade de crescer em pH baixos. Tendo um valor ótimo de pH para a maioria das espécies entre 5 e 6.

Estes microrganismos não são usualmente encontrados em tratamentos biológicos, porém pode ocorrer, e se em excesso, esta classe de organismos é um empecilho, pois trata-se de organismos que dificultam a sedimentação do lodo. Seus filamentos podem deixar o lodo menos compacto e esse fenômeno é denominado “bulking”, que pode ser ocasionado também

por bactérias filamentosas. Esse fenômeno ocorre geralmente quando há falta de alimento ou oxigênio no reator (BENTO; HOFFMANN, 2007).

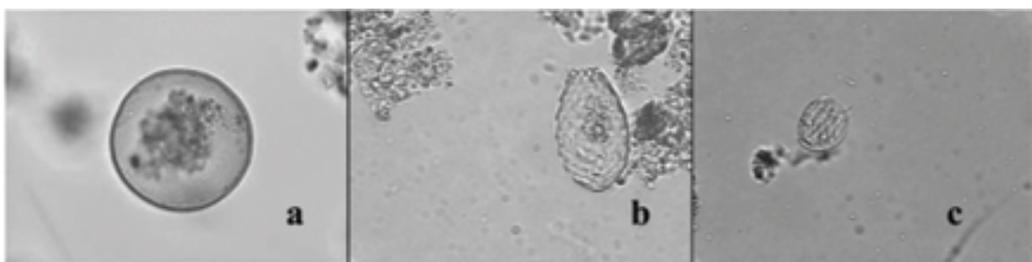
A Figura 2 demonstra a diferença entre uma microbiologia do lodo normal (a) e com “bulking” (b), respectivamente.



**Figura 2.** Microbiologia de lodos ativados: (a) normal e (b) presença de microrganismos filamentosos (“bulking”) (METCALF; EDDY, 1991).

#### 2.1.4 Protozoários

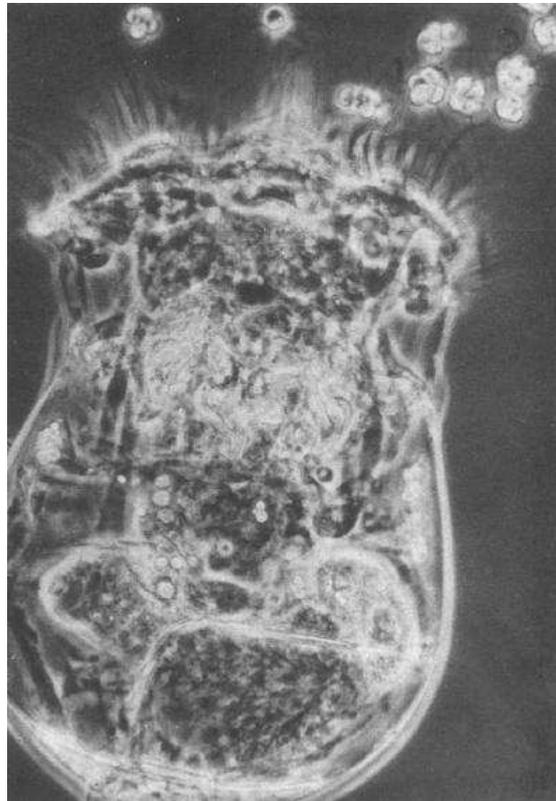
Os protozoários pertencem a um grupo de organismos unicelulares, eucariotas, frequentemente sem parede celular e geralmente são maiores que as bactérias. Embora não apresentem diferenciação celular, alguns possuem uma estrutura relativamente complexa, com algumas regiões diferenciadas na célula para a execução de diversas funções (VON SPERLING, 1996a). Eles se alimentam de matéria orgânica em decomposição ou devorando bactérias e outras partículas orgânicas, a Figura 3 ilustra alguns protozoários frequentemente encontrados em estações de tratamento de efluente.



**Figura 3.** Protozoários frequentemente presentes em ETE: (a) *Arcella sp*; (b) *Eglypha sp* e (c) *Aspidisca sp* (BENTO et al., 2005).

### 2.1.5 Rotíferos

São organismos com aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  encontrados na maioria das águas correntes e também em águas residuárias. Eles possuem esse nome pelo fato de a maioria das espécies ter uma coroa de cílios em volta da “boca”, o que provoca um vórtice de água, conduzindo partículas suspensas para dentro de seu corpo. Existem estudos provando que os rotíferos são importantes para a clarificação final do efluente, pois ingerem o material suspensos e bactérias fora dos flocos (LAPINSKI; TUNNACLIFFE, 2003). É possível observar na Figura 4 um exemplo de rotífero comumente encontrado no reator de lodo ativado.

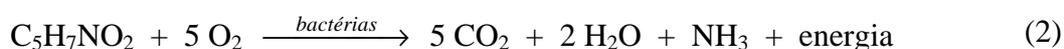


**Figura 4.** Micrografia do rotífero *Brachionus rubens*, geralmente encontrado no lodo (SCHLUTER; GROENEWEG; SOEDER, 1987).

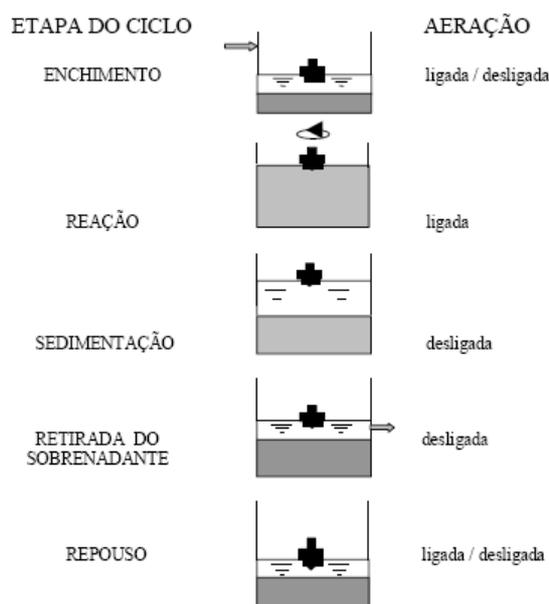
### 2.1.6 Reator de Lodo Ativado

O processo de lodo ativado foi desenvolvido na Inglaterra por Ardem and Lockett (1914), e tem esse nome pelo fato de possuir uma massa de microrganismos capazes de de-

gradar compostos orgânicos sob condições aeróbias (JEPPSSON, 1996). É o sistema de tratamento de resíduo biológico mais utilizado (GERNAEY et al., 2004). Existem algumas variações, porém todos seguem o mesmo fundamento, que consiste na introdução da matéria orgânica no reator onde uma população de microrganismos é mantida em suspensão por aeração ou por movimentação mecânica (METCALF; EDDY, 1991). Os microrganismos consomem a matéria orgânica, utilizando-a para o seu metabolismo, segundo a Equação 1. Também pode ocorrer a respiração endógena dos microrganismos, a qual consiste no auto-consumo dos microrganismos, como é demonstrado na Equação 2.



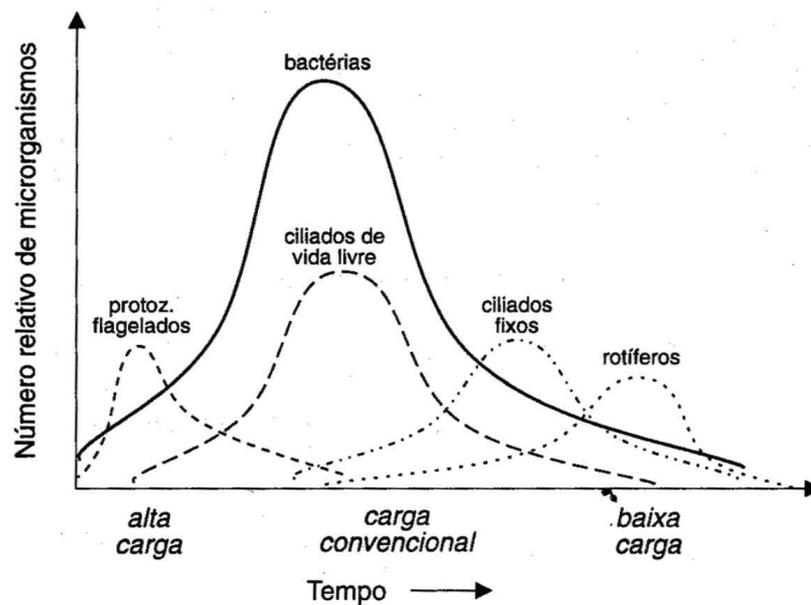
Após a reação, existe outro processo não menos importante que é a separação do lodo e do efluente. Essa operação é geralmente conduzida pela sedimentação do lodo por gravidade, que pode ser feita em outro tanque, quando o reator é de fluxo contínuo ou no mesmo tanque, quando este é feito em batelada, conforme apresentado na Figura 5 (SANT'ANNA JÚNIOR et al., 2007; VON SPERLING, 1996b).



**Figura 5.** Esquema de um reator de lodos ativados em batelada sequencial (VON SPERLING, 2001).

A Figura 6 demonstra os microrganismos presentes no lodo ativado em função do seu tempo em contato com o efluente. É possível observar que as bactérias são as que atingem um ótimo de crescimento primeiro, seguidas dos protozoários e dos rotíferos. Esse fenômeno exemplifica que as bactérias são as maiores consumidoras da matéria orgânica vinda do efluente e que os microrganismos maiores se alimentam das bactérias.

O processo de lodos ativados possui como principais qualidades: a rápida remoção da matéria orgânica, quando comparado a reatores anaeróbios; a ausência de odor, causado pela liberação de ácido sulfídrico; e o grande número de estudos, tornando-o uma técnica bem conhecida (RITTMANN; McCARTY, 2001).



**Figura 6.** Crescimento microbiano em relação ao tempo de exposição à matéria orgânica (BRANCO, 1986).

Como desvantagem, o processo apresenta um alto consumo de energia e a geração de um excesso de lodo. Segundo Saby et al. (2003), 30 a 60% do custo total de um sistema de tratamento de efluente por lodos ativados são devidos à destinação final do excesso de lodo.

O processo de lodos ativados também possui como limitação a falta de degradação dos componentes não-biodegradáveis e são afetados por compostos tóxicos. Para suprir essas desvantagens, uma das grandes ferramentas é o acoplamento desse processo aos Processos Oxidativos Avançados (MOHANTY et al., 2005).

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados são métodos de tratamento de resíduos que utilizam a geração de agentes oxidantes para a possível mineralização dos poluentes. O principal agente oxidante gerado por este processo é o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possui o segundo maior potencial de oxidação, sendo menor apenas que o do flúor e maior que o do oxigênio atômico e o do ozônio (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Existem vários métodos de obtenção deste radical, sendo alguns deles mostrados na Tabela 2, na qual se encontram caracterizados pela presença ou não de duas ou mais fases (homogêneo ou heterogêneo) e pela presença ou não de radiação (HUNG et al., 1993).

**Tabela 2.** Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Sistemas	Sem Irradiação	Com Irradiação
Homogêneos	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math></li><li>• <math>\text{O}_3/\text{OH}^-</math></li><li>• <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}</math> (Fenton)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{O}_3/\text{UV}</math></li><li>• <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}</math></li><li>• Feixe de elétrons</li><li>• <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}</math></li><li>• <math>\text{UV}/\text{US}</math></li></ul>
Heterogêneos	<ul style="list-style-type: none"><li>• Eletro-Fenton</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}</math></li><li>• <math>\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}</math></li></ul>

Em um futuro próximo, os processos oxidativos avançados poderão se tornar a tecnologia de tratamento de água mais utilizada para poluentes orgânicos não-degradáveis por processos convencionais (HINCAPIE et al., 2005).

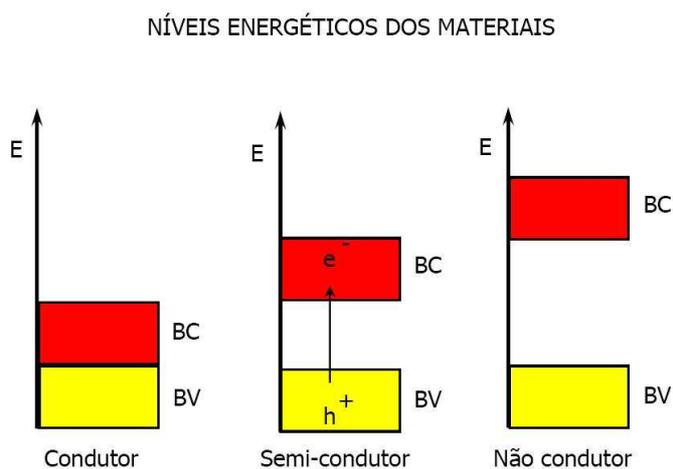
### 2.2.1 Fotocatálise heterogênea

O primeiro relato da utilização de um semicondutor para degradação de compostos orgânicos foi feito em 1975 por Carey et al (1976), no qual houve a degradação de bifenila e clorobifenilas, utilizando o dióxido de titânio como catalisador. Vários tipos de catalisadores podem ser utilizados, como por exemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  (GOGATE; PANDIT, 2003). O dióxido de titânio é o mais utilizado por ser de baixo custo, atóxico, foto-estável e por ter uma larga faixa de pH dentro da qual pode atuar (RODRIGUES et al., 2008).

O dióxido de titânio pode ser utilizado em suspensão (o que aumenta a superfície de contato, porém torna-se mais trabalhoso a separação efluente/catalisador) ou imobilizado (o que facilita a separação do efluente, porém a área de contato é diminuída) (MAHMOODI et al., 2006).

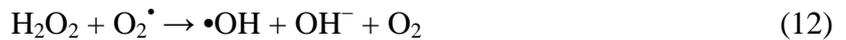
### 2.2.2 Geração do radical hidroxila

Segundo Hoffmann et al. (1995), o dióxido de titânio pode ser utilizado para reações de foto oxirredução devido à sua estrutura eletrônica, a qual é caracterizada por ter a banda de valência ocupada, a banda de condução vazia e uma diferença de potencial entre as duas (“bandgap”) em um nível intermediário, conforme mostrado na Figura 7.



