

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

**CONJUGAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS
(UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; REAGENTE DE FENTON; FOTO-FENTON)
E BIOLÓGICO (LODOS ATIVADOS) PARA TRATAMENTO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO FORMOL**

Carolina Rittes Turato Farah

Orientador: José Roberto Guimarães
Co-Orientador: Pedro Sérgio Fadini

Tese de Doutorado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

**Campinas, SP
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F221c Farah, Carolina Rittes Turato
Conjugação de processos físico-químicos (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; reagente de Fenton; foto-Fenton) e biológico (lodos ativados) para tratamento de águas residuárias contendo formol. / Carolina Rittes Turato Farah. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: José Roberto Guimarães, Pedro Sérgio Fadini

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Formaldeído. 2. Águas residuais – Purificação - Oxidação. 3. Águas residuais – Purificação – Processo de lodo ativado. I. Guimarães, José Roberto. II. Fadini, Pedro Sérgio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.

Título em Inglês: Combined physical-chemistry (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; reagent of Fenton; photo-Fenton) and biological (activated sludge) process for treatment of contaminated wastewater by formaldehyde

Palavras-chave em Inglês: Formaldehyde, Advanced oxidation process, Activated sludge

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Doutora em Engenharia Civil

Banca examinadora: Márcia Walquiria de Carvalho Dezotti, Luiz Antonio Daniel, Carlos Gomes da Nave Mendes, Edson Aparecido Abdul Nour

Data da defesa: 28/02/2007

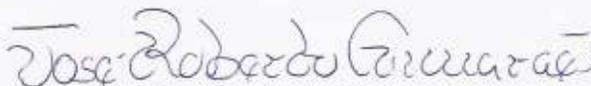
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

CONJUGAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS (UV; H₂O₂;
UV/H₂O₂; REAGENTE DE FENTON; FOTO-FENTON) E BIOLÓGICO
(LODOS ATIVADOS) PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS CONTENDO FORMOL

Carolina Rittes Turato Farah

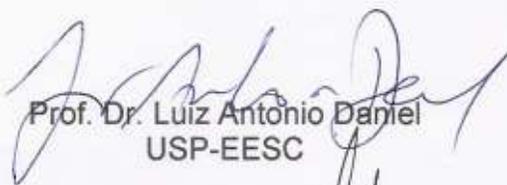
Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Presidente e Orientador/UNICAMP



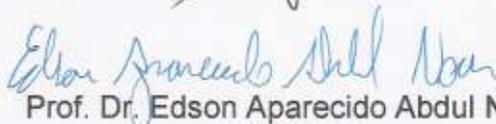
Profa. Dra. Márcia Walquiria de Carvalho Dezotti
UFRJ-COPPE



Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel
USP-EESC



Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
UNICAMP



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
UNICAMP

Campinas, 28 de fevereiro de 2007.

Ao meu marido Farah

Às minhas filhas, Bárbara e Sofia

Aos meus pais, Turato e Josette

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. José Roberto Guimarães (Tuca) pela oportunidade do Doutorado, orientação e amizade durante a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini pela atenção, apoio e co-orientação e possibilidade da efetuação das análises de Formaldeído (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE) no Laboratório de Pesquisa de Química Ambiental do Centro de Ciências Exatas Ambientais e de Tecnologias da PUC Campinas.

Ao Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes pela atenção e informações referentes ao Tratamento Biológico de Lodos Ativado por Batelada.

Ao Prof. Dr. Alexandre L. R. de Oliveira, chefe do Departamento de Anatomia do Instituto de Biologia (IB), e ao Sr. Paulo Afonso Bernardes, técnico responsável pelo Laboratório de Anatomia, pela atenção e fornecimento do efluente usado neste trabalho.

Aos Professores Dr. Rodnei Bertazoli e Dr. Wilson Jardim, responsáveis pelos Laboratórios de Engenharia Eletroquímica (FEM) e Química Ambiental (IQ), respectivamente, por permitir a realização das análises de Carbono Orgânico Dissolvido, quando não foi possível pela FEC.

Aos funcionários da FEC e PUC Campinas, pela paciência, nas informações e cobranças.

Aos amigos e colaboradores: Dra. Mara, Graciete, Marco, Paco, Meire, Lígia, Adriano Tonetti, Dra. Juliana Lima e Graziela (PUC), Nívea (IQ), Carla e Andréia (FEM).

À toda minha família, em especial, ao meu marido, Farah, às minhas filhas, Bárbara, Sofia, e aos meus pais, Josette e Turato, pelo apoio e amor, incondicionais, em todos os momentos da minha vida.

Finalmente, à CAPES pelo apoio financeiro e à FAPESP pelo financiamento do projeto (processo 02/12017-0).

RESUMO

Farah, Carolina Rittes Turato. Conjugação de processos físico-químicos (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Reagente de Fenton; Foto-Fenton) e biológico (Lodos Ativados) para tratamento de águas residuárias contendo formol. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 181 p. Tese.

Nesse trabalho foram realizados ensaios de tratabilidade de soluções e efluentes contendo formol conjugando-se processos físico-químicos com biológicos. Dentre os vários processos, o UV/H₂O₂ foi o que apresentou a melhor eficiência no tratamento do efluente do Laboratório de Anatomia/IB-UNICAMP. A redução dos teores de CH₂O, COD, DQO e DBO, foram 91, 48, 46 e 53 % para o UV/H₂O₂ e, 94, 38, 38 e 43 % para o Foto-Fenton, respectivamente, ao final de 420 minutos de ensaio. Para uma solução de formol com concentração inicial de 12.000 mg L⁻¹, as reduções de COD foram de 65 e 61 %, para Foto-Fenton e UV/H₂O₂, respectivamente, ao final de 390 minutos de ensaio. Para soluções com 400 mg L⁻¹ em formol as reduções em COD foram 65 e 98 % nos processos Foto-Fenton e UV/H₂O₂, respectivamente, em ensaios com 120 minutos de duração. O sistema Lodo Ativado por Batelada convencional (θ_c 7 dias) apresentou reduções nos valores de COD, DQO e DBO de 88, 83 e 96 % e 88, 86 e 98 % para sistemas com aeração prolongada (θ_c 20 dias), alimentados com efluente tratado por POA.

Palavras-chave: Formol, Processos Oxidativos Avançados, Lodos Ativados por Batelada.

ABSTRACT

Farah, Carolina Rittes Turato. Combined physical-chemistry (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Reagent of Fenton; Photo-Fenton) and biological (Activated Sludge) process for treatment of contaminated wastewater by formaldehyde. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 181 p. Tese.

In this work assays of treatment of solutions had been carried through and effluent I contend formaldehyde conjugating processes physicist-chemistries with biological. Amongst the some processes, the UV/H₂O₂ was what it presented the best efficiency in the treatment of the effluent one of the "Laboratório de Anatomia/IB-UNICAMP. The reduction of the values of the CH₂O, COD, DQO and DBO, had been 91, 48, 46 and 53 % for the UV/H₂O₂ and, 94, 38, 38 and 43 % for Photo-Fenton, in the 420 minutes of assay, respectively. Solution of formaldehyde with initial concentration of 12.000 mg L⁻¹, the TOC reductions had been of 65 and 61 %, for Photo-Fenton and UV/H₂O₂, respectively, for 390 minutes of assay. For solutions with 400 mg L⁻¹ in formaldehyde the reductions in TOC had been 65 and 98 % in processes Photo-Fenton and UV/H₂O₂, respectively, for 120 minutes of assay. Systems Activated Sludge had presented reductions in the values of TOC, COD and BOD of 88, 83 and 96 % for conventional systems (θc 7 days) and 88, 86 and 98 % for systems with drawn out aeration (θc 20 days), using effluent treated by POA.

Words Keys: Formaldehyde, Advanced Oxidation Process, Activated Sludge.

SUMÁRIO

	página
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 FORMALDEÍDO.....	7
3.1.1 Laboratórios de Anatomia.....	11
3.2 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PROPOSTOS.....	13
3.2.1 Fotólise com ultravioleta (UV).....	13
3.2.2 Oxidação química com Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	15
3.2.3 Processos Oxidativos Avançados: geradores de radical hidroxila - ●OH.	16
3.2.3.1 UV/H ₂ O ₂	19
3.2.3.2 Reagente de Fenton.....	20
3.2.3.3 Foto-Fenton.....	21
3.2.3.4 Interferentes.....	23
3.3 CONJUGAÇÃO DE PROCESSOS.....	24
3.3.1 Tratamento biológico de Lodos Ativados.....	26
3.4 ANÁLISE DO DESEMPENHO HIDRÁULICO DE REATORES.....	29
4 METODOLOGIA.....	35
4.1 SISTEMA FÍSICO-QUÍMICO.....	36
4.1.1 Avaliação do desempenho hidráulico do Reator Fotoquímico.....	40
4.1.2 Processo Físico-químico.....	45
4.2 SISTEMA E PROCESSO BIOLÓGICO DE LODOS ATIVADOS POR	

	BATELADA (LAB).....	46
4.3	CONTROLE ANALÍTICO.....	47
4.3.1	Concentração de formaldeído.....	48
4.3.2	Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	48
4.3.3	Concentração de carbono orgânico dissolvido (COD).....	49
4.3.4	Determinação do pH.....	50
4.3.5	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	50
4.3.6	Demanda química de oxigênio (DQO).....	50
4.3.7	Ensaio de toxicidade aguda.....	51
4.3.8	Sólidos Suspensos Voláteis.....	51
4.3.9	Alcalinidade.....	52
4.4	ENSAIOS DE TRATABILIDADE.....	52
4.4.1	Ensaio Físico-Químicos.....	52
4.4.2	Ensaio Biológicos – LAB.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	AVALIAÇÃO DOS REATORES FOTOQUÍMICOS (65 E 102 W).....	55
5.1.1	Análise do desempenho hidráulico.....	56
5.1.2	Estudo cinético utilizando o processo UV/H ₂ O ₂	60
5.2	PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS – 1ª etapa do ensaio de tratabilidade.....	64
5.2.1	Aplicação dos Processos Físico-químicos.....	65
5.2.1.1	Fotólise – Radiação Ultravioleta (UV).....	65
5.2.1.2	Oxidação por peróxido.....	66
5.2.1.3	UV/H ₂ O ₂	68
5.2.1.4	Reagente de Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂).....	70
5.2.1.5	Foto-Fenton (UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂).....	71
5.2.1.6	Análise e comparação dos processos.....	73
5.2.2	Contribuição da irradiação com luz ultravioleta nos processos Oxidação por peróxido de hidrogênio e Reagente de Fenton.....	75
5.2.3	Adição de peróxido de hidrogênio, em etapas, nos processos Reagente de Fenton e Foto-Fenton.....	78
5.3	PROCESSOS UV/H ₂ O ₂ e FOTO-FENTON – 2ª etapa do ensaio de tratabilidade.....	79

5.3.1	Análise do potencial do reator fotoquímico - processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton.....	80
5.3.1.1	Processo UV/H ₂ O ₂	80
5.3.1.2	Processo Foto-Fenton.....	82
5.3.1.3	Comparação entre os processos Foto-Fenton e UV/H ₂ O ₂ para a concentração de 12.000 mg L ⁻¹ de formol.....	84
5.3.2	Otimizações do processo.....	87
5.3.2.1	Aumento da concentração do íon ferroso para a degradação de 12000 mg L ⁻¹ de formol pelo processo Foto-Fenton.....	88
5.3.2.2	Combinação de processos: UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton.....	89
5.3.2.3	Comparação de custos entre os processos.....	91
5.3.3	Índice de biodegradabilidade dos processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton (50 mg L ⁻¹ de íon ferroso).....	92
5.4	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DO LABORATÓRIO DE ANATOMIA DO INSTITUTO DE BIOLOGIA DA UNICAMP PELOS PROCESSOS UV/H ₂ O ₂ E FOTO-FENTON – 3ª etapa do ensaio de tratabilidade.....	94
5.4.1	Caracterização do efluente.....	94
5.4.2	Ensaio de degradação do efluente pelos POA.....	95
5.4.3	Ensaio de toxicidade aguda.....	103
5.4.3.1	Solução de referência – Tetraciclina.....	104
5.4.3.2	Solução de formol.....	106
5.4.3.3	Efluente do Laboratório de Anatomia e após POA.....	109
5.5	PROCESSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO LODOS ATIVADOS POR BATELADA (LAB).....	111
5.5.1	Alimentação do LAB com solução de formol – 4ª etapa do ensaio de tratabilidade.....	115
5.5.2	Alimentação do LAB com efluente tratado por POA – 5ª etapa do ensaio de tratabilidade.....	124
6	CONCLUSÕES.....	139
7	SUGESTÕES.....	143
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 3.1 Esquema das reações químicas envolvidas no processo Foto-Fenton.....	23
Figura 3.2 Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado de fluxo contínuo.....	28
Figura 3.3 Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado por batelada.....	28
Figura 3.4 Tipos de escoamento não ideal que podem existir em equipamento de processo, sendo (a) regiões de estagnação e curto circuitos, (b) correntes de densidade e curto circuitos e (c) dispersão axial.....	30
Figura 3.5 Curva de resposta da concentração do traçador em função do tempo com os termos mais utilizados na análise do desempenho hidráulico.....	32
Figura 4.1 Representação esquemática do sistema físico-químico.....	36
Figura 4.2 Sistema Físico-Químico: Vista da bomba, do rotâmetro e dos 2 reatores (65 W e 102 W) (a); e vista do reservatório, do ponto de coleta de amostra e do local de esgotamento do sistema (b).....	39
Figura 4.3 Sistema de refrigeração: Unidade e água gelada – condensação a ar (a) e serpentina de aço inoxidável (b).....	40
Figura 4.4 Conexão Tê 90°, antes da entrada do reator, e acoplada a ela a seringa de 10 mL para a injeção do traçador em fluxo (a); Conexão Tê 90°, na saída do reator, e o eletrodo de condutividade colocado em fluxo (b).....	41
Figura 4.5 Condutivímetro e registrador utilizados no teste hidrodinâmico.....	42
Figura 4.6 Registro da condutividade do traçador em função do tempo.....	43
Figura 4.7 Gráfico do tempo em função da porcentagem da concentração	

	acumulada obtida no reator de 2,25 L na vazão de 1600 L h ⁻¹	44
Figura 5.1	Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo para o reator de 5 L, nas diferentes vazões aplicadas.....	56
Figura 5.2	Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo normalizado para o reator de 5 L, nas diferentes vazões aplicadas.....	57
Figura 5.3	Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo para o reator de 2,25 L, nas diferentes vazões aplicadas.....	57
Figura 5.4	Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo normalizado para o reator de 2,25 L, nas diferentes vazões aplicadas.....	58
Figura 5.5	Variação do pH em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo UV/H ₂ O ₂	61
Figura 5.6	Variação da concentração normalizada de H ₂ O ₂ em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo UV/H ₂ O ₂ ..	62
Figura 5.7	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo UV/H ₂ O ₂ ..	63
Figura 5.8	Variação do pH (a), COD, CH ₂ O e DQO (b) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L ⁻¹ de formol por Fotólise.....	66
Figura 5.9	Variação dos valores de pH (a), H ₂ O ₂ (b), COD, DQO (c) e CH ₂ O (d) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L ⁻¹ de formol por Oxidação por peróxido de hidrogênio.....	67
Figura 5.10	Variação dos valores de pH (a), H ₂ O ₂ (b), COD, DQO (c) e CH ₂ O (d), em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L ⁻¹ de formol por UV/H ₂ O ₂	69
Figura 5.11	Variação dos valores de H ₂ O ₂ em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L ⁻¹ de formol por Reagente de Fenton.....	70
Figura 5.12	Variação dos valores de CH ₂ O (a) e COD (b) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L ⁻¹ de formol por Reagente de Fenton.....	70
Figura 5.13	Variação dos valores de H ₂ O ₂ em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L ⁻¹ de formol por Foto-Fenton.....	72

Figura 5.14	Variação dos valores de CH_2O e COD em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol por Foto-Fenton.....	72
Figura 5.15	Variação da concentração normalizada de CH_2O em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol.....	73
Figura 5.16	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol.....	74
Figura 5.17	Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol.....	74
Figura 5.18	Variação da concentração normalizada de CH_2O em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol, sendo que a luz ultravioleta foi acionada aos 60 minutos.....	76
Figura 5.19	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol, sendo que a luz ultravioleta foi acionada aos 60 minutos.....	76
Figura 5.20	Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol, sendo que a luz ultravioleta foi acionada aos 60 minutos.....	77
Figura 5.21	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação por UV/ H_2O_2	80
Figura 5.22	Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de formol por UV/ H_2O_2	81
Figura 5.23	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol por Foto-Fenton.....	82
Figura 5.24	Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de formol por Foto-Fenton.....	83
Figura 5.25	Variação da concentração normalizada de CH_2O em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton.....	84
Figura 5.26	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton.....	85
Figura 5.27	Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos	

	UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton.....	85
Figura 5.28	Variação do pH em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton.....	86
Figura 5.29	Variação da concentração normalizada de H ₂ O ₂ em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo Foto-Fenton.....	88
Figura 5.30	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo Foto-Fenton.....	89
Figura 5.31	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos combinado (UV/H ₂ O ₂ -Foto-Fenton) e Foto-Fenton.....	90
Figura 5.32	Variação da concentração normalizada de H ₂ O ₂ em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos combinado (UV/H ₂ O ₂ -Foto-Fenton) e Foto-Fenton.....	90
Figura 5.33	Variação dos valores de pH em função do tempo do ensaio de degradação do efluente real, sendo que o processo UV/H ₂ O ₂ foi utilizado nos 270 minutos iniciais, e depois foi utilizado o processo Foto-Fenton.....	96
Figura 5.34	Variação da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo do ensaio de degradação do efluente real, sendo que o processo UV/H ₂ O ₂ foi utilizado nos 270 minutos iniciais, e depois foi utilizado o processo Foto-Fenton.....	96
Figura 5.35	Variação da concentração de COD em função do tempo de ensaio de degradação do efluente real, sendo que o processo UV/H ₂ O ₂ foi utilizado nos 270 minutos iniciais, e depois foi utilizado o processo Foto-Fenton.....	97
Figura 5.36	Variação do pH em função do tempo de ensaio.....	98
Figura 5.37	Variação da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo de ensaio..	98
Figura 5.38	Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio.....	99
Figura 5.39	Variação da concentração normalizada de CH ₂ O em função do tempo de ensaio.....	99

Figura 5.40	Variação da concentração normalizada de DBO em função do tempo de ensaio.....	100
Figura 5.41	Variação da concentração normalizada de DQO em função do tempo de ensaio.....	100
Figura 5.42	Variação do IB em função do tempo de ensaio.....	101
Figura 5.43	Efluente do Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da UNICAMP estocado em recipiente plástico de 100 L.....	102
Figura 5.44	Crescimento bacteriano da <i>E. coli</i> em relação à variação da concentração de tetraciclina.....	104
Figura 5.45	Concentração efetiva (EC ₅₀) de tetraciclina frente à bactéria <i>E. coli</i> .	105
Figura 5.46	Crescimento bacteriano da <i>E. coli</i> em relação à variação da concentração de formaldeído.....	106
Figura 5.47	Concentração efetiva (EC ₅₀) de formaldeído frente à bactéria <i>E. coli</i>	107
Figura 5.48	Crescimento bacteriano da <i>E. coli</i> em relação à variação da concentração de formaldeído.....	108
Figura 5.49	Concentração efetiva (EC ₅₀) de formaldeído frente à bactéria <i>E. coli</i> ..	108
Figura 5.50	Crescimento da <i>E. coli</i> em meio de cultura com alíquotas de amostras retiradas durante o ensaio de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP pelo processo UV/H ₂ O ₂ ...	110
Figura 5.51	Porcentagens de inibição encontradas em meio de cultura com alíquotas de amostras retiradas durante o processo de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP por UV/H ₂ O ₂ , frente à bactéria <i>E. coli</i>	110
Figura 5.52	Crescimento da <i>E. coli</i> em meio de cultura com alíquotas de amostras retiradas durante o ensaio de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP pelo processo Foto-Fenton.....	111
Figura 5.53	Representação da etapa "Enchimento".....	116
Figura 5.54	Representação da etapa "Aeração".....	116
Figura 5.55	Representação da etapa "Descarte do lodo".....	117
Figura 5.56	Representação da etapa "Sedimentação".....	117
Figura 5.57	Representação da etapa "Descarte do sobrenadante".....	117
Figura 5.58	Comportamento diário do pH para alíquotas de amostras da saída	

	do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.....	118
Figura 5.59	Comportamento diário da quantidade de lodo descartada do sistema biológico LAB após sedimentação, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.....	119
Figura 5.60	Análises de DQO de alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.....	122
Figura 5.61	Análises de DBO de alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.....	123
Figura 5.62	Análises de SSV do lodo descartado do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.....	123
Figura 5.63	Comportamento do pH para alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C para os sistemas alimentados com esgoto e EP, com a mistura esgoto e efluente tratado por POA.....	126
Figura 5.64	Comportamento da quantidade de lodo descartada do sistema biológico LAB após sedimentação, sendo C para os sistemas alimentados com esgoto e EP, com a mistura esgoto e efluente tratado por POA.....	128
Figura 5.65	Variação dos valores de SSV em função do tempo do processo biológico Lodos Ativados para as alimentações da mistura esgoto e efluente tratado por POA (a) e esgoto sanitário (b).....	129
Figura 5.66	Variação dos valores de DQO de alíquotas de amostras da alimentação (Afluente) e saída (Efluente) do processo biológico LAB com idade de lodo 7 dias (θ_7) e idade do lodo 20 dias (θ_{20}), sendo (a) sistema alimentado com a mistura esgoto e efluente tratado por POA e (b) sistema alimentado com esgoto.....	130
Figura 5.67	Variação dos valores de DBO de alíquotas de amostras da alimentação (Afluente) e saída (Efluente) do processo biológico LAB com idade de lodo 7 dias (θ_7) e idade do lodo 20 dias (θ_{20}), sendo	

	(a) sistema alimentado com a mistura esgoto e efluente tratado por POA e (b) sistema alimentado com esgoto.....	130
Figura 5.68	Variação dos valores de COD de alíquotas de amostras da alimentação (Afluente) e saída (Efluente) do processo biológico LAB com idade de lodo 7 dias (θ_7) e idade do lodo 20 dias (θ_{20}), sendo (a) sistema alimentado com a mistura esgoto e efluente tratado por POA e (b) sistema alimentado com esgoto.....	131
Figura 5.69	Reator θ_c 7C: Micrometazoário do grupo dos Nematóides, Bactéria formadora de floco com bainha gelatinosa (Zooglea), Protozoário do grupo dos Ciliados Livre Natantes.....	133
Figura 5.70	Reator θ_c 7C: Bactérias formadora de floco (Zooglea) e bactérias filamentosas.....	133
Figura 5.71	Reator θ_c EP: Protozoários do grupo Ciliados Fixos e Bactéria formadora de floco com bainha gelatinosa (Zooglea).....	134
Figura 5.72	Reator θ_c EP: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos.....	134
Figura 5.73	Reator θ_c EP: Protozoário do grupo dos Ciliados Fixos, Micrometazoário do grupo dos Anelídeos, Bactérias Filamentosas...	135
Figura 5.74	Reator θ_c 20C: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos.....	135
Figura 5.75	Reator θ_c 20C: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos.....	144
Figura 5.76	Reator θ_c 20C: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos, Protozoários do grupo Ciliados Livres Natantes.....	136
Figura 5.77	Reator θ_c 20C: Protozoários do grupo Ciliados Livres Natantes.....	137
Figura 5.78	Reator θ_c 20C: Protozoários do grupo das Amebas.....	137
Figura 5.79	Reator θ_c 20EP: Protozoário do grupo dos Ciliados Fixos.....	138
Figura 5.80	Reator θ_c 20EP: Protozoário do grupo Ciliados Fixos e Protozoário do grupo das Amebas.....	138

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela 3.1 Relação entre concentrações de Formaldeído no ar e sintomas.....	12
Tabela 3.2 Potencial de oxidação de alguns oxidantes na água.....	17
Tabela 3.3 Processos Oxidativos Avançados.....	18
Tabela 3.4 Fatores que afetam o tratamento UV/oxidativo.....	24
Tabela 3.5 Classificação dos processos em função da idade do lodo.....	27
Tabela 3.6 Termos mais utilizados para a análise do desempenho hidráulico....	32
Tabela 3.7 Parâmetros mais utilizados para a análise do desempenho hidráulico e suas definições.....	33
Tabela 4.1 Condições operacionais do sistema LAB.....	47
Tabela 5.1 Resultados dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de volume 5 L	58
Tabela 5.2 Resultados dos cálculos dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de volume 5 L.....	59
Tabela 5.3 Resultados dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de volume 2,25 L.....	59
Tabela 5.4 Resultados dos cálculos dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de volume 2,25 L.....	59
Tabela 5.5 Porcentagens de redução dos valores de COD e constantes cinéticas em função da potência da lâmpada, na concentração de 400 mg L ⁻¹ de formol, em 100 minutos de ensaio.....	64
Tabela 5.6 Tabela 5.6: Caracterização da amostra - solução de formol	65
Tabela 5.7 Porcentagens de redução dos valores de CH ₂ O e COD após 120 minutos de ensaio.....	75

Tabela 5.8	Avaliação dos processos Reagente de Fenton e Foto-Fenton: adição de H ₂ O ₂ , concentração residual de H ₂ O ₂ e porcentagens de redução de COD.....	79
Tabela 5.9	Tempo de ensaio e porcentagens de redução dos valores de COD e CH ₂ O no processo UV/H ₂ O ₂ , nas diferentes concentrações aplicadas.....	82
Tabela 5.10	Tempo de ensaio e porcentagens de redução dos valores de COD e CH ₂ O no processo foto-Fenton, nas diferentes concentrações aplicadas.....	83
Tabela 5.11	Tempo de ensaio, porcentagens de redução dos valores de COD e constantes de velocidade.....	87
Tabela 5.12	Tempo de ensaio, porcentagens de redução dos valores de COD e constantes de velocidade do processo Foto-Fenton para degradação de 12000 mg L ⁻¹ de formol.....	89
Tabela 5.13	Custo das variáveis que diferem entre os processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton para o tratamento de 12 litros de formol na concentração de 12000 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	92
Tabela 5.14	Resultados das análises de DQO, DBO e cálculos de IB das amostras iniciais e após tratamento de 12000 mg L ⁻¹ de formol pelos processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton.....	93
Tabela 5.15	Caracterização inicial do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP.....	94
Tabela 5.16	Porcentagens de redução nos valores dos parâmetros analisados pelos processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton em 420 minutos de ensaio	101
Tabela 5.17	Resultados das análises de CH ₂ O realizadas durante este trabalho.	102
Tabela 5.18	Resultados dos parâmetros analisados da amostra inicial e após 420 minutos de processo de degradação.....	103
Tabela 5.19	Monitoramento diário do processo biológico Lodos Ativados, alimentado pelo esgoto proveniente da FEAGRI.....	113
Tabela 5.20	Monitoramento diário do processo biológico Lodos Ativados, alimentado pelo esgoto proveniente do HC da UNICAMP.....	114
Tabela 5.21	Caracterização do esgoto proveniente do HC da UNICAMP.....	115
Tabela 5.22	Acompanhamento dos parâmetros COD, DQO, DBO e SSV no	

sistema LAB após quatro dias de aplicação da mesma concentração.....	121
Tabela 5.23 Resultados dos parâmetros analisados da amostra inicial e após 420 minutos de processo de degradação.....	125
Tabela 5.24 Porcentagens de redução nos valores de DQO, DBO e COD dos sistemas θ_c 7 e 20 dias para as alimentações de esgoto (C) e da mistura esgoto e efluente do POA (EP).....	132

LISTA DE ABREVIATURAS

~ - aproximadamente

> - maior

≥ - maior ou igual

μL – microlitro

ATCC – American Type Collection culture

Cap. – capítulo

Cetesb – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental

CI – Carbono inorgânico

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

COD – Carbono orgânico dissolvido

Conductiv. – condutividade

CT – Carbono total

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DNPH – Dinitrofenilhidrazina

DQO – demanda química de oxigênio

EC₅₀ – concentração efetiva que causa inibição na respiração de 50 % das bactérias

eq. – equação

ETE – estação de tratamento de esgoto

Fe²⁺/H₂O₂ – Fenton

HP – horse power

IB – Índice de biodegradabilidade

k – constante de velocidade

LAB – Lodo ativado por batelada

MDI – índice de dispersão de Morril

OD – Oxigênio dissolvido
POA – processo oxidativo avançado
 P_T – fósforo total
PVC – Policloreto de vinila
rpm – rotações por minuto
SSV – Sólidos suspensos voláteis
 T_{10} – tempo que representa 90 % da área sob a curva'
 T_{90} – tempo que representa 90 % da área sob a curva
TDH – tempo de detenção hidráulico teórico
 T_i – tempo no qual o traçador começa a aparecer
 T_m – tempo médio de detenção hidráulica
 T_p – tempo no qual a concentração pico do traçador é observada
UV – ultravioleta, fotólise
UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 – foto-Fenton
UV/ H_2O_2 – peróxido de hidrogênio fotolisado por radiação ultravioleta
UV-VIS – ultravioleta e visível
 Θ_c – idade do lodo
 λ – comprimento de onda
 Σ – Somatória

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água no mundo tem deteriorado, de forma crescente, devido aos processos de urbanização e industrialização, e passou a ser uma preocupação, não apenas de cientistas e ambientalistas, mas de toda a sociedade.

A legislação ambiental, que define o padrão de qualidade de emissão de efluentes, está cada vez mais restritiva e, a fiscalização por órgãos governamentais, está forçando as empresas a se responsabilizarem e assumirem o tratamento dos seus efluentes, com o objetivo de minimizar a poluição do meio ambiente. Isto têm colocado grandes desafios às ciências aplicadas, no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias, novos processos e novos materiais para a prevenção da poluição.

O formaldeído é um composto orgânico que possui propriedades estabilizantes, bactericidas e plastificantes (ROYALPLÁS, 2005). Suas principais aplicações estão na produção de resinas uréia-formol, fenol-formol e melamínica, como matéria-prima para diversos produtos químicos, como agente esterilizante, agente preservante de produtos cosméticos e de limpeza, na embalsamação de peças anatômicas, como preservativo de cadáveres e órgãos em laboratórios de anatomia e também em laboratórios de análises clínicas.

Um grande volume de formaldeído é descartado como efluente por todos estes segmentos e, com a constatação de que é um agente carcinogênico (IARC, 2005), a descarga direta ameaça a vida aquática dos corpos hídricos que o recebem, e implica na necessidade da implementação de sistemas de tratamento eficientes (GONZALEZ-GIL, KLEEREBEZEM, AELST *et al.*, 1999).

O tratamento biológico é processo eficiente, porém o formaldeído é tóxico a baixas concentrações. Segundo estudos de Tisler e Zagorc-Koncan (1997) uma ETE que não recebia efluentes tóxicos apresentou EC_{50} (120 horas de exposição) para formaldeído de $34,1 \text{ mg L}^{-1}$. O processo biológico para tratamento de formaldeído que alcançou a melhor eficiência ($> 95\%$) foi o processo anaeróbio contínuo - Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo, no qual a concentração máxima investigada foi $1158,6 \text{ mg L}^{-1}$ (OLIVEIRA, MORAES, ADORNO *et al.*, 2004).

Neste contexto, este projeto tem como objetivo tratar águas residuais contendo formaldeído em altas concentrações, provenientes dos laboratórios de anatomia, utilizando-se processos como fotólise (UV), oxidativo (H_2O_2) e oxidativo avançado (POA) (UV/ H_2O_2 , reagente de Fenton e foto-Fenton).

Embora os processos oxidativos se mostrem capazes de eliminar inúmeros compostos tóxicos, a mineralização total pode ter um custo elevado. Por outro lado, os tratamentos biológicos são mais viáveis economicamente e confiáveis, mas existem substâncias que não são passíveis de biodegradação. A combinação destes dois processos pode ser uma opção viável para a degradação dos compostos orgânicos de águas residuárias com potencial tóxico (MARCO, ESPLUGAS e SAUM, 1997). Portanto, visando suprir estas limitações, neste projeto também serão realizados ensaios com a conjugação de processos de tratamento físico-químicos e biológicos (Lodos Ativados por batelada).

JUSTIFICATIVA

Nos laboratórios de anatomia e histologia, são utilizados grandes volumes de formaldeído em altas concentrações (3,7 % de formaldeído), para a conservação de cadáveres e de órgãos de animais. Estas soluções são renovadas periodicamente, gerando assim um efluente com potencial altamente tóxico. Esse efluente, se descartado diretamente na rede de esgoto, pode afetar negativamente, tanto o tratamento biológico

(normalmente adotado nas ETE) como também os corpos de águas superficiais, ocasionando a morte dos microrganismos ou mesmo da vida aquática.

No Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da UNICAMP são consumidos aproximadamente 1300 L de Formol por ano. O formol diluído à 10 % (40 g L⁻¹ de formaldeído) é colocado nas cubas, nas quais estão as peças (cadáveres) e trocada a cada 4 ou 6 meses, dependendo da necessidade. Cada vez que a peça é retirada da cuba e recolocada, o nível de solução é completado com água¹. Desta forma, quando é feito o descarte, a solução apresenta-se mais diluída, mas ainda com alta toxicidade. Até 2003, o descarte era feito diretamente na rede de esgoto; a partir de então, o efluente vem sendo armazenado em galões, até possível tratamento e destino final.

Diante deste contexto, faz-se necessário o estudo de processos que viabilizem o tratamento de Formol, para que o mesmo possa ser descartado sem gerar danos ao ambiente.

¹ Informação obtida por Paulo Bernardes, Técnico responsável pelo Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da Unicamp.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral realizar ensaios de tratabilidade de soluções e efluente contendo formol conjugando-se processos físico-químicos com biológico.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Projetar e montar um sistema físico-químico;
- b) Fazer o estudo do desempenho hidrodinâmico do reator fotoquímico;
- c) Avaliar os processos fotolítico (UV), oxidativo (H_2O_2) e oxidativo avançado (UV/ H_2O_2 ; reagente de Fenton, foto-Fenton) quanto a sua capacidade de redução da concentração de formaldeído (CH_2O), carbono orgânico dissolvido (COD) e peróxido de hidrogênio residual (H_2O_2) usando solução de formol;
- d) Avaliar o potencial de degradação de soluções de formol pelos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton, por meio da redução nos valores dos parâmetros concentração de CH_2O , COD, H_2O_2 residual e toxicidade; avaliar também os custos envolvidos;
- e) Realizar ensaios de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da UNICAMP pelos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton, verificando a redução nos valores dos parâmetros CH_2O , COD, H_2O_2 , e toxicidade;
- f) Realizar a conjugação dos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton com Lodos Ativados por Batelada (LAB) usando 2 idades de lodo (θ_c), 7 e 20 dias.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está subdividida em: Formaldeído, Processos Físico-Químicos propostos, Conjugação de processos e Análise do Desempenho Hidráulico de Reatores.

3.1 FORMALDEÍDO

O Formaldeído, Aldeído Fórmico ou Metanal, de fórmula $\text{CH}_2 = \text{O}$, é o composto carbonílico mais simples e de menor massa molecular. É formado, naturalmente, pela combustão incompleta de muitas substâncias orgânicas. Está presente no carvão, na fumaça da madeira, em quantidades traços em óleos essenciais e alguns vegetais e na atmosfera, especialmente sobre grandes cidades (MERCK & Co., 1997).

Comercialmente, é preparado por oxidação catalítica da fase vapor do metanol usando ar, como agente oxidante, e aquecimento de prata, cobre, alumínio, ou coque, como catalisador. Muito solúvel em água (até 55 %) e em muitos solventes orgânicos, como álcool e éter. É muito reativo, reage instantaneamente com muitas substâncias, e polimeriza facilmente (MERCK & Co., 1997; THE COMBINED CHEMICAL DICTIONARY, 1997).

O Formol ou Formalina, como é comercialmente conhecido e vendido, é encontrado em solução aquosa por volta de 37 % em massa de gás Formaldeído em água, normalmente com 10-15% de metanol, adicionado para prevenir polimerização. Esta

solução é conhecida como Formalina 100% ou Formalina 40, a qual significa que contém 40 gramas de Formaldeído em 100 mL de solução. É um líquido incolor, com ponto de ebulição de 96 °C, densidade de 1,081 a 1,085 g mL⁻¹, pH 2,8 a 4,0 e inflamável ("flash point" em 60 °C). É um forte agente redutor, especialmente na presença de álcalis (INCA, 2005; MERCK & Co., 1997).

Segundo INCA (2005), deve ser estocado em temperatura ambiente, mas não inferior a 15 °C e, deve ser protegido da luz e ficar hermeticamente fechado para evitar contato com a atmosfera e também com a luz. De acordo com MERCK & Co. (1997), deve-se mantê-lo em recipientes bem fechados quando estocados em ambientes moderadamente mornos. Estas precauções devem ser seguidas, porque o Formaldeído quando exposto a temperaturas baixas, em longos períodos, pode se turvar, devido a separação de polímeros (MINGOIA, 1997), e formar um precipitado denominado Trioximetileno, que por aquecimento, volta a Formaldeído. Quando evaporado, algum Formaldeído pode escapar, porém a maior parte muda-se para Trioximetileno. No ar é lentamente oxidado a Ácido fórmico (MERCK & Co., 1997).

O Formol possui odor pungente e característico. Irritante severo para olhos, pele e trato respiratório. Sua exposição prolongada ou repetitiva pode causar efeitos pulmonares adversos, dermatites e conjuntivites (MERCK & Co., 1997; THE COMBINED CHEMICAL DICTIONARY, 1997). No IARC (2005) – International Agency for Research on Cancer, faz parte da lista de substâncias do grupo 1, a qual confere ser um agente carcinogênico aos seres humanos.

É um composto particularmente importante devido ao seu uso bastante difundido e seu potencial tóxico inerente (MANAHAN, 1999). Em 1994, só nos EUA foram produzidos 3,97 milhões de toneladas de Formol, classificando-o como o 25º composto produzido em maior quantidade (THE COMBINED CHEMICAL DICTIONARY, 1997) e também foi considerado o produto orgânico mais tóxico no ranking realizado entre 45 substâncias orgânicas que causam impacto ambiental (EDWARDS, EGEMEN, BRENNAN *et al.*, 1999).

O Formol tem aplicações em vários segmentos industriais, na área da saúde e também em instituições de ensino que possuem área biológica. Entre suas aplicações, estão:

- a produção de resinas sintéticas, como as fenólicas, uréicas e melamínicas, as quais são utilizadas em diversos setores de mercado como, por exemplo, a indústria de madeiras e derivados, abrasivos, plásticos, tintas e vernizes, papel e celulose, têxtil e fundição.

- os polióis, como o pentaeritritol, trimetilolpropano e neopentilglicol, os quais são usados nas indústrias de tintas para a produção de resinas alquídicas, de poliésteres, de poliuretânicas e de ésteres de breu. Pode ser usado também como aditivo para lubrificantes sintéticos plastificantes para compostos vinílicos.

- os poliacetais (baquelites), que é um polímero que pode ser utilizado em substituição ao metal, madeira, vidro, borracha e outros plásticos, sendo utilizado pelas indústrias elétricas, automotivas, de construção, química e petrolífera.

- outras aplicações, como na produção de produtos farmacêuticos (Hexametilenotetramina ou Urotropina), de explosivos (Ciclonita ou RDX), como agentes surfactantes, tanino sintético e solventes (COPENOR, 2003), de fertilizantes (CAMPOS, SÁNCHEZ, MOSQUERA-CORRAL *et al.*, 2003); como agente preservante de produtos cosméticos e de limpeza (Lysoform), como agente esterilizante, na embalsamação de peças anatômicas, em laboratórios de análises anatomo-patológicas (conservação de amostras biológicas) e também em laboratórios de anatomia (TORTORA, FUNKE, CASE *et al.*, 2000; MANAHAN, 1999).

O elevado número de aplicações que envolvem o Formaldeído, leva-o a aparecer no ambiente em concentrações tóxicas tornando-o um grande poluidor do ar, água e solo (KASZYCKI & KOLOCZEK, 2002).

Na água, o Formaldeído aparece como um dos componentes dos efluentes gerados nos processos que o utilizam, o qual pode conter até 10 g L⁻¹ (GONZALES-GIL, KLEEREBEZEM, AELST *et al.*, 1999).

A concentração de Formaldeído em ambientes aquáticos não deve ultrapassar o valor de 1,6 mg L⁻¹. Este resultado refere-se a um extenso estudo realizado por Hohreiter e Rigg (2001). Eles compilaram dados de toxicidade aguda e crônica de pelo menos 1 espécie em 8 diferentes famílias taxonômicas ao Formaldeído. Os dados utilizados da literatura foram somente aqueles que estavam de acordo com os padrões e critérios do Guia – *Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses* - da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

Na Legislação Brasileira (BRASIL, 1986) este parâmetro não é referenciado. No Estado de São Paulo, o artigo 18 e 19A do Decreto N. 8.468 de 08/09/1976 (SÃO PAULO, 1976), que regulamenta a Lei 997 de 31/05/1976 e fornece os padrões de emissão de efluentes descartados em águas superficiais e na rede de esgoto, respectivamente, também não consta emissão de Formol. Neste caso, de acordo com o mesmo Decreto, a emissão do composto não poderá "tornar as águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde; inconvenientes ao bem estar público; danosos aos materiais, à fauna e à flora, ...". Devido a essa deficiência, a Resolução SMA-3 de 22/02/2000 (SÃO PAULO, 2000), incluiu mais um item ao Decreto N. 8.468 acima, com relação ao artigo 18, o qual é a necessidade de controle ecotoxicológico de efluentes líquidos, devido às interações entre as substâncias no efluente e seu potencial em causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor e, a partir desta data começou a exigir estudos de toxicidade considerando no mínimo 3 organismos aquáticos.

Pela agência de proteção ambiental da Polônia, o valor máximo permitido (VMP), para o descarte de formol em águas superficiais e de efluentes tratados é 0,2 e 2 mg L⁻¹ (KASZYCKI & KOLOCZEK, 2002), e na água tratada, é 50 µg L⁻¹ (NAWROCKI, DABROWSKA e BORCZ, 2002). Do e Chen (1993), da China, citam que a concentração deve ser < 3 mg L⁻¹ para o descarte.

As concentrações de Formol testadas em processos biológicos descritos na literatura, normalmente, não ultrapassaram 3000 mg L⁻¹, estando muito aquém da concentração de descartes de alguns efluentes, e ainda, os resultados dos ensaios de degradação, apresentam muita dispersão.

Na literatura encontram-se várias pesquisas para a degradação de Formaldeído, mas entre elas, não foi encontrada nenhuma que trata Formaldeído em altas concentrações, como àquelas encontradas nos laboratórios de anatomia. Entre os processos utilizados, estão: eletrogeração de H_2O_2 (DO e CHIN, 1993), eletroquímico (MOTHEO, GONZALEZ, TREMILIOSI FILHO *et al.*, 2000), fotocatalise com $Pt/Fe_2O_3/TiO_2$ (YANG, LI, ZHANG *et al.*, 2000), UV, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 e UV/ H_2O_2/TiO_2 (SHIN, SENTHURCHELVAN, MUNOZ *et al.*, 1996), "Fenton-like" (MURPHY, BOEGLI, PRICE *et al.*, 1989), entre outros, onde o Formaldeído está presente no efluente, como por exemplo, efluentes de fábricas de explosivos como o RDX - Fenton (ZOH e STENSTROM, 2002), de indústrias petroquímicas que contém Hexamina – eletro-Fenton (CHOU, HUANG, LEE *et al.*, 1999) e também, efluentes hospitalares - UV e UV/ TiO_2 (SHIRAISHI, TOYODA e FUKINBARA, 1999).

3.1.1 Laboratórios de Anatomia

Nos laboratórios de estudos de anatomia e histologia são utilizados grandes volumes de Formaldeído diluídos 10 vezes (10 %) para a conservação de cadáveres e de órgãos de animais. "Sob a ação do Formaldeído a pele fica como que curtida, tornando-se seca e friável, como couro velho; por essa propriedade de endurecer os tecidos, é usado como fixador em cortes histológicos" (MINGOIA, 1997).

O Formaldeído está entre os antimicrobianos mais efetivos. Age sobre as proteínas e ácidos nucléicos microbianos, fazendo a alquilação de radicais amino ($-NH_2$), carboxil ($-COOH$), oxidril ($-OH$) e sulfidril ($-SH$), formando pontes metilênicas e etilênicas, as quais impedem que esses compostos celulares realizem suas funções (TORTORA, FUNKE, CASE *et al.*, 2000). "Na concentração de 0,5 %, destrói todas as espécies de microrganismos, inclusive os esporos, no prazo de 6 a 12 horas" (MINGOIA, 1997).

As desvantagens do uso são a perda de atividade com a presença da matéria orgânica, seu odor forte e irritante e por possuir alta toxicidade aos seus usuários, ou seja, às pessoas que o utilizam em seus trabalhos (ROMANO, QUELHAS e LOPES, 2003).

O monitoramento do teor de Formaldeído no ar, realizadas em laboratórios de anatomia, apontaram concentrações entre 0,07 e 2,94 ppm. Na Tabela 3.1 está apresentada a relação entre as concentrações e os sintomas (INCA,2005).

Devido a sua toxicidade, existe um grande interesse em se reduzir ou substituir o uso do Formaldeído em laboratórios de anatomia. Várias tentativas foram realizadas nas Faculdades de Medicina Veterinária das Universidades de Minnesota e Kansas. Os resultados não foram totalmente satisfatórios porque as soluções testadas, geralmente a base de álcoois e misturadas com soluções bem diluídas de formol, não penetraram no tecido tão bem quanto a solução de Formaldeído. Por enquanto, a única alternativa para minimizar a inalação do produto é lavar a peça com Água ou Etilenoglicol antes de seu uso (ASHBROOK e HOUTS, 1997).

Tabela 3.1: Relação entre concentrações de Formaldeído no ar e sintomas.

Concentração (ppm)	Sintomas
0,1 a 0,3	Menor nível no qual tem sido reportada irritação
0,8	Limiar para o odor (começa a sentir cheiro)
1 a 2	Limiar de irritação leve
2 a 3	Irritação dos olhos, nariz e garganta
4 a 5	Aumento da irritação de membranas mucosas e lacrimejação significativa
10 a 20	Lacrimejação abundante, severa sensação de queimação, tosse, alteração dos batimentos cardíacos ^(a) , podendo ser tolerada por alguns minutos
50 a 100	Causa danos severos em 5 a 10 minutos, acúmulo de líquido no pulmão seguido de morte ^(a) .

Obs.: A concentração de 15 a 16 ppm pode matar camundongos e coelhos após 10 horas de exposição e, a exposição de camundongos a 700 ppm pode ser fatal em 2 horas.

^(a) (THE COMBINED CHEMICAL DICTIONARY, 1997)

3.2 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PROPOSTOS

A segregação de efluentes e o seu devido tratamento e descarte de acordo com os padrões constados na legislação, é a postura que todos os profissionais da área deveriam adotar.

Os tratamentos a partir de processos fotolíticos (UV), oxidativos que utilizam H_2O_2 , e os oxidativos avançados – POA que geram radicais hidroxilas ($\cdot OH$) são usados para degradar compostos orgânicos, sendo que o primeiro envolve mecanismos físicos, o segundo químicos e o último pode usar tanto químicos como a combinação de mecanismos físicos e químicos.

3.2.1 Fotólise com ultravioleta (UV)

Este processo envolve o uso de lâmpadas UV sem oxidantes ou catalisadores, e, a fotodegradação está limitada a compostos que absorvem extensamente luz entre os comprimentos de onda determinados pela lâmpada utilizada, os quais mudam sua estrutura molecular por rearranjo ou por fragmentação.

Segundo Legrini, Oliveros e Braun (1993), a fotooxidação ocorre pela excitação eletrônica do contaminante orgânico. Esta transformação química, na sua maior parte, ocorre por rearranjo, ou seja, por reações de transferência de energia e elétrons e, por reações de fragmentação, que podem ser homolíticas ou heterolíticas.

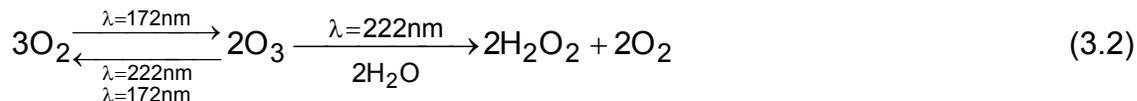
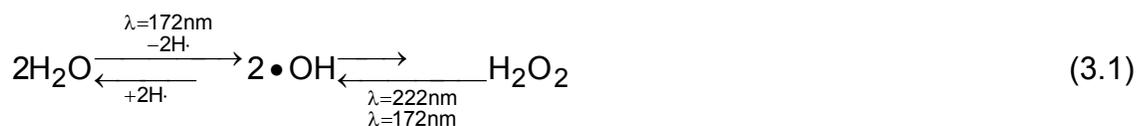
Segundo os mesmos autores, as taxas da foto-oxidação dependem da absorção do meio, do rendimento quântico do processo e da taxa de fótons do processo no comprimento de onda da excitação e também da concentração de oxigênio dissolvido.

As lâmpadas de UV, geralmente utilizadas, apresentam baixa ou média pressão de vapor de mercúrio. As de baixa pressão, são caracterizadas por possuir bandas

estreitas de radiação UV com picos próximos ao comprimento de onda de 254 nm; e as de média pressão, possuem bandas largas de radiação, por exemplo de 245 a 285 nm (WOLFE, 1990).

Existem outros tipos de lâmpadas, como as de Xe_2^* , KrCl^* , Cl_2^* , XeCl^* e I_2^* , os quais exibem bandas estreitas de emissão, com suas correspondentes máximas em $\lambda = 172, 222, 259, 308$ e 342 nm (OPPENLÄNDER, BAUM, EGGLE *et al.*, 1995).

A fotólise, apesar de ser considerado um processo físico, também pode se tornar um processo físico-químico, ou seja, produzir radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). No item 3.2.3 é feita uma descrição sobre este radical: no estudo de Oppenländer, Baum, Egle *et al.* (1995), foram utilizadas lâmpadas com comprimentos de ondas seletivos, sendo uma lâmpada de Xe_2^* , 172 nm (VUV) e outra de KrCl^* , 222 nm (UV), sem agentes oxidantes. Com a irradiação da água saturada com ar, em $\lambda = 172$ nm, houve a formação de H_2O_2 , que foi gerado pela recombinação de $\cdot\text{OH}$ (eq. 3.1). Simultaneamente, ocorreu a diminuição da concentração de Oxigênio, que foi compensada pela fotólise do oxigênio e formação de O_3 , que também fotolisado, gerou H_2O_2 e oxigênio (eq. 3.2). Neste sistema foi alcançado um estágio "fotoestacionário" entre $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_2/O_3 , no qual foi gerado $\cdot\text{OH}$ continuamente, apenas associando-se estas lâmpadas.



A fotólise, quando comparada com as tecnologias que geram radicais hidroxila, é de baixa eficiência. Normalmente é praticada para tratamento de compostos simples na água, mas geralmente a mineralização não ocorre, necessitando a adição de oxidantes. A maioria dos estudos é feita para quantificar a sua contribuição em processos de

degradação atuando de forma combinada (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993), como exemplo, com H₂O₂ e Fenton.

3.2.2 Oxidação química com Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Um composto quando sofre oxidação, perde elétrons. Isso implica no aumento do seu número de oxidação, ou seja, na sua conversão em uma forma mais oxigenada. Isto só é possível por meio de uma reação com um agente oxidante, o qual, sofre redução, ou seja, ganha elétrons e assim, implica na diminuição do seu número de oxidação.

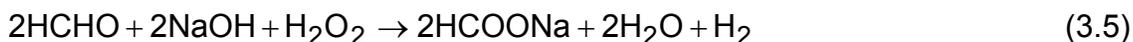
Segundo MERCK & Co. (1997), a solução de H₂O₂ a 30 % é um agente fortemente oxidante.

Jermolovicius, Senise e Castro (2002) citam que o H₂O₂ é normalmente utilizado em meio fortemente alcalino (pH >10), pois nessas condições é instável e se decompõe com liberação de oxigênio. Em pH ácido, o H₂O₂ é estável.

Segundo os mesmos autores, a capacidade da oxidação do Formaldeído pelo H₂O₂ pode ser observada por meio dos potenciais padrão do eletrodo do Formaldeído e do H₂O₂ que são 0,583 V e 1,776 V, respectivamente.

Segundo Us Peroxide (2004), a oxidação do Formaldeído pode ocorrer tanto em meio ácido ou básico. Em meio ácido, o Formaldeído é oxidado a Ácido fórmico e depois à CO₂, como está mostrado nas eq. 3.3 e 3.4. Em meio básico, o Formaldeído é oxidado à íon Formiato. Esta reação é dependente da temperatura e da dose de H₂O₂. Porém, há a inconveniente produção de H₂, como pode ser observado pela eq. 3.5.





3.2.3 Processos Oxidativos Avançados: geradores de radical hidroxila - $\bullet\text{OH}$

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) foram responsáveis por 5,4 % das publicações que envolveram "tratamento de água", no período de 1975 a 2000, segundo Suty, De Traversay e Cost (2004). As diversas razões do estudo destes processos, como a capacidade de remoção de poluentes e restrição dos valores padrões de regulamentações das descargas de efluentes e pelo sucesso em várias aplicações industriais como, por exemplo, remediação de solos com tricloroetileno e tetracloroetileno, remoção de pesticidas em água destinada ao abastecimento público, de Formaldeído, de fenol e de DQO de efluentes industriais.

Todos os POA, apesar de utilizarem meios diferentes reacionais, possuem a mesma característica química: produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Os $\bullet\text{OH}$ são espécies extraordinariamente reativas, de pequena seletividade, que atacam a maior parte das moléculas orgânicas e inorgânicas, resultando como produtos finais, após uma série de reações intermediárias, em CO_2 e H_2O e sais inorgânicos (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993; ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA *et al.*, 1999).

Comparando os potenciais de oxidação dos principais oxidantes (Tabela 3.2) nota-se que o $\bullet\text{OH}$ é muito reativo e sua constante de velocidade de reação na degradação de contaminantes orgânicos, geralmente, estão na faixa de 10^6 a $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA *et al.*, 1999) e por esse motivo tem-se dado tanta atenção a esses processos e ao seu desenvolvimento.

Tabela 3.2: Potencial de oxidação de alguns oxidantes na água

Oxidante	Potencial de Oxidação (E – Volts)
•OH	2,80
O	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical hidropoxila – •H ₂ O	1,70
MnO ₄ ⁻²	1,67
Cl ₂	1,50
Cl	1,36
O ₂	1,23

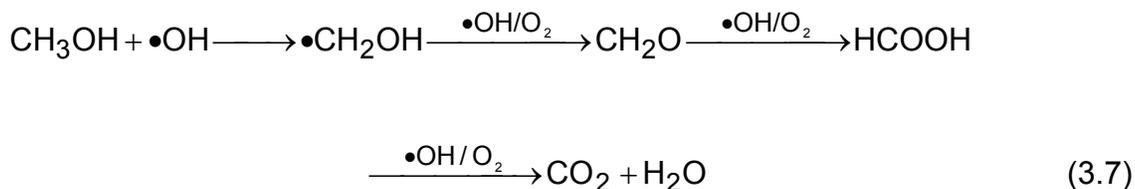
Fonte: CRC Handbook (1985 apud EPA ,1998)

As principais formas de reação do radical hidroxila são:

- Adição do radical hidroxila: ocorre quando o substrato é um composto orgânico aromático ou com múltiplas ligações carbono-carbono (eq. 3.6).



- Abstração do Hidrogênio e formação de água: ocorre quando o substrato é um composto orgânico saturado, como os alcanos ou álcoois. Na eq. 3.7 (THE AOT HANDBOOK, 1996) é mostrado o mecanismo de ação do radical hidroxila com o Metanol - como descrito no item 3.1 o mesmo é adicionado ao Formol para evitar a polimerização.



- Transferência do elétron: ocorre quando o substrato é um íon inorgânico (eq. 3.8). Esta é a reação denominada Reagente de Fenton.



Existem várias possibilidades de geração de $\bullet\text{OH}$ (Tabela 3.3), cada uma com suas particularidades, as quais permitem uma maior adequabilidade com as exigências específicas de cada tratamento. Uma outra prática, para o aproveitamento da potencialidade dos POA, é a combinação com tratamentos biológicos, para a degradação de compostos tóxicos ou refratários, podendo estar nos estágios anteriores ou posteriores (ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA *et al.*, 1999).

Neste trabalho, os radicais hidroxila serão produzidos pelos processos UV/H₂O₂, Fenton e Foto-Fenton.

Tabela 3.3: Processos Oxidativos Avançados

• H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	(Fenton)
• H ₂ O ₂ / Fe ³⁺	(Fenton-like)
• H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fe ³⁺) / UV	(Fenton foto assistido)
• H ₂ O ₂ / Fe ³⁺ - Oxalato	
• Mn ²⁺ / Ácido oxálico / Ozônio	
• TiO ₂ / UV / O ₂	(Fotocatálise)
• O ₃ / H ₂ O ₂	
• O ₃ / UV	
• H ₂ O ₂ / UV	

Fonte: Andreozzi, Caprio, Insola *et al.* (1999).

3.2.3.1 UV / H₂O₂

A fotólise (UV) do H₂O₂ gera radical hidroxila. Segundo Legrini, Oliveros e Braun (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise do H₂O₂ é a quebra da molécula em ·OH com um rendimento de 2 ·OH (eq. 3.9).



Segundo Andreozzi, Caprio, Insola *et al.* (1999), o processo é efetivo em comprimentos de onda menores que 280 nm.

Existem alguns fatores que podem aumentar a eficiência desse processo, por exemplo:

- O uso de lâmpada UV que possua comprimento de onda adequado para a absorção pelo H₂O₂. A produção da radiação ultravioleta é feita, geralmente, por lâmpadas de mercúrio de baixa pressão com pico de emissão de 254 nm. Porém, a absorção da radiação ultravioleta pelo H₂O₂ ocorre por volta de 220 nm. O ideal seria usar lâmpada de Hg dopadas com Xe, que exibe forte emissão na região espectral de 210-240 nm, o qual confere com o maior coeficiente de absorção molar do H₂O₂ (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993). Muitas águas residuárias exibem alta absorbância em comprimentos de onda abaixo de 300 nm – neste caso, não há como se evitar uma competição entre o efluente e o H₂O₂ pela radiação UV, tornando o processo menos eficiente nestas situações (EPA, 1998).
- Otimizando a quantidade de H₂O₂. Quando em excesso, reações indesejáveis podem ocorrer, como a reação com o próprio radical hidroxila (eq. 3.10) e formação do radical hidroperoxila, que é menos reativo e com menor poder de oxidação (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993).



Ghaly, Hätel, Mayer *et al.* (2000), utilizando um sistema UV/H₂O₂ para a degradação de p-clorofenol, verificou que a velocidade de degradação aumentava com o aumento da concentração de H₂O₂, porém até um limite e, após se tornou menos eficiente que a fotólise direta do composto.

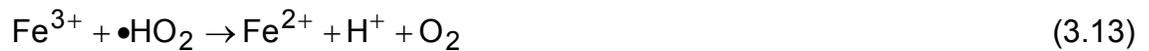
3.2.3.2 Reagente de Fenton

O radical hidroxila pode ser eficientemente gerado por H₂O₂ combinado com íon ferroso em meio ácido. Reagente de Fenton é o nome dado a esta mistura de substâncias químicas descoberta por Fenton em 1894, o qual não recebeu atenção nos 50 anos seguintes, devido à baixa seletividade dos radicais hidroxilas (HUANG, DONG e TANG, 1993).

Este POA, possui uma maneira muito simples de produzir •OH, porque nenhum reagente ou aparato especial é requerido: o ferro é facilmente encontrado e não é tóxico, o H₂O₂ é fácil de se manusear e ambientalmente seguro (ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA *et al.*, 1999) e como não há luz envolvendo o catalisador, o projeto do reator é muito mais fácil do que aqueles com sistemas de luz UV (HUANG, DONG e TANG, 1993).

O reagente de Fenton é geralmente aplicado em efluentes com DQO na faixa de 1-100 g L⁻¹ e com pouca biodegradabilidade (SUTY, DE TRAVERSAY e COST, 2004). Porém, devido ao mecanismo de coagulação química, este processo pode apresentar o inconveniente da floculação, gerando lodo (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).

Neste processo, a geração de radicais hidroxila e oxidação do composto alvo estão demonstradas nas reações de 3.11 a 3.16: logo que o Fe²⁺ reage se transformando em Fe³⁺ (eq. 3.11), ocorre uma propagação de reações em cadeia pelas subseqüentes reações com Fe³⁺ (eq. 3.12 e 3.13), a qual a velocidade é controlada pela reação 3.12, que faz a regeneração do Fe²⁺ (TURAN-ERTAS e GUROL, 2002), como pode ser observada pelas suas constantes de reação (WALLING, 1995 apud TURAN-ERTAS e GUROL, 2002).



Segundo Adreozzi, Caprio, Insola *et al.* (1999), o controle do pH entre o intervalo de 2,7 a 2,8 é muito importante, pois neste intervalo de pH, o Fe^{3+} gerado na reação 3.11, reage com H_2O_2 remanescente (3.12), dando continuidade à reação e fechando o ciclo. Por isto o Ferro pode ser considerado um catalisador da reação de Fenton.

De acordo com Turan-Ertas e Gurol, a adição de H_2O_2 deve ser aplicada aos poucos e não em uma dose: pois a reação 3.14 compete com a reação 3.16, ou seja, o H_2O_2 consome os $\bullet\text{OH}$, quando está em altas concentrações, e reduz as taxas de oxidação de um composto alvo.

Segundo Us Peroxide (2004), o Formol em contato com H_2O_2 , quando em meio ácido, pode ser oxidado à Ácido fórmico e CO_2 , segundo as equações 3.3 e 3.4. Porém, a conversão completa a CO_2 pode ser conseguida se o meio estiver fortemente ácido ($\text{pH} < 2$ a 3), com temperatura elevada (40 a 60 °C) e com a presença de Fe^{2+} (25 a 100 mg L^{-1} , como Reagente de Fenton) e com altas doses de H_2O_2 .

3.2.3.3 Foto-Fenton

A velocidade de formação de radical hidroxila utilizando os reagentes de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pode ser aumentada consideravelmente quando combinada com a radiação ultravioleta ou luz visível (UV-VIS) devido principalmente a três fatores (EPA, 1998):

- foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} : a irradiação UV sobre o íon hidroxilato de Fe^{3+} ou ferrihidroxilato ($\text{Fe}^{3+}(\text{OH})^{2+}$) em solução aquosa, produz íon Fe^{2+} e radical hidroxila, segundo a eq. 3.17. O íon ferroso formado reage com o H_2O_2 , gerando outro radical hidroxila e íon férrico (eq. 3.11), mantendo o ciclo contínuo. Esta reação 3.17, segundo a EPA (1998), é função do comprimento de onda da luz, e o rendimento na formação de $\bullet\text{OH}$ e Fe^{2+} diminui com o seu aumento.



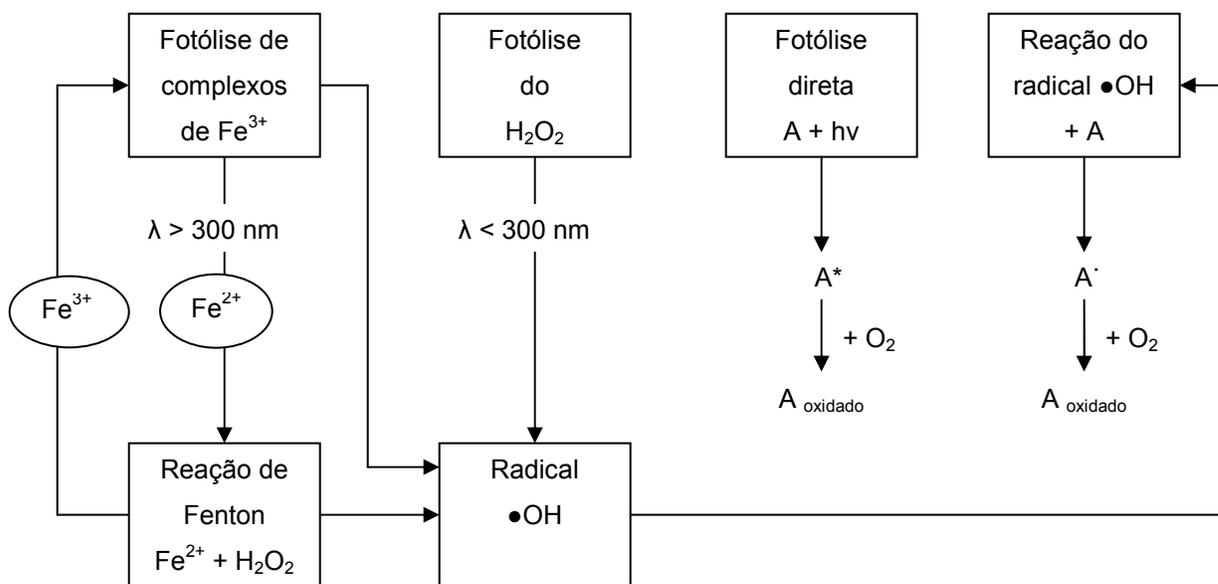
- foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico: a formação de complexos se dá pela oxidação de compostos orgânicos, sendo eles, portanto, intermediários da reação que formam, com o Fe^{3+} presente, complexos estáveis. Esses complexos podem ser ativados fotoquimicamente e gerar íon ferroso, CO_2 e radicais orgânicos (eq. 3.18).



O radical R^\bullet pode sofrer degradação ao reagir com oxigênio dissolvido e os íons Fe(II) produzidos geram mais radicais hidroxilas por meio da reação de Fenton (eq. 3.11).

- fotólise de H_2O_2 : como já descrito no item 3.2.3.1 UV/ H_2O_2 , o H_2O_2 sob radiação ultravioleta, gera radicais hidroxila.

Na Figura 3.1, está apresentado um resumo em forma de esquema das principais reações do Processo Foto-Fenton.



Nota: "A" é o composto alvo. "A*" e "A'" são intermediários da reação.

Figura 3.1: Esquema das reações químicas envolvidas no processo Foto-Fenton.

Fonte EPA (1998 apud KIM *et al.*, 1997)

3.2.3.4 Interferentes

Como todo processo, os POA utilizando UV possuem algumas desvantagens. Na Tabela 3.4, estão colocados alguns fatores que podem afetar a eficiência do tratamento com a correspondente concentração do composto interferente, como:

- interferir na radiação UV, ou seja, algumas espécies podem absorver a radiação ultravioleta, transformando-a em radiação infravermelho, aquecendo o sistema e diminuindo os fótons disponíveis para a fotólise do H₂O₂ e produção de radicais hidroxilas;
- consumir ou seqüestrar os radicais hidroxilas, ou seja, algumas espécies podem reagir rapidamente com os radicais hidroxilas, diminuindo, assim a quantidade de radicais para reagirem com o composto alvo;
- formação de precipitados, os quais podem se depositar na superfície das lâmpadas, absorver parte da radiação UV, comprometendo a produção de radicais hidroxilas.

Tabela 3.4: Fatores que afetam o tratamento UV/oxidativo

Fatores que afetam o processo	Concentração de interferentes
Interferente do UV	
Nitratos	> 10 mg L ⁻¹
Nitritos	> 10 mg L ⁻¹
Fosfatos	> 1%
Cloretos	> 1%
DQO	> 1000 mg L ⁻¹
Íon férrico	> 50 mg L ⁻¹
Consumidores de radical hidroxila	
Cloreto	> 1000 mg L ⁻¹
Nitritos	> 10 mg L ⁻¹
Carbonatos	> 300 mg L ⁻¹
Sulfitos	> contaminante alvo
Sulfetos	> contaminante alvo
Precipitados	
Cálcio	> 50 mg L ⁻¹
Íon férrico	> 50 mg L ⁻¹
Magnésio	> 1000 mg L ⁻¹

Fonte: THE AOT HANDBOOK (1996)

3.3 CONJUGAÇÃO DE PROCESSOS

Existem compostos que são biorecalcitrantes e tóxicos aos microrganismos e portanto não são passíveis de tratamento biológico. Por outro lado, os processos oxidativos avançados possuem capacidade de mineralizar o composto orgânico à CO₂ e H₂O.

Os custos de investimento, operação e manutenção dos processos biológicos são usualmente bem menores que os dos processos químicos. Segundo Marco, Esplugas e Saum (1997), o custo de investimento do processo biológico é de 5 a 20 vezes menor que um químico, como ozônio ou com H₂O₂ e, o custo de tratamento é de 3 a 10 vezes menor.

Segundo Adams e Kuzhikannil (2000), os POA que utilizam UV/H₂O₂, geram radicais hidroxilas que reagem com o composto alvo (A) e seus seqüestradores (S) por meio das reações 3.19 e 3.20, e são capazes de oxidar eficientemente ambos. Mas, o

objetivo do tratamento oxidativo avançado não é, geralmente, mineralizar o composto, mas preferivelmente convertê-lo em subprodutos que sejam biodegradáveis aos processos de tratamento biológicos convencionais. Segundo Dinsdale, Hawkes e Hawkes (2000), esses subprodutos ou produtos remanescentes do tratamento oxidativo avançado, na sua maior parte são ácidos orgânicos de cadeia curta como Ácido fórmico e Ácido acético, que são rapidamente biodegradados por sistemas aeróbios ou anaeróbios. De acordo com Marco, Esplugas e Saum (1997), as reações oxidativas, mudam a estrutura e também as propriedades químicas das substâncias orgânicas, quebrando as moléculas em fragmentos e aumentando o número de oxigênio presente nelas, formando álcoois e ácidos carboxílicos.



Assim, a conjugação de processos químicos e biológicos permite a mineralização do composto alvo, usando uma quantidade mínima de maiores custos que ocorrem com a oxidação química, seguida de um processo de menor custo, biológico, tal como Lodos Ativados ou baseado em biofilmes (ADAMS e KUZHIKANNIL, 2000).

Uma forma de se saber se o composto alvo, em processo de degradação, está se tornando menos tóxico, é por meio do índice de biodegradabilidade, que é dado pela quociente $\text{DBO}_5 / \text{DQO}$ (quantidade de oxigênio consumido biologicamente em 5 dias comparado com a quantidade necessária para a mineralização total da amostra). Se esta relação aumentar, durante a degradação do composto, pode-se dizer que o tratamento está sendo satisfatório (PARK, YOON, BAE *et al.*, 2001). De acordo com Symons (1960 apud AHN, CHANG e YOON, 1999), efluentes que apresentam razão $> 0,6$ são facilmente biodegradados e, $0,4$, é o valor mínimo para submetê-lo a um tratamento biológico (MARCO, ESPLUGAS e SAUM, 1997).

Uma outra forma, é por meio de testes de toxicidade, podendo-se assim, também determinar, se durante o tratamento de degradação do composto alvo estão se formando intermediários mais ou menos tóxicos (JARDIM, MORAES e TAKIYAMA, 1997).

3.3.1 Tratamento Biológico de Lodos Ativados

A função de um processo de tratamento biológico é remover a matéria orgânica dissolvida, facilmente degradável, do efluente por meio do metabolismo de oxidação e síntese de células (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

O processo biológico aeróbio denominado de Lodos Ativados foi descoberto em 1914 por Lockett e Arden. Esses pesquisadores observaram que com a aeração do esgoto, simultaneamente ocorriam a remoção do material orgânico do mesmo e se formavam flocos, os quais podiam ser separados da fase líquida por meio de decantação simples. Esses flocos, constituídos por microrganismos, é chamado "lodo biológico". Ainda notaram, que esse lodo biológico, quando adicionado à outra batelada de esgoto, acelerava o processo de remoção de material orgânico e um crescimento adicional de lodo ocorria. A capacidade de acelerar a remoção de material orgânico de esgotos ou águas residuárias fez com que o lodo biológico fosse chamado de lodo ativado (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

O sistema de lodos ativados, difundido mundialmente, é utilizado quando se requer elevada qualidade de efluente e se dispõe de área reduzida. Porém, ele possui um índice de mecanização superior aos demais sistemas, implicando na sofisticação da operação com consumos maiores de energia elétrica (VON SPERLING, 1997).

No processo lodos ativados existem diversas variantes, sendo que as mais utilizadas dividem-no em relação à idade do lodo, ou seja, em convencional e com aeração prolongada (Tabela 3.5) e, em relação ao fluxo, que pode ser contínuo (Figura 3.2) ou intermitente/batelada (Figura 3.3) (VON SPERLING, 1997).

Tabela 3.5: Classificação dos processos em função da idade do lodo

Idade do lodo	Carga de DBO aplicada por unidade de volume	Faixa de idade do lodo (dias)	Denominação usual
Reduzidíssima	Altíssima	< 3	Aeração modificada
Reduzida	Alta	4 a 10	Lodos ativados convencional
Intermediária	Intermediária	11 a 17	-
Elevada	Baixa	18 a 30	Aeração prolongada

Fonte: VON SPERLING, 1997

Como pode ser observado na Figura 3.2, o processo convencional possui decantador primário, tanque de aeração (oxidação biológica) e decantador secundário. Já no processo por batelada (Figura 3.3), há a integração de todas as unidades do processamento e operação do tratamento convencional como, decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária, em um único tanque. Neste, um reator de mistura completa, ocorrem todas as etapas de tratamento e, o processamento de cada uma delas, se dá em função do tempo. A massa biológica permanece no reator durante todas as etapas, eliminando, dessa forma, a necessidade de decantadores e elevatórias de recirculação de lodo. As etapas do tratamento do LAB são:

- **Enchimento:** A operação de enchimento consiste na adição do esgoto e do substrato para a atividade microbiana. Nesta fase, o sistema de aeração pode estar ligado ou desligado.
- **Reação:** O objetivo do estágio de reação é completar as reações iniciadas durante o enchimento. Neste período não há entrada de efluente no reator.
- **Sedimentação:** A separação sólido-líquido ocorre durante a fase de repouso ou sedimentação, devido à paralisação da aeração, deixando a água clarificada na parte superior do reator. Esta separação é análoga à operação de um decantador secundário em uma ETE de fluxo contínuo. A clarificação dos esgotos tratados em um sistema intermitente pode manifestar eficiência superior à de um decantador de fluxo contínuo, devido ao maior repouso do líquido, sem a interferência de entrada e saída de líquidos.

- **Esvaziamento:** O efluente clarificado é retirado do reator durante esta fase. As estruturas utilizadas no esvaziamento podem ser fixas ou flutuantes, mas as últimas são mais adequadas, pois podem acompanhar o nível d'água, extraindo sempre a camada mais superficial e, portanto, mais clarificada.
- **Repouso:** Nesta fase o lodo permanece em repouso, após a retirada do sobrenadante, antes de novo enchimento; e, na maioria dos casos, é quando se procede ao descarte do lodo ativado em excesso.

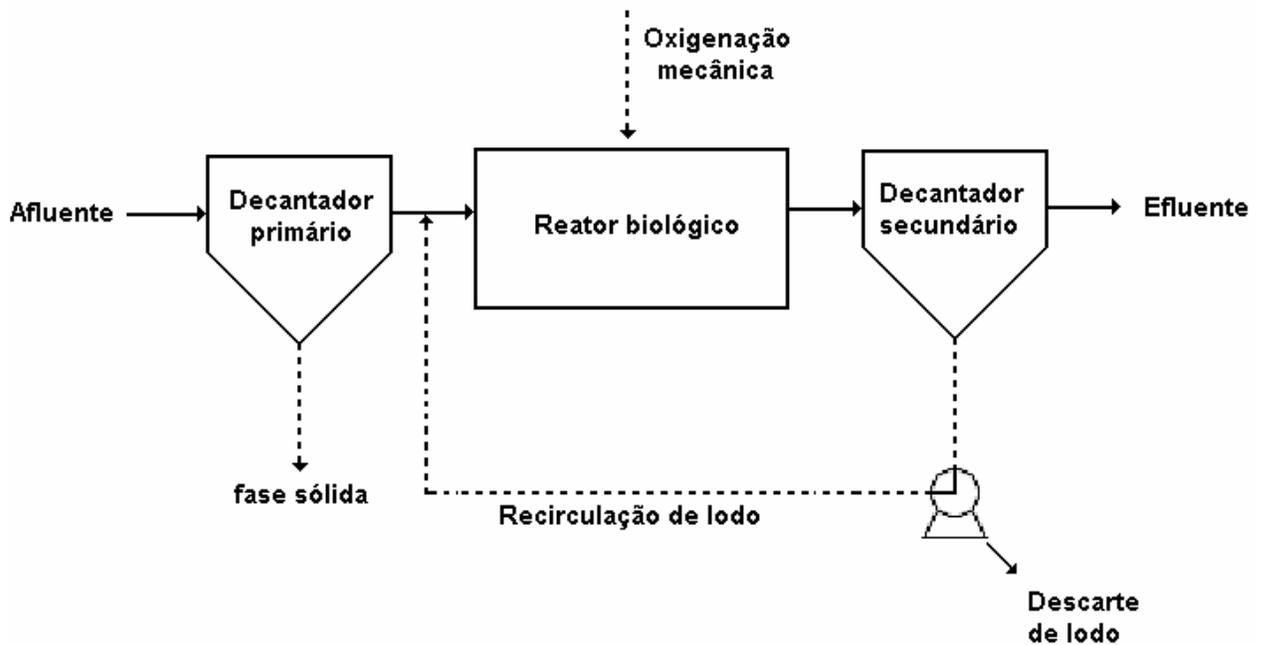


Figura 3.2: Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado de fluxo contínuo.

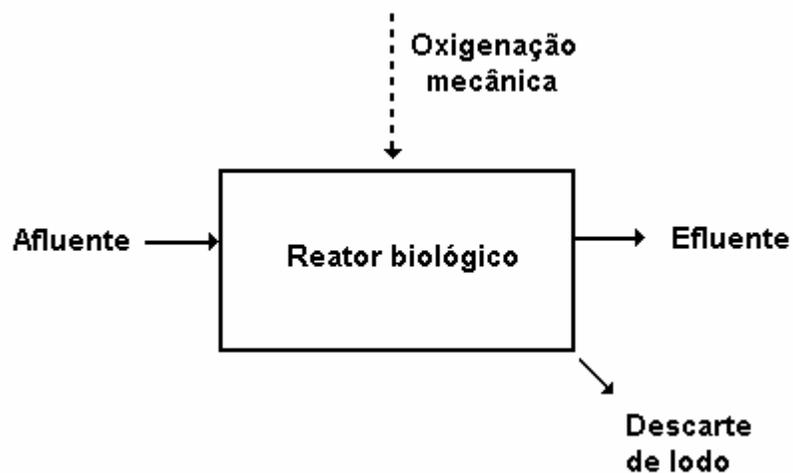


Figura 3.3: Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado por batelada.

A duração de cada etapa é determinada em função das variações da vazão afluente, das necessidades do tratamento e das características do esgoto e da biomassa no sistema (VON SPERLING, 1997).

A importância da descarga de lodo de excesso controlada desenvolveu o conceito "idade de lodo - θ_c ", a qual é definida como a razão entre a massa de lodo presente no sistema e a taxa de descarga de lodo de excesso. Fisicamente, a idade de lodo é igual ao tempo médio de permanência do lodo no sistema de lodo ativado, sendo ela a variável operacional mais importante do sistema lodo ativado (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

A produção desse lodo traz a necessidade de se encontrar um método adequado para o tratamento e a sua disposição final. Na prática, o lodo de excesso é geralmente submetido a um processo biológico de estabilização, cujo objetivo é reduzir a fração de biodegradável no lodo evitando a putrefação do mesmo. Em seguida, remove-se grande parte da água do lodo obtendo-se um produto final sólido ou semi-sólido, que pode ser usado na agricultura, ser enterrado ou incinerado (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). Cabe salientar que o lodo gerado em sistemas de aeração prolongada não necessita de estabilização, pois já sai estabilizado (VON SPERLING, 1997).

3.4 ANÁLISE DO DESEMPENHO HIDRÁULICO DE REATORES

A análise do desempenho hidráulico de reatores tem sido omitida ou desconsiderada na maioria dos trabalhos e, isso tem levado a construção de modelos de reatores que não possuem a eficiência esperada (TCHOBANOGLOUS; BURTON e STENSEL, 2003).

A análise do desempenho hidráulico envolve uma série de parâmetros como o tempo médio de residência, dispersão axial, tipo de escoamento, que dão suporte para se concluir se o reator está adequado ao uso que se está lhe dando.

Quando se projeta um reator, o objetivo é sempre alcançar um dos tipos de escoamento considerado ótimo, sendo o escoamento pistonado ou o escoamento mistura completa. Mas os reatores reais sempre se desviam dos ideais.

Esses desvios podem ser causados por vários motivos, em que alguns estão exemplificados na Figura 3.4 como, por exemplo:

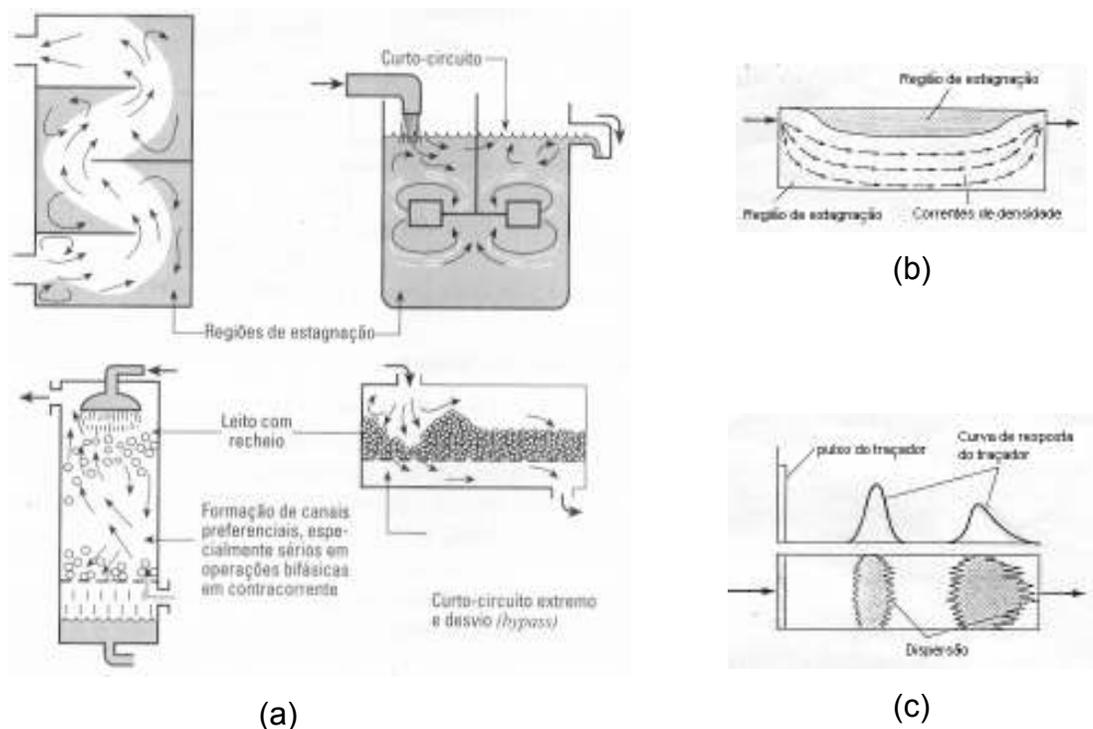


Figura 3.4: Tipos de escoamento não ideal que podem existir em equipamento de processo, sendo (a) regiões de estagnação e curto circuitos, (b) correntes de densidade e curto circuitos e (c) dispersão axial (LEVENSPIEL, 1999; TCHOBANOGLIOUS; BURTON e STENSEL, 2003)

- Por regiões de estagnações (ou zonas mortas), que podem ser causadas pela configuração inadequada do reator.

- Por curtos circuitos hidráulicos, que podem ser causados pela formação de canais preferenciais, como também pela diferença de densidade devido à diferença de temperatura, pois se o fluido que entra apresenta-se mais frio ou mais quente do que o contido no tanque, a tendência é formar zonas e não se misturarem completamente.
- Também podem ser causados pela dispersão axial em reatores de escoamento pistonado. Nesse caso, como apresentado na Figura 3.4 (c), ocorre a saída antecipada do traçador (TCHOBANOGLIOUS; BURTON e STENSEL, 2003).

Para se realizar esse estudo é utilizado como ferramenta um traçador, que geralmente vai alterar a cor ou a condutividade do meio durante a sua passagem pelo reator. Esse traçador deve possuir algumas características, como não afetar o fluxo, ou seja, deve ter a mesma densidade da água quando diluído; ser conservativo; ser possível a sua injeção em um curto espaço de tempo; apresentar baixa dispersão molecular (ou não se misturar), não ser absorvido e não reagir com a superfície exposta do reator, entre outras.