**Figura 7.** “Bandgap” de condutores, semicondutores e não-condutores (MONTAGNER et al., 2005).

Quando fótons com energia maior ou igual ao “bandgap” atingem o semicondutor, o elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução. A partir desse fenômeno, é gerado um par elétron( $e_{BC}^-$ )-lacuna( $h_{BV}^+$ ) (Reação 3) que pode sofrer uma recombinação interna ou externa gerando calor ou pode reagir com moléculas adsorvidas na superfície do catalisador, produzindo reações de oxirredução (LEGRINI et al., 1993), conforme as reações 4 a 12. As Equações de 4 e 5 referem-se às reações produzidas pela lacuna da banda de valência (reações de oxidação) e as reações de 6 a 12 referem-se às reações causadas pelo elétron da banda de condução (reações de redução).



### 2.3 Corantes

Os corantes são moléculas que, em pequenas concentrações, podem mudar a coloração de um produto. São utilizados principalmente em indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos, farmacêuticas e outras indústrias que têm como objetivo deixar seus produtos mais atrativos ao cliente pela cor.

Uma das principais qualidades dos corantes é manter o produto corado por um longo tempo. Esta qualidade passa a ser um problema quando estas moléculas integram um efluente industrial, pois sua não-biodegradabilidade dificulta o tratamento, que na maioria das vezes, é biológico.

A maioria dos corantes utilizados pelas indústrias é orgânica, sendo que 60 a 70% são corantes orgânicos aromáticos azo, caracterizados pela presença da uma ligação dupla entre nitrogênios (R-N=N-R) (ERDEMOGLU et al., 2008).

De 1 a 20% dos corantes utilizados é descartado (ERDEMOGLU et al., 2008) e, quando não são devidamente tratados, podem ser tóxicos e/ou carcinogênicos, além de causar

poluição estética, já que pequenas quantidades desses compostos podem proporcionar uma grande alteração na cor do corpo d'água receptor (AGUEDACH et al., 2005).

## **2.4 Acoplamento Reator de Lodo Ativado — Processo oxidativos Avançados**

Existem poucos trabalhos sobre o acoplamento destas duas tecnologias. Dentre os poucos existentes, a maioria utiliza o reator biológico como um meio de observar o aumento da biodegradabilidade do efluente após a passagem pela fotocatalise, como é o caso dos artigos de Garcíá-Ripoll et al. (2007), Arques et al. (2007), Manilla et al. (1992), Hincapié et al. (2005), Oller et al. (2007), Yeber et al. (1999), Mohanty et al. (2005), entre outros. Essas observações são feitas medindo-se a diferença da utilização de oxigênio ou pelo crescimento da massa microbiana do lodo. Os artigos que avaliaram as duas técnicas obtiveram bons resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica, variando de 90 a 100%, como os apresentados por L'Amour et al. (2008), Morais et al. (2005) e Essam et al. (2007). Nenhum dos artigos aborda a possibilidade da alternância da fotocatalise como pré- (maioria dos estudos) ou pós-tratamento do reator biológico.

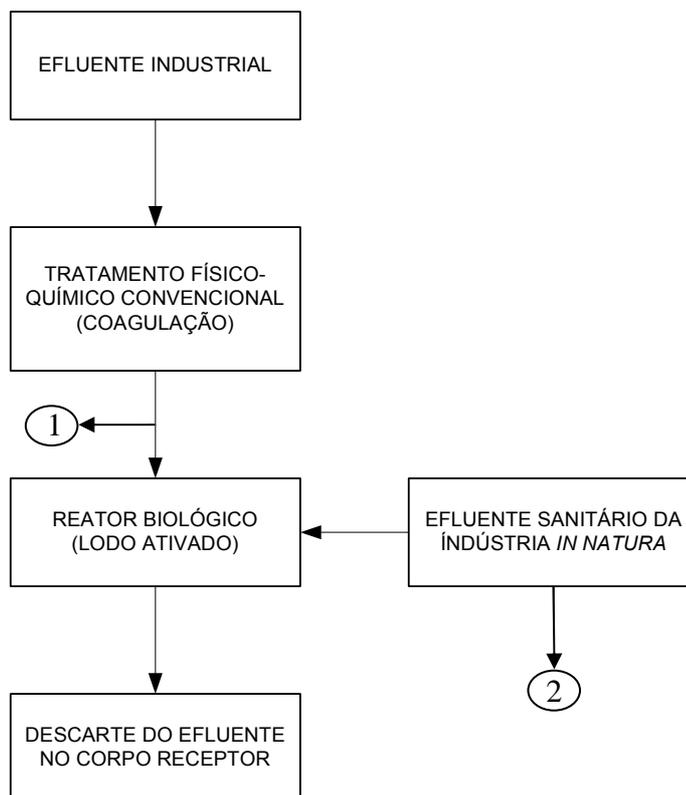
Segundo Scott e Ollis (1995) existem quatro grandes grupos de efluentes que demonstram potencial para o aumento da degradação pelos processos combinados. Efluente com compostos recalcitrantes ou não-biodegradáveis; efluentes com grande parcela de compostos biodegradáveis, porém com compostos que necessitem de um polimento final, efluentes com compostos tóxicos ou inibitórios; e para a degradação de metabolitos biológicos não-biodegradáveis. Para o primeiro e o terceiro tipos, o tratamento mais indicado é utilizar o processo físico-químico como pré-tratamento; para o segundo é utilizá-lo como pós-tratamento; e para o quarto, intercalar-se os tratamentos biológico, físico-químico, biológico.

### **3. OBJETIVO**

O objetivo principal desta Dissertação é a otimização de um reator fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) em sistema de reatores acoplados: Lodo Ativado e POA ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), utilizando-se o efluente líquido de uma indústria de grande porte situada no município de São Carlos/SP. Além disso, busca-se também avaliar a seqüência de acoplamento, utilizando o POA como pós ou pré-tratamento ao Lodo Ativado, tendo-se como variável principal de acompanhamento o descoramento do efluente.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As escolhas dos métodos para o tratamento biológico do efluente foi feito levando-se em conta a presença do tratamento já existente na indústria Faber-Castell do município de São Carlos/SP. A empresa possui três mil funcionários e produz cerca de 1,5 bilhões de lápis de madeira ao ano, sendo a maior produtora do setor. A empresa conta com um tratamento físico-químico (coagulação e decantação) por onde passa todo o efluente industrial que posteriormente encontra o efluente sanitário da fábrica e é tratado por um reator de Lodo Ativado que trabalha no sistema de batelada seqüencial, conforme apresentado na Figura 8. Em média, 50% do efluente da fábrica é sanitário; esta condição foi repetida nos experimentos para que sejam comparáveis com o tratamento atualmente utilizado.



**Figura 8.** Fluxograma do tratamento de efluentes utilizado pela Faber-Castell, sendo (1) localização de coleta do efluente industrial e (2) coleta do efluente sanitário, para o trabalho em escala laboratorial.

#### 4.1 Características do Efluente

O efluente proveniente da Faber-Castell possuía uma DBO que variava de 500 a 10.000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, conforme demonstrado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Dados de DBO de entrada e saída do efluente do Reator de Lodo Ativado da indústria.

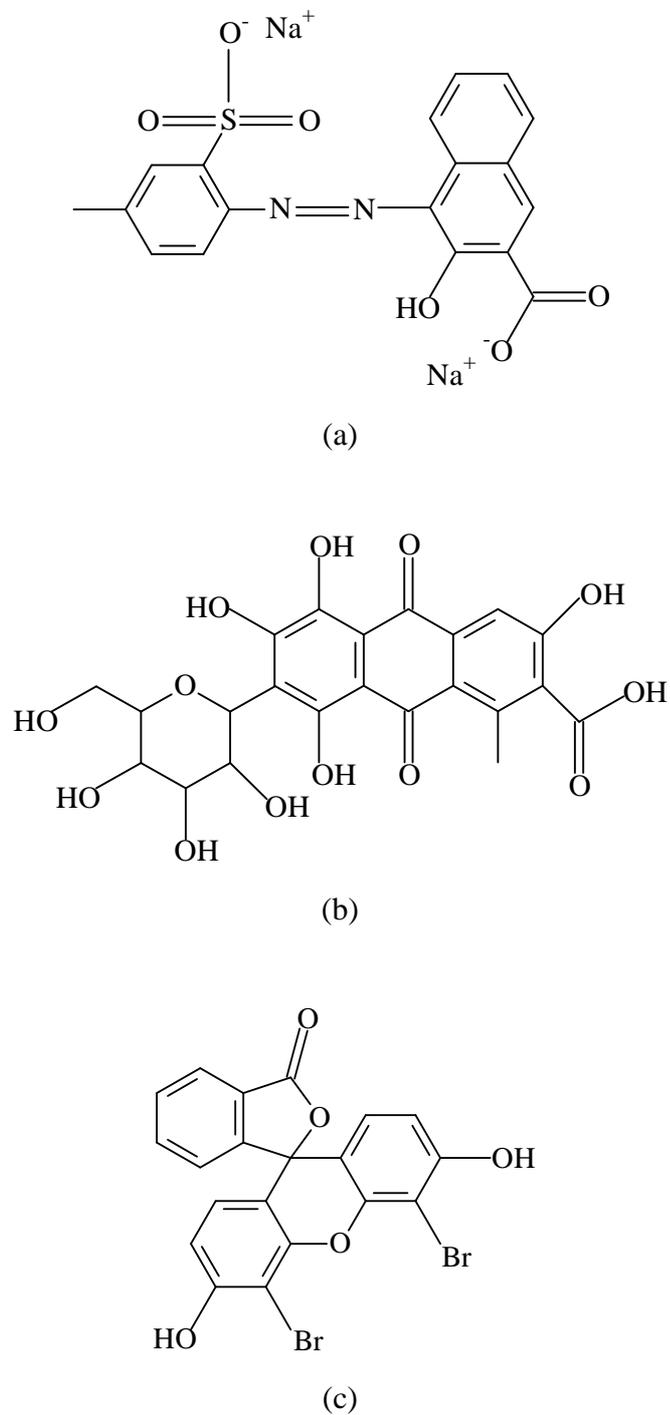
Meses (2008)	DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	
	Entrada	Saída
Abril	2.095	25
Mai	10.180	12
Junho	1.440	11
Julho	539	8
Agosto	3.285	56
Setembro	743	17
Outubro	1.036	27

Para que o efluente a ser tratado fosse mantido em um padrão mínimo de variação e para que as únicas variações na eficiência do processo fossem apenas das alterações no tratamento, o efluente industrial foi coletado 3 vezes por semana de forma aleatória, a fim de se obter uma amostra composta do efluente industrial. Após a coleta do efluente, ajustou-se o pH para um valor menor que 2, utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pois assim diminuiu-se a degradação microbiana.

O intuito deste procedimento era manter o efluente nas mesmas condições ao longo da realização de toda a parte experimental. No entanto, ao término da primeira etapa do projeto sentiu-se o odor de gás sulfídrico e pelas análises de DQO, observou-se a degradação da matéria orgânica, possivelmente sinais de uma degradação anaeróbia do efluente acidificado, sendo necessário efetuar uma nova coleta para se realizar a segunda etapa do projeto.

A primeira coleta foi usada para o tratamento do efluente com o acoplamento que utilizava a fotocatalise como pós-tratamento do reator biológico (primeira etapa). Apesar de a cor ser um grave problema para o tratamento do efluente da fábrica, na época da coleta do efluente para a primeira etapa não houve a presença significativa de corantes no efluente. Foi feita então a adição de corantes ao efluente utilizado para o tratamento. Os corantes adiciona-

dos são: Vermelho 6 ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ); Carmim ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ); e Laranja 5 ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Pode-se observar as estruturas desses corantes na Figura 9.



**Figura 9.** Estruturas moleculares dos corantes adicionados: (a) Vermelho 6; (b) Carmim; e (c) Laranja 5.

Na segunda etapa da pesquisa, o reator fotocatalítico foi utilizado como pré-tratamento do reator biológico. Embora a coloração do efluente industrial coletado para esta fase do trabalho fosse mais intensa, fez-se a adição dos três corantes utilizados na primeira etapa do estudo a fim de se manter um padrão de comparação.

Já a coleta do efluente sanitário foi realizada em um único dia, para cada seqüência de acoplamento dos reatores. Para diminuir a degradação microbiana e manter as características iniciais do efluente, este foi armazenado a aproximadamente 5°C, por no máximo 2 semanas.

Como é possível visualizar na Tabela 3, o sistema de tratamento utilizado na indústria é eficiente em termos de remoção da matéria orgânica, descartando um efluente que se enquadra na legislação vigente. Sendo assim, não foi feita nenhuma alteração nas condições do tratamento biológico, mantendo-o semelhante ao utilizado na indústria. Porém, este processo é ineficaz em termos de remoção de cor, motivo o qual justifica o estudo de tecnologias complementares.

O efluente industrial foi coletado após o tratamento físico-químico e o sanitário foi coletado *in natura*, ou seja, o efluente foi coletado no final da tubulação, antes que houvesse a mistura com o efluente industrial e sem nenhum tratamento prévio.

## **4.2 Reatores Biológicos**

### **4.2.1. Reatores R1 e R2**

Os reatores R1 e R2 foram utilizados para o tratamento dos efluentes na primeira fase do projeto. Eles foram operados com um efluente final composto de 50% de efluente industrial e 50% de efluente sanitário.

Foram utilizados dois reatores, em paralelo, para se obter uma quantidade de efluente suficiente para a otimização da fotocatalise. Os reatores eram constituídos por provetas de

500 mL de capacidade, volume de trabalho de 400 mL e aeração fornecida por um compressor de ar de 5 W, com capacidade de bombear 5 litros/hora, como demonstrado na Figura 10.



**Figura 10.** Proveta com aeração utilizada para o tratamento biológico.

A fim de se evitar a degradação do efluente industrial por microrgânicos presentes no efluente sanitário, a mistura desses dois efluentes foi feita em frascos de 5 litros, sendo assim a mistura não permanecia mais que 3 dias até passar pelo tratamento biológico.

As análises dos reatores, da primeira fase, foram feitas para cada mudança de efluente. No total foram utilizados 4 frascos de cinco litros de efluente, os quais foram denominados de A1 a A4.

Os reatores foram operados com um tempo de residência hidráulica de 3 horas e com 30 minutos de decantação, com o objetivo de repetir as condições de funcionamento da fábrica.