Os traçadores mais utilizados são Vermelho Congo, composto fluorescente, Ácido fluorsilícico (H_2SiF_6), gás Hexafluor (SF_6), Cloreto de lítio (LiCl), Permanganato de potássio, Rodamine WT e Cloreto de sódio (NaCl).

Na prática, esse traçador é injetado (pulso) na entrada do reator e nesse momento a saída do reator passa a ser monitorada por métodos analíticos convenientes, obtendo-se assim a curva de distribuição do tempo de residência.

A partir da curva de resposta do traçador em função do tempo, vários termos utilizados para se fazer a análise do desempenho hidráulico de reatores podem ser determinados. As definições dos termos mais utilizados, para o tratamento de efluentes líquidos, estão apresentados na Tabela 3.6, os quais também estão relacionados no gráfico da Figura 3.5.

Tabela 3.6: Termos mais utilizados para a análise do desempenho hidráulico

Termo	Definição
TDH	Tempo de detenção hidráulico (volume/vazão)
T_i	Tempo no qual o traçador começa a aparecer
T_p	Tempo no qual a concentração pico do traçador é observada
T_m	Tempo médio de detenção hidráulico
T_{10}	Tempo no qual 10 % do traçador passou pelo reator
T_{90}	Tempo no qual 90 % do traçador passou pelo reator

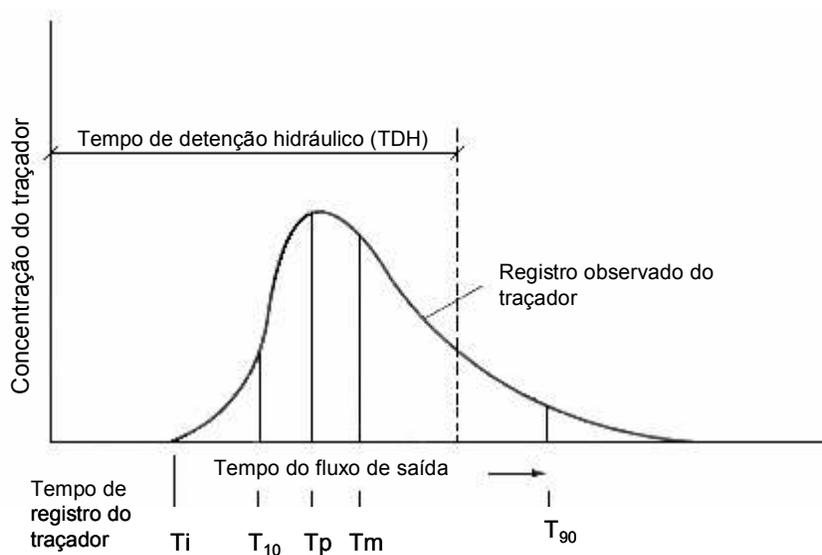


Figura 3.5: Curva de resposta da concentração do traçador em função do tempo com os termos mais utilizados na análise do desempenho hidráulico (TCHOBANOGLOUS; BURTON e STENSEL, 2003).

Os parâmetros com as respectivas definições estão relacionados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros mais utilizados para a análise do desempenho hidráulico e suas definições.

Parâmetro	Definição
$MDI = \frac{T_{90}}{T_{10}}$	Índice de dispersão de Morril. O valor deve ser 1 para reator pistonado ideal e por volta de 22 para reator de mistura completa.
$\frac{T_i}{TDH}$	Índice de curto circuito. Para reator com comportamento pistonado ideal, a razão é 1, e aproximadamente 0, para reator de mistura completa.
$\frac{T_p}{TDH}$	Índice de tempo "modal" da retenção. A relação aproximará do valor 1 para reator com comportamento pistonado e, 0 para comportamento mistura completa. O valor da razão maior ou menor que 1,0, indica que a distribuição do fluxo não está uniforme.
$\frac{T_m}{TDH}$	Índice do tempo de retenção médio. O valor 1 indica que foi feito uso integral do volume do reator. O valor da razão maior ou menor que 1,0, indica a existência de curto circuitos e zonas mortas.
d	Número de dispersão d. O seu valor é 0 para comportamento pistonado ideal, e tende ao infinito para mistura completa ideal. Avaliação do grau de dispersão: <ul style="list-style-type: none"> • Nenhuma dispersão: $d = 0$ (escoamento pistonado ideal) • Dispersão pequena: $d < 0,05$ • Dispersão moderada: $d = 0,05$ a $0,25$ • Grande dispersão: $d = > 0,25$ <p style="text-align: right;">$d \rightarrow \infty$ (mistura completa)</p>

4 METODOLOGIA

A parte experimental deste projeto foi desenvolvida durante os anos de 2003 a 2006 nos seguintes locais: Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes, no Laboratório de Saneamento, ambos da FEC/UNICAMP, e no Laboratório de Pesquisa de Química Ambiental do Centro de Ciências Exatas Ambientais e de Tecnologias da Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUC Campinas.

No Laboratório de Protótipos foram montados os sistemas dos processos físico-químico e biológico e realizados os ensaios de degradação e algumas análises de monitoramento. Os processos físico-químicos estudados foram a fotólise (UV), a Oxidação por peróxido de hidrogênio, a fotólise do peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), o Reagente de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e o Foto-Fenton (Fe²⁺/UV/H₂O₂). E a conjugação foi realizada com Lodos Ativados por Batelada (LAB). As soluções de formol e o efluente do Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia (IB) da UNICAMP foram as matrizes do projeto. O efluente foi coletado, filtrado em filtro de papel comum para a retirada de algum material ou em suspensão ou sujidade que pudesse estar presente, armazenado em um galão plástico com tampa e estocado no mesmo laboratório. As análises realizadas nesse laboratório foram de pH, concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e os ensaios de toxicidade aguda.

No Laboratório de Saneamento foram realizadas as análises do monitoramento de carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos ensaios de degradação do formol, como também o tratamento do resíduo das análises de DQO.

No Laboratório de Química Ambiental da PUC Campinas foram desenvolvidas as análises de formaldeído, determinadas por Cromatografia Líquida de Alta eficiência (HPLC).

A metodologia está subdividida em Sistema físico-químico, Sistema biológico LAB, Controle Analítico e Ensaio de Tratabilidade.

4.1 SISTEMA FÍSICO-QUÍMICO

A representação esquemática do sistema físico-químico pode ser vista na Figura 4.1. Este sistema é constituído por um reservatório da solução/efluente, uma bomba para a movimentação da solução (circuito fechado) e um reator contendo, no seu interior, uma lâmpada de radiação ultravioleta.

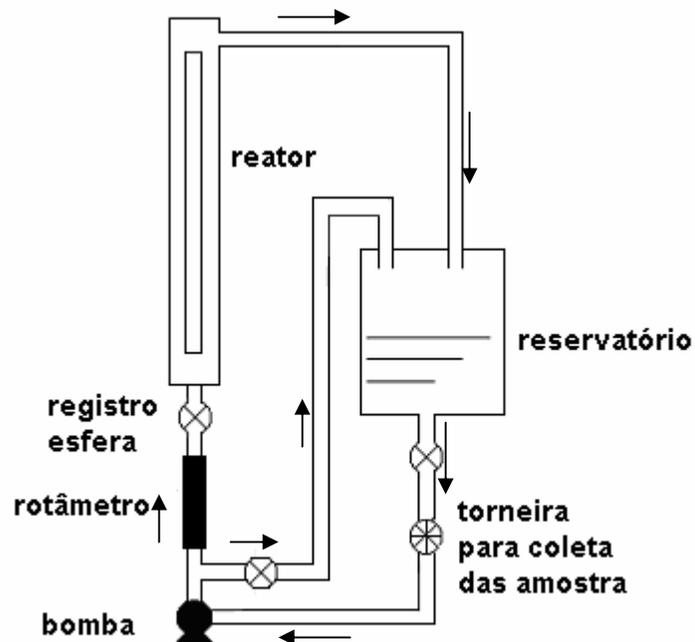


Figura 4.1: Representação esquemática do sistema físico-químico.

Nas Figuras 4.2 (a) e (b) são mostradas as fotos do mesmo sistema montado em uma unidade móvel, o qual é constituído por:

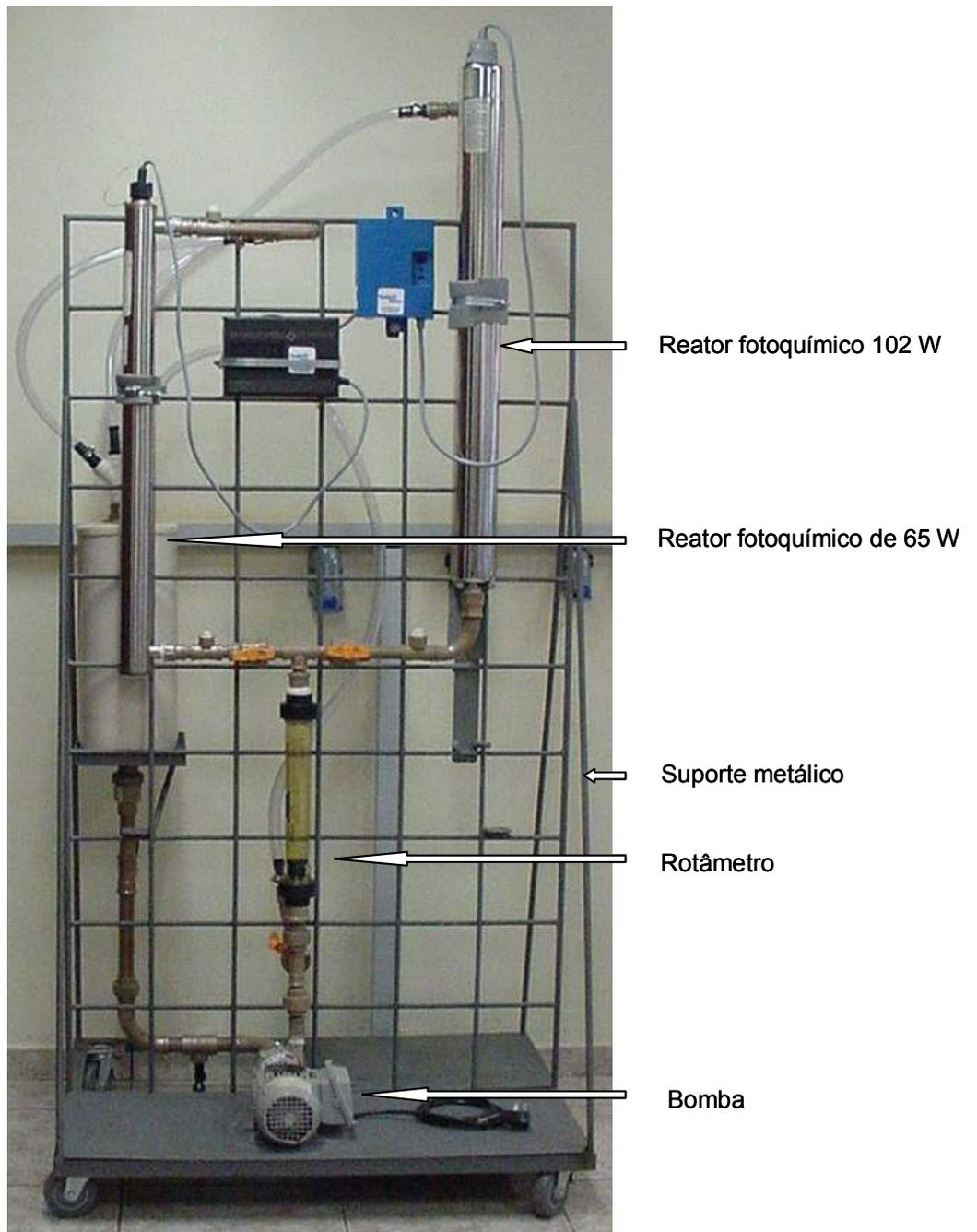
- 2 reatores fotoquímicos, com as seguintes especificações:

- esterilizador ultravioleta, marca Trojan Technologies e modelo Advantage 12 com 6 cm de diâmetro, 94 cm de comprimento, com volume útil de 2,25 L e contendo em seu interior uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio com emissão na região do ultravioleta de 253,7 nm e potência 65 W;
 - esterilizador ultravioleta, marca Trojan Technologies, modelo UVMAX F com 8,5 cm de diâmetro, 100 cm de comprimento, com volume útil de 5 L e contendo em seu interior uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio com emissão na região do ultravioleta de 253,7 nm e potência de 102 W;
- bomba WEG, motor indução gaiola, 1/6 HP, 3420 rpm ;
- medidor de vazão tipo rotâmetro, marca AppliTech, modelo AP-4000, vazão 160 a 1600 L/h ;
- reservatório da solução/efluente: barrilete de 10L, marca Union;
- torneiras:
- para coleta da amostra em fluxo,
 - para esgotamento do sistema;
- Tubos e conexões de PVC e mangueiras,
- *by pass* para variação da vazão do efluente;
- unidade móvel metálica feita sob medida para sustentação do sistema.

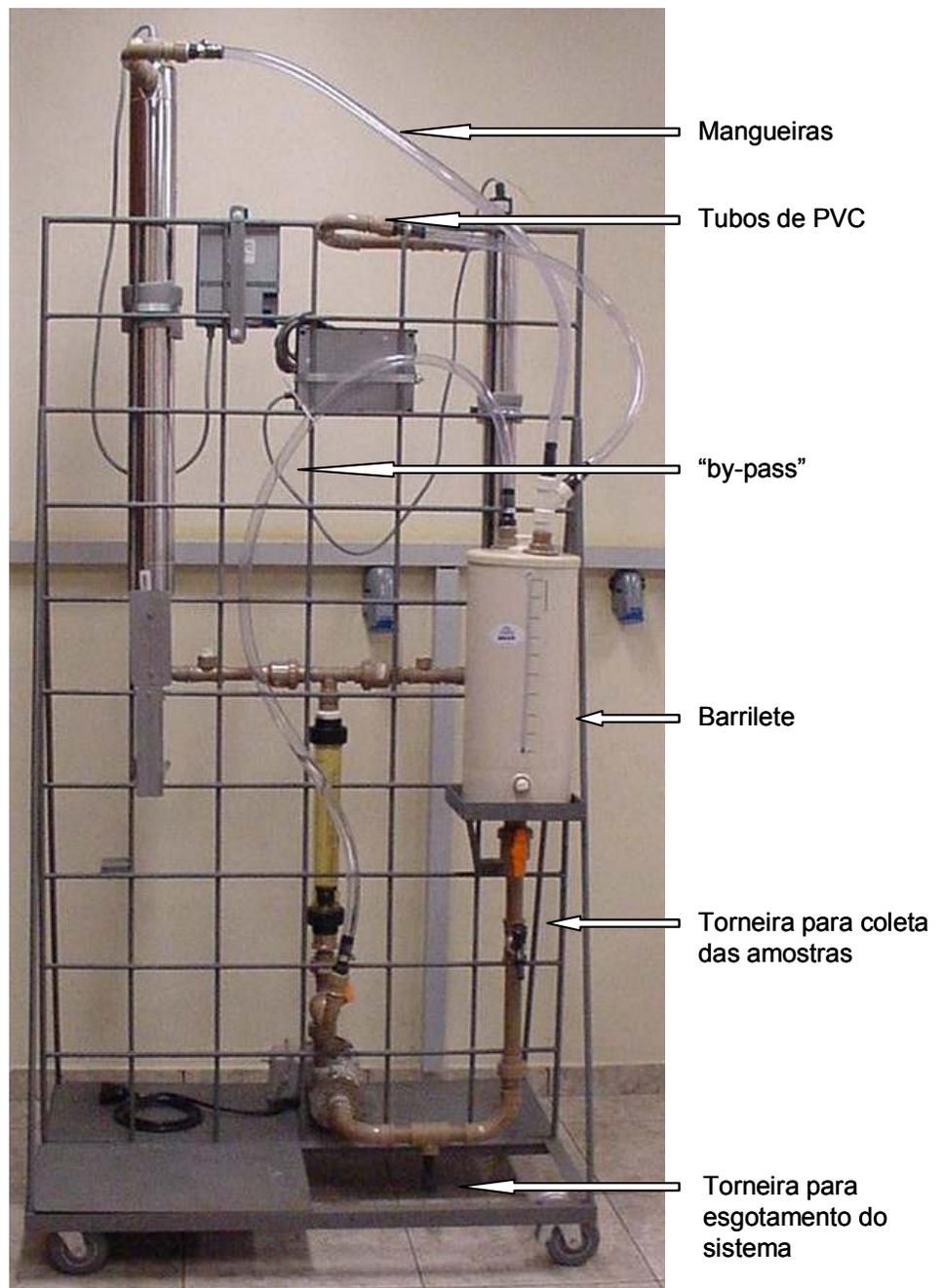
Na Figura 4.3 é apresentada a foto do sistema de refrigeração, o qual é composto de:

- uma Unidade de água gelada de condensação a ar, marca Refrisat e modelo SAT05AR,
- uma serpentina de aço inoxidável que fica dentro do reservatório da solução/barrilete.

O sistema de refrigeração foi necessário para se manter a temperatura constante durante os ensaios, pois em ensaios de fotólise ocorreram aumentos de aproximadamente 10 °C após 2 horas.



(a)



(b)

Figura 4.2: Sistema Físico-Químico: Vista da bomba, do rotâmetro e dos 2 reatores (65 W e 102 W) (a); e vista do reservatório, do ponto de coleta de amostra e do local de esgotamento do sistema (b).



(a)



(b)

Figura 4.3: Sistema de refrigeração: Unidade de água gelada – condensação a ar (a) e serpentina de aço inoxidável (b).

4.1.1 Avaliação do Desempenho Hidráulico do Reator Fotoquímico

A análise do desempenho hidráulico envolve uma série de parâmetros como o tempo médio de residência, dispersão axial, tipo de escoamento, que dão suporte para se concluir se o reator está sendo usado adequadamente.

Para este estudo foram utilizados um traçador e os equipamentos especificados a seguir:

Reagente - traçador

Solução de Cloreto de sódio saturada (NaCl): de acordo com o CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE, 1998), a solubilidade aquosa do NaCl na temperatura de 25 °C é 26,45 g em 100 g de água.

Equipamentos

Condutímetro Analyser – modelo 650

Registrador Cole Parmer – modelo 201 B-1449

Antes e após os reatores fotoquímicos, foram colocadas conexões Tê 90°, para a injeção do traçador e a medida da sua condutividade em fluxo, respectivamente. Como o tempo de residência hidráulico teórico foi obtido em segundos, necessitou-se acoplar ao condutímetro um registrador para a monitoração do fluxo. O registrador foi ajustado para uma velocidade de 10 cm min^{-1} e marcou a alteração da condutividade gerada pelo pulso em forma de pico. Nas Figuras 4.4 e 4.5 estão ilustrados os procedimentos descritos.

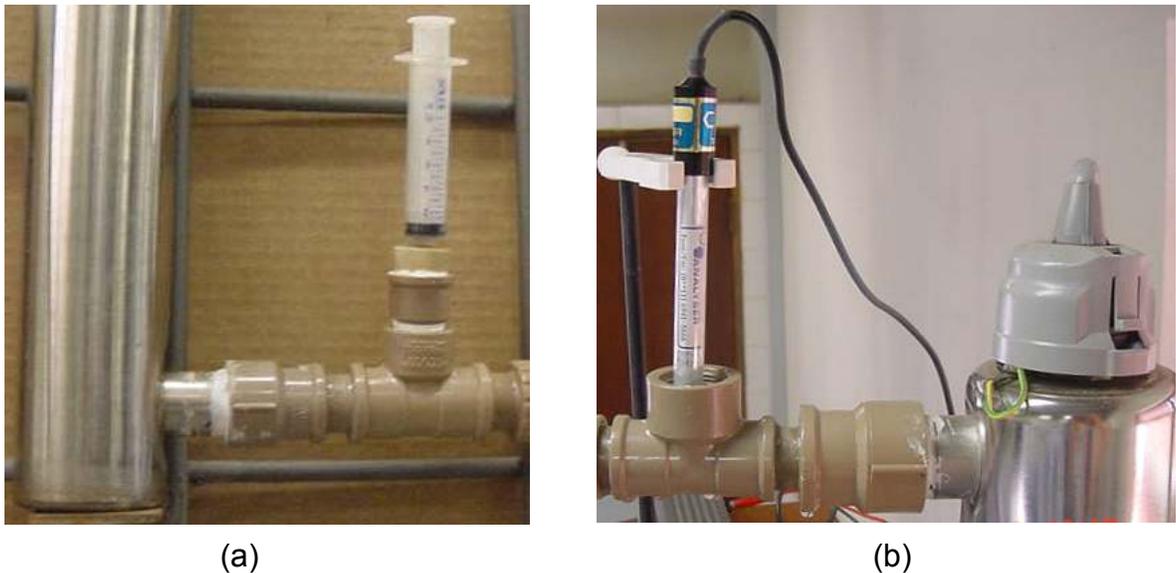


Figura 4.4: Conexão Tê 90°, antes da entrada do reator, e acoplada a ela a seringa de 10 mL para a injeção do traçador em fluxo (a); Conexão Tê 90°, na saída do reator, e o eletrodo de condutividade colocado em fluxo (b).

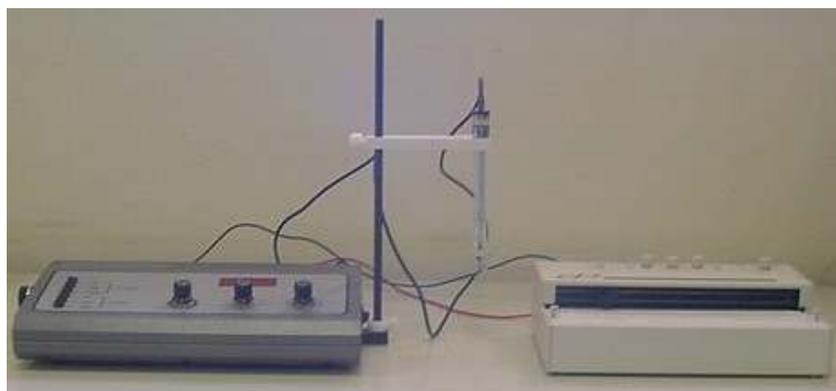


Figura 4.5: Condutivímetro e registrator utilizados no teste hidrodinâmico.

Neste teste, o sistema trabalhou em sistema contínuo, e não de reciclo. Depois de acertada a vazão com água (1000, 1300 e 1600 L h⁻¹), 10 mL de solução saturada de NaCl foi injetada por meio de uma seringa (pulso) e a partir deste ponto iniciada a contagem do tempo no registrator. Os ensaios foram realizados nos dois reatores fotoquímicos (5 L e 2,25 L) e foram realizados em triplicata para cada vazão. O volume utilizado para o cálculo foi o volume do reator mais todo o percurso que o traçador fez, ou seja, mais conexões e os tubos de interligação. Este volume foi medido na fase de montagem do reator. Portanto os volumes utilizados para os reatores de 5 e 2,25 L foram, respectivamente, 5,2 e 2,3 L.

O registro obtido, como na Figura 4.6, forneceu os valores de condutividade (ou concentração) em picos (altura) pelo tempo. Para se relacionar essa altura registrada em forma de picos com a concentração do traçador, foi utilizada a equação 4.1, em que se relaciona o balanço material com a curva do traçador, de acordo com Levenspiel (1999):

$$\left(\begin{array}{l} \text{Área sob a curva} \\ \text{de } C_{\text{pulso}} \end{array} \right): A = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum C \Delta t = \frac{M}{v} \left[\frac{\text{kg s}}{\text{m}^3} \right] \quad (4.1)$$

sendo, M a massa do sal (traçador) injetado em forma de pulso, v é a vazão do fluxo, C é a concentração do traçador e Δt é o intervalo do tempo de amostragem. Assim, com a massa do traçador, vazão do fluxo e intervalo do tempo de amostragem, pode-se calcular ΣC . Relacionando ΣC e Σ das alturas obtidas no registro a cada intervalo de tempo de amostragem, pode-se determinar as concentrações de cada tempo de amostragem.

A partir das concentrações calculadas e o tempo pode-se traçar a curva de resposta do traçador e fazer a análise do desempenho hidráulico.

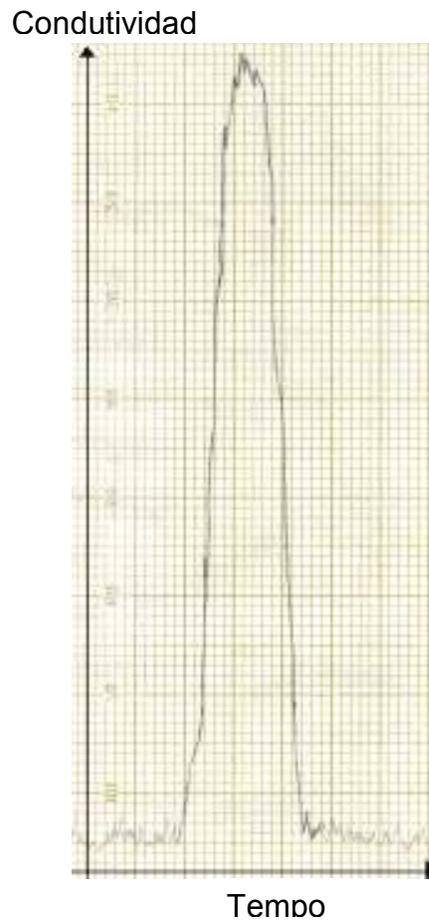


Figura 4.6: Registro da condutividade do traçador em função do tempo.

Para a análise do desempenho hidráulico, utilizou-se a curva da concentração normalizada (C) (equação 4.2) em função do tempo normalizado (θ) (equação 4.3) e também os seguintes parâmetros:

$$C = \frac{C}{C_0} \quad (4.2)$$

$$\theta = \frac{t}{TDH} \quad (4.3)$$

$$TDH = \frac{\text{Volume}}{\text{Vazão}} \quad (4.4)$$

sendo:

C: concentração do traçador no tempo i

C₀: ΣC , obtida pela eq. 41

t: tempo de amostragem

TDH: tempo de detenção hidráulico teórico

- o Índice de dispersão de Morril (MDI) (equação 4.5). Os valores T₁₀ e T₉₀ são obtidos a partir do gráfico de tempo em função da porcentagem da concentração acumulada (Figura 4.7), de acordo com Tchobahoglus, Burton e Stensel (2003).

$$MDI = \frac{T_{90}}{T_{10}} \quad (4.5)$$

sendo:

T₉₀: tempo que representa 90 % da área sob a curva

T₁₀: tempo que representa 10 % da área sob a curva

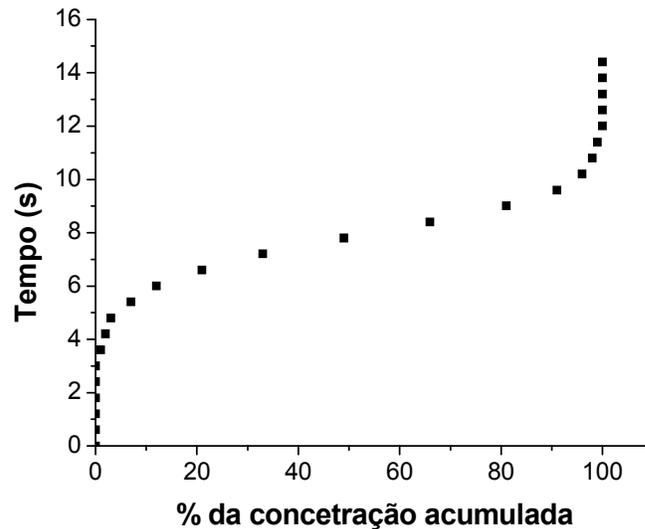


Figura 4.7: Gráfico do tempo em função da porcentagem da concentração acumulada obtida no reator de 2,25 L na vazão de 1600 L h⁻¹.

- número de dispersão d (equação 4.6).

$$d = \frac{D}{\mu L} \quad (4.6)$$

$$2d = 2 \frac{D}{\mu L} \approx \frac{\sigma^2}{T_m} \quad (4.7)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i} - T_m^2 \quad (4.8)$$

$$T_m = \frac{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} \quad (4.9)$$

sendo:

σ^2 - Variância

T_m – tempo médio de detenção hidráulica

Δt_i - intervalo de tempo de amostragem

4.1.2 Processo Físico-químico

Este sistema foi operado de cinco modos diferentes, de forma a estabelecer os vários processos:

- Fotólise (UV): neste processo, somente a lâmpada de UV deve ser ligada;
- Oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2): neste, utiliza-se apenas a adição de H_2O_2 em quantidade pré-definida;
- Peróxido de hidrogênio fotolisado por luz ultravioleta (UV/ H_2O_2): neste, conjuga-se a adição de uma quantidade de H_2O_2 , pré-determinada, e liga-se a lâmpada de UV, ou seja, combina-se os modos 1 e 2;
- Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2): neste, é necessário o ajuste de pH para aproximadamente 3 com H_2SO_4 e a adição de Fe^{2+} pré-determinado e;

e) Foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂): este é a combinação dos modos 1 e 4.

Para os ensaios 1, 3 e 5, os quais utilizam radiação ultravioleta (UV), o tempo de exposição à radiação foi calculado segundo a eq. 4.10.

$$t_{\text{exp}} = t_{\text{tot}} \times \frac{V_r}{V_{\text{tot}}} \quad (4.10)$$

sendo t_{exp} tempo de exposição à radiação UV, t_{tot} tempo total do ensaio, V_r volume do reator e V_{tot} volume total da amostra.

4.2 SISTEMA E PROCESSO BIOLÓGICO LODOS ATIVADOS POR BATELADA (LAB)

Cada sistema foi realizado em um béquer com volume útil de 2 L, o qual foi agitado e aerado por bombas de ar e difusores de pedras porosas colocados na parte inferior do mesmo. Foram realizados duas idades de lodo, sendo uma representando um sistema convencional com θ_c 7 dias e, outra representando um sistema de aeração prolongada com θ_c 20 dias.

A biomassa utilizada foi coletada na Estação de tratamento de Esgoto Samambaia da SANASA, situada na cidade de Campinas.

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (20 a 25°C) e obedecendo a um ciclo diário, com 5 etapas:

- 1) enchimento: depois de iniciado o processo, ou seja, após a adição de 1 L de biomassa no recipiente, procedeu-se ao enchimento ou alimentação. Este enchimento ocorreu instantaneamente.
- 2) aeração: sistema de aeração foi ligado e permaneceu por 22 horas.
- 3) descarte do lodo: com o sistema de aeração ligado (homogeneizado), foram retirados 1/7 (285 mL) e 1/20 mL (100 mL) do volume de reator, para os reatores

LAB convencional ($\theta_c = 7$ dias) e com aeração prolongada ($\theta_c=20$ dias), respectivamente.

- 4) sedimentação: o sistema de aeração foi desligado e assim permaneceu por 1 hora.
- 5) descarte do sobrenadante: a retirada do sobrenadante foi efetuada nas quantidades de 715 e 900 mL (ou seja, a diferença entre o volume de enchimento da amostra - 1000 mL e o volume de lodo descartado na etapa 3) do volume de reator, para os reatores de LAB convencional e com aeração prolongada, respectivamente.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições operacionais do sistema de LAB mencionadas acima.

Tabela 4.1: Condições operacionais do sistema de LAB

Lodos Ativados por Batelada	Convencional	Aeração prolongada
	$\theta_c = 7$ dias	$\theta_c = 20$ dias
Volume útil (mL)	2000	
Biomassa (mL)	1000	
Volume de enchimento (mL)	1000	
Período de aeração (h)	22	
Período de sedimentação (h)	1	
Volume de descarte do lodo (mL)	285	100
Volume de descarte do sobrenadante (mL)	715	900

4.3 CONTROLE ANALÍTICO

Neste item, estão descritos os métodos analíticos que foram utilizados para o controle e monitoramento dos processos.

Cabe salientar que houve a preocupação de reduzir ao máximo a geração de resíduos, buscando sempre racionalizar o uso dos reagentes, além de separar, reservar e tratar todo resíduo produzido durante as análises.

4.3.1 Concentração de Formaldeído (CH₂O)

A determinação de Formaldeído foi realizada pelo método 8315A da EPA. Neste método, compostos carbonílicos livres de várias matrizes são determinados pela derivatização com 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH) utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector ultravioleta.

Equipamento: HP1100

Reagentes:

Solução de 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH): Dissolver 150 mg e avolumar para 100 mL com Acetonitrila.

Solução de Ácido perclórico:

Eluente A: mistura de Metanol e água na proporção de 1:1

Eluente B: Acetonitrila

Preparação da amostra: 1 mL de amostra, 3 mL de DNPH, 1 gota da solução de Ácido perclórico. Agitar e deixar reagir por 15 minutos.

Condições de injeção:

- Coluna C18, com diâmetro interno de 4 mm e comprimento de 12,5 cm,
- mistura de fases móveis na proporção de 66 % do eluente A e 34 % do eluente B,
- $\lambda = 365$ nm,
- vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$,
- tempo de retenção $\sim 2,5$ min.

4.3.2 Concentração de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Para esta determinação foi utilizado um método analítico colorimétrico baseado na reação óxido-redução entre a solução que contém H₂O₂ e uma solução ácida do íon

metavanadato (coloração amarela), no qual é obtida uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio - reação (4.12) - que apresenta máximo de absorvância em 450 nm e determinado por espectrofotometria UV-VIS.



No trabalho de Oliveira (2003), este método analítico foi otimizado para ser aplicado no monitoramento do processo foto-Fenton de compostos orgânicos. Segundo a mesma autora, para os POA o limite de detecção do método não é importante, mas sim a simplicidade e rapidez na determinação como também a ausência de interferentes.

O íon metavanadato possui potencial tóxico, portanto todo o resíduo será reservado para posterior tratamento.

4.3.3 Concentração de Carbono orgânico dissolvido (COD)

Esta análise foi realizada segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (1998) seção 5310 B – Método de combustão à alta temperatura, utilizando o equipamento Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC 5000 da Shimadzu, que determina a quantidade de carbono total (CT) e inorgânico (CI) existente numa amostra líquida, sem separar a matéria biodegradável da não-biodegradável. O carbono orgânico total (COT) é obtido pela diferença entre o CT e o CI. O CT é determinado após a injeção de uma microporção homogeneizada de amostra em um forno (680 °C) contendo um catalisador. A água é vaporizada e o carbono da amostra é oxidado a CO₂, sendo quantificado por absorção no infravermelho não-dispersivo; depois o CI (CO₃²⁻ + HCO₃⁻ + CO₂) é determinado após injeção da amostra em uma câmara com ácido fosfórico, que sob estas condições, este é convertido a CO₂ e analisado da mesma forma descrita anteriormente.

4.3.4 Determinação do pH

As medidas do potencial hidrogeniônico (pH) foram realizadas em um pHmetro da marca Orion, modelo 250A.

4.3.5 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

Esta análise foi realizada segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (1998) seção 5210 B – Teste de DBO 5 dias. O teste é realizado à temperatura de 20 °C durante 5 dias, no escuro, sem fonte externa de Oxigênio dissolvido (OD), com diluições feita com água saturada de O₂ acrescida de tampão fosfato e nutrientes e sementeira, se necessário. A medida do OD inicial e final, após os 5 dias, quando ponderado pela diluição, fornece o cálculo da DBO₅ expresso em mg O₂ L⁻¹.

4.3.6 Demanda química de oxigênio (DQO)

Esta análise foi realizada segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (1998) seção 5220 D – Método colorimétrico de refluxo fechado. Neste teste, que tem duração de 2 a 3 horas, emprega-se um oxidante forte (dicromato de potássio – K₂Cr₂O₇) em condições drásticas (meio ácido e temperatura elevada) na presença de um catalisador para promover a oxidação total a CO₂ e água. O resultado do teste é dado em mg de O₂ (do K₂Cr₂O₇) que foi utilizada para a oxidação de 1 L de amostra.

Esta determinação produz resíduo potencialmente perigoso contendo sais de Prata, Cromo hexavalente e Mercúrio. O método escolhido - refluxo fechado - é o que produz menor quantidade de resíduo. Para o tratamento dos resíduos foi utilizada a metodologia proposta pelo próprio Laboratório de Saneamento da FEC/UNICAMP.

4.3.7 Ensaio de toxicidade aguda

Para os ensaios de toxicidade aguda foi utilizada a bactéria *Escherichia coli* (ATCC 25922) como organismo teste. Este ensaio é baseado na inibição da respiração microbiana (CO₂) causada pela amostra a ser avaliada quanto a sua toxicidade, e a concentração de CO₂ será determinada utilizando um sistema FIA (Flow Injection Analysis) com detecção condutométrica (JARDIM *et al*, 1990; FARAH, 2001). A preparação do meio de cultura, a inoculação da bactéria e os testes de toxicidade foram baseados no trabalho de Farah (2001).

O resultado do teste de toxicidade é dado na forma de EC₅₀ (concentração efetiva), ou seja, a concentração que inibe a respiração das bactérias em 50 %, a qual é retirada do gráfico da % de inibição pela concentração do agente tóxico a um tempo de exposição pré-determinado. A eq. 4.13 apresenta o cálculo da concentração efetiva:

$$EC = \left[\frac{(C - A)}{C} \right] \times 100 \quad (4.13)$$

sendo, C é a diferença da concentração final e inicial de CO₂ do controle e; A, a diferença da concentração final e inicial de CO₂ da amostra.

4.3.8 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis – SSV

Esta análise foi realizada segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (1998) seção 2540 D e E – Sólidos suspensos totais e Sólidos fixos e voláteis. Sólidos totais é o termo dado ao resíduo sólido após evaporação e subsequente secagem da amostra, sob temperaturas definidas. Os sólidos totais incluem os "sólidos suspensos totais", que correspondem a porção de sólidos retida pelo filtro e, "sólidos dissolvidos totais", a porção que passa através do filtro.

4.3.9 Alcalinidade

Esta análise foi realizada segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (1998) seção 2320 B – Método Titulométrico. Para a determinação da alcalinidade, a qual é expressa em mg CaCO₃ L⁻¹, utiliza-se a titulação potenciométrica com solução de Ácido sulfúrico. Para se distinguir as alcalinidades devidas à presença de Bicarbonatos, Carbonato e Hidróxidos, considera-se os valores de pH: em pH > 9,4, tem-se os hidróxidos e carbonatos, em pH entre 9,4 e 8,3, tem-se os carbonatos e os bicarbonatos e, em pH entre 8,3 e 4,5, os bicarbonatos.

4.4 ENSAIOS DE TRATABILIDADE

Antes de se iniciar os ensaios de tratabilidade, os reatores fotoquímicos, sendo um de volume 2,25 L e potência de lâmpada de 65 W e outro com volume de 5 L e potência de 102 W, foram avaliados (item 5.1) com relação ao comportamento hidrodinâmico e cinética de degradação de soluções de formol.

Os ensaios de tratabilidade foram realizados em 5 etapas, sendo que da 1^a a 3^a realizaram-se os ensaios físico-químicos e em seguida os biológicos.

4.4.1 Ensaios Físico-Químicos.

Em todos os ensaios físico-químicos foram usadas as mesmas condições operacionais, as quais foram: volume total de amostra e oxidante de 12 L, reator de 5 L (102 W) e vazão de 1600 L h⁻¹.

A concentração do peróxido de hidrogênio, nos processos que o utilizam, restringiu-se à relação mássica formaldeído:peróxido de hidrogênio de 1:2,27.

Nos processos Reagente de Fenton e Foto-Fenton, o íon ferroso (Fe^{2+}) foi usado na concentração de 25 mg L^{-1} , na forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nesses ensaios, após colocar a solução de formol/efluente no sistema, adicionou-se o peróxido de hidrogênio, o ácido para abaixar o pH até 3 e o íon ferroso. O ácido usado foi o ácido sulfúrico concentrado.

Para os processos que utilizam a radiação ultravioleta (UV), o tempo de exposição à radiação pode ser calculado pela equação 4.10. Salienta-se que em todo trabalho utilizou-se o tempo total do ensaio.

Para a caracterização da solução de formol/efluente durante esses ensaios, alíquotas da amostra foram coletadas em tempos pré-determinados para monitoramento dos parâmetros de pH e concentração de H_2O_2 , realizados na hora da coleta e, de CH_2O , COD, DQO, DBO e testes de toxicidade aguda. A eficiência do processo foi avaliada pela redução nos valores desses parâmetros.

Na 1ª etapa (item 5.2), os processos propostos foram aplicados na degradação de soluções de formol na concentração inicial de 400 mg L^{-1} . Foi verificada a contribuição da radiação UV nos processos Oxidação por peróxido de hidrogênio e Reagente de Fenton. Também foi verificada se a forma de adição do peróxido de hidrogênio, totalmente no início do ensaio ou em várias etapas, influenciava na eficiência e degradação do formol.

Na 2ª etapa (item 5.3), os processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton foram aplicados na degradação de soluções de formol com concentrações variando de 1.200 a 12.000 mg L^{-1} . Realizaram-se ensaios de otimização de processos, aumentando-se a concentração do íon ferroso para 50 mg L^{-1} e também, conjugando-se os processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton. Nas alíquotas de amostras retiradas durante esses ensaios, também foram realizadas análises de DQO e DBO e realizou-se uma comparação de custos entre os processos que alcançaram as melhores eficiências de degradação de formol.

Na 3ª etapa (item 5.4), realizou-se a caracterização do efluente do Laboratório de Anatomia do IB-UNICAMP e degradação pelos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton. Nas alíquotas de amostras retiradas durante o ensaio, também foram realizadas análises de

DQO e DBO e testes de toxicidade aguda. O efluente tratado por POA foi reservado para a conjugação com LAB.

4.4.2 Ensaio Biológicos - LAB

Foram montados 4 sistemas de LAB, sendo 2 alimentados com esgoto sanitário (C) sendo que um, representando a idade de lodo (θ_c) 7 dias e o outro, 20 dias; os outros 2 sistemas foram alimentados com a mistura de esgoto e solução de formol (EF) sendo que cada um desses, também representando as idades de lodo de 7 e 20 dias – correspondendo a 4ª etapa (item 5.5.1). Na 5ª etapa (item 5.5.2), os sistemas EF passaram a ser alimentados com a mistura de esgoto e efluente tratado por POA, denominados de EP.

No processo LAB foi verificada a relação DBO:N:P e diariamente foram realizadas análises de pH e OD.

Para a caracterização das alimentações e saídas dos sistemas com as idades de lodo θ_c 7 e 20 dias, bem como para avaliar a eficiência do sistema, foram realizados periodicamente análises de CH_2O , COD, DQO e DBO. Para a avaliação da biomassa foram realizadas análises de SSV e análises qualitativas no microscópio da marca Zeiss com adaptador para máquina fotográfica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está subdividido em 5 itens: 1) a avaliação dos reatores fotoquímicos, 2) processos físico-químicos, 3) processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton, 4) ensaios de degradação realizados no efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP pelos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton e o 5) processo biológico Lodos Ativados por Batelada (LAB) usando como alimentações, inicialmente, soluções de formol e depois, o efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP.

5.1 AVALIAÇÃO DOS REATORES FOTOQUÍMICOS (65 W e 102 W)

Para a escolha de um dos reatores fotoquímicos, sendo um com capacidade de 2,25 L e potência de lâmpada de 65 W e o outro com capacidade de 5 L e potência de lâmpada de 102 W, foram utilizados dois parâmetros: análise do desempenho hidráulico e o estudo cinético.

Com a análise do desempenho hidráulico tinha-se como objetivo encontrar entre as vazões testadas, àquela que gerasse uma maior dispersão ou mistura dentro de um dos reatores fotoquímicos. Porém, este estudo não proporcionou esta resposta. Desta forma, realizou-se o estudo cinético utilizando os 2 reatores ou as duas potências de lâmpada para verificar se essa potência influencia no desempenho da degradação do composto em questão.

5.1.1 Análise do desempenho hidráulico

As curvas da concentração normalizada em função do tempo, bem como as curvas de distribuição do tempo de residência ou da concentração normalizada (C_0) em função do tempo normalizado (θ) para os 2 reatores (5 e 2,25 L) e para as 3 vazões utilizadas (1000, 1300 e 1600 L h⁻¹) estão representadas nas Figuras 5.1 a 5.4. Cabe salientar que a concentração normalizada foi calculada como representado na equação 4.1 e equivale a concentração do pulso do traçador obtida na vazão correspondente.

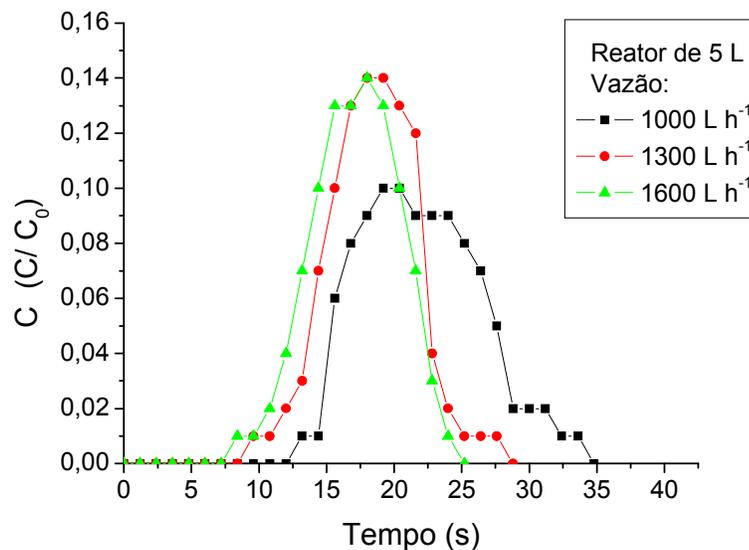


Figura 5.1: Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo para o reator de 5 L, nas diferentes vazões aplicadas.

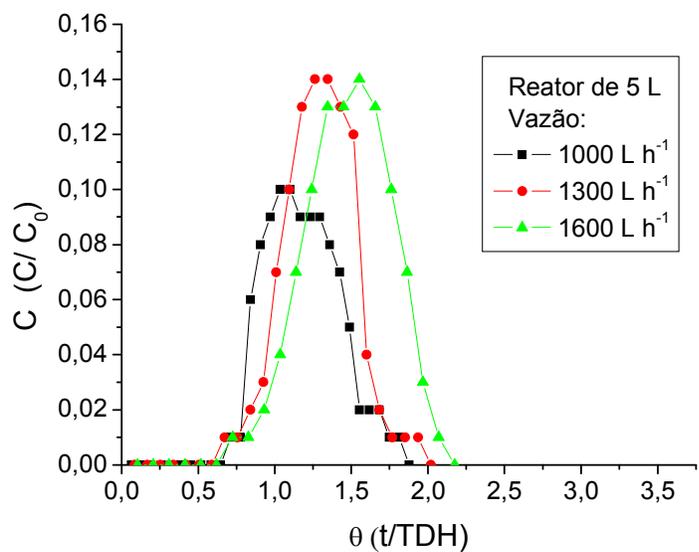


Figura 5.2: Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo normalizado para o reator de 5 L, nas diferentes vazões aplicadas.

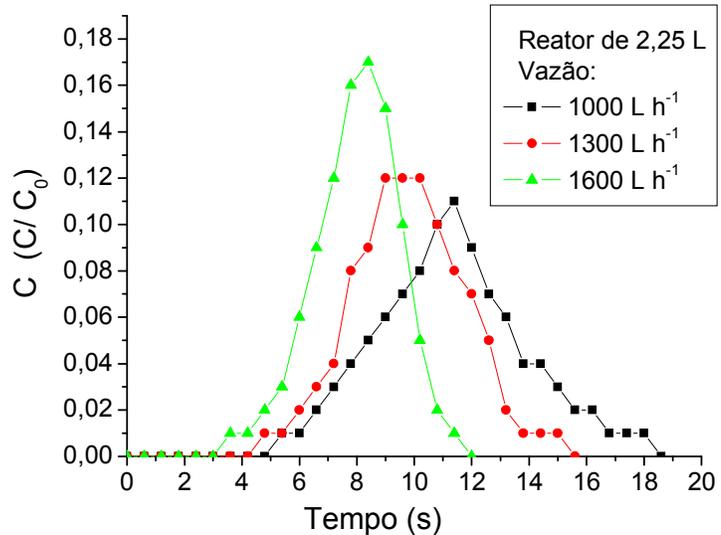


Figura 5.3: Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo para o reator de 2,25 L, nas diferentes vazões aplicadas.

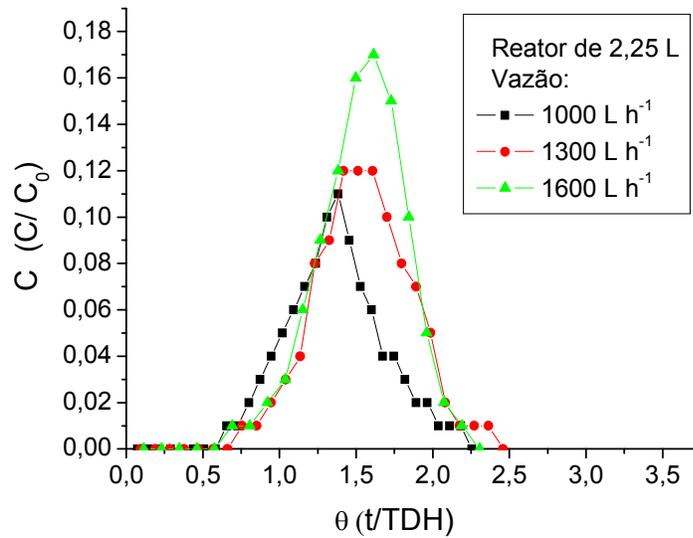


Figura 5.4: Variação da concentração normalizada do traçador em função do tempo normalizado para o reator de 2,25 L, nas diferentes vazões aplicadas.

Os resultados dos termos e do cálculo dos parâmetros hidrodinâmicos que foram utilizados para fazer a análise do desempenho hidráulico estão contidos nas Tabelas 5.1 a 5.4.

Tabela 5.1: Resultados dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de 5 L.

Vazão L h ⁻¹ / L s ⁻¹	TDH (s)	T _i (s)	T _p (s)	T _m (s)	T ₁₀ (s)	T ₉₀ (s)
1000 / 0,28	18,5	9,6	19,2	22,1	16,0	27,0
1300 / 0,36	14,3	4,8	18,0	18,4	13,5	21,5
1600 / 0,44	11,6	6,0	18,0	17,2	12,5	20,5

Tabela 5.2: Resultados dos cálculos dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de 5 L.

Vazão L h ⁻¹ / L s ⁻¹	$\frac{T_i}{TDH}$	$\frac{T_p}{TDH}$	$\frac{T_m}{TDH}$	$MDI = \frac{T_{90}}{T_{10}}$	d*
1000 / 0,28	0,52	1,04	1,19	1,69	0,03
1300 / 0,36	0,34	1,26	1,29	1,59	0,03
1600 / 0,44	0,52	1,55	1,48	1,64	0,04

* cálculo efetuado de acordo com equações 4.6 a 4.9.

Tabela 5.3: Resultados dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de 2,25 L.

Vazão L h ⁻¹ / L s ⁻¹	TDH (s)	Ti (s)	Tp (s)	Tm (s)	T ₁₀ (s)	T ₉₀ (s)
1000 / 0,28	8,2	4,8	11,4	11,2	7,5	14,5
1300 / 0,36	6,3	1,8	9,0	9,8	7,0	12,0
1600 / 0,44	5,2	2,4	8,4	8,0	5,8	9,5

Tabela 5.4: Resultados dos cálculos dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de 2,25 L.

Vazão L h ⁻¹ / L s ⁻¹	$\frac{T_i}{TDH}$	$\frac{T_p}{TDH}$	$\frac{T_m}{TDH}$	$MDI = \frac{T_{90}}{T_{10}}$	d*
1000 / 0,28	0,58	1,38	1,36	1,93	0,05
1300 / 0,36	0,28	1,42	1,55	1,71	0,05
1600 / 0,44	0,46	1,61	1,55	1,64	0,04

* cálculo efetuado de acordo com equações 4.6 a 4.9.

Segundo Tchobanoglous, Burton e Stensel (2003), a curva de resposta do traçador torna-se mais assimétrica quanto maior for a dispersão. Observando os perfis dos gráficos nota-se simetria em todos eles, porém o reator 5 L na vazão de 1300 L h⁻¹ é o que apresenta a relação t_p/TDH mais próxima de 1,0, ou seja, a razão do tempo no qual ocorre a saída da maior concentração e o tempo de detenção hidráulico teórico, que caracteriza escoamento pistonado ideal. Os valores dos "número de dispersão" (d) obtidos para os dois reatores, não apresentaram diferenças entre as vazões testadas, sendo por volta de 0,03 a 0,05 assim considerados escoamento com baixa dispersão.

Observando os resultados obtidos do índice MDI (Tabelas 5.2 e 5.4) para os dois reatores nas 3 vazões testadas, nota-se que ficaram no intervalo de 1,6 a 1,9, o que também determina a ocorrência de fluxo com comportamento pistonado.

Segundo Tchobanoglous, Burton e Stensel (2003) se T_m é maior que TDH é porque houve uma situação de dispersão axial do traçador no reator. Os valores da relação T_m/TDH , para todos os testes realizados, deu maior que 1, sendo que o reator de 5 L na vazão de 1000 L h^{-1} é o que apresentou a menor dispersão.

Para o processo de degradação, em questão, que é o processo oxidativo avançado, o qual envolve a geração de radical hidroxila, quanto maior a dispersão, a menor uniformidade de fluxo ou, melhor, a maior tendência à mistura dentro do reator, seria a mais interessante. Os resultados encontrados apenas informaram que reator de 5 L na vazão de 1300 L h^{-1} é o menos adequado ao propósito. Também se esperava que as diferentes vazões realizadas dessem resultados mostrando qual reator seria o mais indicado para a realização dos ensaios de degradação. Desta forma, realizou-se o estudo cinético – item 5.1.2.

5.1.2 Estudo cinético utilizando o processo UV/H₂O₂

Para a realização desse estudo, utilizou-se a equação 4.10 (cap. 4), considerando o menor volume de amostra necessária para cada reator. Assim, o volume de solução e oxidante necessárias foram 6,75 e 15 L para os reatores de 65 e 102 W, respectivamente.

As condições operacionais utilizadas para os dois reatores foram: as concentrações iniciais com 400, 1200 e 6000 mg L^{-1} de formol, relação mássica formaldeído: peróxido de hidrogênio de 1:2,27, vazão de 880 L h^{-1} e temperatura de 23 °C. Em tempos pré-determinados foram retiradas alíquotas de amostras e monitorados os parâmetros pH, H₂O₂ e COD. Os respectivos gráficos estão representados nas Figuras 5.5 a 5.7.

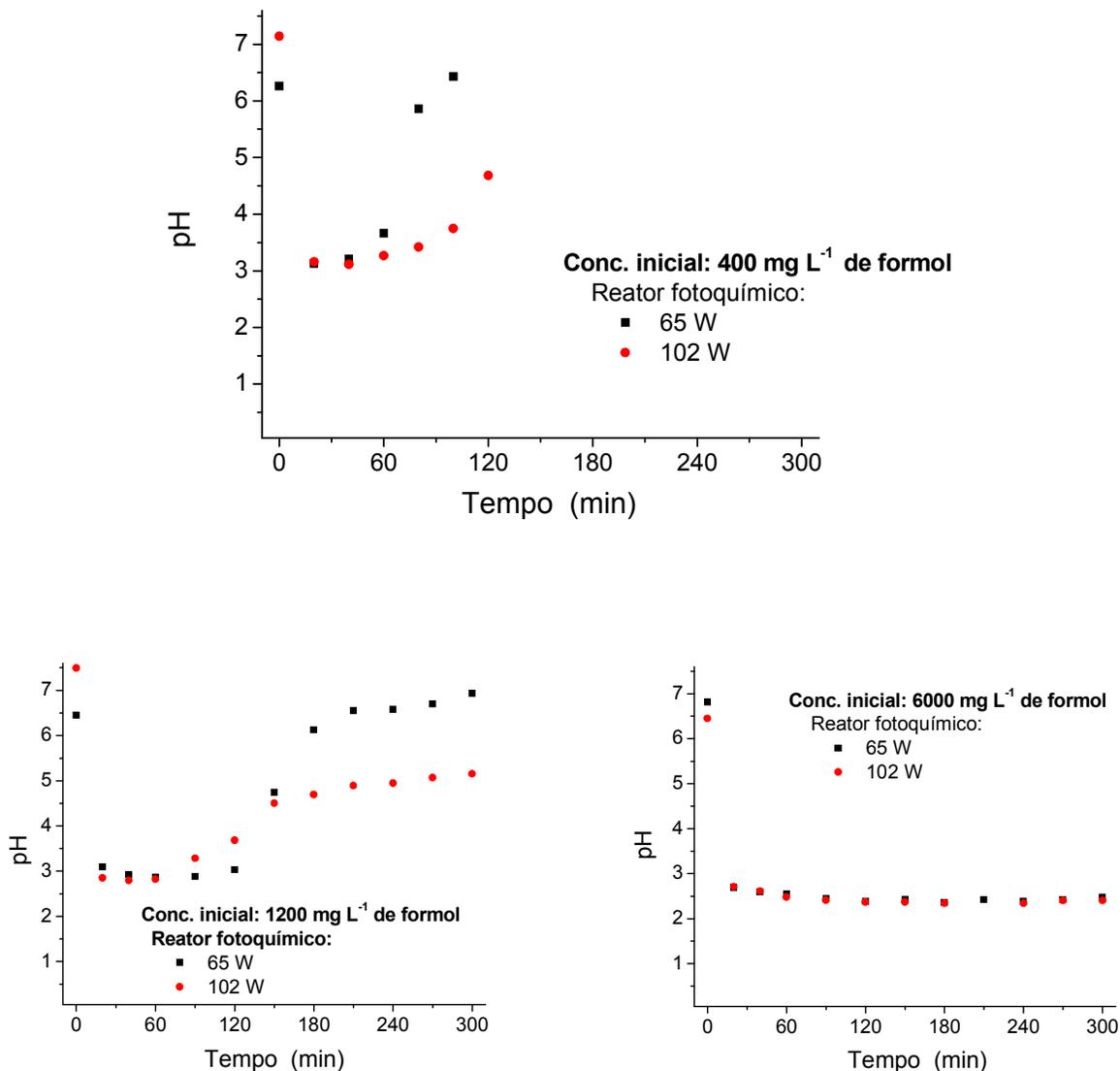


Figura 5.5: Variação do pH em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo UV/H₂O₂.

Observa-se que nos primeiros 20 minutos houve uma queda acentuada do pH para todas as concentrações estudadas e que, nos reatores de menor potência ocorreu uma recuperação mais rápida. Estas alterações de pH estão de acordo com a equação 3.7 – o metanol e o formaldeído contidos na solução de formol oxidam-se formando ácido fórmico, o qual também sofre oxidação e transforma-se em CO₂ e água. O ácido fórmico é o responsável pela queda de pH da solução e a elevação do pH ocorre quando há o desprendimento do CO₂ da solução para a atmosfera.

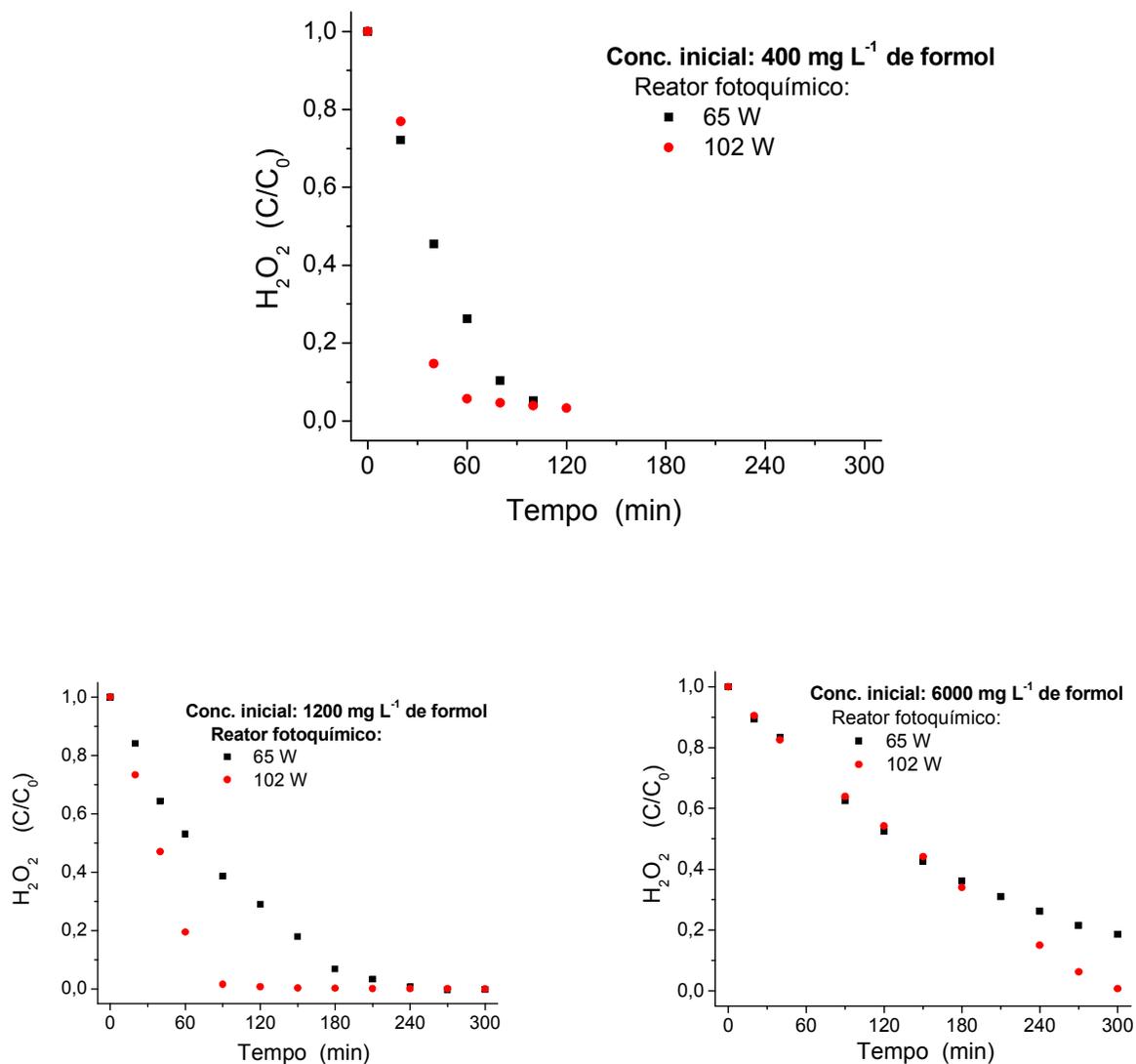


Figura 5.6: Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação formol pelo processo UV/ H_2O_2 .

Nota-se também, que o consumo do peróxido de hidrogênio é mais rápido no reator de maior potência, nas concentrações de 400 e 1200 mg L⁻¹ e que em 6000 mg L⁻¹, o consumo desse reagente é similar, nas duas potências de lâmpada até o tempo de 150 minutos, quando passa a ser maior para o reator de maior potência.

Em geral, não houve uma correlação entre as concentrações estudadas e as potências das lâmpadas utilizadas para o parâmetro redução de COD. Contudo, pode-se afirmar que, a velocidade de consumo do peróxido de hidrogênio foi maior para todas as concentrações estudadas, quando se utilizou o reator de maior potência.

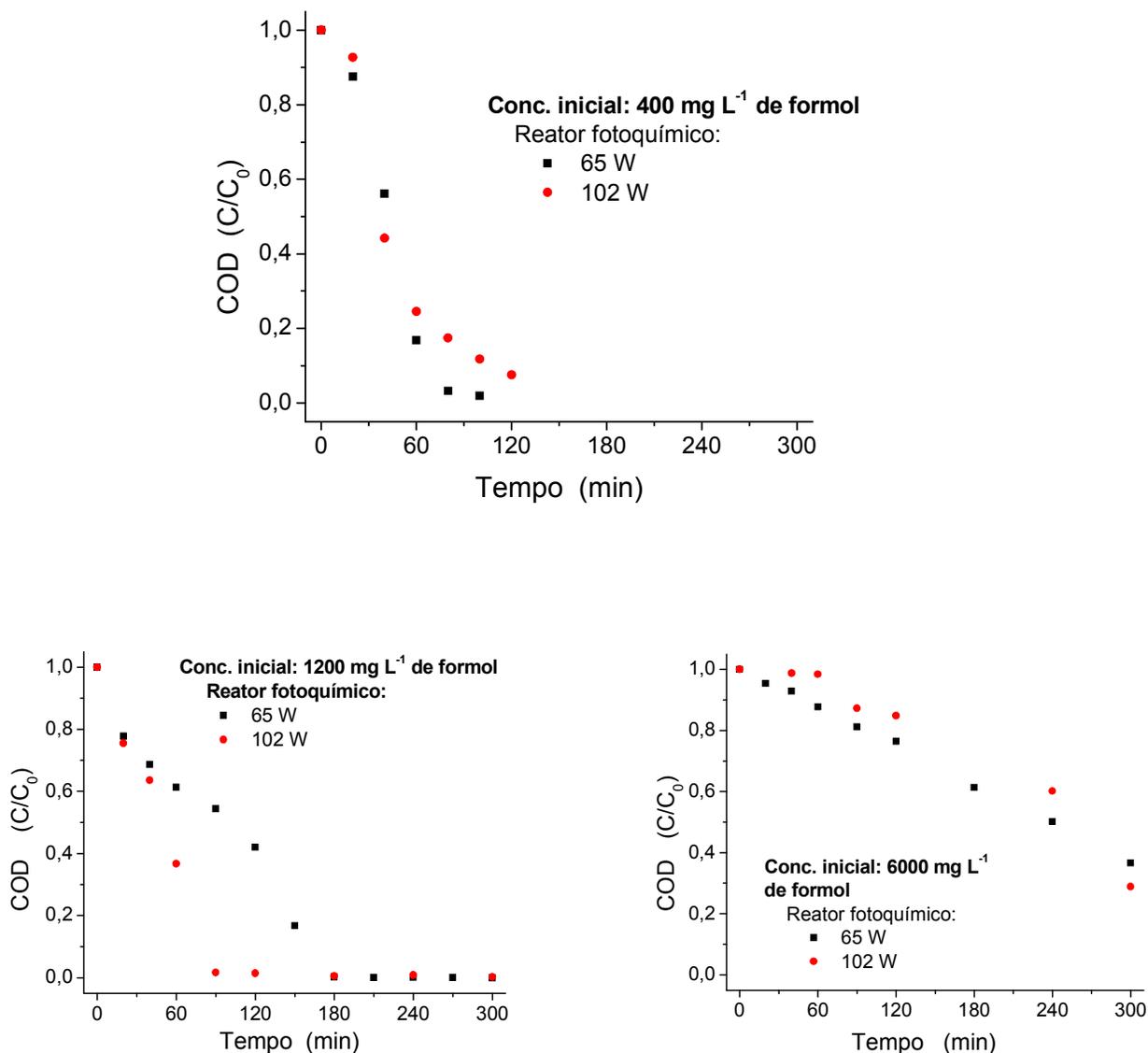


Figura 5.7: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo UV/H₂O₂.

A velocidade maior no consumo do peróxido de hidrogênio pode apresentar, ora vantagens, ora desvantagens para o tratamento do resíduo. A desvantagem pode ocorrer nos casos quando ao se formar o radical hidroxila, o mesmo por não ser seletivo, reagir com o próprio peróxido de hidrogênio e não com o composto alvo, apresentando a inconveniente competição entre o peróxido de hidrogênio e o composto alvo pelos radicais hidroxilas. Esta desvantagem pode ser exemplificada quando foi utilizada a menor concentração. O consumo do peróxido de hidrogênio foi mais rápido no reator de maior potência e a redução de COD foi maior neste reator apenas até o tempo 40 minutos. Para

o tempo total de 100 minutos, a eficiência na degradação para este parâmetro é maior no reator de menor potência. Na Tabela 5.5 podem ser verificadas as porcentagens de redução dos valores de COD e suas respectivas constantes de velocidade. Verifica-se que, para esta concentração de formol, a lâmpada de maior potência produziu radicais hidroxilas mais rapidamente, porém neste caso parece que o peróxido residual compete com o composto alvo, diminuindo sua eficiência. As equações que ilustram esse assunto são as 3.14 e 3.16.

A vantagem pode ocorrer quando, nos últimos tempos de degradação, o consumo do peróxido de hidrogênio apresentar-se mais rápido e com menor quantidade residual, pois segundo Teixeira (2002), a permanência desse reagente ao resíduo pode conferir-lhe toxicidade. Como este trabalho prevê a conjugação de processos físico-químicos com biológicos, a lâmpada capaz de deixar o meio com a menor quantidade de peróxido residual é a mais interessante. Desta forma, a lâmpada de maior potência ou de 102 W será a utilizada nos processos de degradação do formol.

Tabela 5.5: Porcentagens de redução dos valores de COD e constantes de velocidade em função da potência da lâmpada, na concentração de 400 mg L⁻¹ de formol, em 100 minutos de ensaio.

Potência da lâmpada	% COD	k (min. ⁻¹) – 1ª ordem
65	98	0,0266
102	88	0,0187

5.2 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS – 1ª etapa do ensaio de tratabilidade

Para a escolha do processo físico químico, foram realizados experimentos utilizando todos os processos propostos, como Fotólise, Oxidação por peróxido de hidrogênio, UV/H₂O₂, Reagente de Fenton e Foto-Fenton. Também, fez-se uma análise geral comparando-se a eficiência desses processos na degradação de formol. Foi verificada a contribuição da radiação ultravioleta nos processos de Oxidação por peróxido

de hidrogênio e Reagente de Fenton e também se realizou um ensaio de degradação adicionando peróxido em vários tempos, nos processos Reagente de Fenton e Foto-Fenton.

5.2.1 Aplicação dos Processos Físico-químicos

Neste estudo, a solução de formol com concentração inicial de 400 mg L^{-1} foi submetida aos processos Fotólise, Oxidação por peróxido de hidrogênio, UV/ H_2O_2 , Reagente de Fenton e Foto-Fenton durante 120 minutos de ensaio.

Os parâmetros monitorados nesses ensaios foram pH, COD, CH_2O e DQO. Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados da caracterização da solução de formol submetida aos processos.

Tabela 5.6: Caracterização da amostra - solução de formol

Parâmetro	Unidade	Concentração
Formaldeído	mg L^{-1}	367 ± 46
pH	-	6,2 – 7,0
COD	mg L	165 ± 8
DQO	mg L	550 ± 4

5.2.1.1 Fotólise – Radiação Ultravioleta (UV)

Na Figura 5.8 estão representadas as variações dos valores de pH, DQO, concentrações de COD, CH_2O em função do tempo de ensaio.

Observa-se que o pH variou pouco, apresentando-se com 7,0 no tempo inicial e com 7,8, após o término do ensaio. Os resultados das análises de DQO, COD e CH_2O não

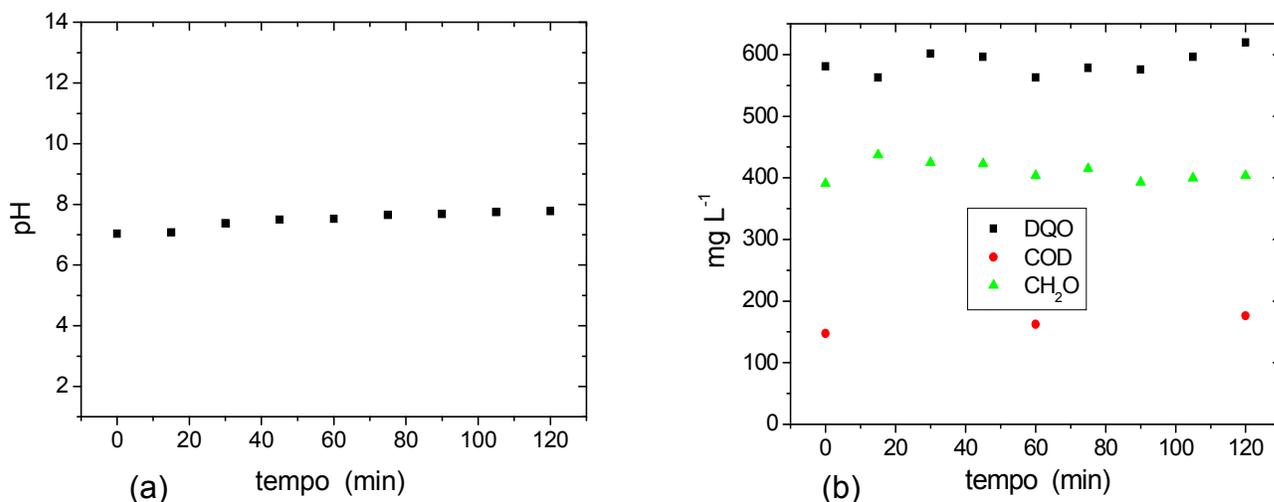


Figura 5.8: Variação dos valores de pH (a), COD, CH₂O e DQO (b) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol por Fotólise.

apresentaram mudanças nos seus valores ao longo do tempo. Conclui-se que não há a fotodecomposição do formol nas condições do ensaio, ou seja, o formol não absorve luz ultravioleta no comprimento de onda emitido pela lâmpada.

No trabalho de Shiraishi, Toyoda e Fukinbara (1999), o formol (7 mg L⁻¹) também se apresentou invariável para o processo fotolítico sendo apenas destruído pelo fotocatalítico. Porém, no trabalho de Shin *et al.* (1996), 100 mg L⁻¹ de formol foram submetidos ao processo fotólise direta (UV) utilizando lâmpada com potência de 400 W e em 30 minutos obteve-se redução de 20 % de CH₂O.

5.2.1.2 Oxidação por peróxido

Na Figura 5.9 estão representadas as variações dos valores de pH e das concentrações de H₂O₂, COD e CH₂O e DQO.

Todos os parâmetros analisados, com exceção da concentração de CH₂O, não

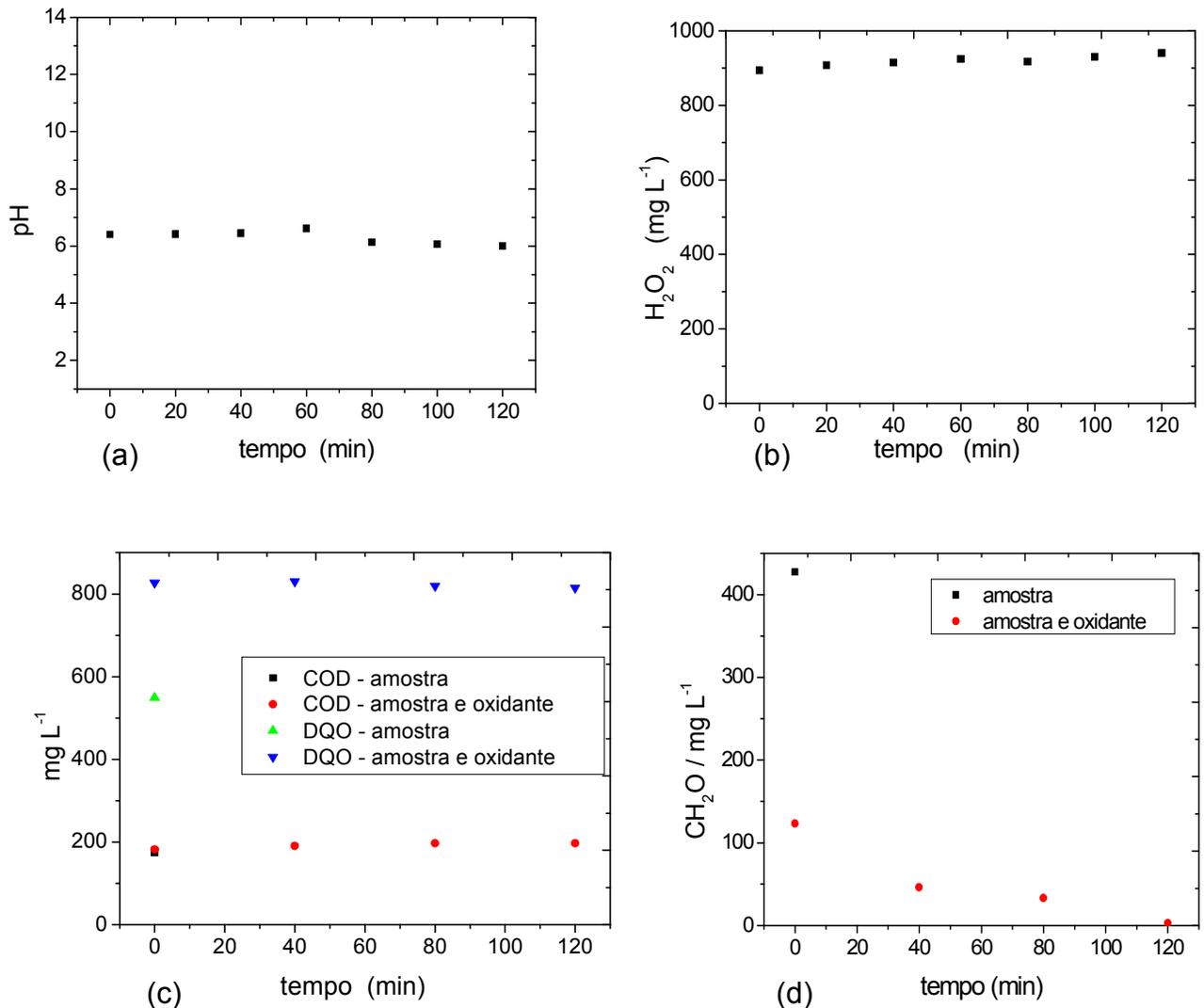


Figura 5.9: Variação dos valores de pH (a), H₂O₂ (b), COD, DQO (c) e CH₂O (d) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol por Oxidação por peróxido de hidrogênio.

apresentaram variações em seus valores ao longo do tempo de ensaio. Com relação à concentração de CH₂O, nota-se que ao se adicionar o oxidante peróxido de hidrogênio, ocorre uma reação instantânea, ou seja, no tempo 0 a concentração de CH₂O se reduz de 427,3 mg L⁻¹ para 123,2 mg L⁻¹, representando uma redução de 71,2 %. Nas duas horas de ensaio, a concentração de CH₂O reduziu 99,3 %. A manutenção da concentração de COD durante o ensaio de degradação pode estar associada ao composto trioximetileno. Este, é

um polímero formado por 3 moléculas de formaldeído. De acordo com Kaszycki & Koloczek (2002) este polímero não é tóxico, mas é biorecalcitrante.

5.2.1.3 UV/H₂O₂

Na Figura 5.10 estão representadas as variações dos valores de pH, H₂O₂, CH₂O, COD e DQO.

Nota-se que ocorre uma queda acentuada dos valores de pH nos 20 e 40 minutos de ensaio e a partir dos 60 minutos esses valores já se apresentam próximos ao pH inicial e assim, mantendo-se até o final. Relacionando a recuperação do pH com os resultados das concentrações de COD e CH₂O, pode-se concluir que quando há a recuperação do pH é porque ocorreu a degradação completa e o CO₂ se despreendeu da solução indo para a atmosfera – equação 3.7.

Stefan e Bolton (1998), durante degradação por UV/H₂O₂ da solução aquosa de 1,4-dioxane, também constataram queda do pH de 5 (t = 0 min) para 3,25 (t = 12 min) até 3,12 (t = 23 min), depois, foi gradualmente aumentando até 4,2 (t = 60 min) quando encerrou o período de irradiação. Segundo os mesmos autores, essa variação é consistente com a formação de ácidos orgânicos e sua subsequente remoção total por meio das reações de oxidação. O pH mais baixo no final do experimento, comparado com o seu valor inicial, pode ser explicado pela geração de gás carbônico dissolvido durante a mineralização dos compostos, no processo.

Neste processo, ao contrário do processo Oxidação por peróxido de hidrogênio, observa-se o consumo de H₂O₂ e redução dos valores de COD e DQO. E, da mesma forma que no processo Oxidação por peróxido de hidrogênio, constatou-se, ao se adicionar o oxidante peróxido de hidrogênio, redução instantânea da concentração de CH₂O de aproximadamente 72 %,

Para esse processo, em 60 minutos de ensaio, obteve-se redução dos valores de CH₂O, COD e DQO de 99, 97,9 e 86 %, respectivamente.

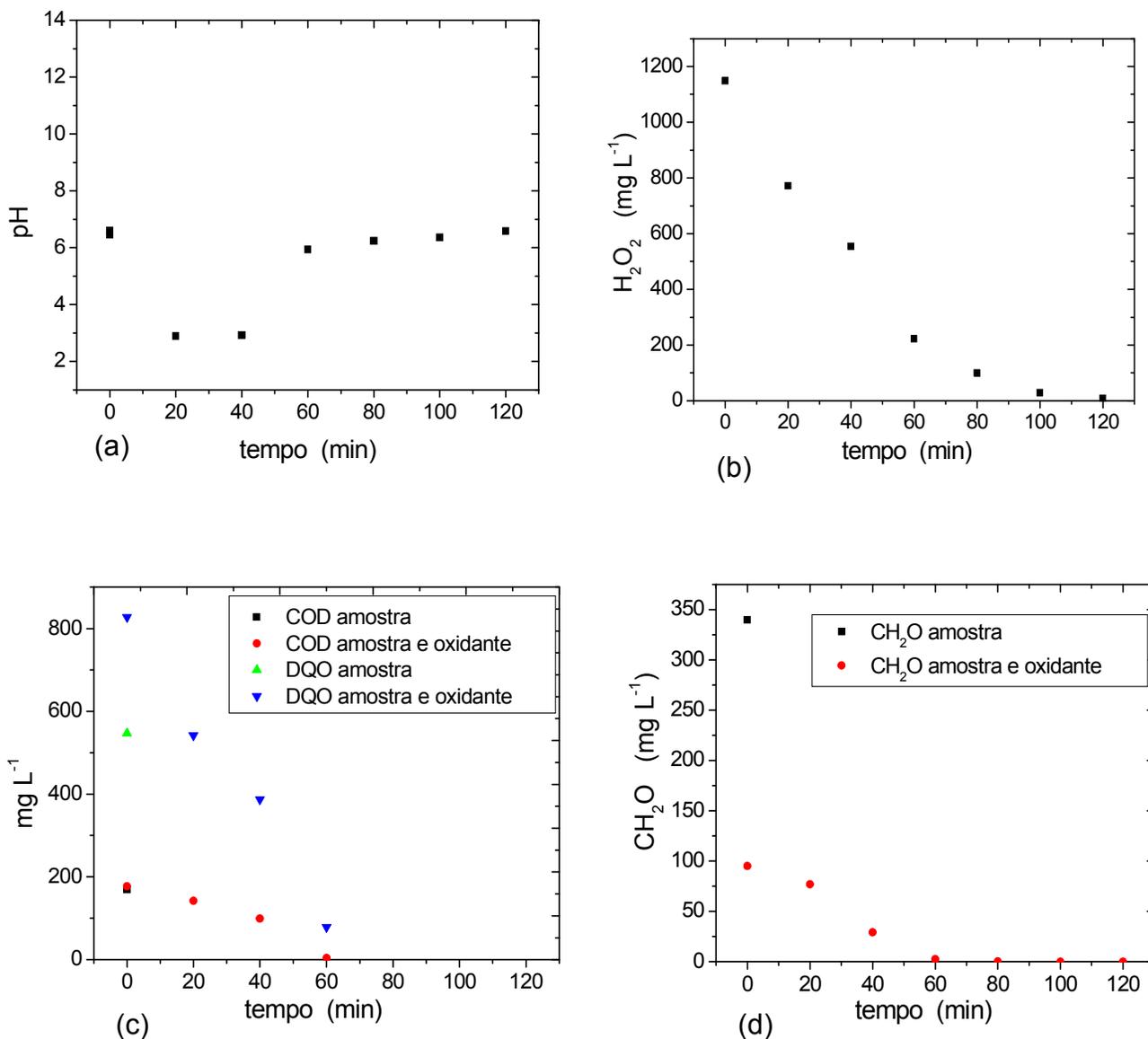


Figura 5.10: Variação dos valores de pH (a), H₂O₂ (b), COD, DQO (c) e CH₂O (d), em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol por UV/H₂O₂.

Shin *et al.* (1996) concluíram que, entre os processos UV, Oxidação por peróxido de hidrogênio, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/TiO₂ utilizados para degradar CH₂O, o UV/H₂O₂ foi o que apresentou a destruição mais rápida.