#### **4.2.2. Reatores R3 e R4**

Os reatores de lodo ativado utilizados depois da fotocatalise (segunda fase), foram denominados R3 e R4, sendo constituídos de provetas de 200 mL, volume de trabalho de 125 mL, já que não havia a necessidade de se tratar um grande volume de efluente. A mesma bomba de ar (utilizada na primeira fase) foi usada para estes reatores. Os reatores utilizados foram semelhantes aos R1 e R2, porém com um volume menor.

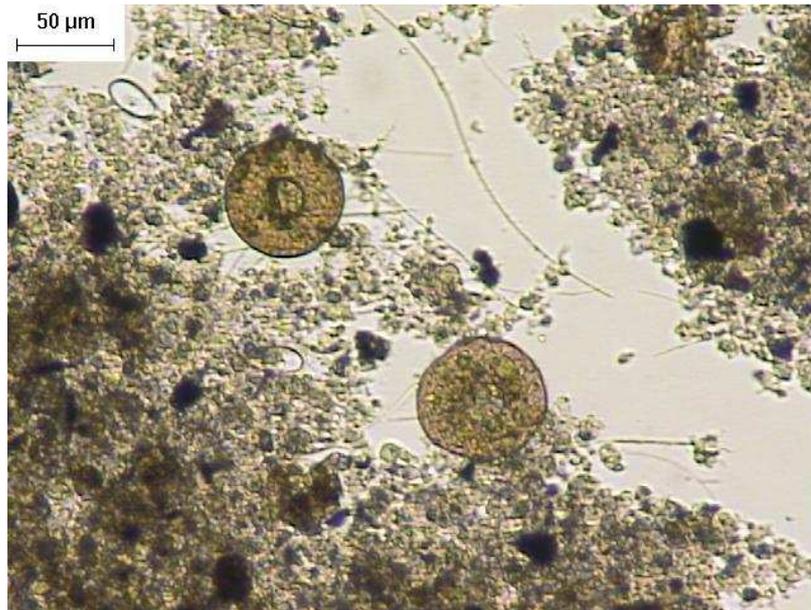
O reator R3 trabalhou com o efluente industrial coletado na fábrica com adição do corante e do efluente sanitário, porém sem o tratamento fotocatalítico. O efluente industrial (com os 3 corantes) tratado no reator R4 foi inicialmente sujeito à fotocatalise, nas condições ótimas. Após a fotocatalise, foi adicionado ao efluente industrial o efluente sanitário e introduzido no reator R4.

Os reatores foram operados com um tempo de residência hidráulica de 3 horas e com 30 minutos de decantação, com o objetivo de repetir as condições de funcionamento da fábrica.

#### **4.2.3. Lodo**

O lodo utilizado foi obtido da Estação de Tratamento de Esgoto da Faber-Castell de forma separada. O lodo da estação de tratamento de efluentes possuía boas características, como é evidenciado na Figura 11, tendo poucos microrganismos filamentosos e um floco bem formado, sendo um lodo estabilizado e com boas características de sedimentação.

O volume de lodo colocado inicialmente foi aproximadamente um terço do volume total de trabalho reator, havendo um período de aclimação de 3 dias, a partir de então foi feito o tratamento.



**Figura 11.** Foto da microscopia do lodo cedida pela Faber-Castell.

Os reatores biológicos de lodo ativado utilizados nessa dissertação em ambas às fases tiveram uma aclimação de três dias com o efluente antes de ser utilizado nas análises. Este curto tempo é justificado, já que o lodo utilizado é o mesmo da estação de tratamento da qual foi coletado o efluente, estando então o lodo já pré-condicionado.

Foram feitas as seguintes análises periódicas para a verificação do desempenho do reator:

— Sólidos Totais (ST): para auxiliar a visualização do decréscimo ou acréscimo de microrganismos no reator, sendo necessária para o cálculo do SV. Esta análise consiste em manter a amostra a  $104^{\circ}\text{C}$  até que toda a água presente evapore, permanecendo no fim apenas os sólidos presentes no lodo (APHA, 2005).

— Sólidos Voláteis (SV): após a amostra permanecer a  $104^{\circ}\text{C}$  e ser medida sua massa, ela é levada à mufla onde fica por um dia a  $550^{\circ}\text{C}$  e então sua massa é medida novamente. A diferença da massa inicial para a final é quase que em sua totalidade de matéria orgânica; sendo assim, pode-se relacionar esse resultado com o aumento ou a diminuição da quantidade de microrganismos (APHA, 2005).

— Volume Final de Lodo (VFL): essa análise é importante para visualizar o volume que o lodo ocupa após 30 minutos de decantação; quanto menor o volume ocupado pelo lodo melhor a eficiência do reator, desde que os SV não se alterem.

— Relação Alimento/Microrganismos (A/M): parâmetro geralmente utilizado para caracterização e planejamento de condições do projeto e operação do sistema, é uma relação entre a DBO adicionada no processo pelos SV em um dia. A relação é importante para saber se existe um excesso ou falta de alimentação do reator ou se a quantidade de microrganismos é pequena comparando-se a entrada de matéria orgânica (METCALF; EDDY, 1991). Como neste trabalho não foram realizadas análises de DBO, foi então calculada a faixa de DBO do efluente, levando-se em conta que a DBO é maior que a DQO removida e menor que a DQO inicial.

— Índice Volumétrico de Lodo (IVL): o índice é a divisão do valor do VFL (em mL) por ST (em g). Essa análise é importante para se observar o volume que um grama de lodo ocupa, sendo uma relação importante para a qualidade do lodo, já que quanto mais compacto o lodo, melhor (GRADY et al., 1999).

### **4.3 Reator Fotocatalítico**

Para a fotocatalise foi utilizada uma câmara de irradiação, com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 250 W (Philips HPL-N), conforme mostrado na Figura 12. A distância da lâmpada à superfície da lâmina de efluente foi de 20 cm.

O volume efetivo do reator utilizado foi de 100 mL, com um agitação magnética de 45 rpm. O reator possui um controle de temperatura, proporcionado por um banho térmico, que permite o controle desse parâmetro. Para a minimização da formação de ozônio dentro da unidade reacional há um sistema de circulação de ar, produzido por duas ventoinhas, uma na lateral direita da unidade, responsável pela insuflação de ar e outra na parte superior, responsável pela exaustão de ar. O sistema também possui uma bomba de ar com vazão máxima de 5 litros por hora.



**Figura 12.** Sistema utilizado para a fotocatalise heterogênea.

Foram feitas otimizações nos fatores: temperatura, concentração do catalisador e pH. Também foi observada a melhor opção para este sistema, ou seja, a fotocatalise como pré- ou pós-tratamento de um reator de lodo ativado.

#### **4.4 Análise de Eficiência dos Reatores**

Para se avaliar a eficiência da degradação do efluente, foram utilizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), tendo como finalidade avaliar o grau de degradação da matéria orgânica. O teste citado foi realizado segundo a metodologia sugerida pelo APHA (2005).

A mineralização da matéria orgânica foi determinada através de análises de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), realizadas em um aparelho TOC-Vcph Total Organic Carbon Analyzer da SHIMADZU disponível no IQSC.

Utilizando-se as análises de DQO e o COD, foi possível calcular o número médio de oxidação do carbono (MOC), conforme Vogel et al. (2000). Com ele é possível avaliar o nível médio de oxidação da matéria orgânica presente em solução. Este cálculo é feito pela Equação 13, a partir da qual o MOC varia de +4 (equivalente ao  $\text{CO}_2$ ) a -4 (equivalente ao  $\text{CH}_4$ ).

$$MOC = 4 - 1,5 \frac{DQO}{TOC} \quad (13)$$

O descoramento do efluente foi acompanhado por análises espectrofotométricas na região do UV/Visível, modelo Cary Win UV Scan Application da VARIAN, onde foi integrada a área do espectro nos comprimentos de onda 400 a 700 nm, produzindo uma medida indireta da cor.

Foram realizados testes de ecotoxicidade para se verificar a possível geração ou diminuição de compostos tóxicos no efluente durante o tratamento fotocatalítico. Essas análises foram feitas de acordo com as metodologias propostas por Ortega et al. (1996) e Rossi e Beltrami (1998), nas quais foram utilizadas sementes de *Lactuca sativa*. As sementes foram previamente lavadas com uma solução de hipoclorito de sódio 0,1% por 20 minutos, seguida de três lavagens com água mineral de 10 minutos cada.

Em seguida, colocaram-se discos de papel de filtro em placas de Petri. Os filtros foram então umedecidos com 2 mL de 5 diferentes diluições do efluente e a eles adicionadas 10 sementes. As sementes foram incubadas, no escuro, a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  por 5 dias.

Após o período de incubação, mediu-se o hipocótilo (segmento entre o cotilédone e a raiz) das sementes que germinaram, e o Índice de Germinação (%) foi utilizado como variável resposta, conforme mostrado na Equação 14, onde:  $G_A$  é o número de sementes que germinaram,  $L_A$  é o comprimento em mm dos hipocótilos nas amostras,  $G_C$  é o número de sementes que germinaram no controle e  $L_C$  é o comprimento em mm dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996, ROSSI e BELTRAMI, 1998). A ecotoxicidade foi avaliada em utilizando o método de Spearman-Kärber ajustado (HAMILTON et al., 1977).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (14)$$

## **4.5. Planejamento Experimental**

Um dos principais problemas para quem faz experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse, ou seja, observar a resposta (por exemplo, o rendimento da reação) de um sistema após a variação de algum fator (por exemplo: pH, temperatura, entre outros).

O sistema atua como uma função, que opera sobre as variáveis de entrada e produz como saída às respostas observadas. Quando se analisa tal sistema se tem como objetivo descobrir esta função. Para se observar a função é necessária uma estratégia, na qual com um mínimo de experimento seja possível encontrá-la.

A primeira coisa que se deve fazer no planejamento de um experimento é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Para identificá-los, é necessário se ter com o máximo de clareza possível, o objetivo que se pretende alcançar.

Serão descritos no próximo tópico os planejamentos fatoriais de 2 níveis, que são muito úteis como ferramenta para o planejamento de experimentos, sendo importantes para investigações preliminares rápidas e eficazes, quando se pretende determinar se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, não se tendo a preocupação de se definir rigorosamente qual é o valor desta influência.

### **4.5.1. Planejamento Fatorial**

Os planejamentos fatoriais são muito simples de serem executados e depois amplificados para formar um planejamento mais sofisticado, caso seja necessário. Para que o planejamento fatorial funcione, é necessário um grande conhecimento teórico do experimento para que se possa escolher os fatores e faixas de níveis a serem utilizados.

Para se calcular o número de experimento a serem realizados no planejamento fatorial completo, multiplica-se os números de níveis dos fatores, já que é necessário realiza experi-

mento com todas as combinações possíveis. Por exemplo, se foi escolhido 3 níveis do fator 1 e 5 níveis do fator 2, o número mínimo de experimentos para se fazer um planejamento completo é 15.

O planejamento fatorial mais simples é o que utiliza apenas 2 níveis. Sendo assim, pode-se simplificar a equação do número de experimentos, conforme a Equação 15.

$$\text{Número de Experimentos} = 2^f \quad (15)$$

Para que os níveis tenham a mesma importância, é necessário que sejam codificados, como é demonstrado na Tabela 4, onde o maior nível é designado por +1 e o nível como menor valor com -1, em um planejamento com 2 níveis e 3 fatores. Se houver a necessidade de ser usar mais níveis, pode-se utilizar a Equação 16 para calculá-los, na qual  $x_i$  corresponde ao valor da variável codificada,  $X_i$  é o valor (máximo ou mínimo) adotado para a variável,  $X_{i0}$  é o valor médio entre dos dois níveis estudados e  $\Delta X_i/2$  é a metade da amplitude da variação, que corresponde à diferença entre o valor superior e o valor inferior.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i/2} \quad (16)$$

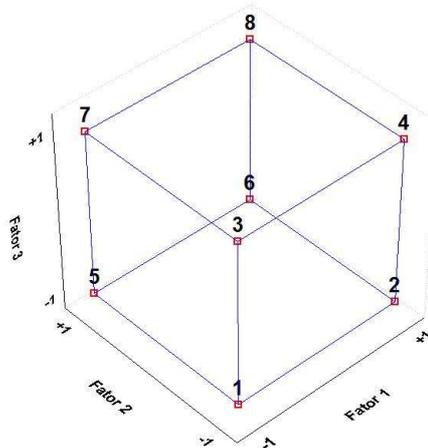
A Tabela 4 demonstra um exemplo de três variáveis em dois níveis codificados.

**Tabela 4.** Exemplo de um planejamento fatorial  $2^3$ .

Experimentos	Fatores		
	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para que o planejamento seja feito minimizando-se os erros sistemáticos, é importante que os experimentos sejam realizados de forma aleatória.

Tendo sido efetuado os experimentos do planejamento, este pode ser representado graficamente em terceira dimensão, no caso dos planejamentos  $2^3$ . A Figura 13 demonstra o modelo do gráfico que permite a fácil visualização da tendência da respostas em relação às variáveis, sendo possível escolher o próximo procedimento experimental a ser tomado, podendo-se observar a importância de cada variável e se estas são significativas ao processo. Os números de 1 a 8 encontrados no vértice do cubo geralmente são substituídos pela resposta obtida no planejamento experimental.



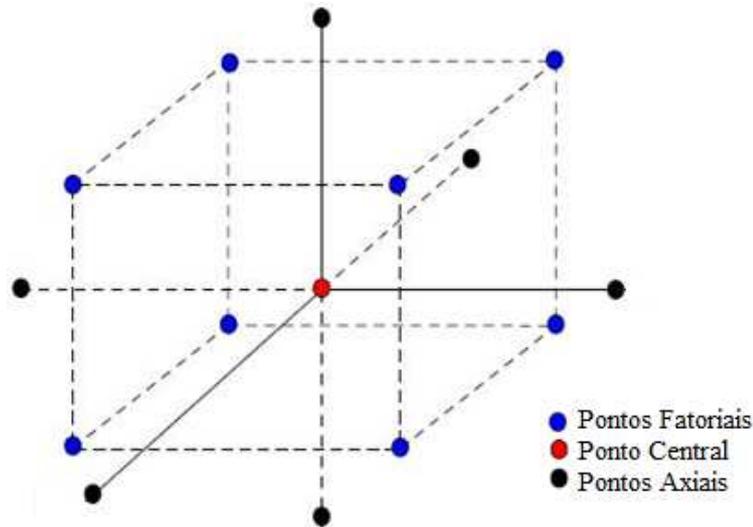
**Figura 13.** Exemplo de um gráfico em forma de cubo para o planejamento experimental  $2^3$ .