5.2.1.4 Reagente de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Nas Figuras 5.11 e 5.12 estão representadas as variações dos valores de H_2O_2 , CH_2O e COD.

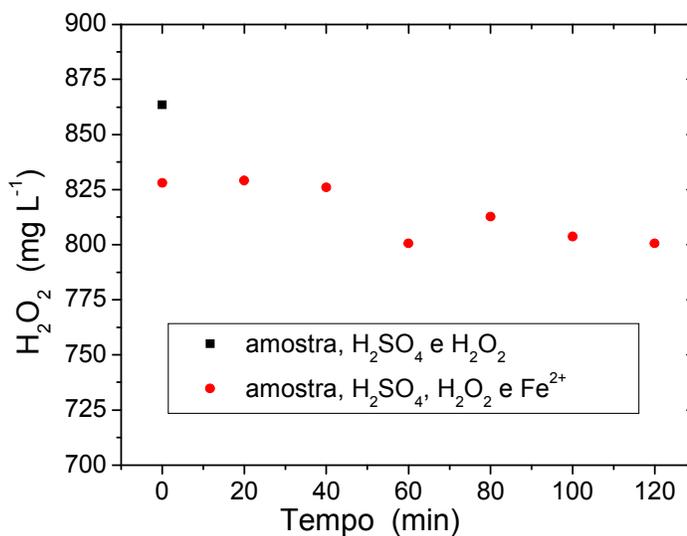


Figura 5.11: Variação dos valores de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol por Reagente de Fenton.

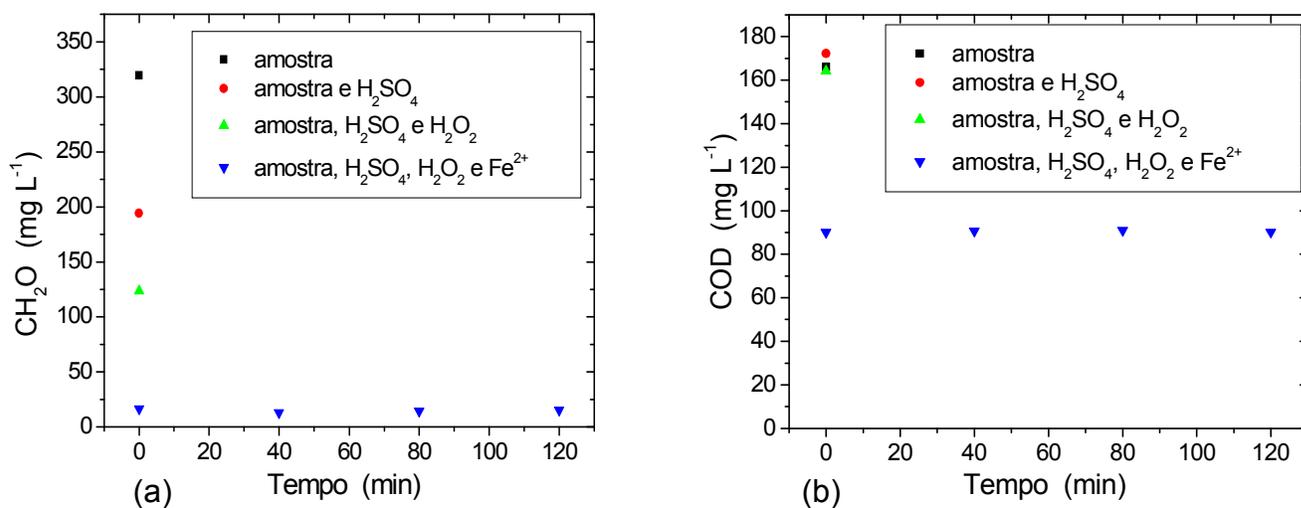


Figura 5.12: Variação dos valores de CH_2O (a) e COD (b) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol por Reagente de Fenton.

Nota-se que nas duas horas de ensaio, ocorre um pequeno consumo de H_2O_2 , representando 7 %, e há instantaneamente uma redução de 46 % do valor de COD e depois a manutenção dessa concentração de carbono, apesar da grande concentração de peróxido para formar radical hidroxila e degradá-lo. Esta concentração de carbono, analogamente ao processo Oxidação por peróxido, pode estar associada à formação de trioximetileno, pois houve redução de CH_2O .

Nas Figuras 5.11 e 5.12, pode ser observado 2 e 4 resultados no tempo inicial, respectivamente. Cada resultado representa a seqüência de adição do composto alvo e dos reagentes participante do processo Reagente de Fenton, como o ácido sulfúrico, o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso.

Nota-se que instantaneamente ocorre redução da concentração de CH_2O após adição de peróxido de hidrogênio, similarmente como já visto nos processos Oxidação por peróxido e UV/ H_2O_2 , e após a adição do íon ferroso, ocorre mais um acréscimo desta redução, representando 95 %. Esta redução ocorre instantaneamente, sendo que ao longo do ensaio, esta redução se mantém sem variações.

5.2.1.5 Foto-Fenton (UV/ Fe^{+2}/H_2O_2)

Nas Figuras 5.13 e 5.14 estão representadas as variações dos valores de H_2O_2 , CH_2O e COD.

Neste processo, diferentemente do processo Reagente de Fenton, ocorre consumo do H_2O_2 , sendo que com 60 minutos não se encontra residual de peróxido na amostra.

Analogamente ao processo Reagente de Fenton, ao se adicionar os reagentes, ocorre redução instantânea da concentração de CH_2O , representando 90 %. Porém, diferentemente deste mesmo processo, ao se acionar a radiação UV, ocorre o consumo de

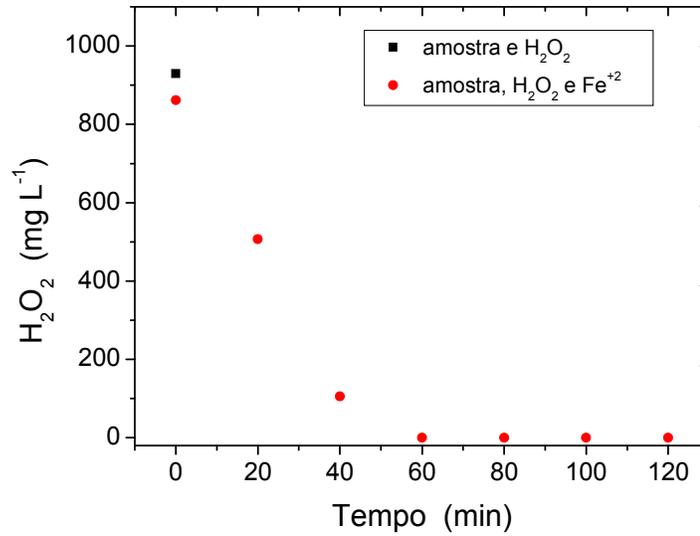


Figura 5.13: Variação dos valores de H₂O₂ em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol por Foto-Fenton.

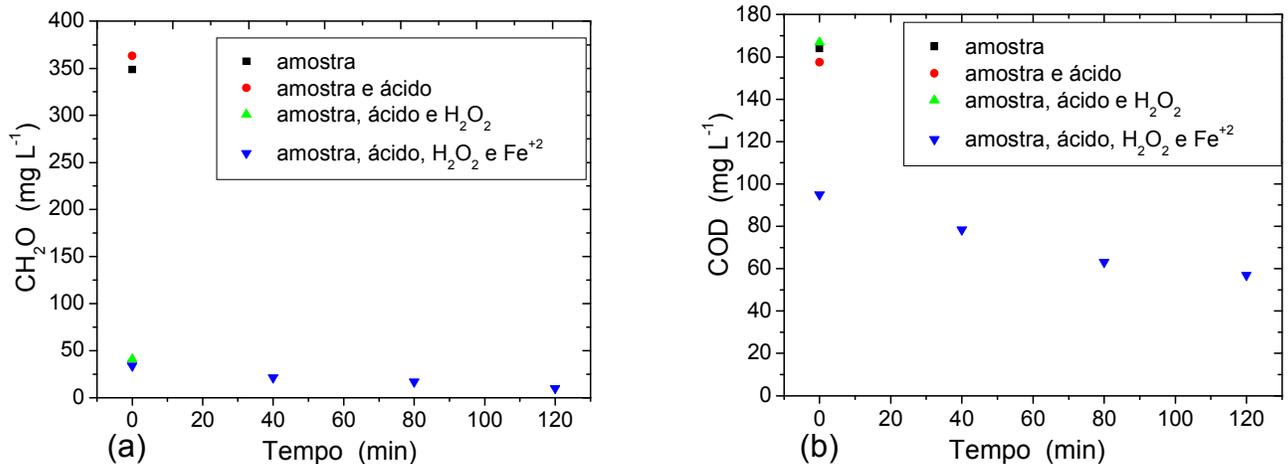


Figura 5.14: Variação dos valores de CH₂O (a) e COD (b) em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol por Foto-Fenton.

H₂O₂ e também diminuição da concentração de COD, representando ao final do ensaio 65 % de redução nos valores desse parâmetro.

5.2.1.6 Análise e comparação dos processos

A comparação entre os processos foi realizada levando-se em consideração os parâmetros: concentração de CH_2O , COD e H_2O_2 . Os resultados foram compilados e representados nos gráficos das Figuras de 5.15 a 5.17. Nesses gráficos, pode-se observar o "Controle", no qual o ensaio procedeu-se similarmente aos outros processos: adicionou-se a amostra que foi mantida em recirculação durante 2 horas. O intuito desse procedimento foi verificar se os valores dos parâmetros de interesse não se alteravam na amostra em estudo.

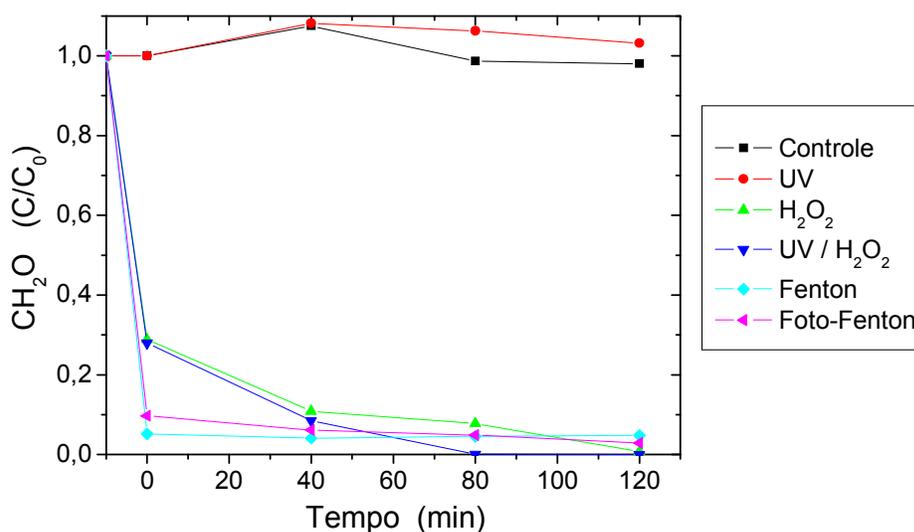


Figura 5.15: Variação da concentração normalizada de CH_2O em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol.

Com a observação aos gráficos, percebe-se que não há variação das concentrações de CH_2O e COD quando uma amostra de formol é mantida no reator sem adição de reagentes e apenas sob irradiações com luz ultravioleta.

Na Tabela 5.7 estão apresentadas as porcentagens de redução dos valores de CH_2O e COD para todos os processos estudados. Por meio destes resultados pode-se

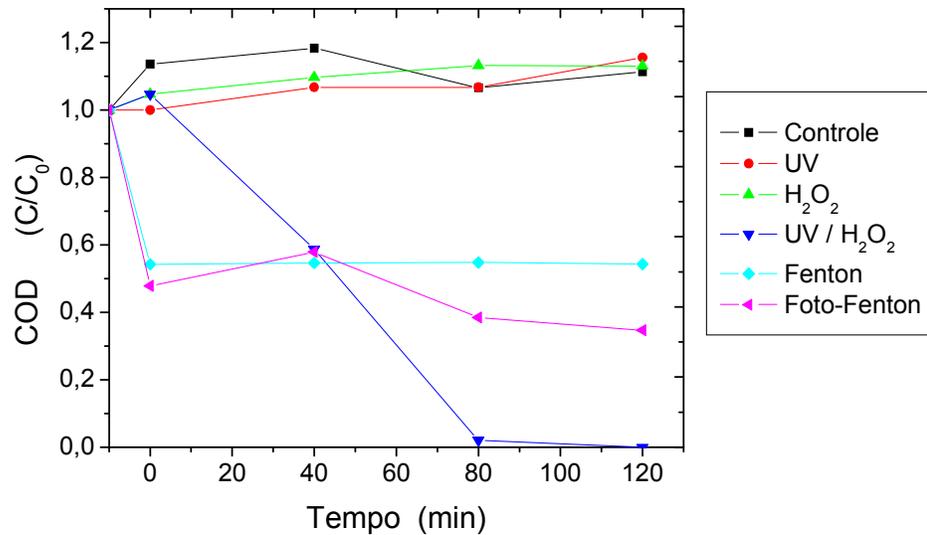


Figura 5.16: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol.

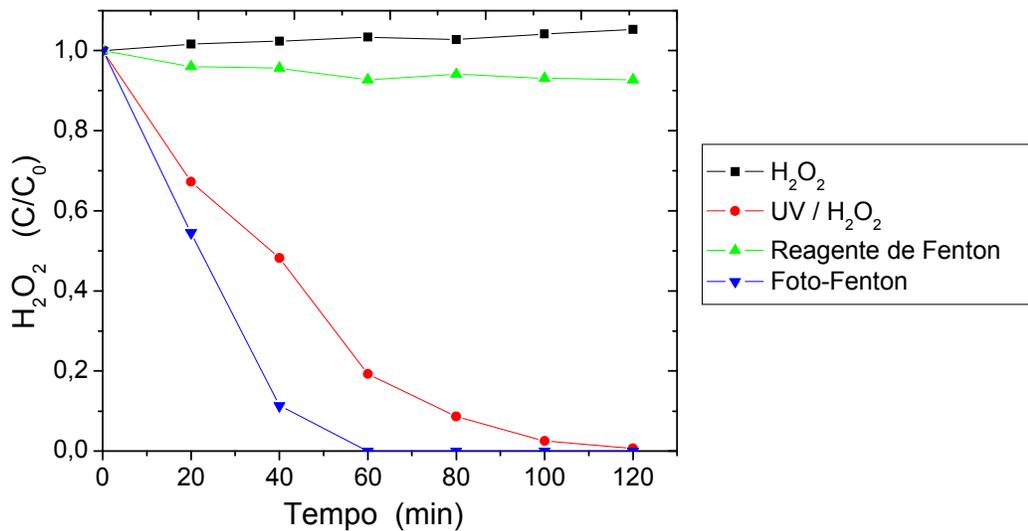


Figura 5.17: Variação da concentração normalizada de H₂O₂ em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol.

concluir que, para as 2 horas de recirculação, o processo UV/H₂O₂ é o que corresponde a maior eficiência, levando-se em consideração os 2 parâmetros. Porém, o processo Foto-Fenton pode não ter alcançado melhores resultados porque aos 60 minutos a

concentração de H_2O_2 residual não era mais detectada – reagente limitante da reação. De acordo com Turan-Ertas e Gurol (2002), a adição de peróxido de hidrogênio deve ser aplicada aos poucos e não em uma única dose, como foi aplicada neste ensaio, pois como mencionado no item 3.2.3.2, o peróxido de hidrogênio pode consumir os $\bullet OH$, quando está em altas concentrações reduzindo as taxas de oxidação com o composto alvo.

Tabela 5.7: Porcentagens de redução dos valores de CH_2O e COD após 120 minutos de ensaio.

Parâmetros	Processos				
	UV	H_2O_2	UV / H_2O_2	Fenton	Foto-Fenton
CH_2O	n.d.*	99	99	95	97
COD	1	n.d.*	98	46	65

*n.d. – redução não detectada

5.2.2 Contribuição da irradiação com luz ultravioleta nos processos Oxidação por peróxido de hidrogênio e Reagente de Fenton

Para avaliar a contribuição da irradiação com luz ultravioleta nos processos Oxidação por peróxido de hidrogênio e Reagente de Fenton foram realizados 2 ensaios, com soluções de formol na concentração inicial de 400 mg L^{-1} : em um, aplicou-se o processo de Oxidação por peróxido até o tempo 60 minutos e depois, acionou-se a lâmpada para ocorrer o processo UV/ H_2O_2 . No outro experimento, procedeu-se da mesma forma, ou seja, aplicou-se o processo Reagente de Fenton até o tempo 60 minutos e depois, Foto-Fenton. Os ensaios foram finalizados quando a concentração de H_2O_2 residual ficou próxima do limite de quantificação.

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 estão representados os gráficos com os resultados da variação dos valores de CH_2O , COD e H_2O_2 , respectivamente.

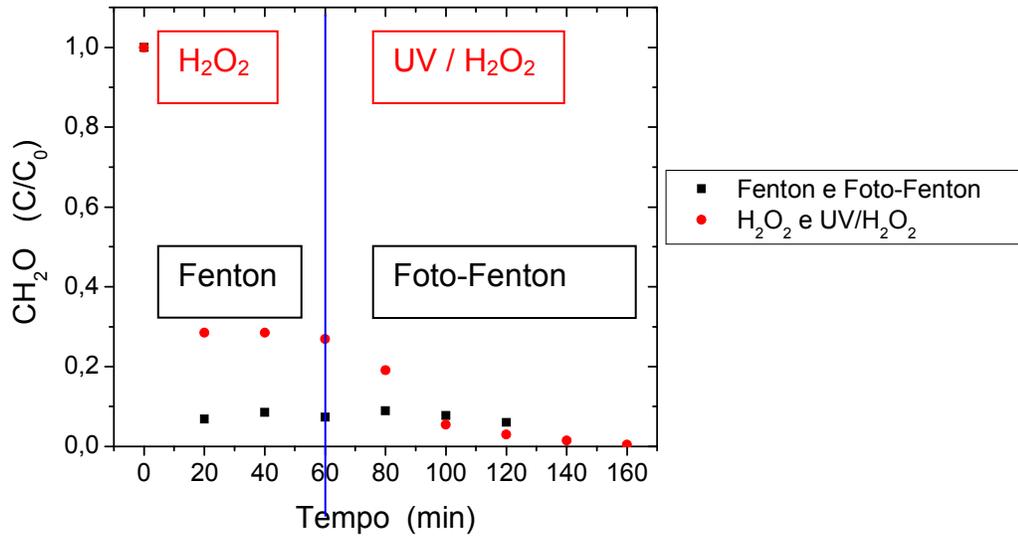


Figura 5.18: Variação da concentração normalizada de CH₂O em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol, sendo que a luz ultravioleta foi acionada aos 60 minutos.

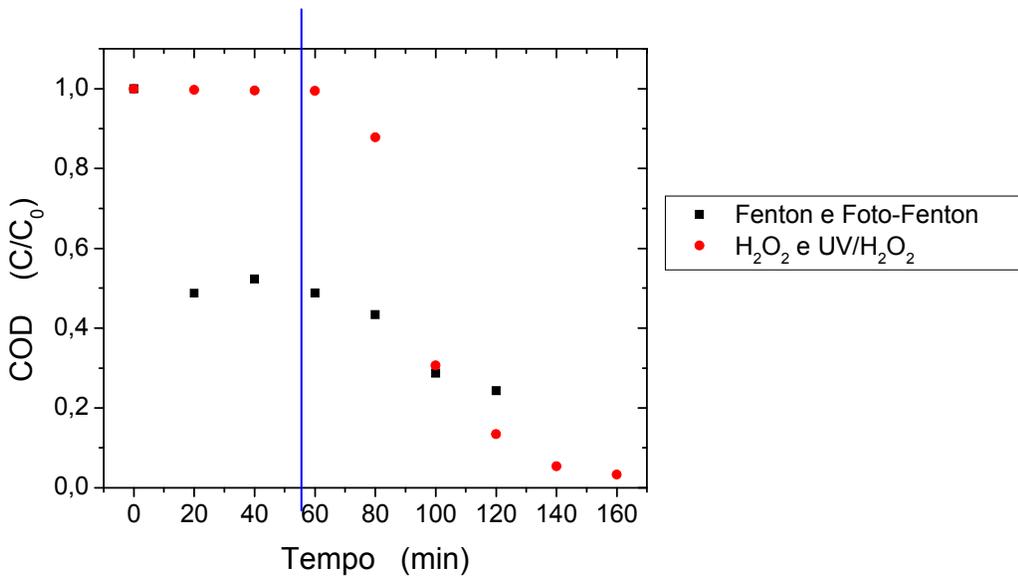


Figura 5.19: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L⁻¹ de formol, sendo que a luz ultravioleta foi acionada aos 60 minutos.

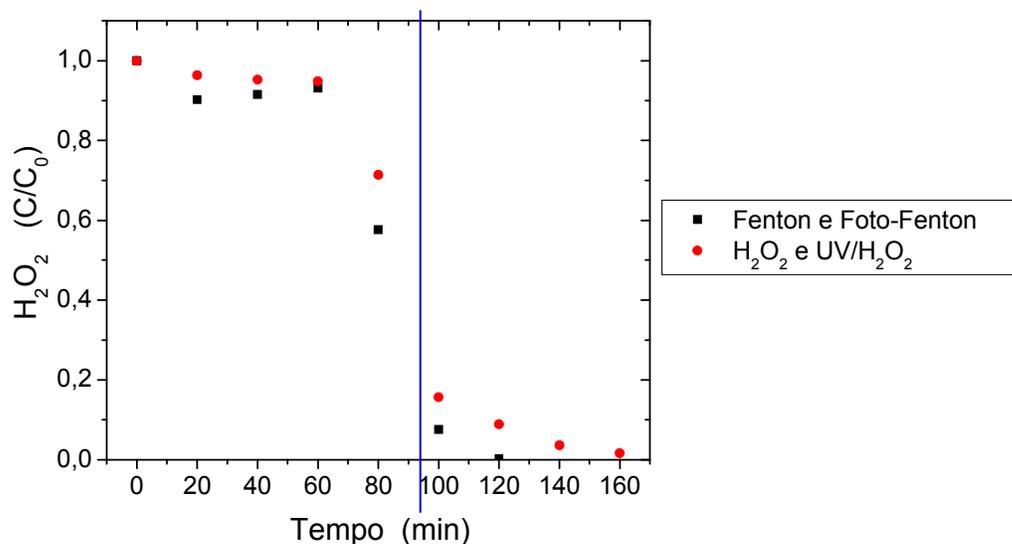


Figura 5.20: Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de 400 mg L^{-1} de formol, sendo que a luz ultravioleta foi acionada aos 60 minutos.

Nota-se que, ao se adicionar peróxido de hidrogênio, nesta concentração de formol (400 mg L^{-1}), há uma redução da concentração de CH_2O por volta de 70 %. A contribuição do íon ferroso, ou seja, do processo Reagente de Fenton, é de aproximadamente 20 % na redução desse parâmetro. Ambas reduções ocorrem instantaneamente e permanecem sem variações ao longo do tempo, apesar de haver ainda, no meio, um grande residual de H_2O_2 . O COD não apresentou alteração com a adição de peróxido de hidrogênio, mas com a adição de íon ferroso, ocorre instantaneamente uma redução deste parâmetro de 50 %.

Ao se acionar a lâmpada, a concentração de CH_2O permaneceu sem variação para o processo Foto-Fenton e foi decrescente ao longo do tempo de ensaio para o UV/ H_2O_2 . Nota-se que a redução de COD restante só ocorre quando há a fotólise do residual de peróxido de hidrogênio. A fotólise do peróxido ocorre com velocidade maior no processo Foto-Fenton, sendo que neste processo o consumo é praticamente total em 120 minutos de ensaio, com redução de COD de 76 %, sendo que neste tempo para o processo UV/ H_2O_2 é de 87 %. No processo UV/ H_2O_2 o consumo total de peróxido ocorre aos 160 minutos com redução de COD de 97 %.

Cabe salientar que aos 100 minutos, ambos processos, Foto-Fenton e UV/H₂O₂, apresentaram resultados similares de redução das concentrações de CH₂O e COD, sendo aproximadamente 94 e 70 %, respectivamente.

5.2.3 Adição de peróxido de hidrogênio, em etapas, nos processos Reagente de Fenton e Foto-Fenton

Neste item, realizou-se a adição de peróxido de hidrogênio em etapas para avaliar sua influência na eficiência da redução de COD. Em cada etapa adicionou-se ¼ da quantidade estequiométrica em massa de CH₂O:H₂O₂, sendo que as adições foram realizadas quando a concentração de peróxido residual se apresentou menor que 50 mg L⁻¹. Neste ensaio a concentração inicial da solução de formol foi de 400 mg L⁻¹.

Na Tabela 5.8 estão apresentados os tempos de adição de peróxido de hidrogênio, o monitoramento deste parâmetro e as porcentagens de redução de COD.

Nota-se que a concentração de COD permanece estável (redução de 3 %) no processo Reagente de Fenton apesar da gradativa queda da concentração residual de H₂O₂, de 20 %, até o tempo de 60 minutos. Em experimento similar, com adição total de peróxido de hidrogênio no início do processo, no tempo de 60 minutos, o decaimento da concentração residual de peróxido foi aproximadamente 10 % e a redução de COD foi de 50 %.

Ao final dos 120 minutos deste ensaio, as quantidades de peróxido adicionadas somaram-se 681 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (ou ¾ da quantidade da concentração de peróxido de hidrogênio quando adicionada totalmente no início do ensaio) e foi obtida uma redução de 49 % de COD. Nos gráficos das Figuras 5.20 e 5.19 pode-se constatar que no tempo de 90 minutos, quando a concentração de H₂O₂ apresentou um residual de 25 % ou um consumo peróxido de hidrogênio equivalente a 681 mg L⁻¹, a redução de COD foi por volta de 65 %.

Tabela 5.8: Avaliação dos processos Reagente de Fenton e Foto-Fenton: adição de H₂O₂, concentração residual de H₂O₂ e porcentagens de redução de COD.

Tempo	Adição de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Concentração residual de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	% redução COD
Processo Reagente de Fenton			
0	227	191	3
20	0	170	3
40	0	163	3
60	0	153	3
Lâmpada acionada: Processo Foto-Fenton			
65	0	118	-
70	0	60	-
75	0	32	6
80	227	212	17
90	0	111	-
100	0	25	23
110	227	133	-
120	0	48	49

Desta forma, a adição em etapas não apresentou vantagens para esta concentração utilizada. Também não se percebeu a competição do peróxido de hidrogênio em consumir, desfavoravelmente, os radicais hidroxilas, no lugar do composto alvo.

5.3 PROCESSOS UV/H₂O₂ E FOTO-FENTON – 2^a etapa do ensaio de tratabilidade

Neste item estão relacionados ensaios de degradação de soluções de formol por POA, UV/H₂O₂ e Foto-Fenton: análise do potencial de degradação de formol, otimizações, custos e índice de biodegradabilidade.

5.3.1 Análise do potencial do reator fotoquímico - processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton

Para verificar o potencial de degradação de formol pelo reator fotoquímico, soluções de formol, nas concentrações iniciais de 1200, 3000, 6000 e 12000 mg L⁻¹, foram recirculadas no sistema pelo tempo necessário até que a concentração de peróxido de hidrogênio residual ficasse próxima do limite de quantificação.

5.3.1.1 Processo UV/H₂O₂

Nas Figuras 5.21 e 5.22 estão representados os gráficos com os resultados da variação dos valores de COD e H₂O₂, respectivamente, para o intervalo de concentração de formol de 1200 a 12000 mg L⁻¹. Nota-se que quanto maior a concentração, menos acentuada é a curva de decaimento de COD e H₂O₂.

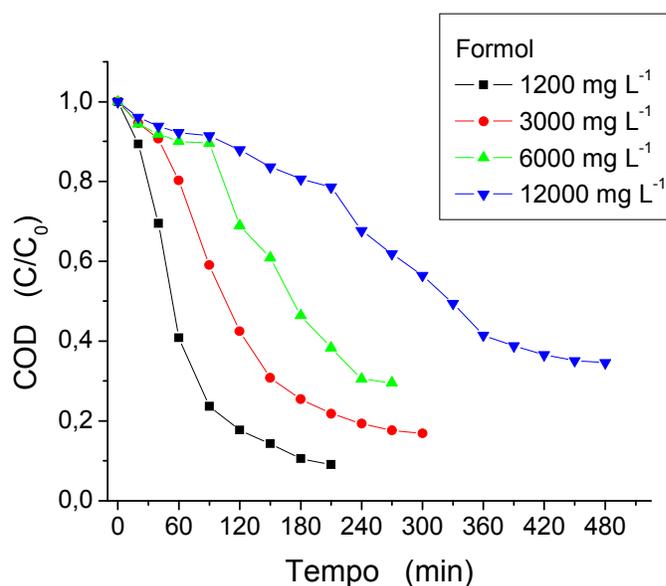


Figura 5.21: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação por UV/H₂O₂.

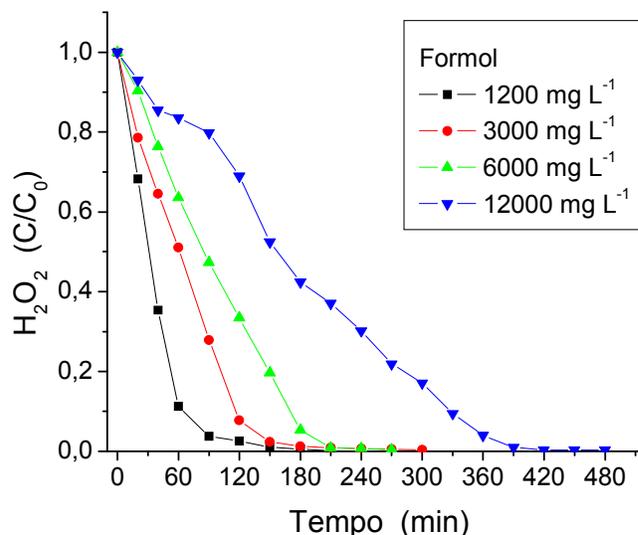


Figura 5.22: Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de formol por UV/ H_2O_2 .

Na Tabela 5.9 estão os resultados do tempo de recirculação de amostra ou o tempo que o reagente peróxido de hidrogênio levou para ser consumido e as porcentagens de reduções de COD e CH_2O . Com relação à concentração de COD, pode-se concluir que o processo é menos eficiente quanto maior a concentração de formol e um tempo maior é necessário para ocorrer a sua redução. Possivelmente um acréscimo de peróxido de hidrogênio deverá ser feito para se poder aumentar a porcentagem de redução de COD e diminuir o tempo de ensaio. Com relação à concentração de CH_2O , este se mostrou ser facilmente degradado, sendo que, para todas as concentrações de formol aplicadas, a concentração de CH_2O final ficou próxima ou abaixo de 100 mg L^{-1} .

No entanto, a eficiência do processo foi bastante satisfatória considerando que os teores iniciais de formol eram bastante elevados, sugerindo-o como uma opção para o tratamento de efluentes com altas concentrações, que não são possíveis pelos processos tradicionais, ou seja, processos biológicos.

Tabela 5.9: Tempo de ensaio e porcentagens de redução dos valores de COD e CH₂O obtidas no processo UV/H₂O₂, nas diferentes concentrações aplicadas.

Solução de formol mg L ⁻¹	Tempo de recirculação (min.)	% de redução de COD	% redução de CH ₂ O
1200	210	91	91
3000	300	83	99
6000	270	70	98
12000	480	65	-

5.3.1.2 Processo Foto-Fenton

Nas Figuras 5.23 e 5.24 estão representados os gráficos com os resultados da variação dos valores de COD e H₂O₂, respectivamente, para o intervalo de concentração de formol de 1200 a 12000 mg L⁻¹.

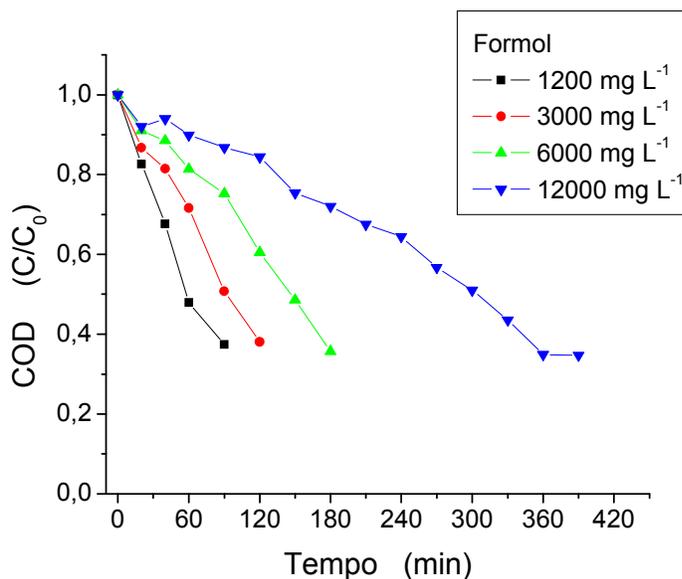


Figura 5.23: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol por Foto-Fenton.

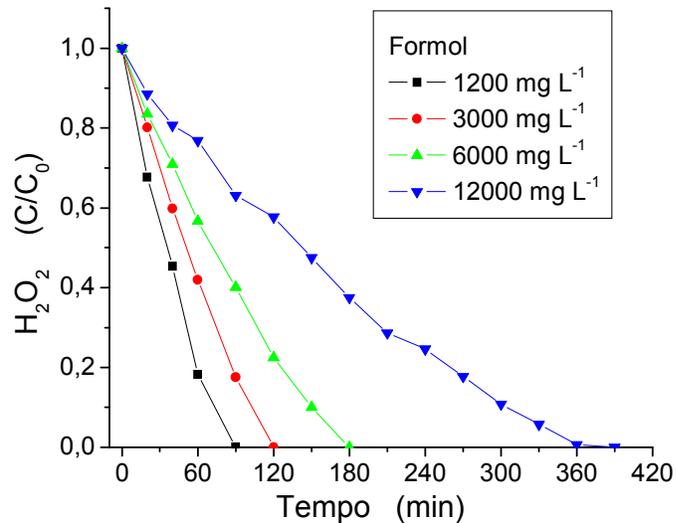


Figura 5.24: Variação da concentração normalizada de H₂O₂ em função do tempo de ensaio de degradação de formol por Foto-Fenton.

Na Tabela 5.10 estão apresentados os tempos necessários para o término do consumo de peróxido de hidrogênio e as porcentagens de redução dos valores de COD e CH₂O, para as diferentes concentrações aplicadas.

Tabela 5.10: Tempo de ensaio e porcentagens de redução dos valores de COD e CH₂O no processo foto-Fenton, nas diferentes concentrações aplicadas.

Solução de formol mg L ⁻¹	Tempo de recirculação (min.)	% de redução de COD	% redução de CH ₂ O
1200	90	63	-
3000	120	58	-
6000	180	64	99
12000	390	65	99

Pode-se concluir que o processo reduz a concentração de COD em 60 %, independentemente da concentração aplicada, no entanto quanto maior a concentração, maior é o tempo necessário para que finde a concentração de H₂O₂. Similarmente ao processo UV/H₂O₂, possivelmente um acréscimo de peróxido de hidrogênio deve ser adicionado para se aumentar a porcentagem de redução de COD. Com relação à

concentração de CH_2O , este mostrou ser facilmente degradado nas concentrações que foram aplicadas.

Desta maneira, a eficiência deste processo também foi bastante satisfatória, podendo ser considerado como uma opção para o tratamento de efluentes com altas concentrações.

5.3.1.3 Comparação entre os processos Foto-Fenton e UV/ H_2O_2 para a concentração de 12000 mg L^{-1} de formol

Neste item foram compilados os resultados da maior concentração aplicada, 12000 mg L^{-1} , dos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton, no gráfico das concentrações normalizadas de CH_2O , COD, residual de H_2O_2 e pH em função do tempo de ensaio, os quais estão representados nas Figuras 5.25 a 5.28, respectivamente.

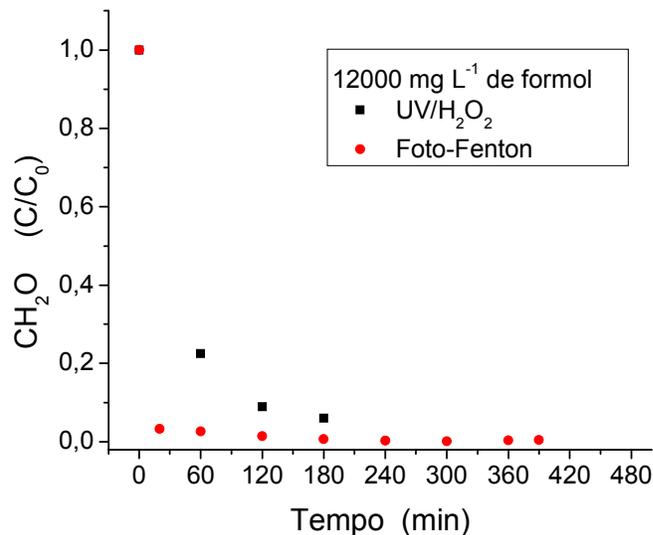


Figura 5.25: Variação da concentração normalizada de CH_2O em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/ H_2O_2 e Foto-Fenton.

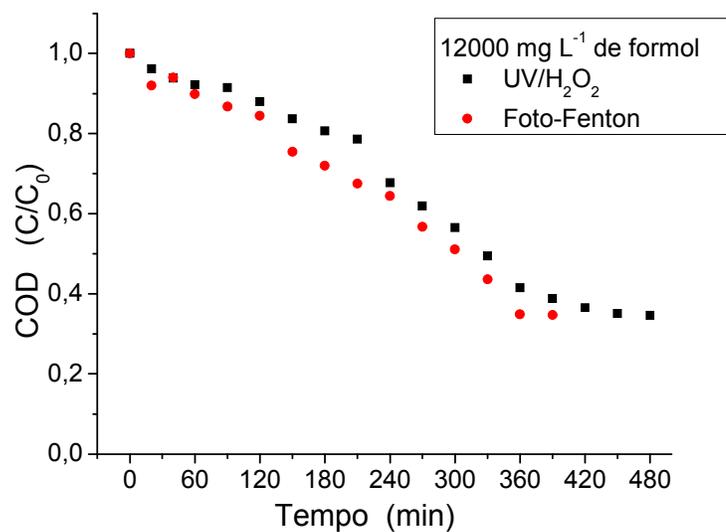


Figura 5.26: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton.

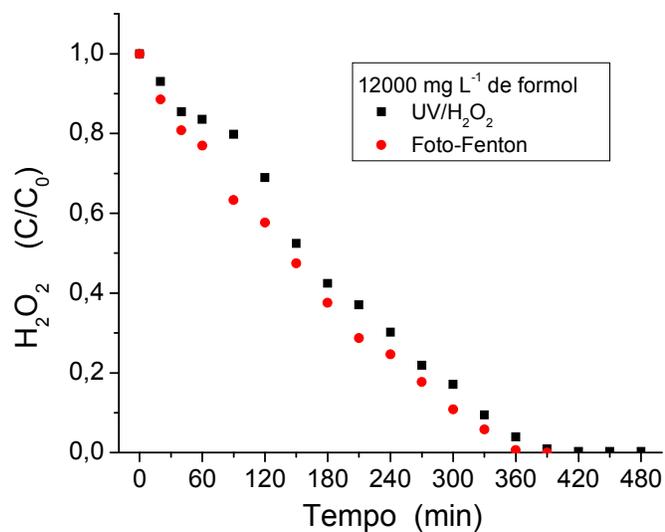


Figura 5.27: Variação da concentração normalizada de H₂O₂ em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton.

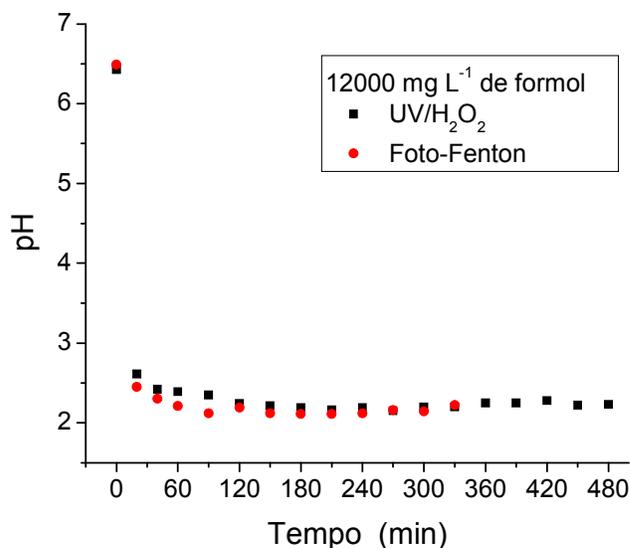


Figura 5.28: Variação do pH em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton.

Nota-se que os resultados obtidos para cada gráfico são muito semelhantes: as porcentagens de redução dos valores de CH₂O e COD foram 98 e 65 %, respectivamente, para ambos os processos. A diferença está no tempo do consumo do peróxido de hidrogênio e degradação do composto alvo, sendo que para o processo UV/H₂O₂, o seu consumo "total" ocorre por volta de 480 minutos e para o processo Foto-Fenton, em 390 minutos. Para 390 minutos de ensaio, o processo UV/H₂O₂ apresenta uma porcentagem de redução de COD de 61 %, sendo bem próxima do processo Foto-Fenton. As constantes de velocidade das reações estão apresentadas na Tabela 5.11.

Os valores de pH também se encontram bem próximos, sendo que a queda do pH para o processo Foto-Fenton é devido à adição de ácido sulfúrico até pH 2,8 após a adição da solução de formol e para o processo UV/H₂O₂, a queda de pH foi detectada aos 20 minutos de ensaio, o qual mostra-se por volta de 2,6, devido ao ácido fórmico, intermediário da reação de oxidação de formol. Desta forma, no final do ensaio, para ambos processos, será necessário o acerto do pH, tanto para descartá-lo em águas superficiais como também na rede coletora de esgoto.

Cabe salientar que a concentração do íon ferroso utilizada é maior que 15 mg L⁻¹, o qual é o valor máximo permitido pela legislação estadual (SÃO PAULO, 1976) para descarte de efluentes, tanto em águas superficiais como na rede coletora de esgoto. Desta forma, antes do descarte do efluente tratado, deverá ser realizada uma elevação do pH, seguida de filtração, para remoção do ferro.

Tabela 5.11: Tempo de ensaio, porcentagens de redução dos valores de COD e constantes de velocidade.

Processo	Tempo de recirculação (min.)	% COD	Constante de velocidade
UV/H ₂ O ₂	480	65	k = 0,0024674 min ⁻¹ r = 0,97
UV/H ₂ O ₂	390	61	-
Foto-Fenton	390	65	k = 0,0026706 min ⁻¹ r = 0,97

5.3.2 Otimizações do processo

Com o intuito de aumentar o potencial de degradação do processo Foto-Fenton, realizou-se um ensaio aumentando-se a concentração de Fe²⁺, de 25 para 50 mg L⁻¹ para a degradação da mesma concentração de formol (12000 mg L⁻¹).

Com a finalidade de se eliminar a etapa de adição de ácido do processo Foto-Fenton, foi realizada a conjugação dos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton, pois há uma diminuição do pH do meio, para valores ótimos para o Foto-Fenton (pH ~ 3), quando aplicado o primeiro processo.

5.3.2.1 Aumento da concentração do íon ferroso para a degradação de 12000 mg L⁻¹ de formol pelo processo Foto-Fenton

Nas Figuras 5.29 e 5.30 estão os resultados da variação dos valores de COD e H₂O₂, respectivamente, deste ensaio juntamente com os resultados do ensaio anterior, ou seja, processo Foto-Fenton com 25 mg L⁻¹ de íon ferroso. Na Tabela 5.12 estão apresentados, os tempos de ensaio, as porcentagens de redução dos valores de COD e as constantes de velocidade.

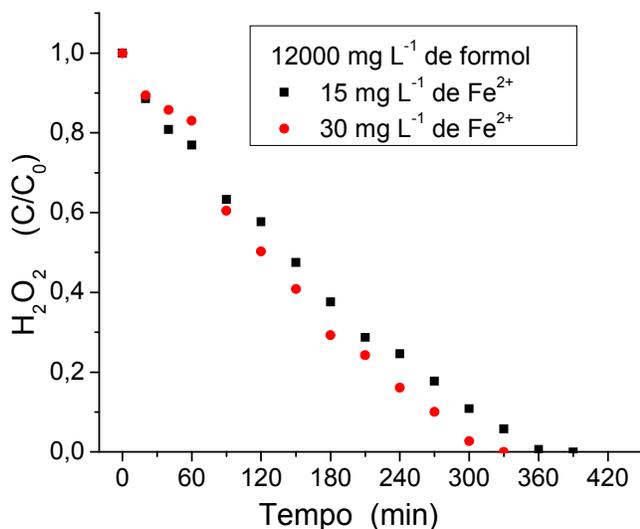


Figura 5.29: Variação da concentração normalizada de H₂O₂ em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo Foto-Fenton.

Nota-se que a degradação do formol ocorreu em maior velocidade com a concentração de 50 mg L⁻¹ de íon ferroso, apesar das constantes de velocidade apresentarem-se bem próximas. O ensaio encerrou 1 hora antes, ou seja, não foi detectada a presença de H₂O₂ residual, representando uma economia de uma hora de energia elétrica.

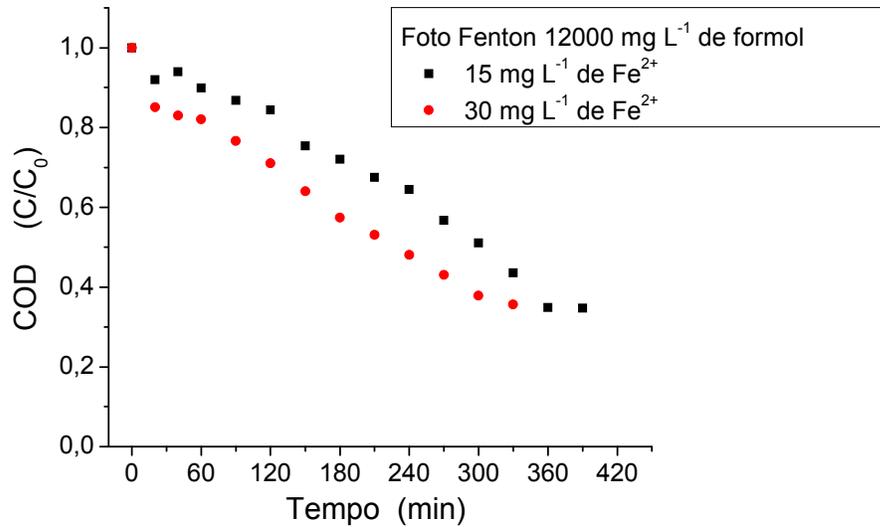


Figura 5.30: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelo processo Foto-Fenton.

Tabela 5.12: Tempo de ensaio, porcentagens de redução dos valores de COD e constantes de velocidade do processo Foto-Fenton para degradação de 12000 mg L⁻¹ de formol.

Processo Foto-Fenton	Tempo de recirculação (minutos)	% COD	Constante de velocidade (min. ⁻¹)
25 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺	390	65	k = 0,00267 r = 0,97
50 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺	330	64	k = - 0,00301 r = 0,99

5.3.2.2 Combinação de processos: UV/H₂O₂ e Foto-Fenton

Para a realização desse estudo, aproveitou-se a queda de pH, para valores abaixo de 3, que ocorre nos primeiros 20 minutos do processo UV/H₂O₂. A partir deste pH, fez-se a adição de 50 mg L⁻¹ de íon ferroso e assim, efetuou-se o processo Foto-Fenton.

Nas Figuras 5.31 e 5.32 estão representados os gráficos com variação dos valores de COD e H_2O_2 , respectivamente, deste ensaio juntamente com o ensaio Foto-Fenton com 50 mg L^{-1} de íon ferroso.

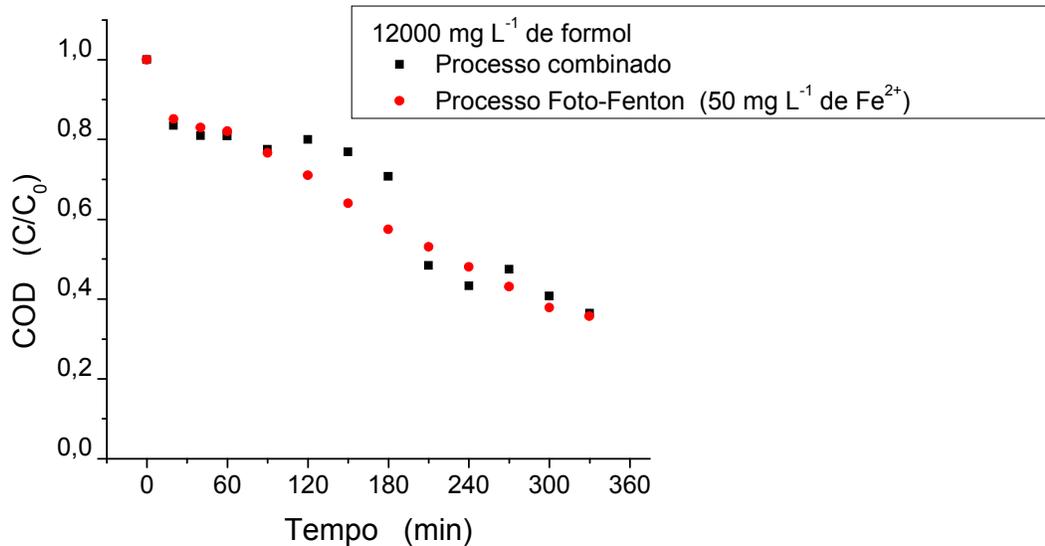


Figura 5.31: Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos combinado (UV/ H_2O_2 -Foto-Fenton) e Foto-Fenton.

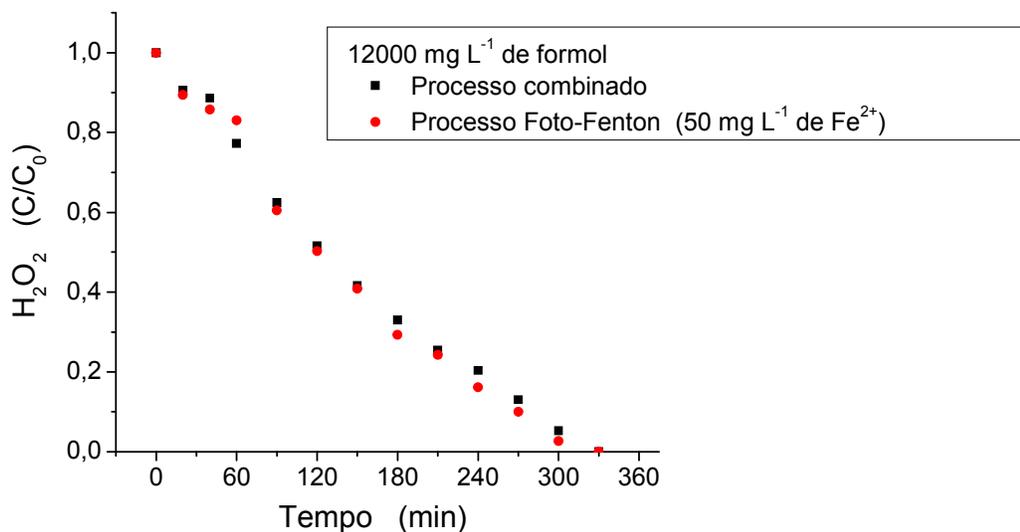


Figura 5.32: Variação da concentração normalizada de H_2O_2 em função do tempo de ensaio de degradação de formol pelos processos combinado (UV/ H_2O_2 -Foto-Fenton) e Foto-Fenton.

Nota-se que os resultados das concentrações de COD para os dois processos apresentaram-se ora próximos ora sobrepostos, representando ao final a mesma redução de 64 %. O tempo de recirculação ou da presença da concentração de H_2O_2 também foi igual. As constantes cinéticas resultaram - 0,00288 e - 0,00301 min^{-1} para o processo combinado e Foto-Fenton, respectivamente. Os comportamentos das curvas das concentrações de H_2O_2 para os dois processos também foram similares sendo que muitos pontos aparecem sobrepostos.

Este processo combinado apresenta-se com maiores vantagens, pois além de eliminar uma etapa, um insumo a menos é necessário.

5.3.2.3 Comparação de custos entre os processos

Neste item, foi calculado o custo das variáveis que se diferiram entre os processos UV/ H_2O_2 , Foto-Fenton 50 mgL^{-1} de íon ferroso e processo combinado (UV/ H_2O_2 - Foto-Fenton 50 mgL^{-1} de íon ferroso). As variáveis que diferiram foram: a utilização da energia elétrica devido aos diferentes tempos de recirculação da amostra no sistema, os reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 e o filtro de papel. Cabe salientar que não se considerou a vida útil da lâmpada ultravioleta. Na Tabela 5.13 estão relacionadas as variáveis com suas respectivas quantidades utilizadas para tratar uma batelada de 12 L de amostra com 12000 mg L^{-1} e formol, sendo que os valores referem-se aos de março de 2006.

Nota-se que a variável que contribuiu para o maior custo foi a energia elétrica. Dentre as alternativas, o processo combinado é o mais econômico, representando um custo 20 % menor que o processo UV/ H_2O_2 , porém é necessária a filtração do efluente para a retirada ferro. Com relação ao processo Foto-Fenton, o processo combinado é mais vantajoso, pois elimina a intervenção do operador para acertos de pH.

Tabela 5.13: Custo das variáveis que diferem entre os processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton para o tratamento de 12 litros de formol na concentração de 12000 mg L⁻¹ de formaldeído.

Processos	Variáveis	Valor Março/2006	Subtotal (R\$)	Total (R\$/12 L)
UV/H ₂ O ₂	8 horas de recirculação	Energia elétrica R\$ 0,318421/hora	2,5474	2,55
Foto-Fenton	5,5 horas de recirculação	Energia elétrica R\$ 0,318421/hora	1,7513	
	0,5 mL de H ₂ SO ₄ conc.	R\$ 16,00 por litro	0,008	2,06
	3 g de FeSO ₄ . 7H ₂ O (50 mg L ⁻¹ de íon ferroso)	R\$ 9,80 por quilo	0,0294	
	Filtro de papel	R\$ 9,00 / caixa com 100 filtros	0,27	
Processo Combinado (UV/H ₂ O ₂ - Foto-Fenton)	5,5 horas de recirculação	Energia elétrica R\$ 0,318421/hora	1,7513	
	3 g de FeSO ₄ . 7H ₂ O (50 mg L ⁻¹ de íon ferroso)	R\$ 9,80 por quilo	0,0294	2,05
	Filtro de papel	R\$ 9,00 / caixa com 100 filtros	0,27	

5.3.3 Índice de biodegradabilidade dos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton (50 mg L⁻¹ de íon ferroso)

Com o intuito de se avaliar qual processo forneceria um índice de biodegradabilidade mais adequado para conjugação com o tratamento biológico, análises de DQO e DBO foram realizadas das amostras inicial e final dos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton (50 mg L⁻¹ de íon ferroso) e ainda esse último processo após filtração para a remoção de ferro.

Para a análise da DBO, foram utilizadas duas sementes (inóculo), sendo uma de esgoto doméstico e a outra, de esgoto doméstico adaptada com formol. Os resultados das

análises de DQO, DBO, bem como os cálculos dos índices de biodegradabilidade (IB) estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Resultados das análises de DQO, DBO e cálculos de IB das amostras iniciais e após tratamento de 12000 mg L⁻¹ de formol pelos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton.

Parâmetros	Amostra <u>inicial</u> com 12000 mg L ⁻¹ de formol	Amostra <u>final</u> após processo de tratamento		
		UV/H ₂ O ₂	Foto-Fenton	Foto-Fenton após filtração
DQO (mg L ⁻¹)	16715	3044	3246	3196
DBO SED ⁽¹⁾	11557	2186	2811	2767
mg L ⁻¹ SEDAF ⁽²⁾	7896	850	581	572
IB= SED	0,69	0,72	0,87	0,87
DBO/DQO SEDAF	0,47	0,28	0,18	0,18

⁽¹⁾ Semente de esgoto doméstico.

⁽²⁾ Semente, de esgoto doméstico, adaptada com formol.

Nota-se que os valores obtidos de DQO das amostras finais após os processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton são muito próximos, representando porcentagens de redução por volta de 80 %, mesmo quando se aplicou, para a amostra do processo Foto-Fenton, a filtração para a retirada do ferro.

Com relação aos resultados obtidos da DBO, verificou-se que quando se utilizou semente de esgoto doméstico, os valores de DBO das amostras inicial e após os processos resultaram maiores do que quando se utilizou semente adaptada com formol, o que não era esperado. As porcentagens de redução dos valores de DBO, para as amostras que utilizaram semente de esgoto doméstico, foram 81 % após o tratamento UV/H₂O₂ e 76 %, tanto para o tratamento Foto-Fenton como também após a filtração.

O índice de biodegradabilidade (IB) apresentou-se alto para a amostra inicial utilizando semente de esgoto doméstico – 0,69. Porém, as amostras finais mostraram que os tratamentos melhoraram seus níveis de biodegradabilidade, apresentando 0,72 e 0,87, após processo UV/H₂O₂ e Foto-Fenton. De acordo com a literatura da Revisão

Bibliográfica, índices maiores que 0,6 são facilmente biodegradados e maiores que 0,4 são passíveis de tratamento biológico desde que se façam algumas adaptações.

5.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DO LABORATÓRIO DE ANATOMIA DO INSTITUTO DE BIOLOGIA DA UNICAMP PELOS PROCESSOS UV/H₂O₂ E FOTO-FENTON – 3ª etapa do ensaio de tratabilidade

5.4.1 Caracterização do efluente

O efluente, proveniente do Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia (IB) da Unicamp, está estocado em 8 recipientes plásticos totalizando aproximadamente 1600 L. Uma caracterização inicial do mesmo foi realizada, no início deste projeto, em 2002. O resultado da concentração de formaldeído (CH₂O) desta caracterização inicial foi referência para todo o estudo proposto neste projeto. Em 2006, após fazer o tratamento da solução sintética nos níveis de CH₂O e COD encontrados no efluente real, realizou-se a coleta novamente em um desses recipientes. Como os resultados apresentaram-se muito diferentes, realizou-se a coleta em todos os 8 recipientes do Laboratório de Anatomia. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Caracterização inicial do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP.

Parâmetros	Unidades	Amostra 2002	Amostra 2006
Formaldeído	mg CH ₂ O L ⁻¹	11679	2152±1973 (n=6)
COD	mg COD L ⁻¹	4925	2128±883 (n=8)
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	12852	6125
DBO	mg O ₂ L ⁻¹	1488	3766
pH	-	3,16	3,61
Fósforo total	mg P L ⁻¹	417	254
Nitrogênio total	mg N L ⁻¹	-	92

O efluente do Laboratório foi coletado em volume suficiente para os ensaios de degradação e conjugação de processos; passou por uma filtração rápida e foi acondicionado em um recipiente plástico de 100 L.

5.4.2 Ensaio de degradação do efluente pelos POA

Foram realizados 3 ensaios de degradação do efluente real, sendo dois utilizando o processo UV/H₂O₂ e um o Foto-Fenton. Os efluentes desses processos foram armazenados para posterior conjugação com o processo de tratamento biológico Lodos Ativados por Batelada (LAB).

Nas degradações realizadas com efluente sintético, utilizou-se sempre a relação mássica de CH₂O:H₂O₂, 1:2,27, ou COD:H₂O₂, 1:5,68. No processo Foto-Fenton utilizou-se concentração de íon ferroso de 50 mg L⁻¹.

No primeiro ensaio de degradação, a concentração de COD inicial foi determinada e resultou em 1800 mg L⁻¹. Aplicou-se a relação COD:H₂O₂ de 1:5,68, ou 10224 mg L⁻¹ de H₂O₂. Nos primeiros 270 minutos, utilizou-se o processo UV/H₂O₂. Nesse tempo, ao se verificar a alta concentração de peróxido no sistema, adicionou-se ácido até pH 3 e íon ferroso na concentração de 50 mg L⁻¹ e passou-se para o processo Foto-Fenton. Nas Figuras 5.33 a 5.35 estão representados os gráficos com a variação dos valores de pH, e das concentrações normalizadas de H₂O₂ e COD.

Observa-se que mesmo mudando o processo para Foto-Fenton, o peróxido de hidrogênio residual foi consumido lentamente até o final do ensaio, aos 330 minutos.

Nota-se também que houve uma queda de 50 % na concentração de COD nos primeiros 20 minutos e 75 % até 180 minutos. A partir desse tempo foi sendo lentamente degradado, sendo que em 330 minutos degradou apenas 79 %, apesar da elevada concentração de 2653 mg L⁻¹ de H₂O₂ presente no meio.

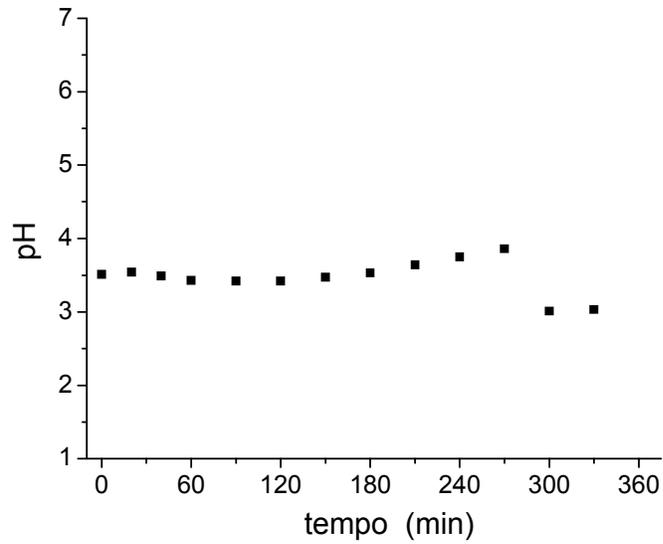


Figura 5.33: Variação dos valores de pH em função do tempo do ensaio de degradação do efluente real, sendo que o processo UV/H₂O₂ foi utilizado nos 270 minutos iniciais, e depois foi utilizado o processo Foto-Fenton

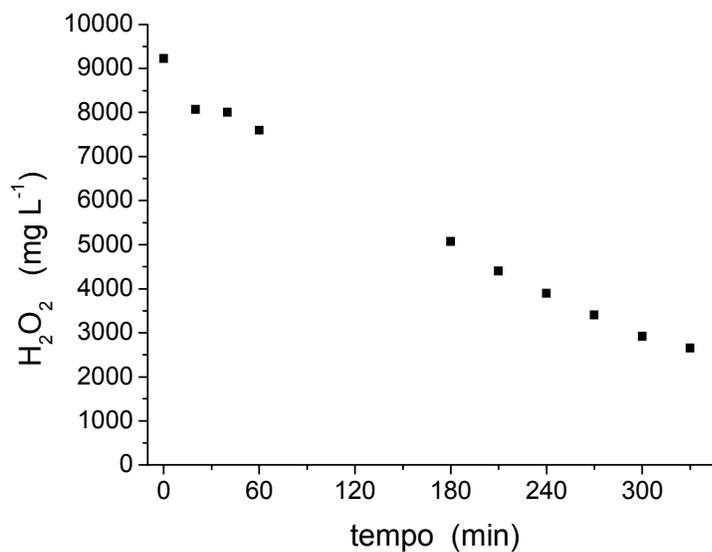


Figura 5.34: Variação da concentração de H₂O₂ em função do tempo do ensaio de degradação do efluente real, sendo que o processo UV/H₂O₂ foi utilizado nos 270 minutos iniciais, e depois foi utilizado o processo Foto-Fenton.

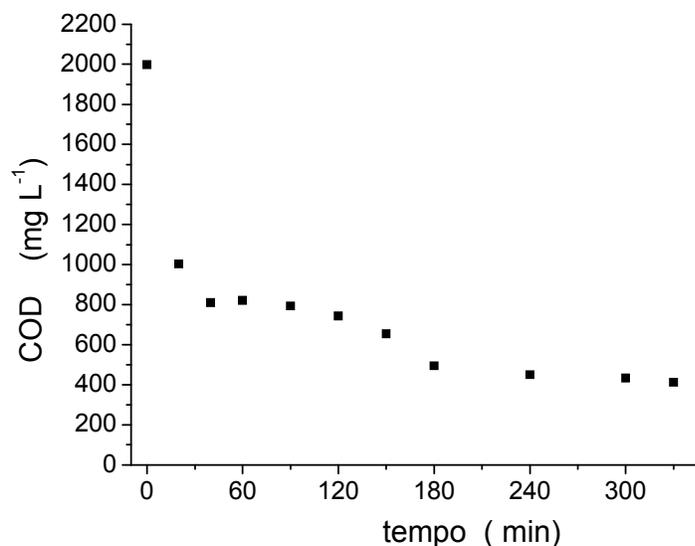


Figura 5.35: Variação da concentração de COD em função do tempo do ensaio de degradação do efluente real, sendo que o processo UV/H₂O₂ foi utilizado nos 270 minutos iniciais, e depois foi utilizado o processo Foto-Fenton

Nos outros dois ensaios realizados, um UV/H₂O₂ e Foto-Fenton empregou-se a relação mássica CH₂O:H₂O₂ de 1:2,27.

Nas Figuras 5.36 a 5.42, estão representados os gráficos referentes aos parâmetros analisados nos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton para a degradação do efluente real durante 420 minutos de ensaio.

Nota-se que existe a permanência de COD de difícil degradação, pois há grande concentração de peróxido no sistema. Porém esse carbono que não é degradado não corresponde à concentração de formaldeído, pois este, logo nos primeiros minutos é quase que totalmente removido.

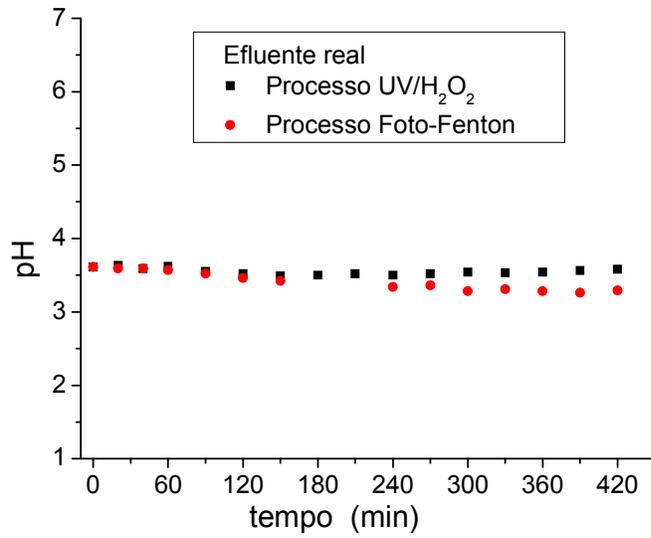


Figura 5.36: Variação do pH em função do tempo de ensaio.

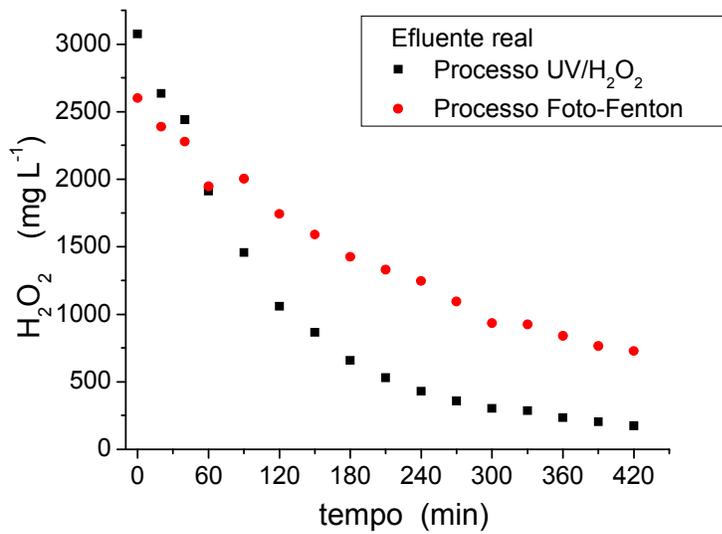


Figura 5.37: Variação da concentração de H₂O₂ em função do tempo de ensaio.

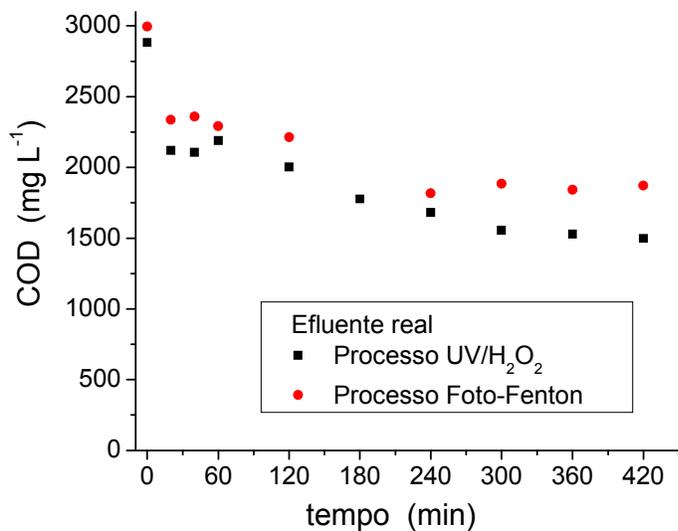


Figura 5.38: Variação da concentração de COD em função do tempo de ensaio.

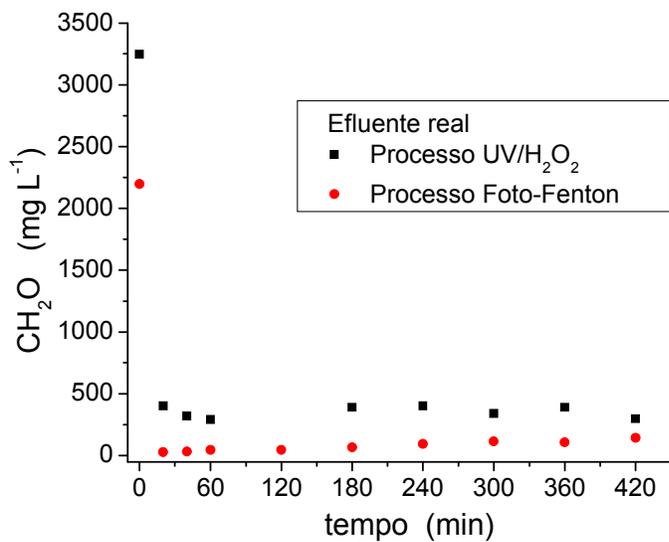


Figura 5.39: Variação da concentração de CH₂O em função do tempo de ensaio.

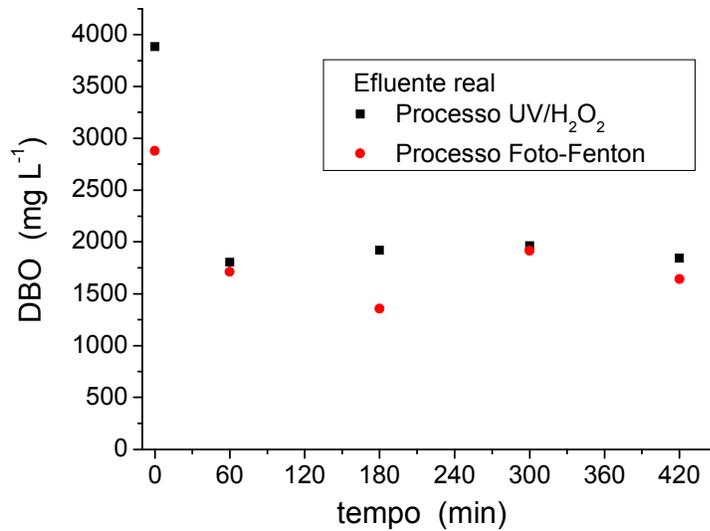


Figura 5.40: Variação da concentração normalizada de DBO em função do tempo de ensaio.

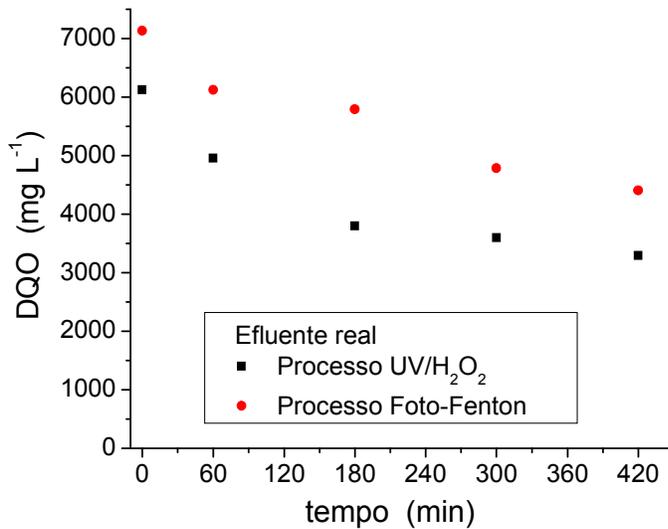


Figura 5.41: Variação dos valores de DQO em função do tempo de ensaio.

Constata-se que o IB para a mesma amostra de efluente real – retirada do recipiente de 100 L, sendo uma utilizada para o processo UV/H₂O₂ e a outra, para o Foto-Fenton, apresentou valores de 0,6 e 0,4, respectivamente. Pela literatura, valores maiores que 0,6 podem ser descartados na rede coletora de esgoto sem prejuízos para a Estação de Tratamento de Esgoto, e valores maiores que 0,4, podem ser tratados biologicamente após adaptação dos microrganismos.

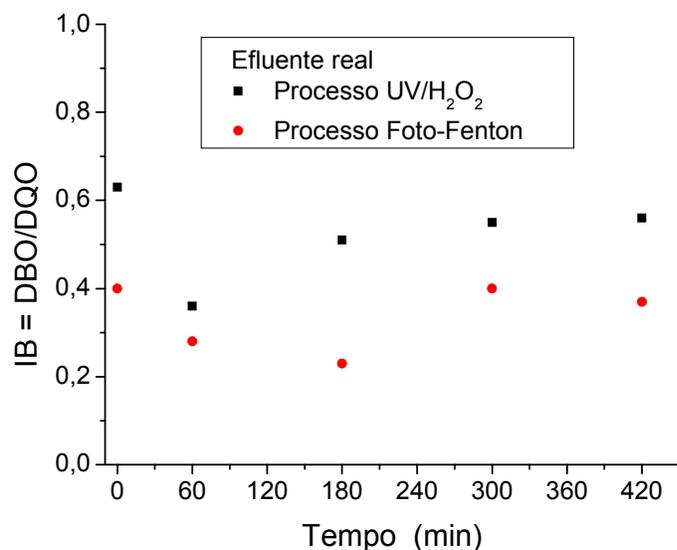


Figura 5.42: Variação do IB em função do tempo de ensaio.

Observa-se que para todos os parâmetros analisados o processo UV/H₂O₂ foi um pouco melhor. Na Tabela 5.16 estão apresentadas as porcentagens de redução nos valores dos parâmetros. O residual de peróxido no sistema ao final do ensaio também foi menor neste processo.

Tabela 5.16: Porcentagens de redução nos valores dos parâmetros analisados pelos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton em 420 minutos de ensaio.

Parâmetros	Processo	
	% - UV/H ₂ O ₂	% - Foto-Fenton
CH ₂ O	91	94
COD	48	38
H ₂ O ₂	94	72
DBO	53	43
DQO	46	38

Nota-se que a concentração de formaldeído da amostra retirada do recipiente de 100 L, se apresentou menor no processo Foto-Fenton, porém a concentração de COD foi bem próxima. Na Tabela 5.17, estão apresentados os resultados das análises de CH₂O realizadas em amostras do efluente real, durante o período de seu estudo – a

concentração de CH_2O mostrou-se instável nas condições ambientes de seu armazenamento, tanto no recipiente de 100 L, no qual ficou estocado, como nas alíquotas de amostras iniciais utilizadas para os ensaios de degradação. Salienta-se que as alíquotas foram armazenadas em vidro âmbar com batoque, nas condições ambientes, sem refrigeração. O recipiente de 100 L permaneceu tampado no Laboratório de Protótipos.

Tabela 5.17: Resultados das análises de CH_2O realizadas durante este trabalho.

Amostra Efluente real	Dia	CH_2O (mg L^{-1})
Alíquota da amostra inicial do processo UV/ H_2O_2	1° – 17/10/2006	3246
	24° – 10/11/2006	675
Alíquota da amostra inicial do processo Foto-Fenton	1° – 01/11/2006	2196
	10° – 10/11/2006	2022
Recipiente de 100 L	51° – 07/12/2006	21

Na Figura 5.43 está apresentada a fotografia do recipiente de 100 L, no qual estava estocado o efluente real. O efluente apresentou-se com uma camada superficial de cor branca, a qual pode ser constituída por fungos da mesma espécie encontrada nas cubas do Laboratório de Anatomia. Estes fungos podem ser os responsáveis pela redução da concentração do formaldeído.



Figura 5.43: Efluente do Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da UNICAMP estocado em recipiente plástico de 100 L.

Na Tabela 5.18 estão os resultados dos parâmetros fósforo e nitrogênio total. Nota-se que o POA reduziu a concentração de nitrogênio total das amostras. Esta informação é importante porque este efluente tratado por POA passará para o processo de tratamento biológico Lodos Ativados.

Tabela 5.18: Resultados dos parâmetros analisados da amostra inicial e após 420 minutos de processo de degradação.

Parâmetros	Efluente sem tratamento	Processos	
		Após UV/H ₂ O ₂	Após Foto-Fenton
Fósforo (mg L ⁻¹)	254	202	-
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	92	<16	16

5.4.3 Ensaio de toxicidade aguda

Foram realizados ensaios de toxicidade aguda utilizando a respiração da bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) em um sistema FIA/Conducométrico.

O ensaio de toxicidade aguda utilizado foi o mesmo desenvolvido por Guimarães (1990) e utilizado na Dissertação da autora deste trabalho (FARAH, 2001). Este teste realiza-se com a monitoração da respiração da bactéria *E. coli* em um sistema de análise de injeção em fluxo (FIA) com detecção condutométrica.

A bactéria pode sofrer mudanças genéticas por vários fatores. Um deles, muito comum, são os repiques efetuados na cepa original para prolongar o seu uso. Cada repique representa uma nova geração; após vários repiques, a bactéria passa a apresentar diferentes concentrações efetivas (EC₅₀). Portanto, antes de realizar o teste com o composto de interesse, é necessária a realização de um teste com uma solução, na qual seja conhecida a concentração de inibição ou a EC₅₀ e que sirva como controle da atividade da bactéria. Neste ensaio de toxicidade utilizou-se a mesma solução de referência utilizada no trabalho de Farah (2001) – o antibiótico Tetraciclina no intervalo de

concentração de 0,01 a 0,25 mg L⁻¹. Também se utilizou a mesma padronização da bactéria: *Escherichia coli* - ATCC25922/CCT1457.

Antes da realização do teste com o Efluente real, foram realizados testes com soluções de formol para determinar a EC₅₀ e assim dar subsídios para proceder a diluição adequada ao realizar os ensaios com o Efluente real.

5.4.3.1 Solução de referência – Tetraciclina

Nas Figuras 5.44 e 5.45 estão apresentados os gráficos com o crescimento bacteriano no meio de cultura, em termos de CO₂, durante o processo de respiração e da concentração efetiva (EC₅₀), correspondentes às concentrações de tetraciclina.

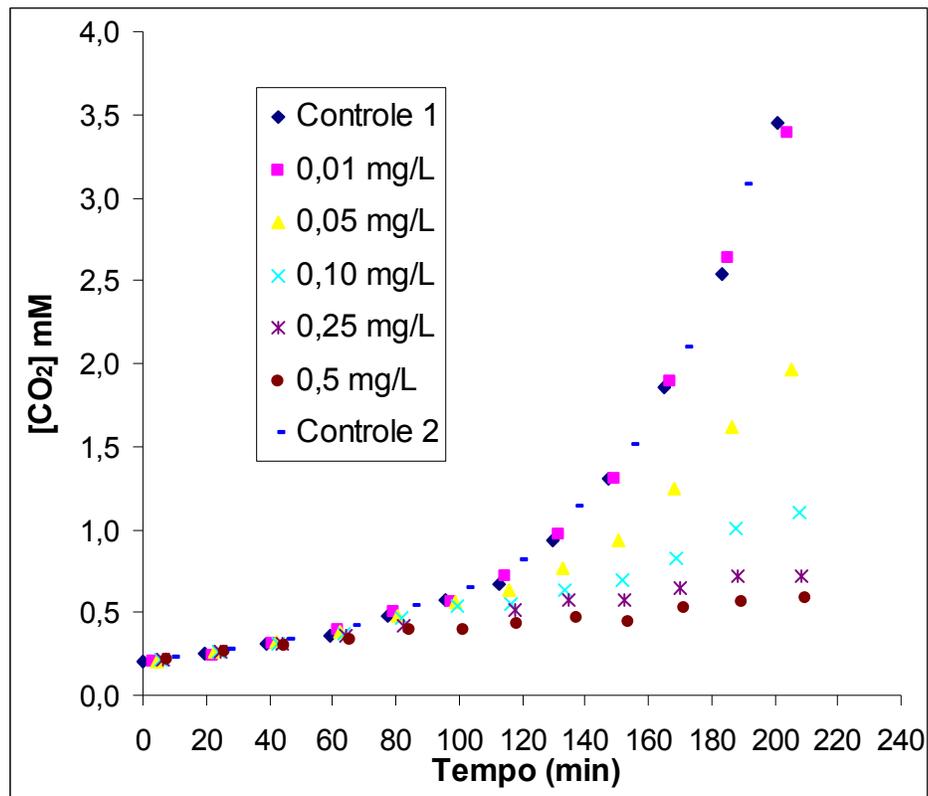


Figura 5.44: Crescimento bacteriano da *E. coli* em relação à variação da concentração de tetraciclina.

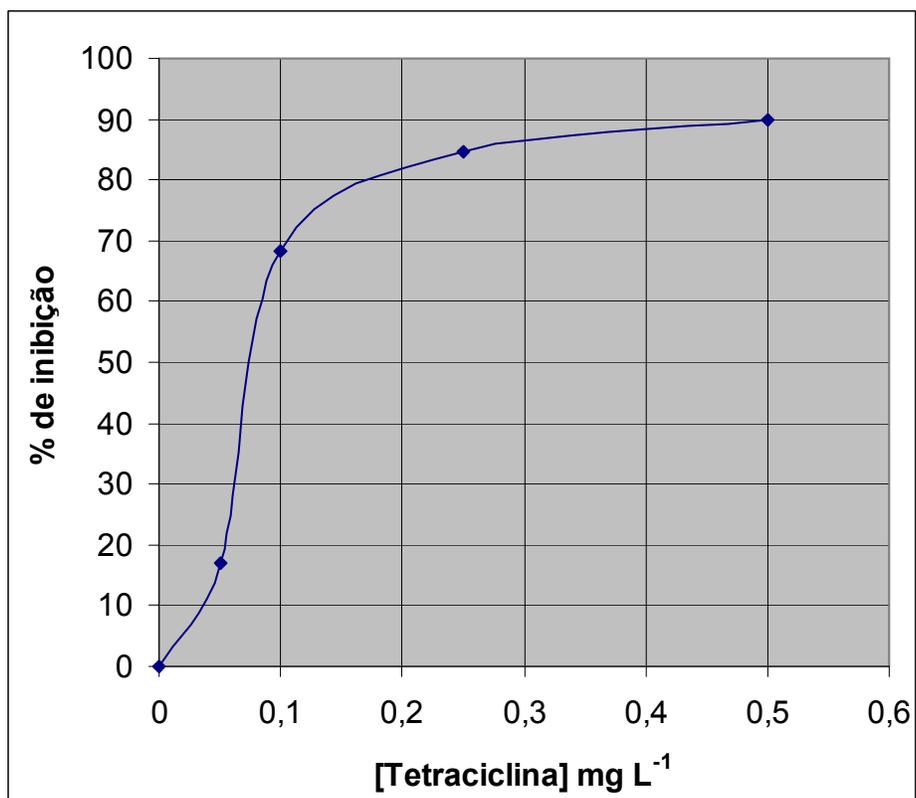


Figura 5.45: Concentração efetiva (EC_{50}) de tetraciclina frente à bactéria *E. coli*.

Pode-se observar que nenhum efeito foi notado durante o tempo de experimento quando submetidas à concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, não houve diferença significativa comparada ao controle. A inibição começou a ser notada a partir da concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, similarmente ao trabalho de Farah (2001).