#### **4.5.2. Planejamento Composto Central**

Tendo sido escolhida a faixa de trabalho, pelo planejamento fatorial, pôde-se então realizar um planejamento, no qual fosse possível construir uma superfície de resposta.

O planejamento composto central é constituído por uma parte fatorial (ou cúbica), uma parte axial e o ponto central, onde são feitas as réplicas do experimento, como demonstrado na Figura 14, que exemplifica um planejamento com 3 fatores, onde é possível visualizar a

presença de 8 experimentos do planejamento cúbico, mais 4 experimentos em pontos axiais e a presença de um ponto central, no qual geralmente são adicionadas as replicatas.



**Figura 14.** Esquema representativo do planejamento composto central. Adaptado de Cho e Zoh (2007).

Tendo sido efetuado o planejamento, foi possível a construção de uma curva que predissesse os resultados nas demais regiões estudadas, de acordo com a metodologia citada por Neto, Scarminio e Bruns (2007).

A “validação” estatística da curva para fins de predição foi feita através do valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), da relação entre a variação explicada pelo modelo e a máxima variação explicada,  $MQ_R/MQ_r$ , onde  $MQ_R$  é a média quadrática da regressão e  $MQ_r$  é a média quadrática dos resíduos. Quanto maior é essa razão em relação ao F crítico calculado, melhor é o modelo para descrever os experimentos. Também foi importante observar a razão entre  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ , onde  $MQ_{faj}$  é a média quadrática da falta de ajuste e  $MQ_{ep}$  é a média quadrática do erro puro. Quanto menor essa relação melhor é o modelo para descrever os experimentos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Fotocatálise Pós-Tratamento do Reator De Lodo Ativado

#### 5.1.1. Lodo Ativado

Como esperado, o reator de lodo ativado obteve uma boa remoção de matéria orgânica nas quatro amostras de efluentes. Os resultados de DQO são apresentados na Tabela 5 e as condições dos reatores R1 e R2 são apresentadas na Tabela 6..

**Tabela 5.** DQO de entrada e saída do efluente no reator biológico.

Amostras	DQO	
	Entrada	Saída
A1	700	79
A2	700	52
A3	681	78
A4	607	62
Média	672	68
Remoção média (%)	90	

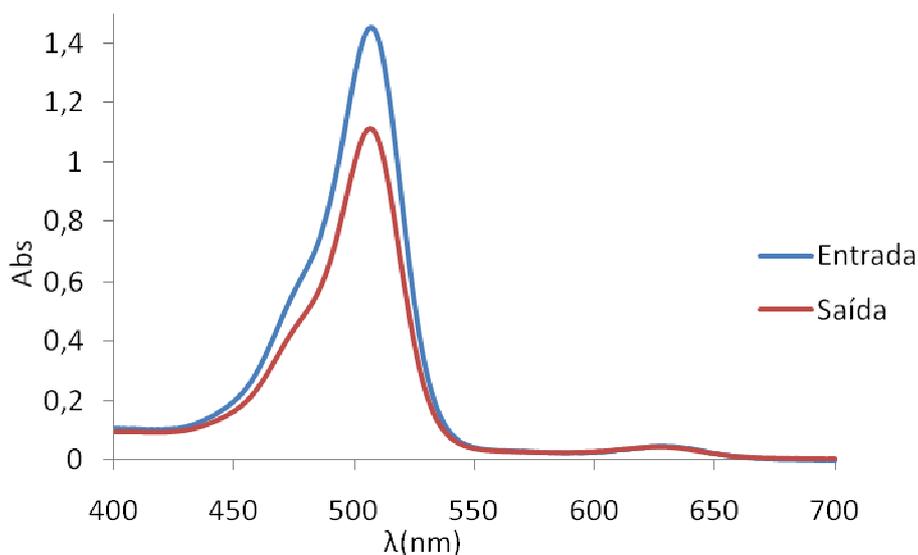
**Tabela 6.** Condições dos dois reatores de lodo ativado estudado.

Amostra	Reator	ST	SV	VFL	IVL	A/M ( $\text{g}_{\text{DQO}} \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \text{d}^{-1}$ )	
		( $\text{g L}^{-1}$ )	( $\text{g L}^{-1}$ )	(mL)	( $\text{mL}_{\text{VFL}} \text{g}_{\text{SV}}^{-1}$ )	Máxima	Mínima
A1	R1	8,97	5,09	450	88	1,10	0,98
	R2	8,91	5,10	425	83	1,10	0,97
A2	R1	7,95	4,76	350	73	1,18	1,09
	R2	8,55	4,79	375	78	1,17	1,08
A3	R1	8,11	4,52	325	72	1,21	1,07
	R2	7,89	4,30	275	64	1,27	1,12
A4	R1	6,34	3,73	250	67	1,30	1,17
	R2	8,55	4,37	262	60	1,11	1,00
Média		8,10	4,61	350	76	1,16	1,05

Os valores de IVL e VFL ficaram entre os valores sugeridos por Grady et al. (1999), para um reator com boas condições de sedimentação. Houve uma leve tendência de queda na concentração de SV e ST, apesar desta sugerir que o lodo ainda não está adequadamente adaptado ao efluente, a eficiência do processo teve pouca alteração, com isso não foram descartados os efluentes tratados por A1 e A2.

Os valores do índice A/M ficaram um pouco acima do estipulado pela literatura, que é de 0,03 a 1,00 (VON SPERLING, 1996b). Porém, o tratamento manteve-se em uma faixa boa de remoção da matéria orgânica, ou seja, de 85 a 95% (METCALF; EDDY, 1991).

Apesar da boa remoção da matéria orgânica, não houve uma significativa remoção de cor no reator de lodo ativado, como apresentado na Figura 15. Tal fato também foi observado no reator da indústria de origem do efluente.



**Figura 15.** Espectro do efluente industrial com o efluente sanitário antes e após o tratamento biológico.

Ao se integrar os espectros de 400 a 700 nm, tem-se uma medida indireta da coloração do efluente. Verifica-se então que houve uma redução de 22%.

Sendo comprovada, em laboratório, a baixa remoção da cor do efluente e a necessidade de um tratamento complementar ao reator biológico, foi avaliado e otimizado o processo oxidativo avançado em estudo ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).

### **5.1.2. Fotocatálise**

A otimização da fotocatalise foi feita avaliando-se três parâmetros: pH, temperatura e concentração do catalisador. A avaliação inicial foi feita utilizando o planejamento experimental com três fatores em dois níveis, que foram inicialmente escolhidos com base na literatura.

O pH foi escolhido na tentativa de se avaliar situações onde o pH estivesse levemente ácido ou básico (5 e 9). Tomou-se por base temperaturas de trabalho em regiões tropicais (30 e 40°C). Como há várias concentrações de trabalho de dióxido de titânio descritas na literatura, foram escolhidas inicialmente as concentrações de 0,1 e 1 g L<sup>-1</sup>, tentando-se abranger as menores concentrações geralmente utilizadas (LEGRINI et al., 1993).

Os testes iniciais revelaram que um tempo adequado para o estudo da otimização deste processo era de 20 minutos.

### **5.1.3. Planejamento Experimental**

O resultado do planejamento experimental é expresso na Figura 16, onde é possível observar que o maior descolorimento foi obtido em pH ácido e com a concentração de dióxido de titânio de 1 g L<sup>-1</sup>.

A temperatura teve a menor influencia no processo, já que em todos os vértices a mudança na eficiência da remoção foi pequena quando este parâmetro é avaliado. Foi então estabelecido e fixado a temperatura de 25°C para as posteriores avaliações, já que esta é uma temperatura média de entrada do efluente na estação de tratamento da indústria.

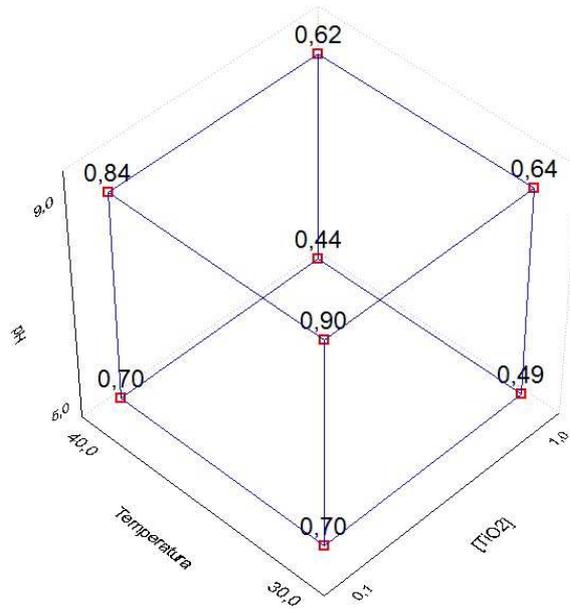


Figura 16. Resultados do planejamento experimental  $2^3$ , expresso em Cor/Cor 0.

#### 5.1.4. Avaliação do pH e Concentração do Catalisador no processo

Tendo sido descartada a temperatura como variável significativa, foram feitas análises observando-se a variação na remoção de cor alterando-se as outras variáveis, pH e concentração de titânia, como é demonstrado na Tabela 7.

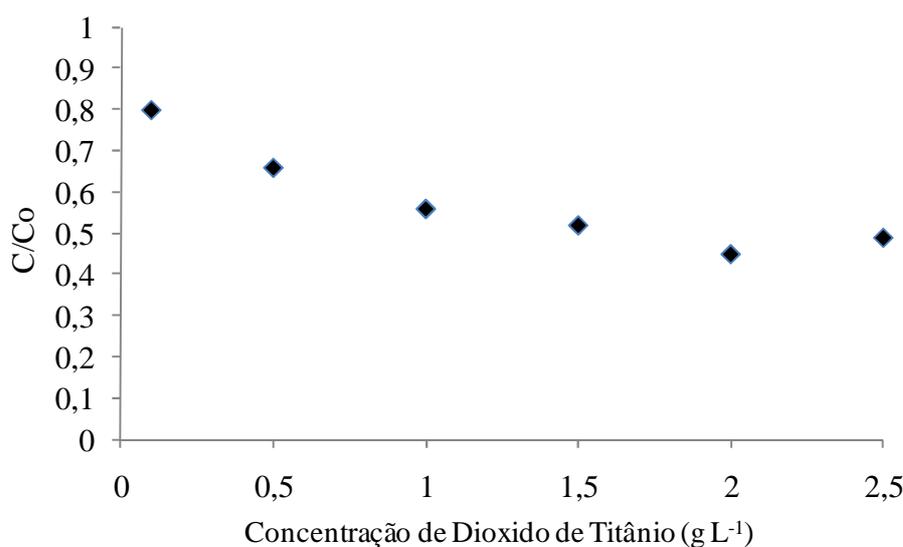
Tabela 7. Remoção da cor do efluente em diferentes pH e concentrações de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{g L}^{-1}$ ).

pH	$\text{TiO}_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	Remoção de Cor (%)
7	0,1	26
7	1,0	51
5	1,0	50
5	0,1	30
9	0,1	10
9	1,0	35

Foi possível comprovar que a melhor opção para este tratamento é realmente em pH ácido, porém existe pouca diferença na eficiência do processo para o pH neutro. Foi então

escolhido o pH 7, pois descarta a necessidade de alteração do pH, tanto para a fotocatalise, como para o descarte do efluente no ambiente.

Com o pH definido, foi então feita a avaliação da concentração do catalisador, a qual é representada na Figura 17. É possível observar-se que a maior remoção de cor foi alcançada com a concentração de  $2 \text{ g L}^{-1}$  (55%).



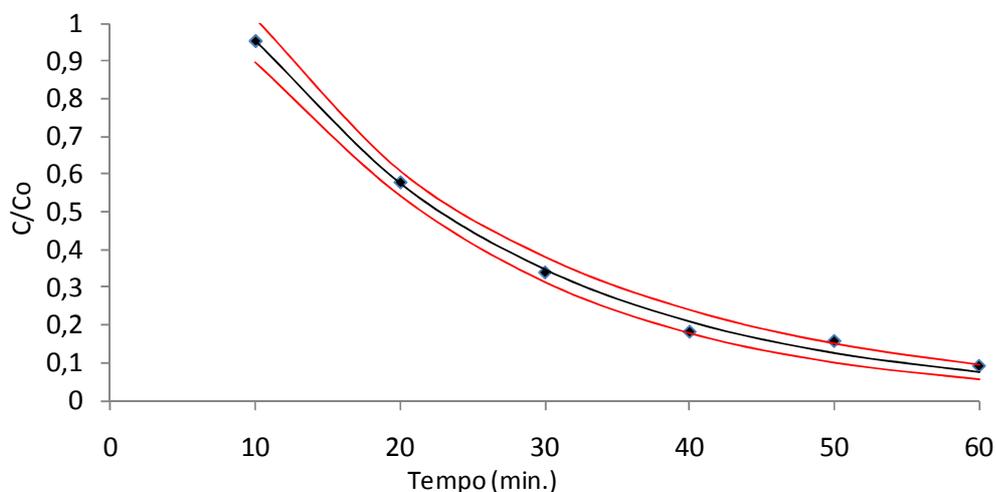
**Figura 17.** Remoção da cor (%) com diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.1.5. Cinética

Com ponto escolhido para a fotocatalise encontrado ( $\text{pH} = 7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $C_{\text{TiO}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ), foram realizados experimentos cinéticos. Construiu-se um gráfico das áreas dos espectros por tempo de fotocatalise (Figura 18), sendo possível avaliar que o modelo que melhor descreve o descoloramento do efluente, a partir dos 10 minutos iniciais, é o de uma reação de pseudo-primeira ordem, com um  $R^2 = 0,996$  e uma constante de velocidade ( $k$ ) de  $(5,0 \pm 0,57) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

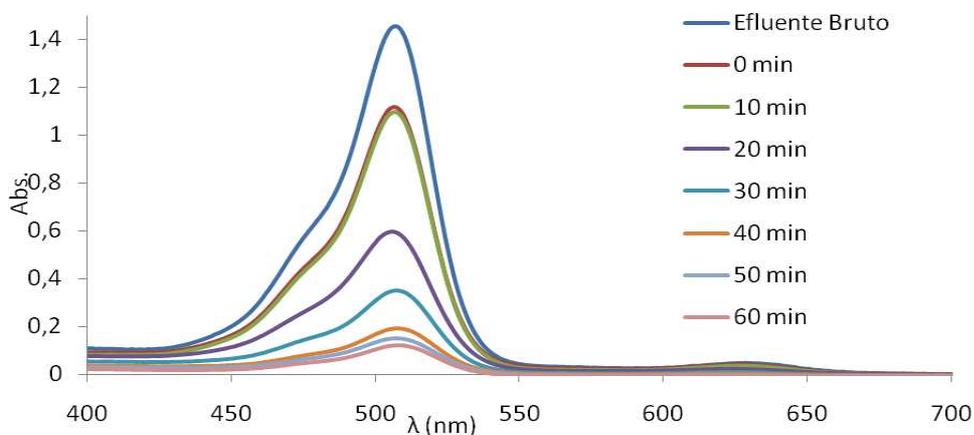
O fato de os primeiros 10 minutos de fotocatalise não estar seguindo o modelo descrito, pode ser justificado pela degradação que não alterem a cor do efluente.