Com relação a EC_{50} , nota-se que, graficamente, a concentração efetiva (EC_{50}) da tetraciclina foi de aproximadamente $0,075 \text{ mg L}^{-1}$. No trabalho de Farah (2001), a inibição ficou em $0,083 \pm 0,006$. Esta proximidade dos resultados já era esperada, pois foi usado o mesmo organismo padronizado de gerações próximas.

Em todos os testes de toxicidade realizados, foi colocada a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de tetraciclina em uma das amostras, para controlar a atividade da bactéria. Esta concentração refere-se a uma inibição de 66 % em relação ao controle.

5.4.3.2 Solução de formol

Para se determinar a EC_{50} da solução de formol foram necessários dois ensaios: em um, utilizou-se o intervalo de concentração de 10 a 100 mg L⁻¹ de formaldeído; como a concentração apresentou-se maior que a EC_{50} , novo ensaio foi realizado com concentrações no intervalo de 1 a 10 mg L⁻¹.

Na Figura 5.46 está representado o gráfico com o aumento da população bacteriana no meio de cultura, em termos de CO₂ produzido durante o processo de respiração, frente às concentrações de formaldeído no intervalo de 10 a 100 mg L⁻¹.

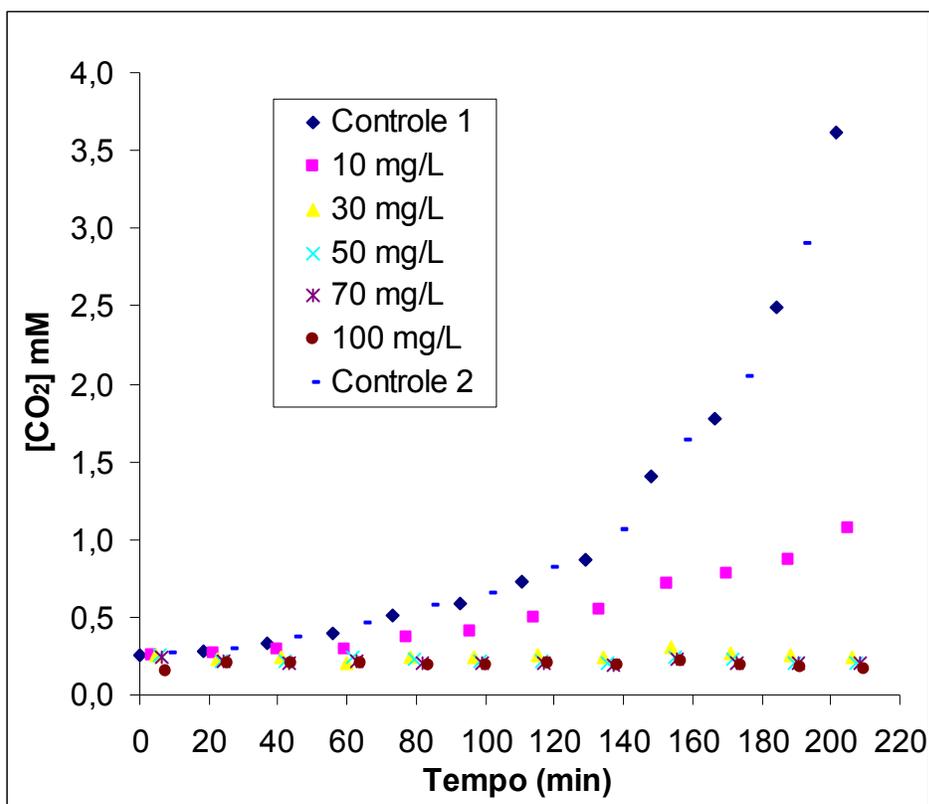


Figura 5.46: Crescimento bacteriano da *E. coli* em relação à variação da concentração de formaldeído.

Pode-se observar que ocorreu inibição na menor concentração de formol utilizada - 10 mg L⁻¹ de formaldeído. Este fato pode ser visto de forma mais clara na Figura 5.47, onde está representado o gráfico da concentração efetiva (EC_{50}). Nota-se que na

concentração de 10 mg L^{-1} de formaldeído, tem-se mais de 70 % de inibição. Com este resultado, pode-se concluir que a EC_{50} de formaldeído frente à bactéria está abaixo de 10 mg L^{-1} .

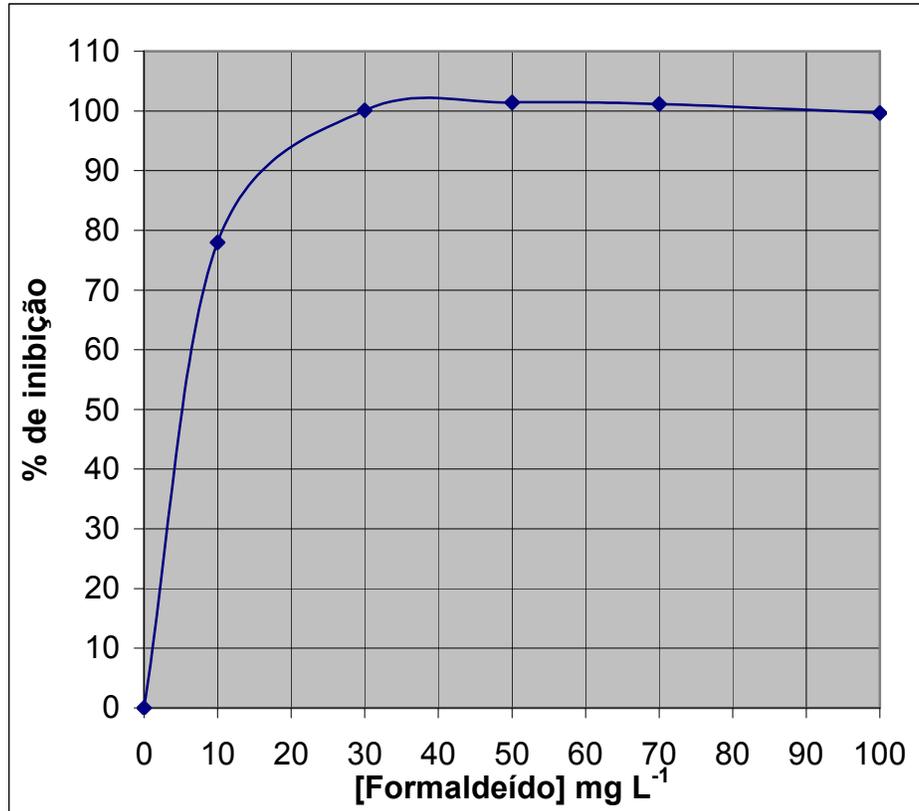


Figura 5.47: Concentração efetiva (EC_{50}) de formaldeído frente à bactéria *E. coli*.

Na Figura 5.48 está representado o gráfico com o aumento da população bacteriana no meio de cultura, em termos de CO_2 produzido durante o processo de respiração, frente às concentrações de formaldeído no intervalo de 1 a 10 mg L^{-1} .

Pode-se observar que já ocorre inibição na concentração de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ formaldeído. Este fato pode ser observado de forma mais clara na Figura 5.49, na qual está apresentado o gráfico da concentração efetiva (EC_{50}). Nota-se, graficamente, que a concentração de 5 mg L^{-1} apresenta 50 % de inibição.

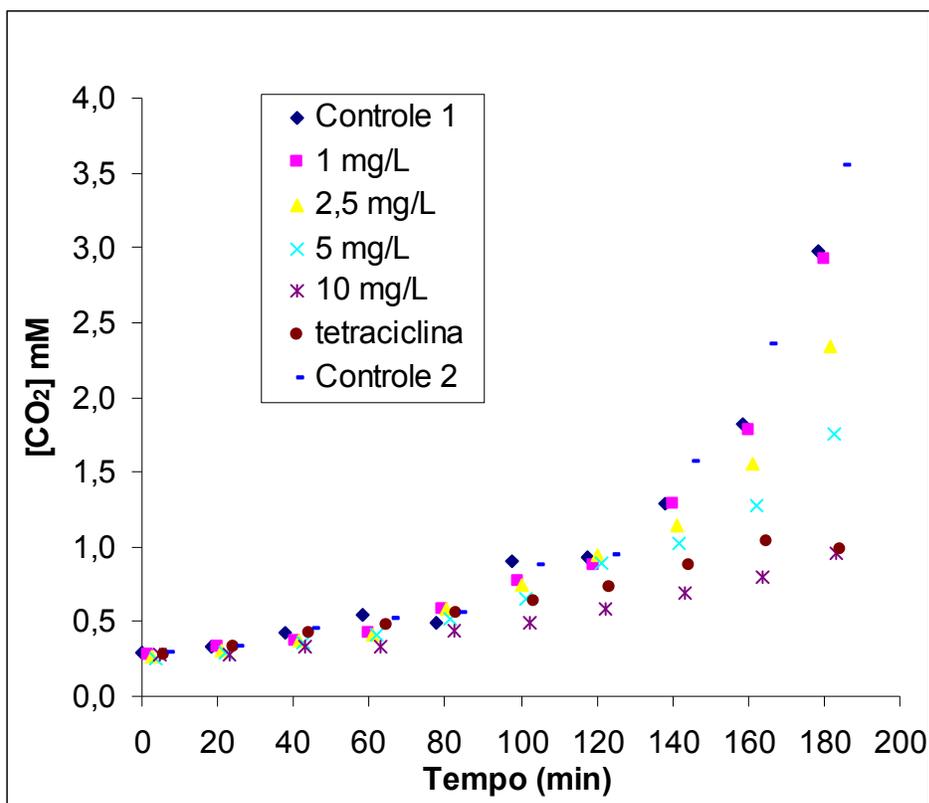


Figura 5.48: Crescimento bacteriano da *E. coli* em relação à variação da concentração de formaldeído.

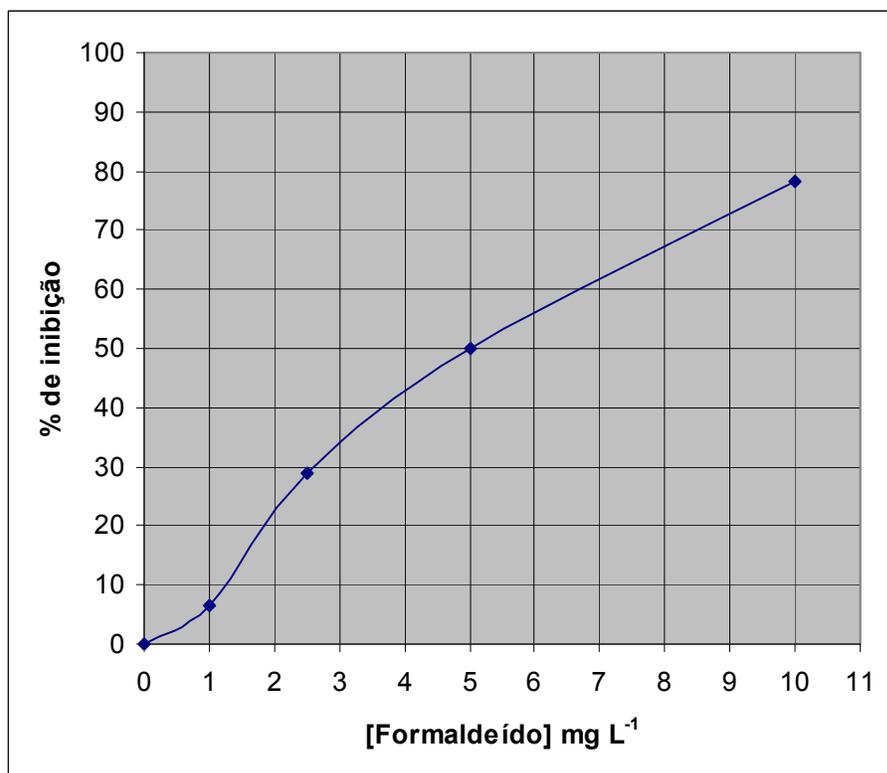


Figura 5.49: Concentração efetiva (EC₅₀) de formaldeído frente à bactéria *E. coli*.

5.4.3.3 Efluente do Laboratório de Anatomia e após POA

Ensaios de toxicidade com a bactéria *E. coli* foram realizadas utilizando como agente estressante o efluente real coletado no Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da UNICAMP e nas alíquotas de amostras, previamente tratadas, retiradas durante os ensaios dos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton.

Os ensaios de toxicidade com o efluente do Laboratório e com as alíquotas retiradas dos processos, UV/H₂O₂ e Foto-Fenton, foram realizados utilizando a mesma diluição para todas as amostras. De acordo com o ensaio realizado com a solução de formol, a concentração de formaldeído no meio de cultura não deveria ser maior que 10 mg L⁻¹. Assim as alíquotas de amostras foram diluídas, de forma a apresentar concentração menor que 10 mg L⁻¹, e foram adicionadas com volume final de 10 mL aos 100 mL do meio de cultura.

Nas Figuras 5.50 e 5.51 estão os resultados do crescimento bacteriano, em termos de CO₂ e a porcentagens de inibição das amostras retiradas durante o ensaio de degradação pelo processo UV/H₂O₂. Neste ensaio pretendeu-se demonstrar se durante o tratamento de degradação do composto alvo os intermediários formados apresentar-se-iam mais ou menos tóxicos, assim como no trabalho de Jardim, Moraes e Takiyama (1997).

Na Figura 5.50, observa-se que as diluições utilizadas não foram adequadas, pois tanto o crescimento da amostra inicial (efluente real), em termos de CO₂, como as retiradas durante o tratamento, possuem a mesma toxicidade. Porém pela EC₅₀ (Figura 5.51), pode-se ter uma idéia da toxicidade entre as alíquotas retiradas durante o ensaio. Percebe-se que a alíquota retirada no tempo de 60 minutos foi a que apresentou a menor toxicidade.

Na Figura 5.52 estão apresentados os resultados do crescimento bacteriano, em termos de CO₂, das amostras retiradas durante o ensaio de degradação pelo processo

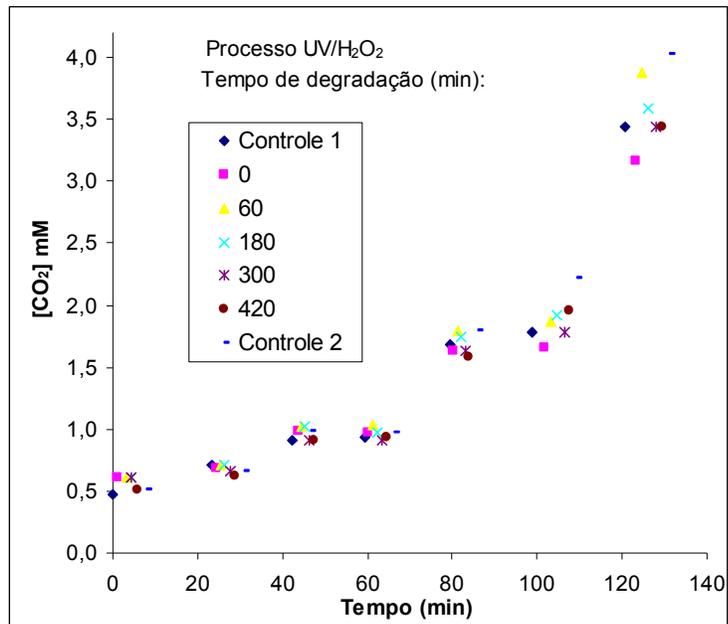


Figura 5.50: Crescimento da *E. coli* em meio de cultura com alíquotas de amostras retiradas durante o ensaio de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP pelo processo UV/H₂O₂.

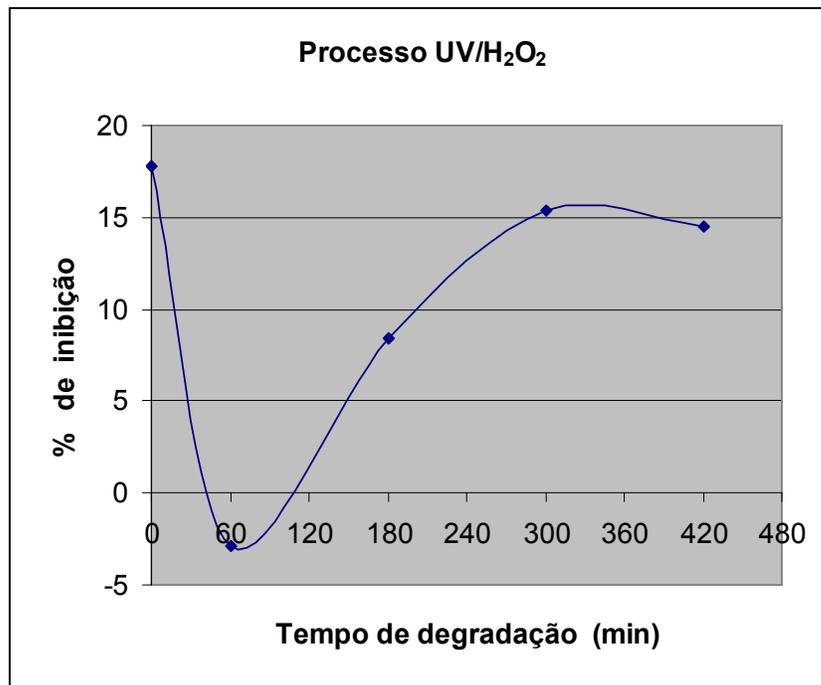


Figura 5.51: Porcentagens de inibição encontradas em meio de cultura com alíquotas de amostras retiradas durante o processo de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP por UV/H₂O₂, frente à bactéria *E. coli*.

Foto-Fenton. Como as alíquotas de amostras do ensaio UV/H₂O₂ apresentaram-se com toxicidade muito próxima ao controle e também a concentração de formaldeído estar mais baixa, resolveu-se aumentar a concentração das amostras adicionadas ao meio de cultura. Observa-se que todas as amostras apresentaram crescimento maior que o controle. Desta forma, não foi possível a verificação da toxicidade por esse processo (Foto-Fenton).

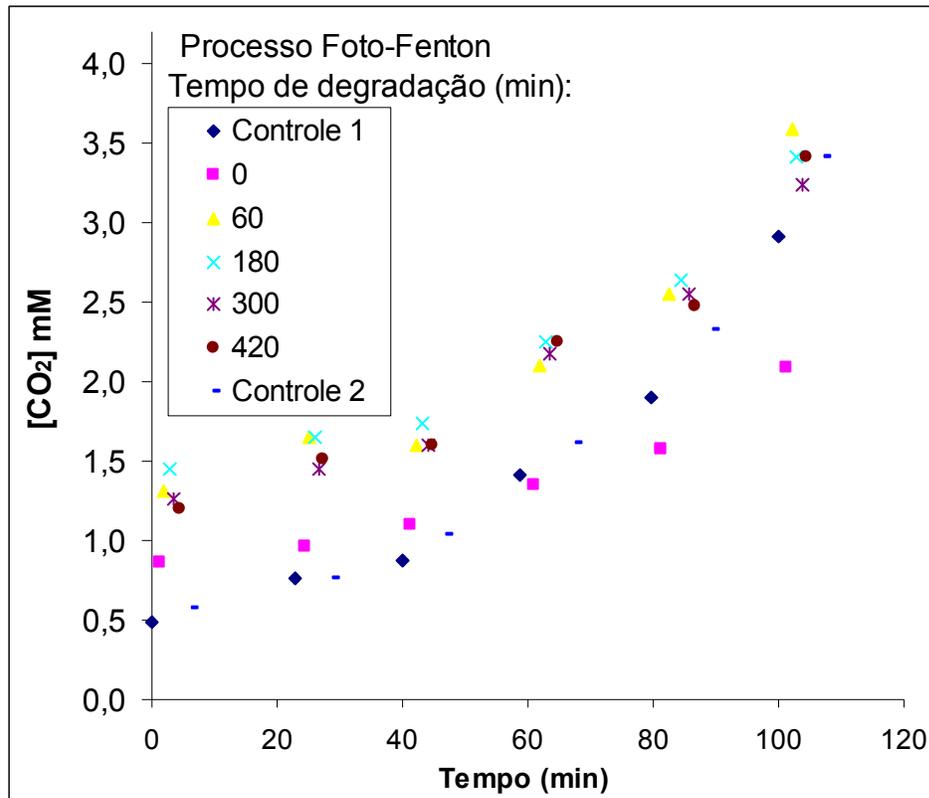


Figura 5.52: Crescimento da *E. coli* em meio de cultura com alíquotas de amostras retiradas durante o ensaio de degradação do efluente do Laboratório de Anatomia do IB/UNICAMP pelo processo Foto-Fenton.

5.5 PROCESSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO Lodos ATIVADOS POR BATELADA (LAB)

O sistema de tratamento biológico de Lodos Ativados por Batelada (LAB) foi iniciado com a coleta de lodo de retorno (biomassa) da estação de tratamento de esgotos

Samambaia da SANASA, situada na cidade de Campinas, Estado de São Paulo e do esgoto produzido na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da UNICAMP.

Em dois recipientes plásticos foram colocados 50 % de biomassa (2 L) e 50 % de esgoto (2 L), sendo que em um, utilizou-se idade de lodo 7 dias (θ_7) simulando um sistema de tratamento Lodos Ativados Convencional e no outro, utilizou-se idade de lodo de 20 dias (θ_{20}), reproduzindo um sistema de tratamento com aeração prolongada.

Os procedimentos descritos no item 4.2 foram realizados diariamente, ou seja, a cada 22 horas de aeração, retirou-se o lodo, esperou-se 1 hora para ocorrer a sedimentação, após retirou-se o sobrenadante e fez-se o enchimento com o esgoto, coletado diariamente na FEAGRI.

Estes sistemas foram mantidos por um período de 14 dias, e os parâmetros de pH, oxigênio dissolvido (OD) e temperatura foram monitorados diariamente de alíquotas de amostras da alimentação e da saída do sistema. O esgoto da FEAGRI durante este período ($n = 14$) apresentou um pH médio de $7,6 \pm 0,2$. Os resultados referentes à saída do sistema estão apresentados na Tabela 5.19. Pode-se verificar que ocorreu, durante os 14 dias, uma diminuição do pH no final de cada ciclo diário, mesmo sendo adicionada solução tampão preparada com Monohidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) no início de cada ciclo, para aumentar a alcalinidade. Como a quantidade de lodo foi diminuindo, drasticamente, adicionou-se matéria orgânica na forma de carboidrato (batata ralada). E assim, foi-se fazendo ajustes para manter o sistema em atividade.

Com o objetivo de solucionar o problema, iniciou-se a coleta do esgoto sanitário proveniente do Hospital das Clínicas (HC), da FCM (Faculdade de Ciências Médicas), Cantinas e Creches da UNICAMP, o qual poderia ser mais rico em matéria orgânica e nutrientes que o da FEAGRI. Com isso, a partir do 15º dia o sistema passou a ser alimentado com esse esgoto, que foi coletado diariamente.

Com o intuito de se estabelecer o controle do sistema, em termos de pH e aeração requerida, o sistema foi mantido com esse esgoto por 21 dias. Na Tabela 5.20, estão

Tabela 5.19: Monitoramento diário do processo biológico Lodos Ativados, alimentado pelo esgoto proveniente da FEAGRI.

Dia	Reator	Saída: Final do ciclo		
		OD	pH	Temp (°C)
1º	Θ7	8,5	5,99	23,9
	Θ20	7,8	5,65	23,9
2º	Θ7	8,1	5,54	22,2
	Θ20	7,8	5,17	22,1
3º	Θ7	8,9	5,53	22,3
	Θ20	8,9	5,06	22,3
4º	Θ7	8,8	5,55	23,5
	Θ20	8,9	5,25	23,4
5º	Θ7	8,8	5,12	21,2
	Θ20	8,6	4,93	21,3
6º	Θ7	9,1	6,43	17,5
	Θ20	9,4	5,43	17,5
7º	Θ7	8,7	5,25	19,5
	Θ20	9,2	5,12	19,3
8º	Θ7	8,7	5,00	21,3
	Θ20	8,1	4,87	21,3
9º	Θ7	8,8	4,99	21,7
	Θ20	8,6	4,84	21,8
10º	Θ7	9,8	4,83	22,1
	Θ20	10,1	4,69	21,8
11º	Θ7	8,8	4,91	21,7
	Θ20	9,7	4,71	21,3
12º	Θ7	9,4	5,34	18,2
	Θ20	9,5	5,24	18,0
13º	Θ7	8,7	7,68	16,5
	Θ20	8,3	7,36	16,5
14º	Θ7	8,7	7,54	18,4
	Θ20	8,6	7,63	18,1

apresentados os resultados do monitoramento diário, OD, pH e temperatura. Pode-se verificar que o pH se alterou pouco no final de cada ciclo, mas ainda com a adição diária da solução tampão de Monohidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) no início de cada ciclo. Embora a média de oxigênio dissolvido no sistema tenha diminuído quando comparado ao adicionar apenas o esgoto da FEAGRI, o valor médio de pH aumentou e o aspecto visual, tanto no processo de sedimentação do lodo como a limpidez do sobrenadante, também melhorou.

Tabela 5.20: Monitoramento diário do processo biológico Lodos Ativados, alimentado pelo esgoto proveniente do HC da UNICAMP.

Dia	Reator	Final do ciclo		
		OD	pH	Temp
1	07	7,8	6,48	20,2
	020	7,6	5,71	19,8
2	07	4,8	7,24	22,1
	020	3,8	7,22	21,9
3	07	6,5	7,68	22,8
	020	6,3	7,19	22,7
4	07	6,4	7,83	23,2
	020	5,8	7,76	22,8
5	07	4,6	7,47	23,9
	020	4,8	7,46	23,6
6	07	4,2	7,73	24,2
	020	4,4	7,56	24,1
7	07	5,4	7,72	24,6
	020	4,2	7,26	24,4
8	07	4,5	7,87	24,2
	020	3,8	7,48	24,3
9	07	4,5	7,47	24,9
	020	3,3	6,67	24,8
10	07	6,4	7,50	22,7
	020	5,9	5,62	22,7
11	07	6,3	6,19	21,9
	020	6,9	7,60	21,8
12	07	5,7	7,38	20,9
	020	6,3	7,02	20,9
13	07	5,2	7,42	22,4
	020	6,0	7,54	22,4
14	07	3,6	7,41	22,6
	020	5,8	5,47	22,7
15	07	7,0	6,15	22,0
	020	6,6	5,42	21,7
16	07	6,0	6,61	22,4
	020	5,3	5,95	22,4
17	07	7,1	7,19	22,4
	020	6,7	7,41	22,3
18	07	6,9	6,58	20,4
	020	5,0	6,05	20,0
19	07	7,7	7,02	19,9
	020	5,1	6,42	19,6
20	07	7,7	7,29	21,2
	020	6,7	6,96	20,7
21	07	7,1	5,61	22,4
	020	6,3	5,06	22,1

5.5.1 Alimentação do LAB com solução de formol – 4ª etapa do ensaio de tratabilidade

Com os parâmetros controlados, dividiu-se cada sistema de idade de lodo em dois, assim formando dois sistemas de θ_7 e de θ_{20} . Os sistemas denominados θ_7C e $\theta_{20}C$, C de controle, receberam alimentação somente de esgoto. Os sistemas θ_7EF e $\theta_{20}EF$, receberam alimentação de uma mistura de 0,5 L de esgoto e 0,5 L de solução preparada contendo formol. Na Tabela 5.21, está apresentada a caracterização do esgoto do HC.

Tabela 5.21: Caracterização do esgoto proveniente do HC da UNICAMP.

Parâmetros	Unidades	Esgoto HC/UNICAMP
pH	-	6,9±0,3 (n=37)
COD	mg L ⁻¹	290±99 (n=3)
DQO	mg L ⁻¹	826±148 (n=9)
DBO	mg L ⁻¹	563±172 (n=9)
Nitrogênio total	mg L ⁻¹	56 (n=16)*
Fósforo total	mg L ⁻¹	5 (n=16)*

* Resultados fornecidos por Tonetti (2006)

A relação, DBO:N:P, requerida para sistemas convencionais (θ_c 7 dias) e de aeração prolongada (θ_c 20 dias), é 100:5:1 e 100:3:0,6, respectivamente. Segundo Von Sperling (1997), a DBO do afluente ao sistema de tratamento deve ser sempre o nutriente limitante no meio e os demais nutrientes, N e o P, devem estar em concentrações acima da mínima requerida pelos microrganismos. Segundo Beal, Monteggia e Giustina (2006), a importância da observação desse balanço no processo é devido à função dos nutrientes no metabolismo e na estruturação do tecido celular na reprodução dos microrganismos. A relação para esgoto do HC/UNICAMP foi 100:10:0,8, satisfazendo apenas para sistemas com aeração prolongada.

Os procedimentos descritos no item 4.2 foram realizados diariamente. Nas Figuras 5.53 a 5.57 estão apresentados os sistemas LAB, θ c 7C, θ c 7EF, θ c 20C e θ c 20EF nas 5 etapas do ciclo diário: enchimento, aeração, descarte do lodo, sedimentação e descarte do sobrenadante.



Figura 5.53: Representação da etapa "Enchimento".



Figura 5.54: Representação da etapa "Aeração".



Figura 5.55: Representação da etapa "Descarte do lodo".

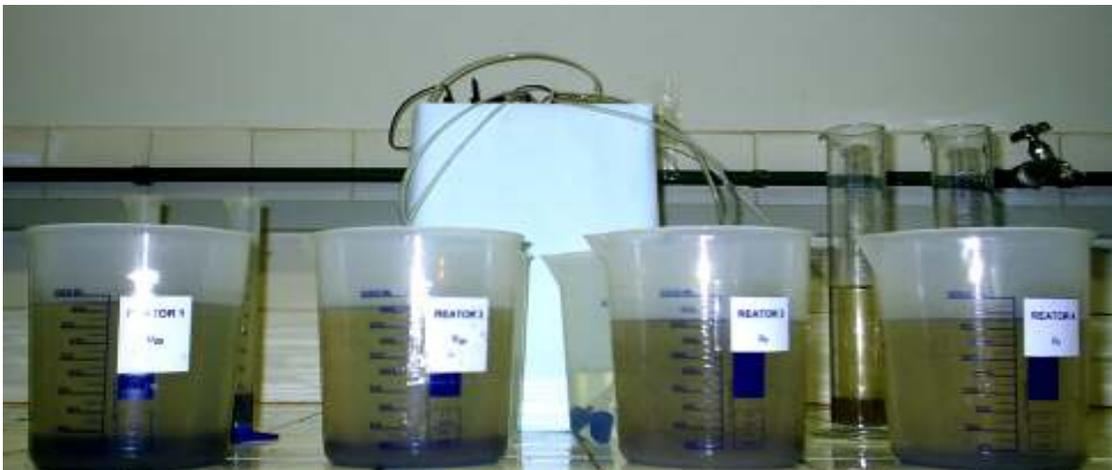


Figura 5.56: Representação da etapa "Sedimentação".



Figura 5.57: Representação da etapa "Descarte do sobrenadante".

A concentração da solução contendo formol foi sendo aumentada e somente passou para a concentração seguinte após análise qualitativa da comunidade biológica do lodo dos reatores. As concentrações utilizadas foram 30, 60, 120 e 180 mg L⁻¹ de formol. Portanto, a concentração da mistura de 0,5 L de esgoto com 0,5 L destas concentrações (etapa de enchimento dos sistemas EF) representaram uma alimentação do sistema com concentrações de 15 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹, 60 mg L⁻¹ e 90 mg L⁻¹ de formol, respectivamente.

Antes de cada aumento de concentração de formol, foram coletadas amostras da saída do sistema (sobrenadante) para análises dos parâmetros de DQO, DBO e CH₂O, e de lodo, para a análise de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), além das análises diárias de pH, OD, quantidade de lodo descartada e temperatura.

O comportamento diário dos valores de pH no sistema pode ser observado na Figura 5.58. Estes valores apresentam-se com variações menores após o 30º dia do início do processo, para todos os reatores.

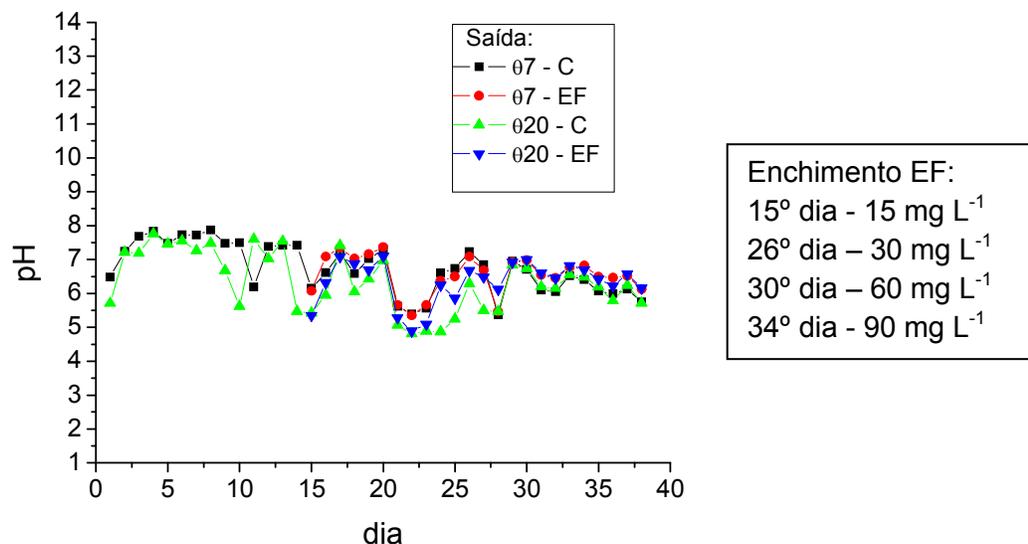


Figura 5.58: Comportamento diário do pH para alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.

Na Figura 5.59 está representado o gráfico da quantidade de lodo retirada diariamente do sistema – da etapa "descarte do lodo" - após sedimentação. Para os reatores θ_c 7, diariamente eram retirados 285 mL de lodo e nos reatores θ_c 20, 100 mL. Estes volumes eram colocados em provetas, as quais podem ser visualizadas na Figura 5.55, e após 1 hora (período de sedimentação) eram anotados os volumes do lodo que haviam sedimentado. O comportamento desses volumes de lodo sedimentado (mL/L) foi monitorado diariamente. Salienta-se que os sistemas, θ_7 e θ_{20} , iniciaram o processo com a mesma quantidade de lodo e, ao serem divididos após 15 dias, os mesmos apresentaram 270 e 400 mL de lodo/L, para as idades de lodo de 7 e 20 dias, respectivamente.

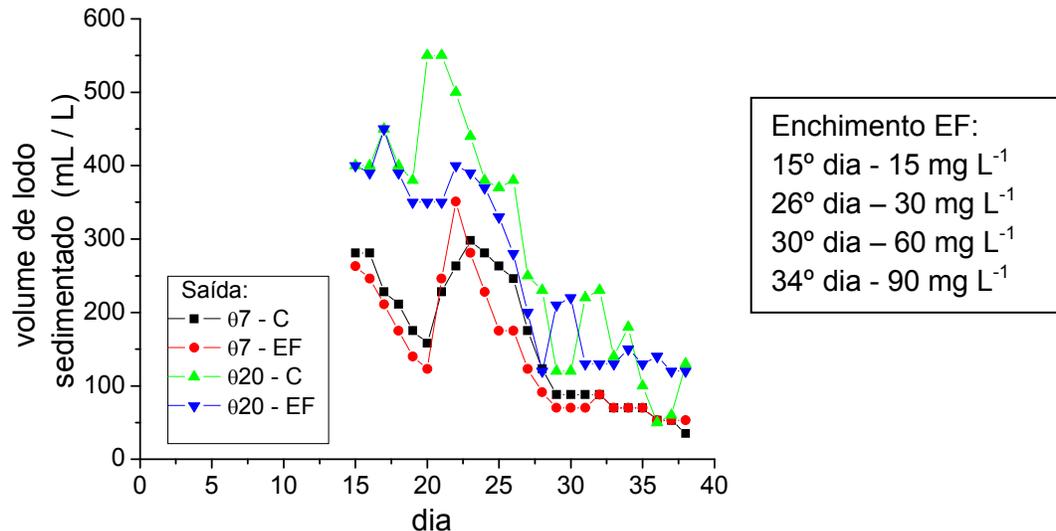


Figura 5.59: Comportamento diário da quantidade de lodo descartada do sistema biológico LAB após sedimentação, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.

Pelo gráfico, observa-se, no início do processo, grandes variações na quantidade de lodo e com tendências decrescentes. No final, as quantidades de lodo apresentaram-se mais constantes, para os reatores das duas idades de lodo, sendo que para os sistemas θ_c 7 ocorreu em um tempo menor que para os sistemas θ_c 20. Também se pode perceber que houve uma similaridade desse comportamento entre as mesmas idades de lodo.

Na Tabela 5.22 estão apresentados os resultados das análises de COD, DQO, DBO e SSV feitas nas amostras de alimentação do sistema e da saída. As amostras de saída do sistema foram realizadas após 4 dias de aplicação da mesma concentração de formol. Os valores da concentração de formol não foram detectados em nenhuma amostra analisada no Cromatógrafo (HPLC). Também se encontram na mesma Tabela, as porcentagens de redução dos valores de DQO e DBO para cada concentração de formol aplicada.

Nas concentrações de 30 mg L⁻¹ de formaldeído notou-se uma coloração escura e turva no sobrenadante dos sistemas do θ_c 20C e θ_c 20EF, já na de 60 mg L⁻¹, esta característica foi observada apenas no θ_c 20C. As amostras ficaram, aparentemente, com sólidos em suspensão no sobrenadante, mesmo após uma hora de sedimentação. Este fato pode ter causado o aumento nos valores de DQO, de acordo com os valores obtidos e apresentados na Tabela 5.21, pois possivelmente existe matéria orgânica em suspensão e/ou dissolvida nestas amostras. Segundo Von Sperling (1997), as causas da obtenção deste meio turvo devem-se pela incapacidade das bactérias se agregarem em flocos e/ou pelo cisalhamento excessivo dos flocos causado por turbulência no sistema (aeração elevada), o qual pode ser sanado com a redução do nível de aeração.

Na concentração de 90 mg L⁻¹ de formaldeído, notou-se uma melhora visual no sobrenadante do controle, com aparência mais clara. Ao mesmo tempo, observou-se também a presença de espuma nos reatores do θ_c 20C e θ_c 20EF. De acordo com Von Sperling (1997), a causa pode ser devido a aeração intensa, de haver detergentes não biodegradáveis no meio ou de existir muitos microrganismos filamentosos no sistema.

Observando os resultados de remoção da matéria orgânica, em termos de DQO e DBO, constata-se que os sistemas que apresentaram a melhor eficiência foram aqueles com aplicação de formol, sendo que para o parâmetro DBO a melhor eficiência de redução ocorreu na maior concentração aplicada.

As porcentagens de redução nos valores de DQO e DBO foram para os sistemas com alimentação de mistura esgoto e solução de formol de 96 e 99 % para

Tabela 5.22: Acompanhamento dos parâmetros COD, DQO, DBO e SSV no sistema LAB após quatro dias de aplicação da mesma concentração de formaldeído.

Parâmetros mg L ⁻¹	Amostra					
	AL. C ⁽¹⁾	θc 7C	θc 20C	AL. EF ⁽²⁾	θc 7EF	θc 20EF
				15 mg L⁻¹ de formaldeído		
COD	290±99 (n=3)	24,0	16,3	-	18,5	21,6
DQO % red.	826±148 (n=9)	71,3 91	76,3 91	1165	38,4 97	66,2 94
DBO % red.	563±172 (n=9)	5,3 99	22,3 96	751	17,3 98	26,5 97
SSV	-	1000	2833,3	-	855,2	2285,7
				30 mg L⁻¹ de formaldeído		
COD	290±99 (n=3)	29,7	28,6	-	14,9	15,0
DQO % red.	826±148 (n=9)	121,9 85	397,5 52	1118	38,4 97	228,1 80
DBO % red.	563±172 (n=9)	19,3 97	26,5 95	717	10,5 99	26,6 96
SSV	-	733,4	2000	-	562,5	1857,1
				60 mg L⁻¹ de formaldeído		
COD	290±99 (n=3)	27,4	24,5	-	11,7	11,1
DQO % red.	826±148 (n=9)	149,7 82	544,2 34	1146	58,6 95	28,3 98
DBO % red.	563±172 (n=9)	41,8 93	22,7 96	732	7,3 90	16 98
SSV	-	750	1300	-	550	1400
				90 mg L⁻¹ de formaldeído		
COD	290±99 (n=3)	29,3	31,7	-	13,8	12,2
DQO % red.	826±148 (n=9)	147,1 82	169,9 79	1175	46 96	33,4 97
DBO % red.	563±172 (n=9)	20 96	22,7 96	737	6,4 99	7,9 99
SSV	-	385	733	-	347	1077

(1) Alimentação de esgoto

(2) Alimentação de esgoto e formol

θ_c 7 e 97 e 99 %, para θ_c 20, respectivamente. Para os sistemas com alimentação de apenas esgoto, foram 82 e 96 % para θ_c 7 e 79 e 96 % para θ_c 20, respectivamente, para amostras do 38º dia.

Nas Figuras 5.60 a 5.62 estão representados os gráficos dos parâmetros apresentados na Tabela 5.22 - DQO, DBO, SSV, para uma melhor visualização.

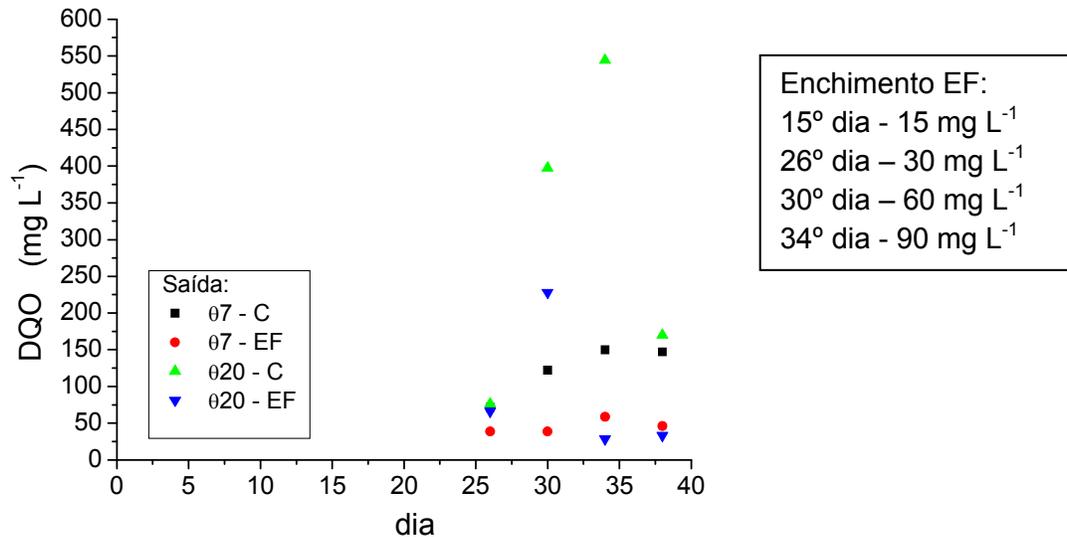


Figura 5.60: Análises de DQO de alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.