Ao final de 60 minutos de reação, obteve-se uma eficiência na remoção total de cor de 93%. Esse mesmo tempo também foi utilizado por vários autores, como é o caso de Tang e An (1995), que obtiveram uma eficiência maior que 90% de remoção dos corantes Acid Blue 40, Basic Yellow 15, Direct Blue 87, Direct Blue 160, and Reactive Red 120 em um efluente sintético. Não foram encontrados na literatura trabalhos relativos ao acoplamento do tratamento biológico e do fotocatalítico para o tratamento de efluentes reais contendo corantes, para fins de comparação.



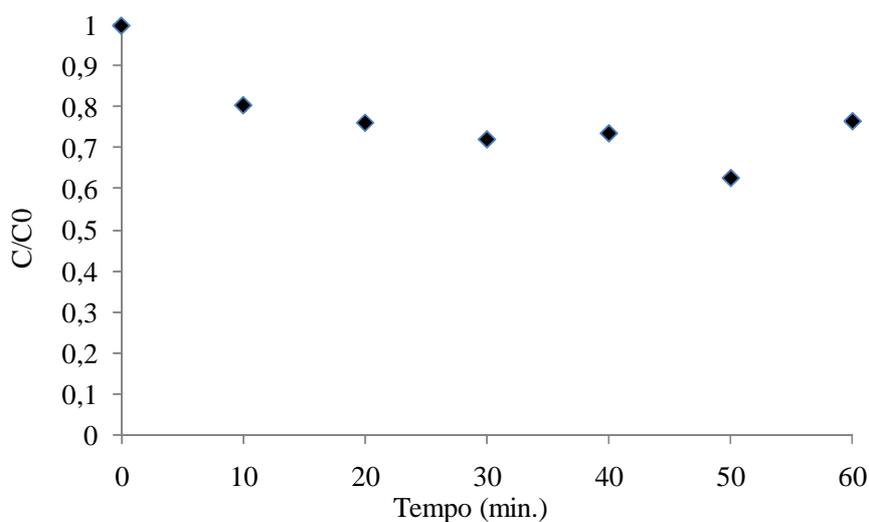
**Figura 18.** Decaimento da cor do efluente em relação ao tempo de fotocatalise.

A Figura 19 demonstra o decaimento dos espectros dos efluentes na região do visível, sendo possível observar o descoloramento do efluente ao longo do tratamento físico-químico.

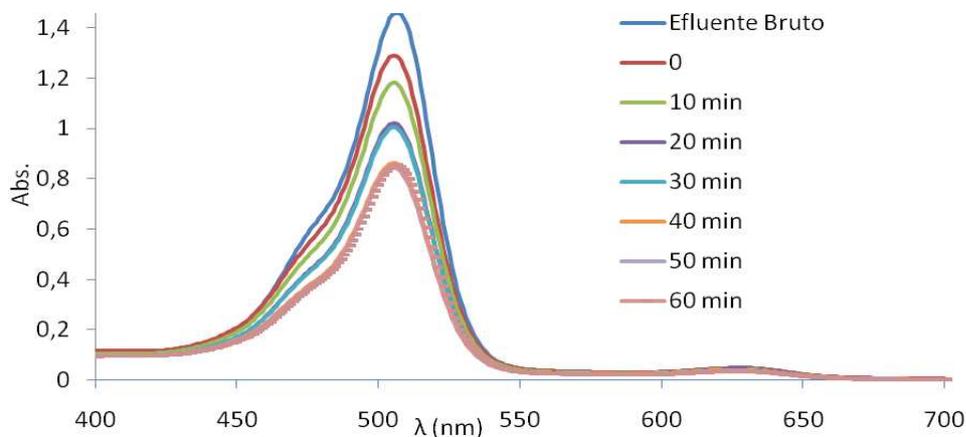


**Figura 19.** Espectros do descoloramento do efluente nos diferentes tempos de fotocatalise.

Para se verificar o efeito da fotólise no processo de descoloramento do efluente, foram realizados testes de irradiação sem a adição do catalisador. A Figura 20 apresenta a cor residual em função do tempo de irradiação. Na Figura 21 é possível observar-se o decaimento do espectro do efluente durante a fotólise. Verifica-se que a fotólise é pouco significativa no descoloramento do efluente, sendo que em 60 minutos o descoloramento é de aproximadamente 20%.

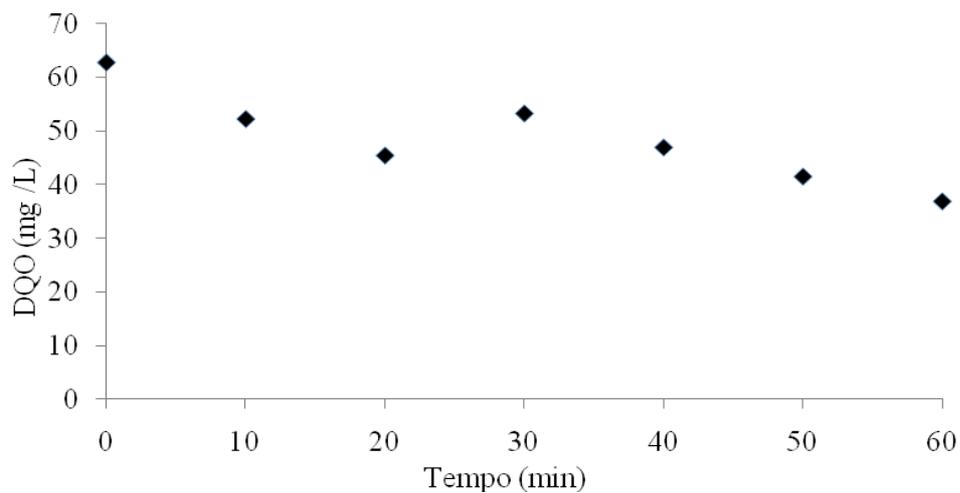


**Figura 20.** Decaimento da cor residual do efluente causado pela fotólise do corante.



**Figura 21.** Espectros do descoloramento do efluente nos diferentes tempos de fotólise.

Tendo sido verificada a pouca contribuição da fotólise para o tratamento do efluente, foram feitas análises complementares para avaliar a degradação de compostos orgânicos no efluente pela fotocatalise heterogênea. O resultado das análises de DQO para cada tempo de irradiação é apresentado na Figura 22, onde é possível verificar-se que além da alta remoção de cor conseguida (93%), houve uma remoção adicional de DQO durante o processo (40%).

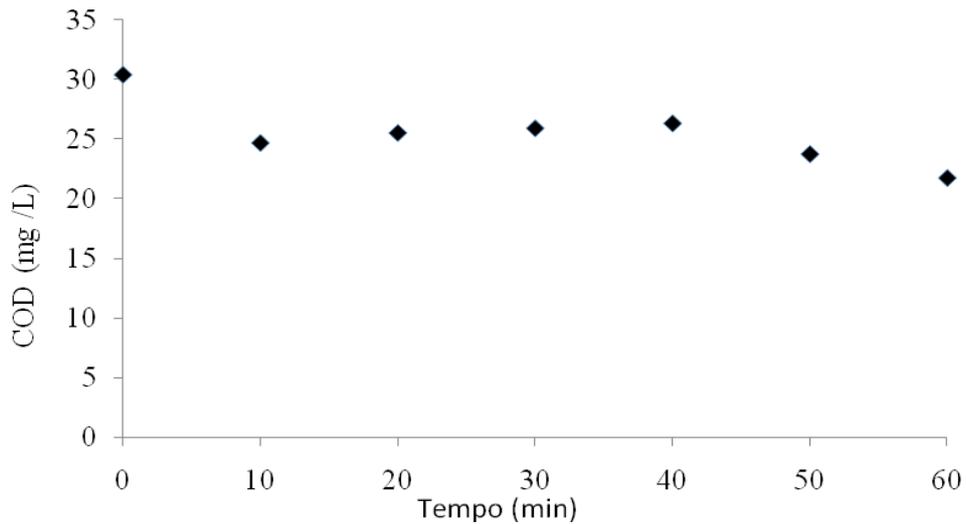


**Figura 22.** Demanda química de oxigênio em diferentes tempos de fotocatalise.

Também é possível observar-se na Figura 22, que existe um aumento da DQO entre 20 e 30 minutos de irradiação. Esse fenômeno pode ser explicado levando-se em consideração o trabalho de Baker et al. (1999), no qual é demonstrado que, para um grande número de compostos, a DQO medida é diferente da DQO teórica devido à baixa degradabilidade destes nas condições do teste. Sendo assim, é possível que no começo do tratamento existissem compostos orgânicos que não foram oxidados completamente nas análises de DQO e que ao longo do tratamento foram quebrados em compostos que são detectados no teste.

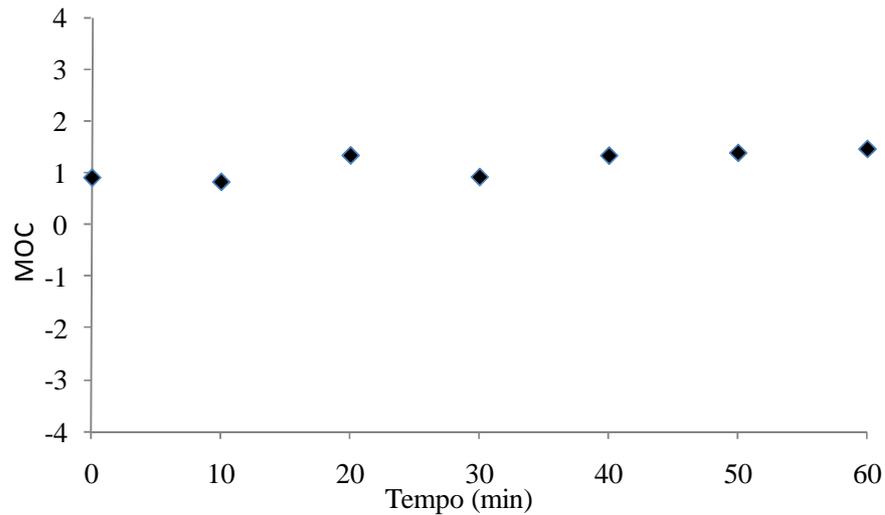
Outra possível explicação para o aumento da DQO no processo é dada por García-Ripoll et al. (2007), onde os autores afirmam que o aumento da matéria orgânica pode ser devido à adsorção no catalisador, que ao longo do processo é liberada em solução novamente após a oxidação parcial dos compostos.

Para evidenciar a possível oxidação total da matéria orgânica durante a fotocatálise, foram feitas análises de carbono orgânico dissolvido para os diferentes tempos de fotocatálise, as quais estão apresentadas na Figura 23. Existindo uma mineralização de aproximadamente 30% em 60 minutos.



**Figura 23.** Carbono orgânico dissolvido durante a fotocatálise.

A Figura 24 apresenta a evolução do número médio de oxidação do carbono (MOC), sendo possível avaliar que não houve uma variação significativa. Esse fenômeno pode ser explicado levando-se em consideração que o efluente passou por um tratamento oxidativo antes da fotocatálise.



**Figura 24.** Numero médio de oxidação da matéria orgânica em função do tempo de fotocatalise.

### 5.1.6 Ecotoxicidade

Tendo sido avaliada a oxidação da matéria orgânica, foi feita a análise da ecotoxicidade do efluente, para se avaliar se houve alteração depois do processo. A  $CE_{50}$  inicial foi de  $47^{+8,9}_{-7,5}$  % e, após 60 minutos de fotocatalise, o efluente se tornou não tóxico para o organismo testado. A fotocatalise não só não aumentou a toxicidade do efluente, como tornou o efluente atóxico, o que é muito importante para o processo, já que o efluente seria descartado em um corpo receptor após esta fase do tratamento.

### 5.1.7 Conclusão do Reator Fotocatalítico como pós-tratamento

É possível afirmar-se que o acoplamento do reator de lodo ativado e do reator fotocatalítico foi eficiente para a remoção da cor e obtendo-se uma remoção parcial da matéria orgânica. Além disso, houve a total remoção da ecotoxicidade do efluente com sessenta minutos de reação.

## 5.2 Fotocatálise Pré-Tratamento Do Reator De Lodo Ativado

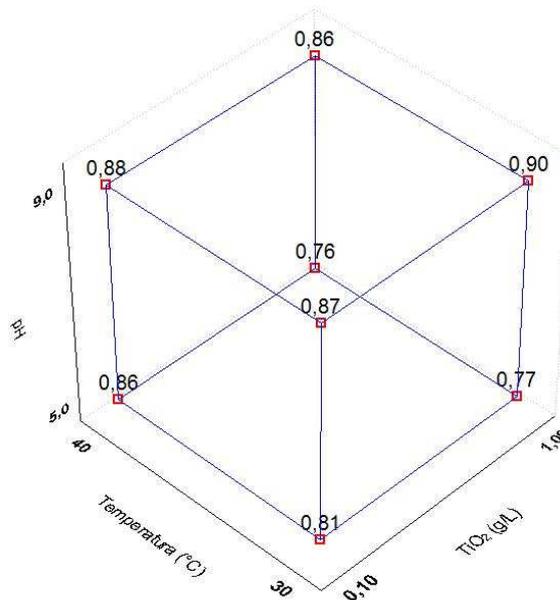
### 5.2.1. Planejamento Experimental

O efluente coletado para a segunda etapa do processo continha maior coloração que o efluente industrial utilizado na primeira parte do tratamento. Mesmo assim, foram adicionados a ele os três corantes da primeira etapa.

Foram realizados experimentos prévios, a partir dos quais foi possível se observar que um tempo de reação adequado para se notar a influência dos parâmetros na variável-resposta remoção de cor era de 40 minutos.

Para a otimização do processo foi realizado um planejamento experimental 2<sup>3</sup>, no qual foram utilizados como parâmetros: temperatura, pH e concentração do catalisador. Os mesmos níveis do planejamento inicial do reator como pós-tratamento foram utilizados, ou seja, valores de temperatura de 30 e 40°C, concentração do catalisador de 0,1 e 1 g L<sup>-1</sup> e pH nos valores de 5 e 9.

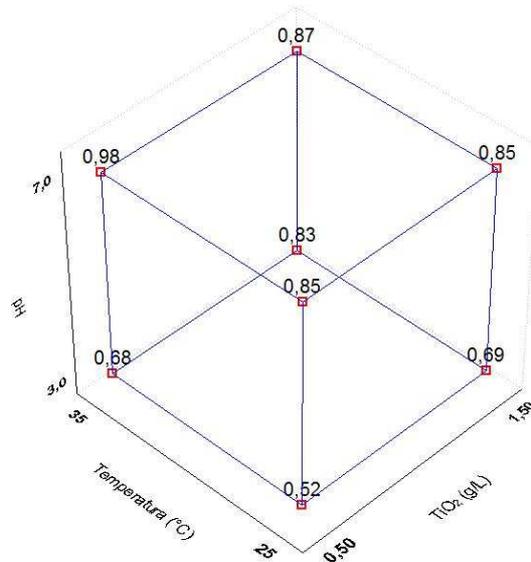
A Figura 26 apresenta o cubo resultante do primeiro planejamento experimental, expresso em  $Cor/Cor_0$ , ou seja, a cor residual normalizada do efluente. É possível observar que o melhor ponto para a degradação dos corantes foi o encontrado com pH 5, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador e na temperatura de 40°C. Não foi possível avaliar com segurança o efeito do pH e da temperatura no processo, já que não apresentaram um padrão de comportamento facilmente observável.



**Figura 25.** Resultados do 1º planejamento experimental 2<sup>3</sup>, do POA como pré-tratamento (expresso em Cor/Cor<sub>0</sub>).

Na tentativa de se encontrar um padrão de comportamento para as variáveis independentes estudadas, principalmente pH e temperatura, elaborou-se um novo planejamento experimental 2<sup>3</sup>. O ponto correspondente ao melhor resultado de degradação obtida foi utilizado como centro do novo planejamento, porém com o menor valor para temperatura, já que esta não contribuiu significativamente para a eficiência do processo, causando uma variação de apenas 1% na remoção de cor com um aumento de 10°C da temperatura.

Os níveis utilizados para este planejamento foram: temperatura de 25 e 35°C, pH 3 e 7 e concentração de dióxido de titânio de 0,5 e 1,5 g L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 27, a partir da qual pode-se afirmar que as melhores condições para o tratamento do efluente estão em pH ácido, concentração de dióxido de titânio entre 0,5 e 1,5 g L<sup>-1</sup> e que a temperatura teve a menor influência no processo, sendo escolhido a temperatura ambiente de 25°C para os testes subsequentes.



**Figura 26.** Resultados do 2º planejamento experimental 2<sup>3</sup>, do POA como pré-tratamento (expresso em Cor/Cor<sub>0</sub>).

A partir dos resultados obtidos com o segundo planejamento experimental 2<sup>3</sup>, foi possível estimar novos valores para as variáveis pH e concentração de dióxido de titânio, permitindo assim a elaboração de um planejamento composto central.

### 5.2.2. Planejamento Composto Central

Tendo sido escolhido a região a ser analisada, foi então feito um planejamento composto central com duas variáveis (pH e concentração do dióxido de titânio), tendo como variável-resposta a remoção da cor do efluente. As variáveis foram codificadas de acordo com a Tabela 8.

**Tabela 8.** Níveis codificados para o planejamento composto central.

Fatores	Níveis				
	- 1,414	- 1	0	+ 1	+ 1,414
pH	2,9	3,5	5,0	6,5	7,1
C <sub>TiO2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	0,33	0,50	0,90	1,30	1,46

A Tabela 9 apresenta os resultados do planejamento composto central. Com eles foi possível encontrar um polinômio responsável por descrever a variável resposta remoção de cor. Para isto utilizou-se o Sotware Statistica 7.0, no modo de estimativa não-linear.

**Tabela 9.** Dados do planejamento composto central.

pH	C <sub>TiO2</sub>	Cor/Cor <sub>0</sub>
3,5	0,50	0,779
2,9	0,90	0,826
5,0	0,90	0,858
3,5	1,30	0,646
6,5	0,50	0,849
7,1	0,90	0,967
5,0	0,90	0,557
5,0	0,33	0,843
5,0	0,90	0,865
6,5	1,30	0,904
5,0	1,46	0,848
5,0	0,90	0,809

Na Equação 14, z representa a variável remoção de cor, X a variável pH e Y a concentração de dióxido de titânio utilizado em g L<sup>-1</sup>. Pode-se observar que apenas o parâmetro 0,09Y não é estatisticamente significativo, no entanto, este é utilizado para a elaboração do polinômio visto que o fator Y contribui em outros dois parâmetros.

$$z = 15,54 - 11,45X + 0,09Y - 4,69XY + 7,65X^2Y^2 - 2,60X^2 + 3,24X^3 \quad (14)$$

$\pm 1,35$        $\pm 3,37$        $\pm 1,07$        $\pm 1,50$        $\pm 1,97$        $\pm 1,26$        $\pm 2,13$

Pode se também confirmar o ajuste do modelo matemático proposto (Equação 14) por meio da análise da Tabela ANOVA (Tabela 10).

Observa-se que o modelo proposto para a variável-resposta remoção de cor foi responsável por explicar 95,7% da variação (R<sup>2</sup>), valor obtido pela razão SQ<sub>R</sub>/SQ<sub>T</sub> (soma quadrática da regressão dividida pela soma quadrática total). O máximo de variação teórica explicável foi de 97,1%, valor muito próximo ao obtido com R<sup>2</sup>, justificando assim o ajuste do modelo.

**Tabela 10:** Análise da Variância para a cor residual do efluente.

Fonte de Variação	SQ	Nº de g.l.	MQ
Regressão	609,0	6	101,5
Resíduos	27,3	4	6,821
Falta de ajuste	9,1	2	4,543
Erro puro	18,2	2	9,100
Total	636,2	10	
% de variação explicada ( $R^2$ )	0,957		
% máxima de variação explicável	0,971		

É importante o valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  (média quadrática da regressão dividida pela média quadrática dos resíduos) para se verificar o grau de ajuste do modelo. Essa razão, quando comparada ao valor do F crítico, deve ser maior do que ele. Para este modelo, encontra-se um valor para a razão  $MQ_R/MQ_r$  de 14,88, e como o valor calculado para o  $F_{6,4}$  foi de 6,16, tem-se portanto uma razão cerca de 2,5 vezes maior.

Também é importante que a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  seja menor que o correspondente F crítico. O valor da razão foi 0,499 e o  $F_{2,2}$  calculado tem o valor 19. Logo, a razão é aproximadamente 40 vezes menor.

Verifica-se que, a partir dos resultados encontrados para as duas razões e comparação com os respectivos F críticos, o modelo pode ser considerado validado. Entretanto, como  $MQ_R/MQ_r$  não é pelo menos 10 vezes maior do que  $F_{6,4}$ , o modelo não pode ser usado para se fazer previsões.

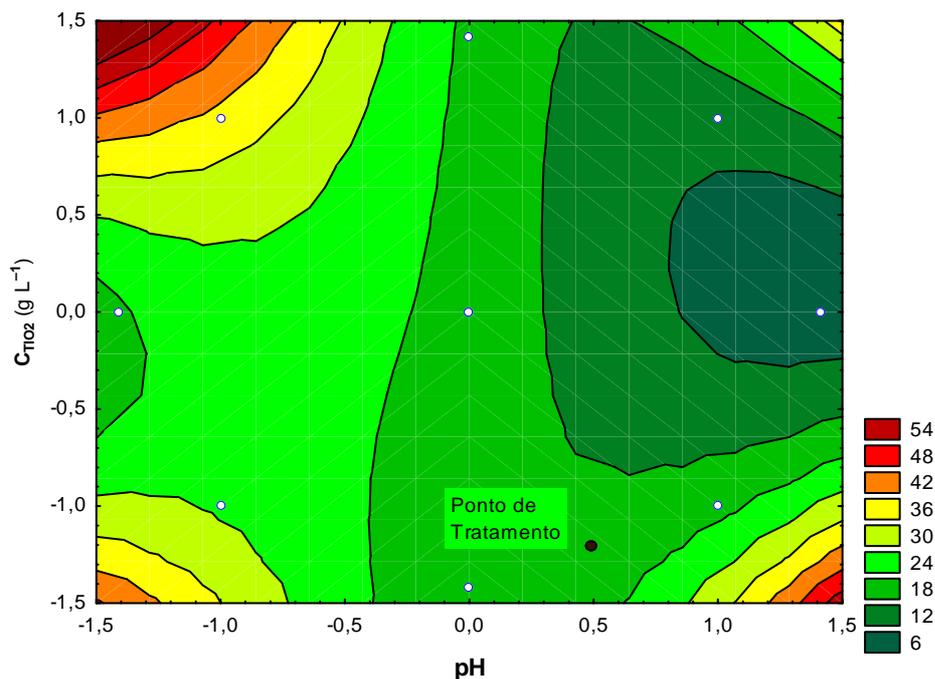
Foi então construído um gráfico utilizando a Equação 14, conforme mostrado nas Figuras 28 e 29. Na Figura 28, é possível observar que a melhor remoção de cor encontra-se em pH muito baixo, fazendo com que a escolha do ponto ótimo não fosse somente em função do ótimo de remoção.

Tendo em vista que o tratamento utilizado é um pré tratamento de um reator biológico e que este necessita de um pH próximo a neutralidade, não é interessante que a fotocatalise seja realizada em pH muito baixo.

A Figura 28 indica que a maior eficiência de remoção de cor ocorre em pH próximo a 3 (correspondente ao valor codificado de - 1,0). No entanto, com o ideal de se trabalhar perto da neutralidade, optou-se por escolher um ponto na superfície-resposta, apresentada na Figura 29, no qual o pH fosse mais adequado e em cujas vizinhanças a remoção de cor não fosse muito alterada por pequenas variações nos fatores (o que tornaria o processo robusto do ponto de vista operacional).

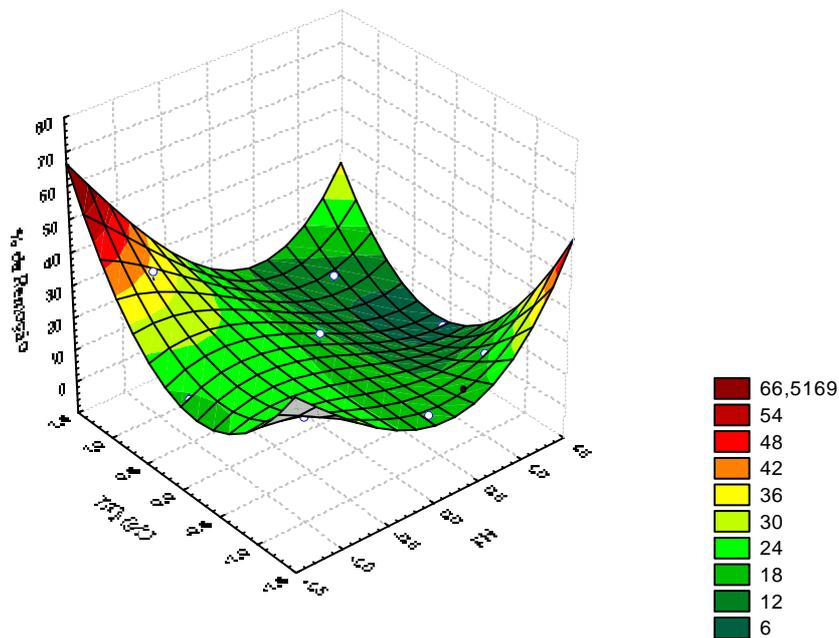
Além do pH, outro fator importante nessa escolha foi a utilização de menores concentrações de fotocatalisador, o que facilitaria uma posterior operação de separação sólido-líquido.

Os valores correspondentes ao ponto escolhido para o tratamento é localizado pelas variáveis codificadas + 0,491 para pH e - 1,194 para concentração de catalisador, que correspondem a, respectivamente, 5,7 e 0,42 g L<sup>-1</sup>.



**Figura 27.** Gráfico bidimensional das duas variáveis na remoção de cor do efluente industrial.

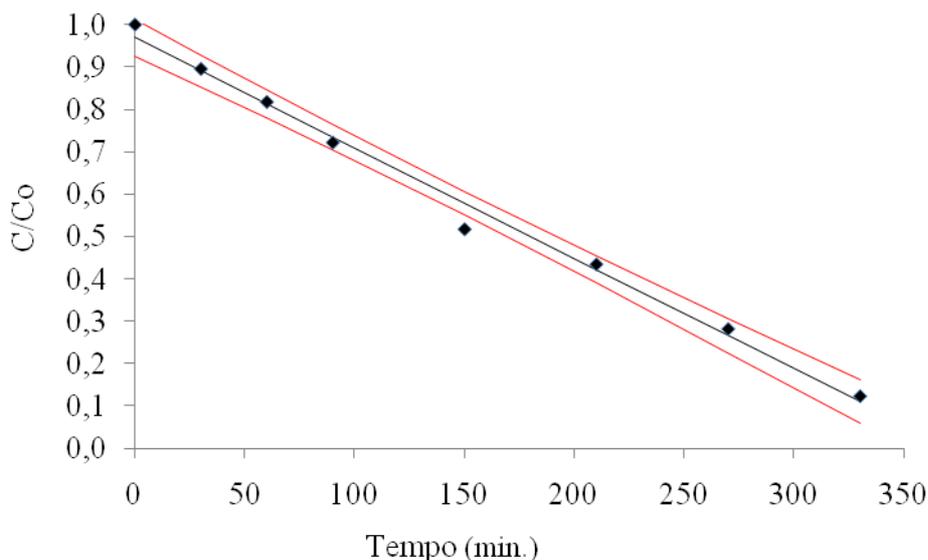
A Figura 29 representa tridimensionalmente a equação 14, na qual se observa com facilidade a pouca variação da eficiência do processo nas regiões próximas ao ponto ótimo de tratamento escolhido.



**Figura 28.** Gráfico tridimensional das duas variáveis na remoção de cor do efluente industrial.

### 5.2.3. Cinética de descoloramento do efluente industrial

Após a escolha do ponto de tratamento, foi feita a avaliação da cinética da reação de descoloramento. Foi possível observar que se trata de uma reação de ordem zero com um  $R^2 = 0,992$ , e uma constante de velocidade ( $k$ ) de  $(2,60 \pm 0,24) \times 10^{-2}$  u.a.  $\text{min}^{-1}$ , já que a velocidade da reação não depende da concentração do corante, para o intervalo de tempo estudado, conforme se observa na Figura 30.

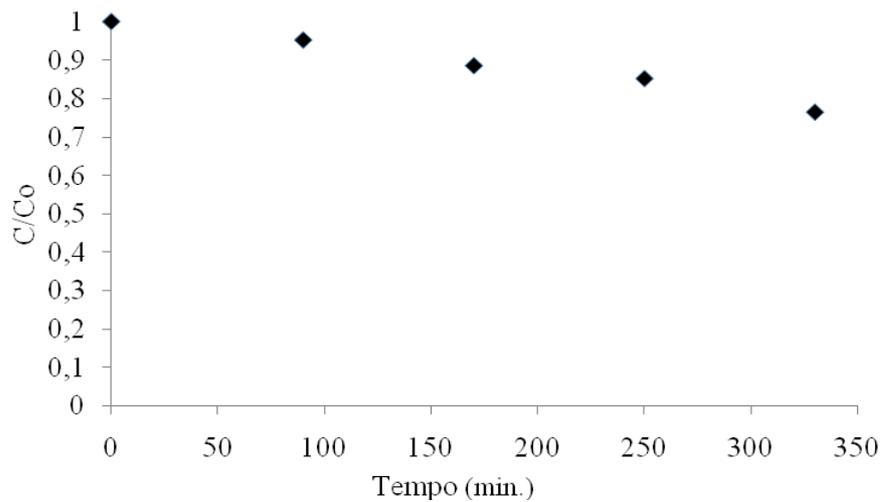


**Figura 29.** Decaimento da cor residual do efluente industrial por tempo de tratamento.

A maioria das reações envolvendo a degradação de compostos orgânicos por fotocátalise tem como cinética de reação uma equação de pseudo-primeira ordem. Porém, resultados em que a cinética de degradação de compostos orgânicos com ordem zero têm sido relatados na literatura: Paschoalino (2008), que estudou a degradação de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol com  $2 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador; Vianna et al. (2008), na degradação de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  do corante Red 18 em um reator com dióxido de titânio aderido em um disco rotativo de baixa velocidade; Vaz e Nakamura (2007) também observaram uma reação de ordem zero para a degradação de eosina azulada utilizando um filme fino de dióxido de titânio; entre outros.

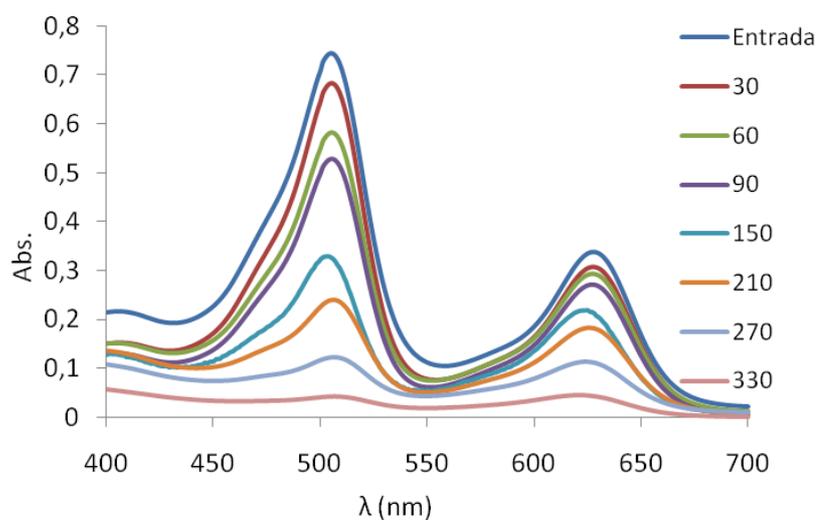
O tempo necessário para o descoramento do efluente foi longo, quando comparado ao da primeira etapa do trabalho, Sendo de um hora para a fotocátalise como pós-tratamento e de 5 horas e meia no pré-tratamento do efluente. Esse fenômeno pode ser justificado pela alta concentração de matéria orgânica.

Para se verificar a real importância do catalisador no tratamento, o efluente foi submetido à fotólise, na qual todas as condições da fotocátalise foram repetidas, porém sem a presença do catalisador. Como é possível se observar na Figura 31, o descoramento do efluente é bem menor que o descoramento produzido pela fotocátalise, o que evidencia a importância do catalisador.



**Figura 30.** Cor residual do efluente pelo tempo de fotólise.

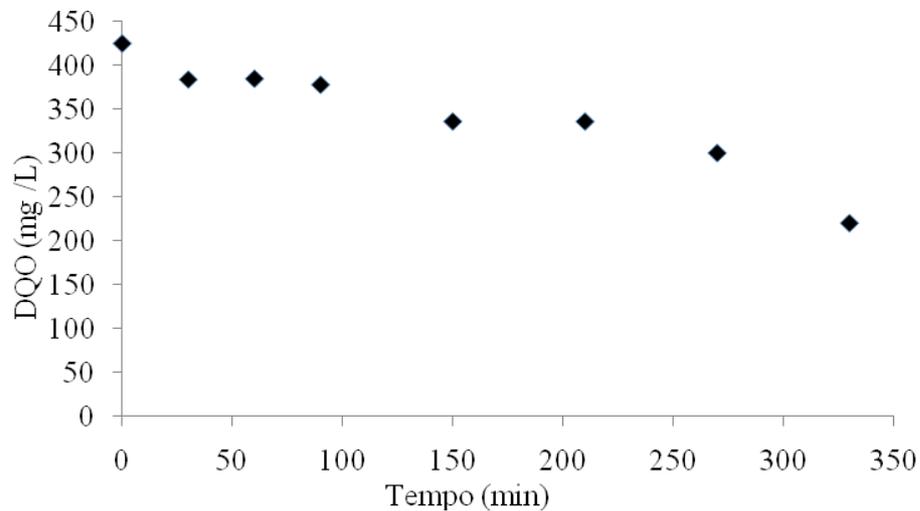
A Figura 32 apresenta os espectros do efluente após a fotocatalise nos tempo já mencionados. É possível se observar que a absorção em 630 nm é muito maior que a do efluente tratado com o POA como pós-tratamento. Isso se deve ao efluente industrial não ter sido diluído com o efluente sanitário. Também é possível observar que o pico em 520 nm é menor que o mesmo pico observado no efluente utilizado com o POA como pós-tratamento, essa diminuição se dá ao fato de que em pH 5,7 um parcela considerável dos corantes adicionados precipitam, para evitar que a diminuição da solubilidade comprometesse a visualização da eficiência do processo, o efluente bruto foi filtrado após o acerto do pH do ponto ótimo.



**Figura 31.** Espectros do efluente industrial após os diferentes tempos de fotocatalise.

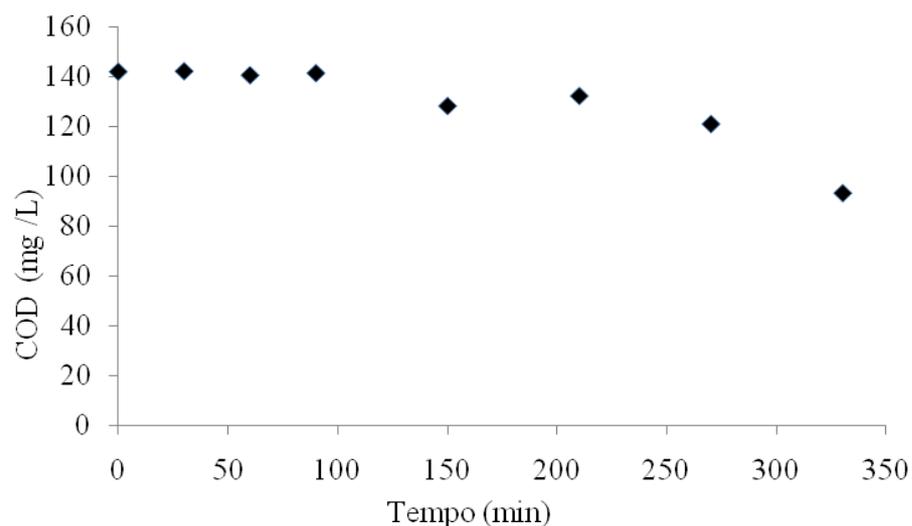
Também é possível observar na Figura 32 a diminuição dos dois picos com o tempo de fotocatalise e que com 5 horas e 30 minutos praticamente não existe cor no efluente. Com 1 hora de tratamento existe pouco descoloramento do efluente, cerca de 20%; mas, como este foi o tempo utilizado para o reator como pós-tratamento, então este foi o escolhido para a o pré-tratamento do efluente, para fins de comparação.

A Figura 33 mostra a diminuição da DQO do efluente industrial em função do tempo de fotocatalise, onde é possível observar-se que com 5 horas e 30 minutos de tratamento existe uma diminuição de aproximadamente 50%.



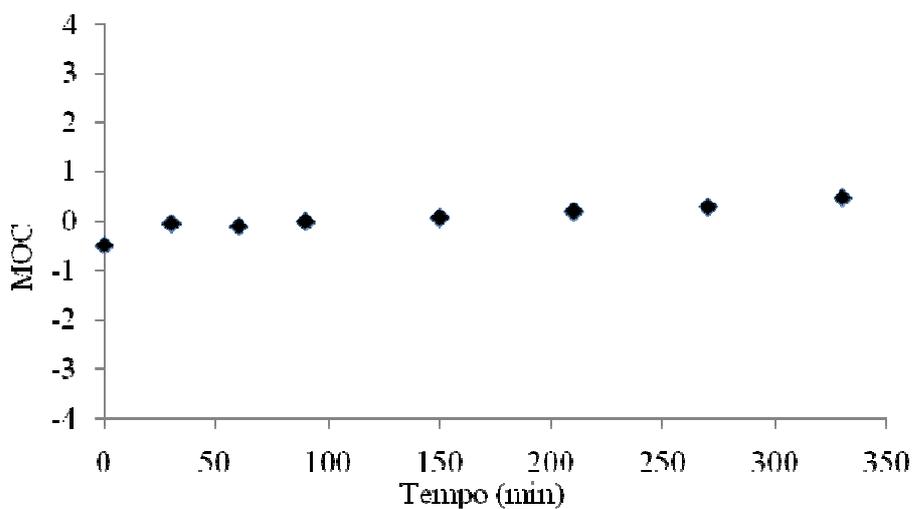
**Figura 32.** Decaimento da DQO do efluente industrial em função do tempo de fotocatalise.

A remoção COD foi menor que a da DQO. Porém, ainda assim, uma redução significativa na matéria organica ocorreu. Aproximadamente 30% do carbono orgânico foi mineralizado, como é possível observar na Figura 33.



**Figura 33.** Mineralização do efluente em função do tempo de fotocatalise.

A Figura 35 demonstra que o efluente teve uma leve tendência de aumento em seu grau de oxidação médio, proporcionada pela reação de oxidação.



**Figura 34.** MOC do efluente industrial em função do tempo de fotocatalise.

#### **5.2.4. Lodo Ativado**

Tendo sido escolhido o tempo de fotocatalise, foram então preparados dois reatores de lodo ativado em paralelo. O primeiro foi operado com o efluente bruto, ou seja, sem que o efluente industrial tivesse passado pela fotocatalise (R3).

Este procedimento foi tomado para servir como referência para o segundo reator que foi alimentado com o efluente industrial após uma hora de fotocatalise (R4). Ambos os efluentes foram misturados, na proporção de 1:1, ao efluente sanitário, para que as condições utilizadas na indústria e da primeira parte do trabalho fossem repetidas.

A DQO de entrada do reator de lodo ativado foi de 645 mg L<sup>-1</sup> para o reator R3 e de 610 mg L<sup>-1</sup> para o reator R4. O reator que trabalhou com o efluente bruto apresentou uma DQO média na saída de 110 mg L<sup>-1</sup> e o reator que utilizou o efluente tratado com o POA teve uma DQO média na saída de 99 mg.L<sup>-1</sup>.

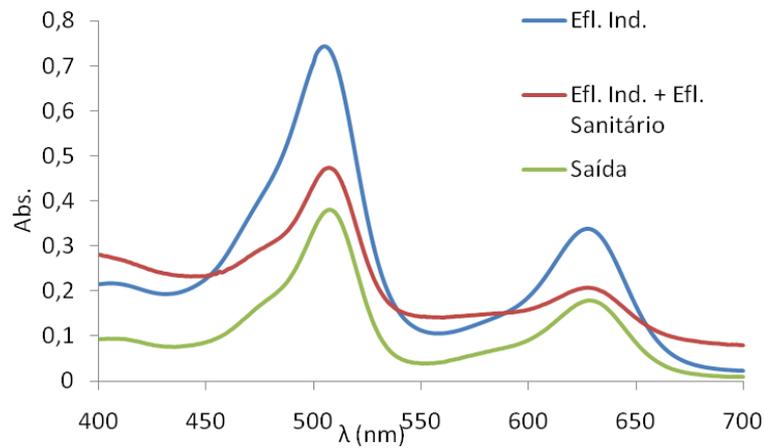
As degradações dos dois efluentes foram muito semelhantes no que diz respeito à diminuição da DQO, ficando ambos com uma remoção média de 80%.

As condições de trabalho dos reatores são apresentadas na Tabela 11.

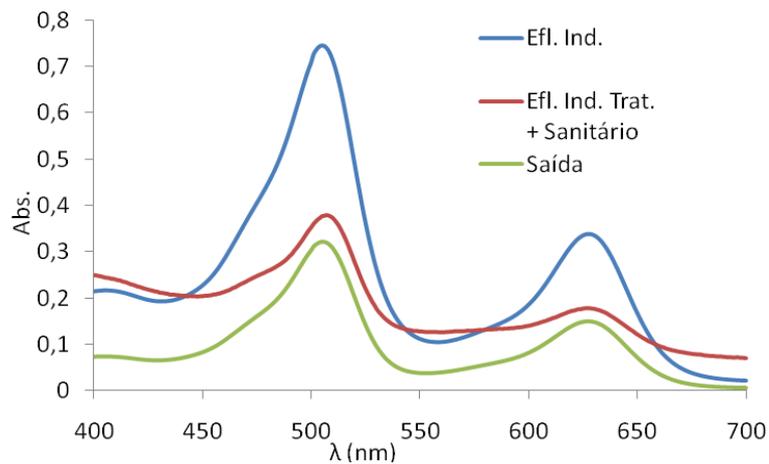
**Tabela 11.** Condições de trabalho do reator biológico.

Reator	ST	SV	VFL	IVL	A/M (g <sub>DQO</sub> g <sub>SV</sub> <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	
	(g L <sup>-1</sup> )	(g L <sup>-1</sup> )	(mL)	(mL <sub>VFL</sub> g <sub>SV</sub> <sup>-1</sup> )	Máxima	Mínima
R3	6,80	3,84	340	89	0,24	0,28
R4	7,05	3,47	335	97	0,22	0,26

A Figura 36 apresenta os espectros da região do visível do efluente tratado pelo reator R3. É possível observar uma pequena redução da coloração do efluente. Este fenômeno pode ser identificado também na Figura 37, que mostra os espectros na região do visível do efluente fotocatalisado, após o tratamento pelo R4. Essa degradação em R3 e R4 pode ser causada pela adsorção do corante no lodo ou pela própria degradação de uma parcela pequena dos corantes por alguns microrganismos.

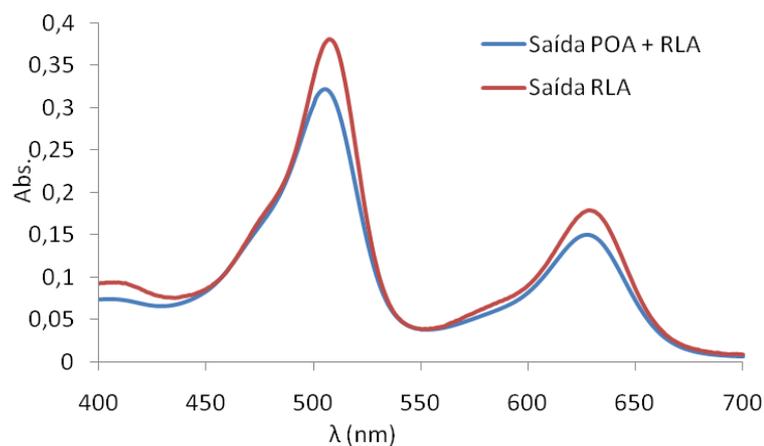


**Figura 35.** Espectros na região do visível do efluente bruto, depois da adição do efluente sanitário e após o tratamento biológico.



**Figura 36.** Espectros na região do visível do efluente industrial, efluente industrial tratado depois da adição do efluente sanitário e após o acoplamento dos reatores.

A Figura 38 mostra os espectros na região do visível nas saídas dos reatores R3 e R4. É possível observar-se que não há uma diferença significativa entre os dois, sendo que houve uma diminuição na área dos espectros de aproximadamente 10% devido a fotocatalise do efluente, não sendo significativa para a remoção da cor do efluente.



**Figura 37.** Espectro na região do visível do efluente tratado no acoplamento de reatores e o efluente tratado apenas com o reator biológico.

### 5.2.5. Ecotoxicidade

Tendo sido avaliada a oxidação da matéria orgânica, foi feita a análise da ecotoxicidade do efluente, para se avaliar alterações depois do processo físico-químico. Foi estimada uma concentração de efeito de  $30,45^{+3,05}_{-2,77}\%$  na entrada do efluente, e de  $30,12^{+4,87}_{-4,19}\%$  na saída do reator fotocatalítico. Foi possível constatar, então, que não houve variação da ecotoxicidade do efluente quando se utilizou o POA como pré-tratamento do reator biológico.

### **5.2.6. Conclusão do Reator Fotocatalítico como pré-tratamento**

Pode-se concluir que o reator fotocatalítico poderia ser uma boa alternativa para o tratamento do efluente estudado, porém o tempo teria de ser elevado. Com uma hora de fotocatalise, o corante não é transformado para compostos facilmente biodegradáveis e apesar de remoções de DQO e COD significativas, a cor persiste ao final do tratamento acopla do R-LA+POA, tendo uma remoção de cor de 60%, o efluente que foi tratado apenas com o reator de lodo ativado teve uma remoção total de 54%. Sendo assim não é vantajosa a adição do reator fotocatalítico para o tratamento do efluente, nesta co-formação e com este tempo de irradiação.

A fotocatalise como pré-tratamento poderia ser adequada caso exista maneiras de se captar separadamente o efluente colorido, possibilitando a diminuição do volume tratado.

## 6. CONCLUSÃO

O reator fotocatalítico é uma importante ferramenta para o descoramento do efluente estudado, tanto como pré- ou pós-tratamento do reator de lodo ativado.

Por meio da utilização da técnica de planejamento de experimentos, tendo a fotocatalíse como pós-tratamento do reator de lodo ativado, encontrou-se como ponto ótimo para a variável remoção de cor, nesse sistema estudado, os valores de: pH 7,0, temperatura 25°C e 2,0 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. O reator obteve uma remoção de 90% de cor em 60 minutos de tratamento, viabilizando a utilização deste para o tratamento do efluente. No mesmo período de irradiação, houve a remoção total da toxicidade do efluente.

Já o conjunto de reatores que foi operado com a fotocatalíse como pré-tratamento do lodo ativado, possuiu como ponto ótimo de tratamento, neste sistema estudado, as condições: pH 5,7, temperatura 25°C e 0,42 g L<sup>-1</sup> de dióxido de titânio. Obteve-se cerca de 90% de remoção de cor em 5 horas e 30 minutos. Não houve o aumento da biodegradabilidade dos corantes em 60 minutos de irradiação, sendo importante que, se o reator físico-químico for utilizado como pré-tratamento, exista um tempo superior de irradiação.

A degradação da matéria orgânica, apesar de não ter sido tão alta como o do reator de lodo ativado, foi significativa chegando a 50% em uma hora como pós-tratamento e em 5 horas e 30 minutos para o pré-tratamento, na configuração do reator fotocatalítico estudado.

Com os experimentos realizados é possível afirmar que o melhor acoplamento de reatores no descoramento do efluente avaliado é a fotocatalíse como pós-tratamento do reator biológico, já que com o mesmo tempo de tratamento foi alcançado 90% de descoramento, enquanto o conjunto de reatores, que trabalhou com a fotocatalíse como pré-tratamento, contou com uma remoção de 60%.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para que a empresa possa implantar o sistema proposto nesta Dissertação é importante que mais estudos sejam feitos tal como o mapeamento do volume médio de efluente gerado em cada setor da indústria, principalmente os que tenham coloração. Também é importante verificar a concentração de matéria orgânica dos efluentes separadamente, permitindo diminuir a relação matéria orgânica/corante.

Seria importante avaliar a remoção da cor pela fotocatalise solar, já que esse tipo de tratamento diminuiria o gasto de energia do processo.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUEDACH, A.; BROSILLON, S.; MORVAN, J.; LHADI, E. K. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 57, n. 1, p. 55-62, 2005.
- ALMEIDA, E. S. **Tratamento do efluente da indústria de queijo por processos biológicos e químicos**. 2004. 67 f. Tese (Doutorado) –Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21. ed. Washington: Centennial Edition. 2005. 1 v.
- ARDEM, E.; LOCKETT, W. Experiments on the oxidation of sewage without the AID of filters. **The Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 33, n. 10, p. 523-539, 1914.
- ARQUES, A.; AMAT, A. M.; GARCÍA-RIPOLL, A.; VICENTE, R. Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 447-452, 2007.
- BAKER, J. R.; MILKE, M. W.; MIHELICIC, J. R. Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 327-334, 1999.
- BENTO, A.P.; SEZERINO, P. H.; PHILIPPI, L. S.; RIGINATO, V.; LAPOLLI, R. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgoto do tipo lodos ativados: um instrumento para a avaliação e controle do processo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 10, n. 4, p. 329-338, 2005.
- BENTO, A. P.; HOFFMANN, H. Microbiologia e ecologia de sistemas aeróbios de tratamento de esgoto. In: TRATAMENTO biológico de águas residuárias. Florianópolis: Editora Tribo da Ilha, 2007. v. 1. p. 281-307.
- BRANCO, S. M. Hidrologia aplicada à engenharia sanitária. São Paulo: Convênio CETESB/ASCETESB. 1986. v. 1.
- CAREY, J. H.; LAWRENCE, J; TOSINE, H.M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 16, n. 6, p. 697-701, 1976.
- CHO, I.; ZOH, K. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. **Dyes and Pigments**, v.75, p. 533-543, 2007.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>>. Acesso em 8 out. 2008. 2005.

ERDEMOGLU, S.; AKSU, S. K.; SAYILKAN, F.; IZGI, B.; ASILTURK, M.; SAYILKAN, H.; FRIMMEL, F.; GUÇER, S. Photocatalytic degradation of congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and identification of degradation products by LC-MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 469-476, 2008.

ESSAM, T.; AMIM, M. A.; TAYEB, O.; MATTIASSON, B.; GUIEYSSE, B. Solar-based detoxification of phenol and *p*-nitrophenol by sequential TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. **Water Research**, v. 41, n. 8, p. 1697-1704, 2007.

GARCÍA-RIPOLL, A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A.; VICENTE, R.; LÓPEZ, M. F.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; GERNAJAK, W. Increased biodegradability of ultracid in aqueous solutions with solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Chemosphere**, v. 68, n. 2, p. 293-300, 2007.

GERNAEY, K. V.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HENZE, M.; LIND, M.; JORGENSEN, B. Activated sludge wastewater treatment plant modeling and simulation: state of the art. **Environmental Modelling & Software**, v. 19, n. 9, p. 763-783, 2004.

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

GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. **Biological wastewater treatment**. New York: Marcel Dekker, 1999. 1076 p.

HAMILTON, M.A., RUSSO, R.C., THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science Technology**, v. 11, n. 7, p.714-719, 1977.

HINCAPIÉ, M.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; GERNAJAK, W.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; BALLESTEROS, M. M.; MALATO, S. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 203-210, 2005.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **IBGE Mapeia os serviços de saneamento básico no país**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>>. Acesso em: 8 out. 2008. 2000.

JEPPSSON, U. **Modeling aspects of wastewater treatment process**. 1996. 428 f. Tese (Doutorado) -Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund Institute of Technology. Lund, 1996.

L'AMOUR, R. J. A.; AZEVEDO, E. B.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Removal of phenol in high salinity media by a hybrid process (activated sludge + photocatalysis). **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 2, p. 142-146, 2008.

- LAPINSKI, J.; TUNNACLIFFE, A. Reduction of suspended biomass in municipal wastewater using bdelloid rotifers. **Water Research**, v. 37, n. 9, p. 2027-2034, 2003.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.
- MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; TABRIZI, N. S. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n. 1, p. 159-164, 2006.
- MANILLA, V. B.; HARIDAS, A.; ALEXANDER, R.; SURENDER, G. D. Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products. **Water Research**, v. 26, n. 8, p. 1035-1038, 1992.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering**. Singapura: McGraw-Hill, 1991. v.1.
- MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES. **Informações detalhadas sobre o Rio Tietê**. Disponível em: <<http://www.transportes.gov.br/bit/hidro/detriotiete.htm>>. Acesso em: 8 out. 2008.
- MOHANTY, S; RAO, N. N.; KHARE, P.; KAUL, S. N. A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfonic acid (H-acid). **Water Research**, v. 39, n. 20, p. 5064-5070, 2005.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar**. 2005. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno4.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2008.
- MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2007. 480p.
- PASCHOALINO, F. C. S. **Proposição de um reator Fotocatalítico para Degradação de Fenol**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2008.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALDONADO, M. I.; GASSÓ, R. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2, p. 69-78, 2007.
- ORTEGA, M.C.; MORENO, M.T.; ORDOVAS, J.; AGUADO, M.T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turæ**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.
- RITTMANN, B. E.; McCARTY, P. L. **Environmental biotechnology: principles and applications**. New York: McGraw Hill, 2001. v. 1.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2005. p. 154

RODRIGUES, A. C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N. S.; GARCIA, J. C. G.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 1-10, 2008.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: in situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

SABY, S.; DJAFER, M.; CHEN, G. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 656-666, 2003.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. Reatores e processos. In: TRATAMENTO biológico de águas residuárias. Florianópolis: Editora Tribo da Ilha. 2007. v. 1. p. 309-367.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**, v. 14, n. 2, p. 88-103, 1995.

SCHLUTER, M.; GROENEWEG, J.; SOEDER, J. C. Impact of rotifer grazing on population dynamics of green microalgae in high-rate ponds. **Water Research**. v. 21, n. 10, p. 1293-1297, 1987.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157-4170, 1995.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático**: processos oxidativos avançados. v. 3 Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em 1 maio 2008. 2004.

VAZ, J. M.; NAKAMURA, L. K. Influencia da fonte de irradiação na fotodegradação de eosina azulada em filmes finos de dióxido de titânio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas. **Anais ...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise. 2007. p. 1-6.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VIRTUAL Roma. **Cloaca Máxima**. Disponível em: <<http://www.vroma.org/~jruebel/cloaca.html>>. Acesso em: 1 jan. 2010.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

VON SPERLINGa, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996. v. 2.

VON SPERLINGb, M. **Lodos Ativados**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996. v.1.

VON SPERLING. Dimensionamento de lodos ativados por batelada utilizando os princípios da teoria do fluxo de sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 147-156, 2001.

YEGER, M. C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURAN, N.; MANSILLA, H. D.; Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. **Chemosphere**, v. 39, n. 10, p. 1679-1688, 1999.

WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E. M. **Fundamentals of biological wastewater treatment**. Weinheim: WILEY-VCH. 2007. 362p.