Com relação aos parâmetros DQO e DBO, os reatores com adição de formol (EF), apresentaram-se sem grandes variações de valores, sendo que o reator θ_c 7EF, apresentou-se estável para o parâmetro DQO e os reatores EF para as duas idades de lodo, apresentaram valores decrescentes de DBO, apesar do aumento da concentração de formol aplicada.

Com relação ao monitoramento dos SSV, pode-se observar que todos os sistemas apresentaram valores decrescentes e próximos entre as mesmas idades de lodo. Segundo Higa (2005), o tempo médio para ocorrer o equilíbrio dinâmico de um sistema biológico

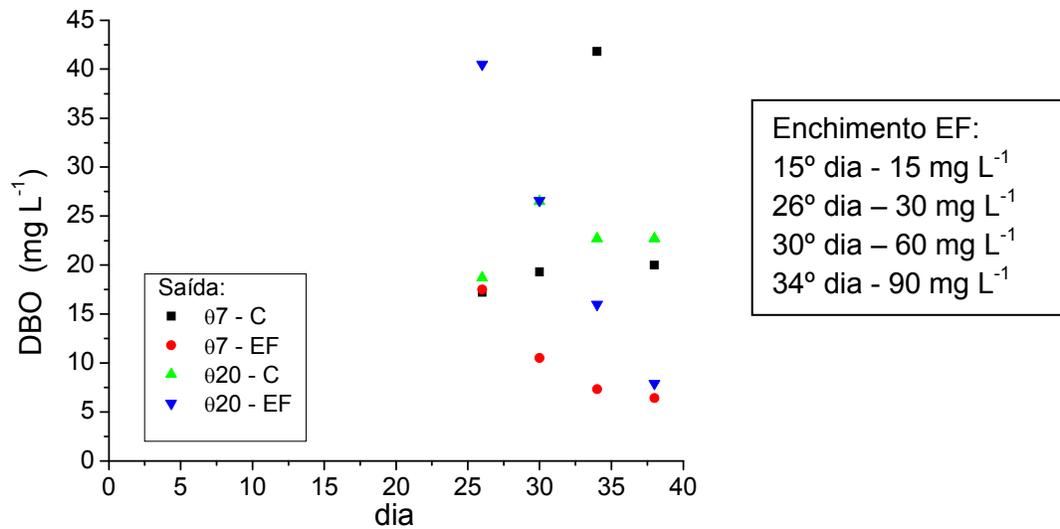


Figura 5.61: Análises de DBO de alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.

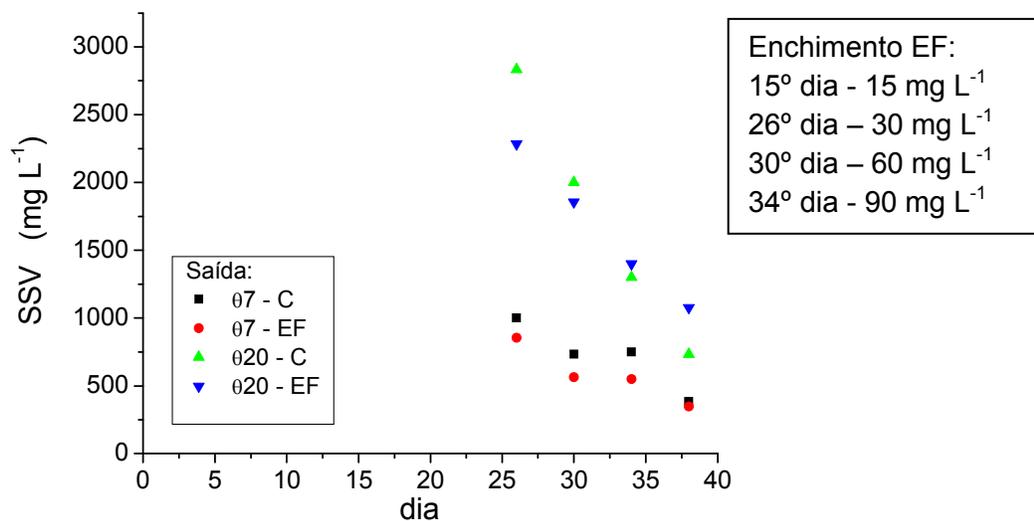


Figura 5.62: Análises de SSV do lodo descartado do sistema biológico LAB, sendo C dos sistemas alimentados com esgoto e EF, dos alimentados com a mistura esgoto e formol.

LAB é 2 vezes a idade de lodo utilizada. Neste caso, constatou-se a necessidade de se fazer sempre um sistema Controle, pois mesmo o sistema com alimentação de esgoto

(θ_c 7C) não se apresentou estável, após 18 dias e, se fosse utilizado apenas os reatores com a mistura EF, erroneamente, poderia-se pensar que fosse devido à toxicidade do formol.

5.5.2 Alimentação do LAB com efluente tratado por POA – 5ª etapa do ensaio de tratabilidade

Para esta etapa do projeto foram utilizados os mesmos sistemas LAB do item anterior. Os sistemas alimentados com esgoto (C), continuaram sendo alimentados com esgoto (C) e os sistemas alimentados com a mistura esgoto e formol (EP), passaram a ser alimentados com a mistura esgoto e efluente do Laboratório de Anatomia tratado por POA e denominados de (EP).

A biomassa contida nesses reatores permaneceu nos mesmos, porém uma quantidade adicional foi colocada para que todos os reatores iniciassem com a mesma quantidade de lodo, totalizando 150 mL. Esse volume de lodo foi sugestionado após a verificação da quantidade de lodo existente nos sistemas anteriores. Pela Figura 5.59, observa-se que as quantidades entre as mesmas idades de lodo ficaram bem próximas e foram, 35 e 53 mL/L para θ_c 7C e 7EF e 130 e 120 mL/L para θ_c 20C e 20EF, respectivamente.

A biomassa adicional foi retirada de um sistema de LAB que estava sendo abastecido com biomassa da ETE Samambaia da Sanasa/Campinas e alimentado com esgoto sanitário do HC, com θ_c 7 dias.

Os sistemas θ_c 7 e θ_c 20 foram alimentados durante 27 e 50 dias, respectivamente, sendo que durante os primeiros 22 dias, adicionou-se efluente tratado pelo processo UV/H₂O₂ e depois, passou-se a adicionar efluente tratado pelo processo Foto-Fenton. Estas adições de efluente tratado por POA representaram, até o 11º dia, 10 % da mistura EP e após, 20 %. Esta porcentagem é maior que a relação volume de efluente produzido a cada troca da solução nas cubas do Laboratório de Anatomia do

IB/UNICAMP (6500 L) pelo volume de esgoto/hora produzido na UNICAMP (106250 L), a qual representa aproximadamente 6 %.

Os sistemas ficaram dois dias em condições inadequadas: no 21º, ficou sem a etapa aeração – devido a este fato, não se realizou a etapa retirada de lodo subsequente; e no 45º dia, ficou sem a etapa enchimento.

Na Tabela 5.23 estão compilados os resultados dos parâmetros de interesse para o desenvolvimento do processo de tratamento biológico proposto, ou seja, os parâmetros que fazem parte da relação DBO:N:P, como também as concentrações de CH_2O e H_2O_2 , pois tais parâmetros podem conferir toxicidade ao sistema LAB.

Tabela 5.23: Resultados dos parâmetros analisados da amostra inicial e após 420 minutos de processo de degradação.

Parâmetros	Esgoto do HC	Processos	
		Após UV/ H_2O_2	Após Foto-Fenton
CH_2O (mg L^{-1})	-	303	143
Residual de H_2O_2 (mg L^{-1})	-	172	729
pH	6,9±0,3 (n=37)	3,58	3,29
DBO (mg L^{-1})	563±172 (n=9)	1844	1642
Nitrogênio total (mg L^{-1})	56 (n=16)*	<16	16
Fósforo total (mg L^{-1})	5(n=16)*	247±11 (n=2)	331

* Resultados fornecidos por Tonetti (2006)

Como a alimentação do sistema foi feita com uma mistura de esgoto e efluente tratado por POA, com adição de apenas 20 % desse efluente tratado por POA, as concentrações dos parâmetros que poderiam causar toxicidade ficaram 5 vezes menores, assim diminuindo a toxicidade.

Os pH dos dois efluentes tratados por POA foram ajustados para 7 para serem utilizados no processo biológico.

A relação DBO:N:P, para as adições de 10 e 20 % de EP, ficaram 100:8:4 e 100:6:7 para UV/H₂O₂ e 100:8:6 e 100:6:9 para Foto-Fenton, respectivamente, portanto apresentando-se com excesso de nutrientes N e P.

O comportamento do pH e da quantidade de lodo sedimentada (volume de lodo descartado do sistema após a sedimentação - mL/L) do sistema biológico LAB está apresentado nas Figuras 5.63 e 5.64, respectivamente.

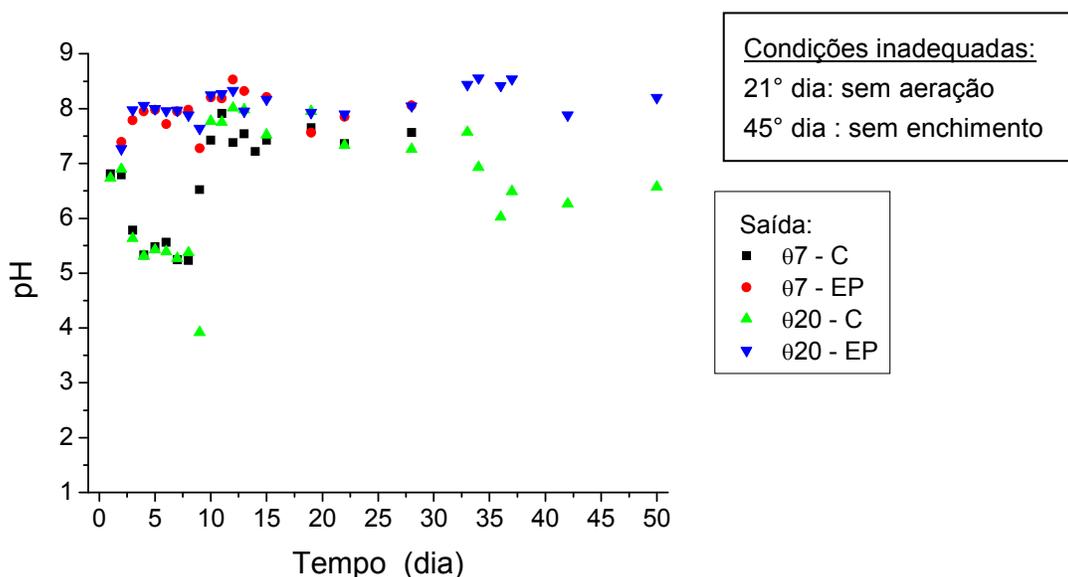


Figura 5.63: Comportamento do pH para alíquotas de amostras da saída do sistema biológico LAB, sendo C para os sistemas alimentados com esgoto e EP, com a mistura esgoto e efluente tratado por POA.

Nota-se que os valores de pH, para os sistemas com alimentação de esgoto (C), até o 12º dia apresentou-se por volta de 5,5 quando passou para valores em torno de 7,5. Este problema operacional tentou ser corrigido, primeiramente, adicionando um agente alcalinizante (NaHCO₃), depois se diminuiu a aeração e notou-se que a adição desse agente já não era preciso.

De acordo com Von Sperling (1997), a causa dos valores de pH inferiores a 6,5 pode estar relacionada à oxidação da matéria nitrogenada, como exemplificada na reação

global da nitrificação 5.1. Nesta reação ocorre a liberação de H^+ , que consome a alcalinidade do meio e possivelmente reduz o pH.



"Em condições anóxicas (ausência de oxigênio, mas presença de nitratos), os nitratos são utilizados por microrganismos heterotróficos como o receptor de elétrons, em substituição ao oxigênio. Neste processo, denominado desnitrificação, o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso – reação 5.2. Nesta reação, ocorre economia de oxigênio (a matéria orgânica pode ser estabilizada na ausência de oxigênio) e consumo de H^+ implicando na economia de alcalinidade e no aumento da capacidade tampão do meio" (VON SPERLING, 1997).



Nota-se que os valores de pH, para os sistemas com alimentação da mistura esgoto e POA (EP), até o 12º dia apresentou-se por volta de 8,0 quando passou para valores em torno de 8,3. A partir do 12º dia, também se iniciou o aumento da adição de efluente tratado por POA na alimentação do sistema, e diminuiu-se a aeração. Esses fatores podem ter causado o leve aumento deste parâmetro. Segundo Von Sperling (1997), "Como a desnitrificação produz alcalinidade, ela pode aumentar o pH caso elevadas concentrações de nitrato sejam removidas". A alimentação, destes sistemas - EP, apresentava maior concentração de Nitrogênio e também de alcalinidade que a alimentação dos sistemas C. Os resultados das análises de alcalinidade realizadas no esgoto do HC e na mistura deste esgoto com 20 % de efluente do processo UV/ H_2O_2 , foram 100 e 129 mg $CaCO_3 L^{-1}$, respectivamente.

Como já relatado anteriormente, no item 5.5.1 - Figura 5.61, a avaliação da quantidade de lodo retirada do reator diariamente também foi realizada nestes sistemas. Nesta avaliação, era dada uma idéia da sedimentabilidade do lodo e também se a sua quantidade estava aumentando ou diminuindo. O comportamento do lodo, desses reatores, apresentou-se similar, não entre as mesmas idades de lodo, como observado na

Figura 5.61, mas entre as mesmas alimentações, sendo que a quantidade de lodo apresentou-se maior para os sistemas C.

A falta de aeração no 21º dia, visualmente, prejudicou mais a sedimentabilidade do sistema $\theta_c 7C$.

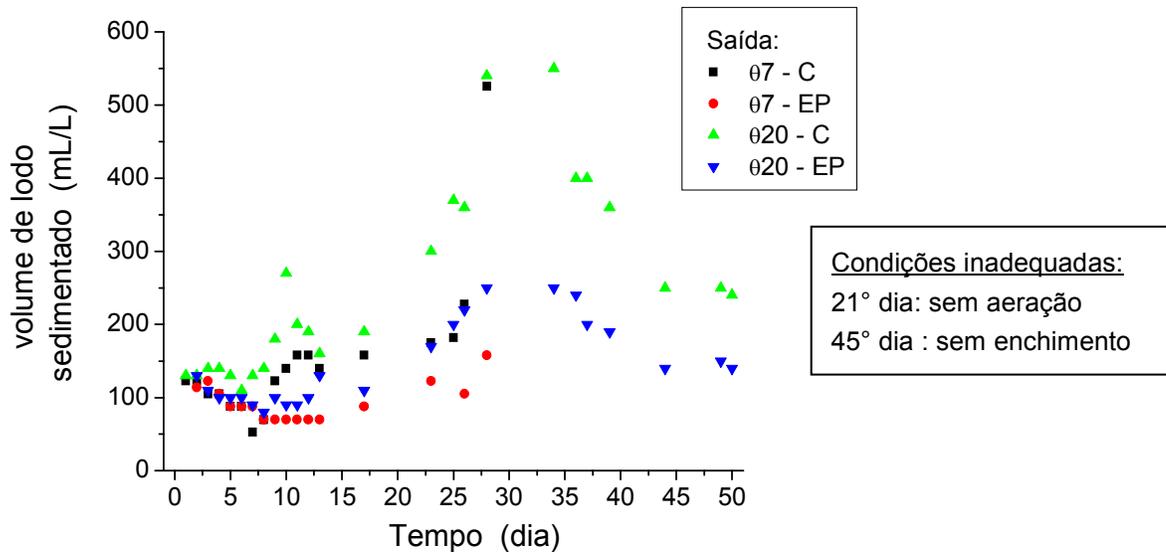


Figura 5.64: Comportamento da quantidade de lodo descartada do sistema biológico LAB após sedimentação, sendo C para os sistemas alimentados com esgoto e EP, com a mistura esgoto e efluente tratado por POA.

Na Figura 5.65 estão apresentados os gráficos com o parâmetro SSV para os sistemas com $\theta_c 7$ e 20 dias.

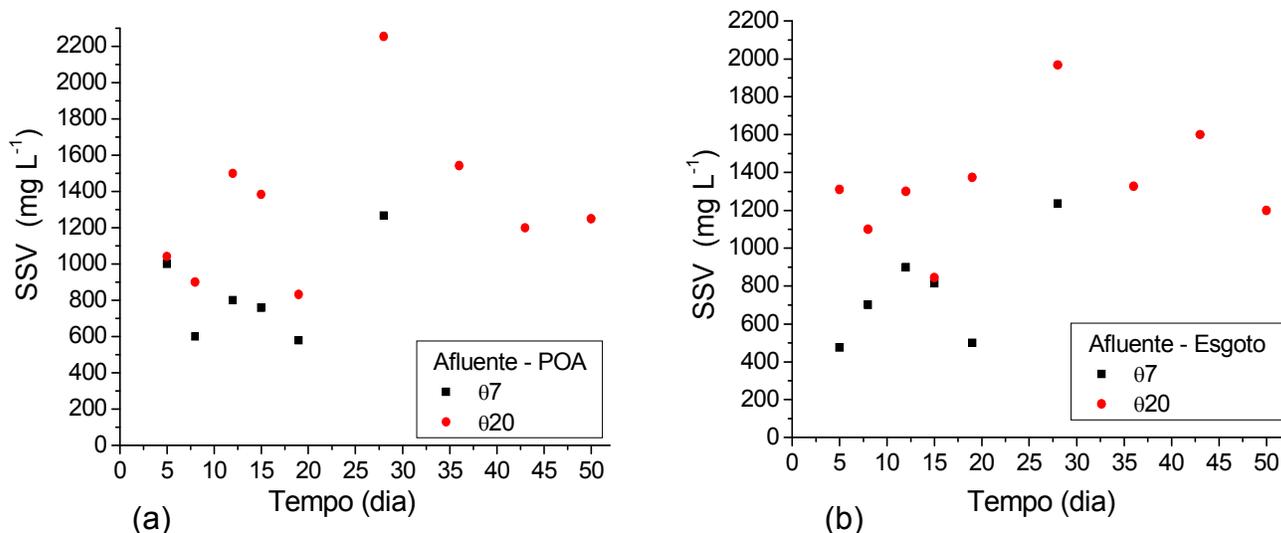


Figura 5.65: Variação dos valores de SSV em função do tempo do processo biológico Lodos Ativados para as alimentações da mistura esgoto e efluente tratado por POA (a) e esgoto sanitário (b).

A concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) é uma análise que fornece indiretamente a quantidade de microrganismos presentes na biomassa do lodo. Percebe-se que todos os reatores estavam tendendo ao equilíbrio, ou seja, apresentando valores com pequenas variações entre si, até a ocorrência da falta de aeração no 21º dia. Os sistemas levaram 15 dias para recuperarem as mesmas condições anteriores à falta de aeração.

As variações dos valores de DQO, DBO e COD para os sistemas EP e C, com idade do lodo de (θ_c) 7 e 20 dias, estão representados nas Figuras 5.66 a 5.68. Na Tabela 5.23 estão apresentadas as porcentagens de redução nos valores médios dos parâmetros analisados. Cabe salientar que foram realizadas análises de concentração de formaldeído nas alíquotas de amostras da alimentação e saída dos sistemas EP. O resultado da concentração para a alimentação EP foi de 0,28 mg L⁻¹. As amostras da saída do sistema θ_c 7EP e 20EP apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção.

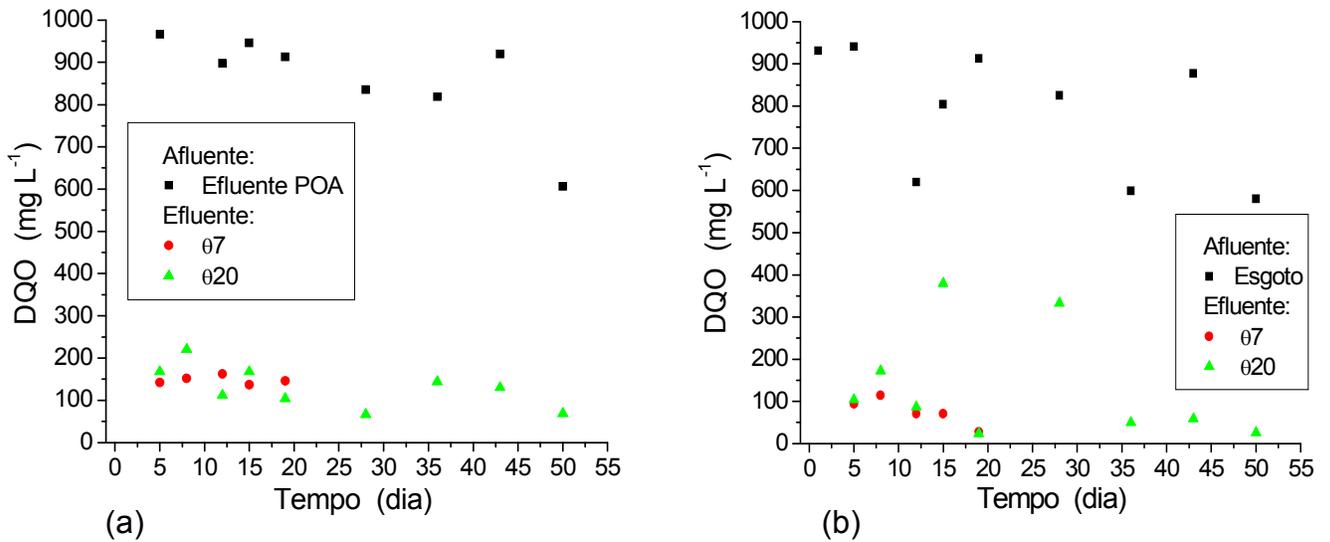


Figura 5.66: Variação dos valores de DQO de alíquotas de amostras da alimentação (Afluente) e saída (Efluente) do processo biológico LAB com idade de lodo 7 dias ($\theta 7$) e idade do lodo 20 dias ($\theta 20$), sendo (a) sistema alimentado com a mistura esgoto e efluente tratado por POA e (b) sistema alimentado com esgoto.

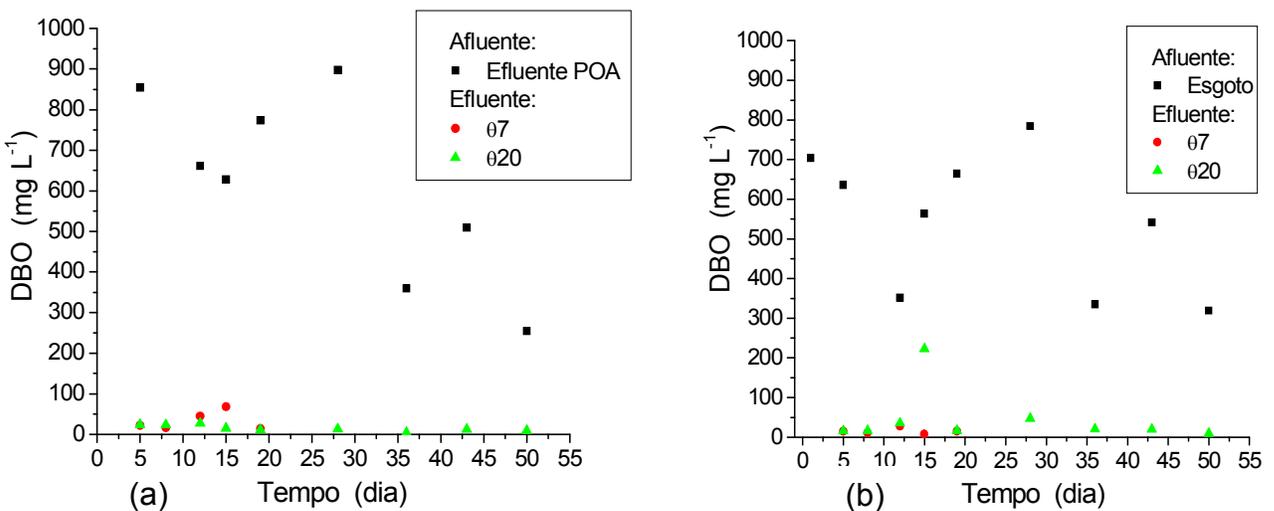


Figura 5.67: Variação dos valores de DBO de alíquotas de amostras da alimentação (Afluente) e saída (Efluente) do processo biológico LAB com idade de lodo 7 dias ($\theta 7$) e idade do lodo 20 dias ($\theta 20$), sendo (a) sistema alimentado com a mistura esgoto e efluente tratado por POA e (b) sistema alimentado com esgoto.

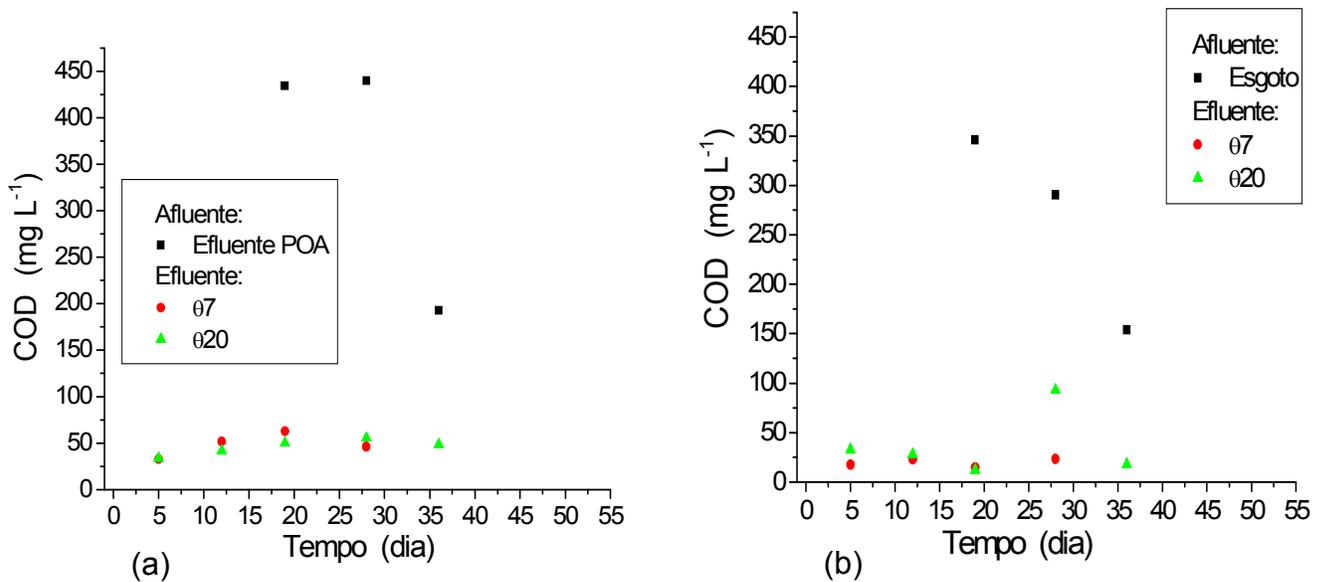


Figura 5.68: Variação dos valores de COD de alíquotas de amostras da alimentação (Afluente) e saída (Efluente) do processo biológico LAB com idade de lodo 7 dias (θ_7) e idade do lodo 20 dias (θ_{20}), sendo (a) sistema alimentado com a mistura esgoto e efluente tratado por POA e (b) sistema alimentado com esgoto.

Nota-se que os sistemas alimentados com a mistura esgoto e efluente do POA (EP) mantiveram um equilíbrio, do início ao fim do monitoramento, para todos os parâmetros analisados: o aumento da concentração, de 10 para 20 % do efluente do POA, a partir do 12º dia, não danificou o sistema e também que a falta das etapas "aeração" (12º dia) e "enchimento" (45º dia) influenciaram muito pouco nos resultados desses parâmetros.

Pode-se observar que os sistemas alimentados com esgoto apresentaram maiores variações nos parâmetros analisados quando comparados com os sistemas alimentados com a mistura esgoto e efluente tratado por POA, sendo que a falta de aeração foi mais prejudicial que a falta de enchimento para estes sistemas (controle).

Observando apenas os gráficos, nota-se que estes parâmetros não são suficientes para a escolha de uma idade de lodo. A partir da Tabela 5.24, pode-se considerar que, para alimentações do sistema com a mistura EP, o tratamento com

Tabela 5.24: Porcentagens de redução nos valores de DQO, DBO e COD dos sistemas θ_c 7 e 20 dias para as alimentações de esgoto (C) e da mistura esgoto e efluente do POA (EP).

Parâmetros	% de remoção dos sistemas θ_c			
	7 dias		20 dias	
	C	EP	C	EP
DQO	91	83	90	86
DBO	97	96	96	98
COD	92	88	90	88

aeração prolongada foi, levemente melhor que o tratamento convencional. Os sistemas com alimentação de esgoto apresentaram-se com maiores eficiências, sendo que dentre eles a θ_c 7 dias apresentou-se melhor.

Nas Figuras 5.69 a 5.80 estão apresentadas fotografias dos microrganismos encontrados na biomassa dos reatores do sistema LAB referentes a última amostra de lodo coletada nos reatores. Nota-se que todos os reatores apresentaram biomassa com microrganismos como bactérias, protozoários e micrometazoários de diversos grupos, mostrando-se em bom funcionamento.

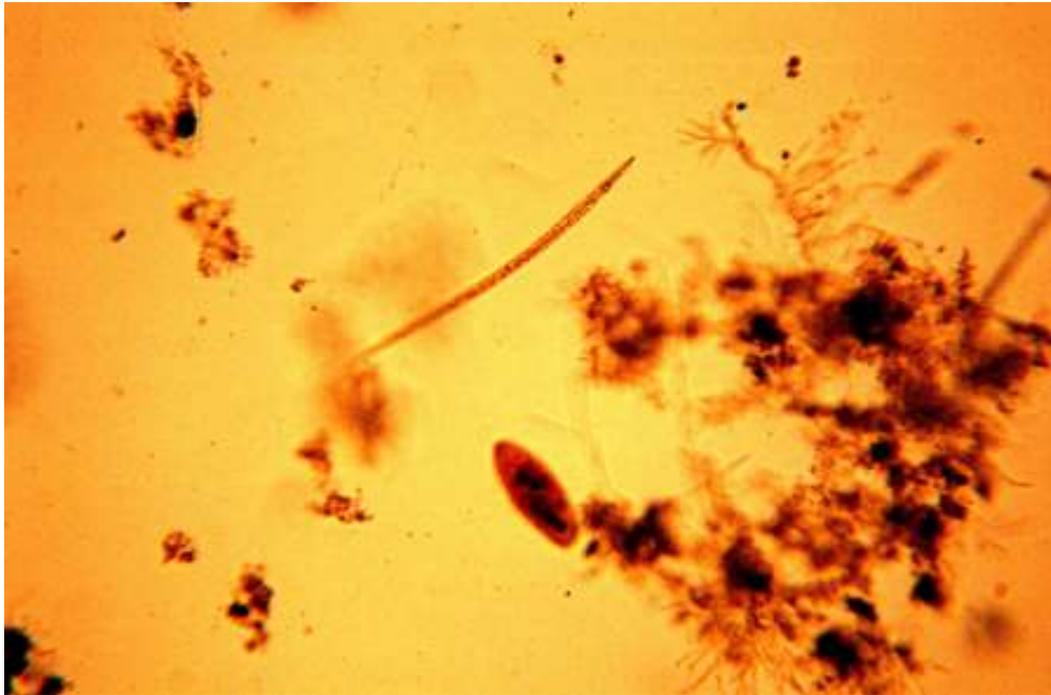


Figura 5.69: Reator θ_c 7C: Micrometazoário do grupo dos Nematóides, Bactéria formadora de floco com bainha gelatinosa (Zooglea), Protozoário do grupo dos Ciliados Livre Natantes.

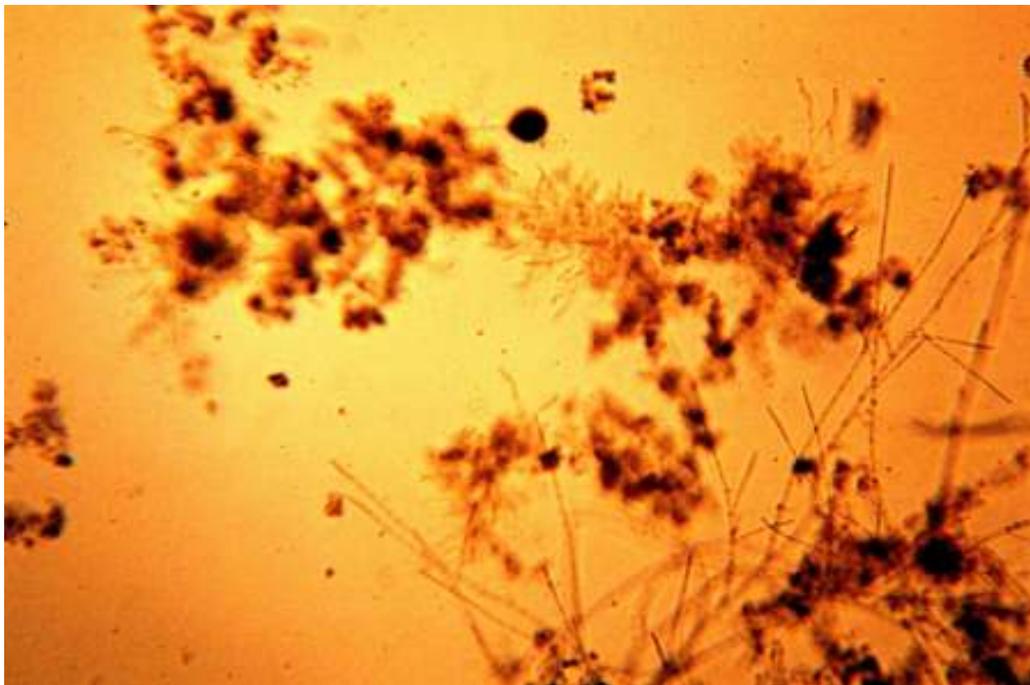


Figura 5.70: Reator θ_c 7C: Bactérias formadora de floco (Zooglea) e bactérias filamentosas.

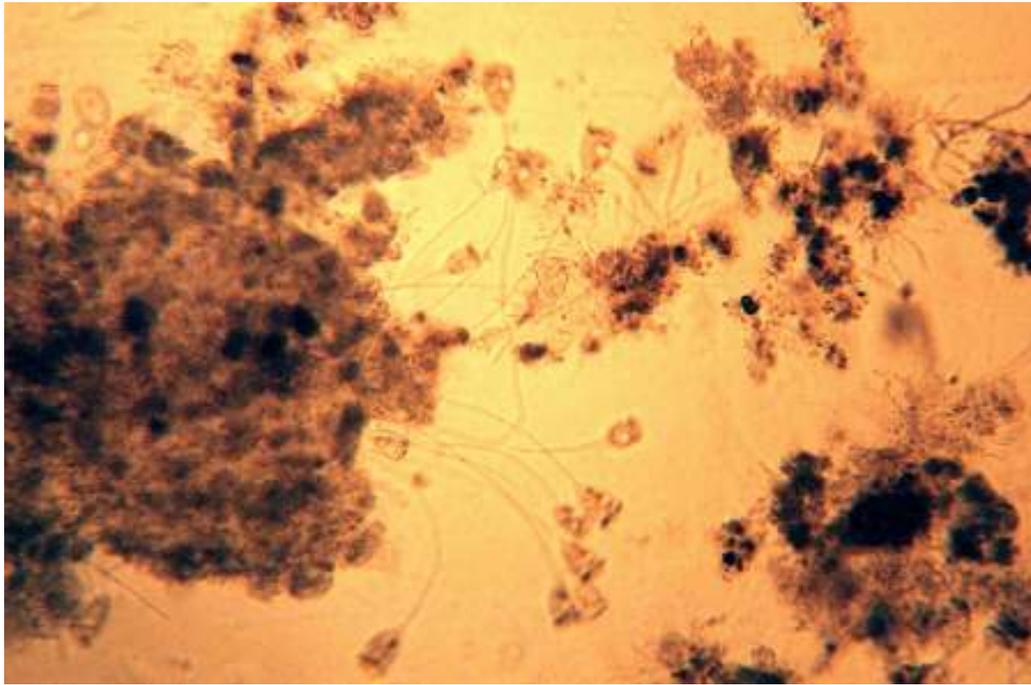


Figura 5.71: Reator θ c 7EP: Protozoários do grupo Ciliados Fixos e Bactéria formadora de floco com bainha gelatinosa (Zooglea).

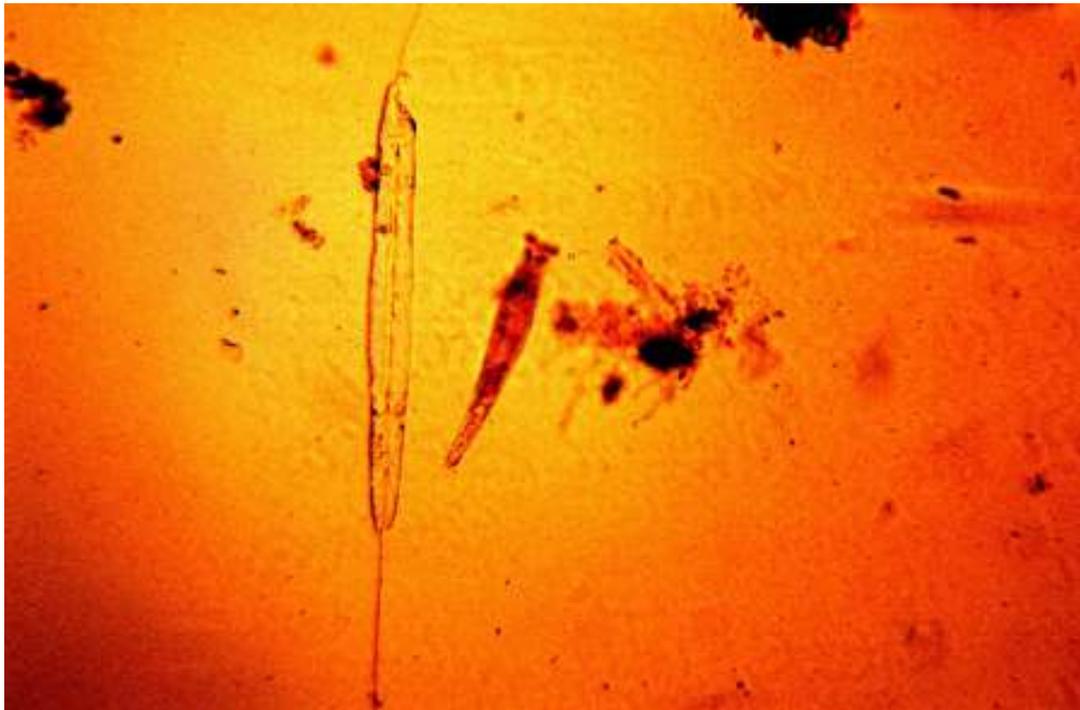


Figura 5.72: Reator θ c 7EP: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos.



Figura 5.73: Reator θ c 7EP: Protozoário do grupo dos Ciliados Fixos, Micrometazoário do grupo dos Anelídeos, Bactérias Filamentosas.

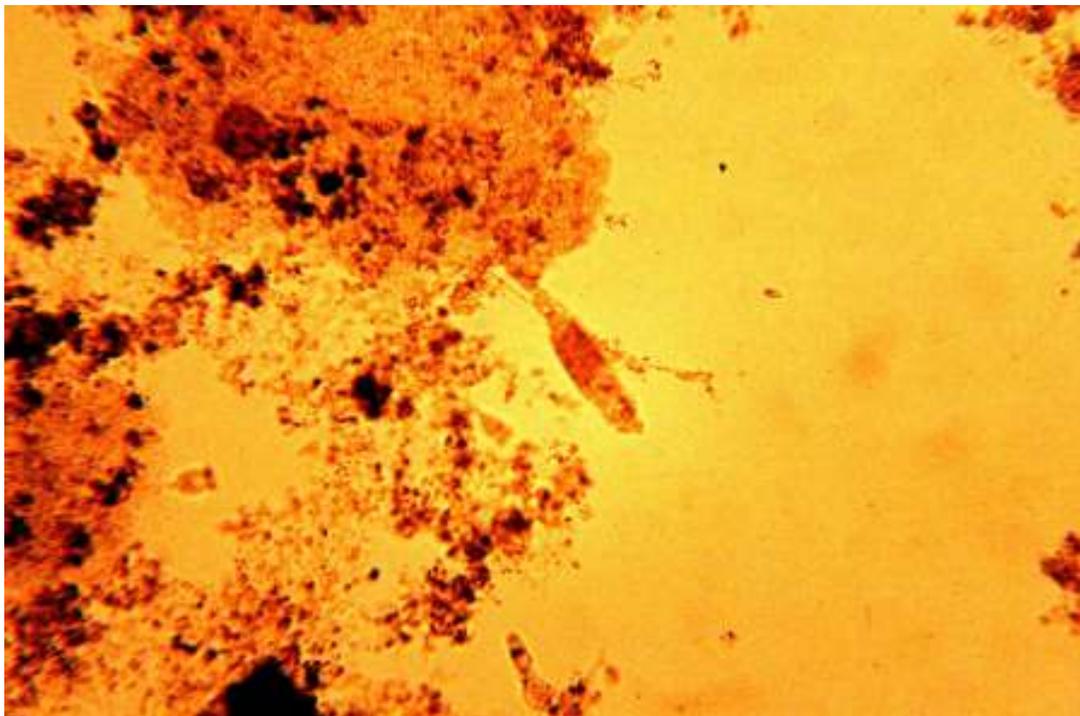


Figura 5.74: Reator θ c 20C: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos.

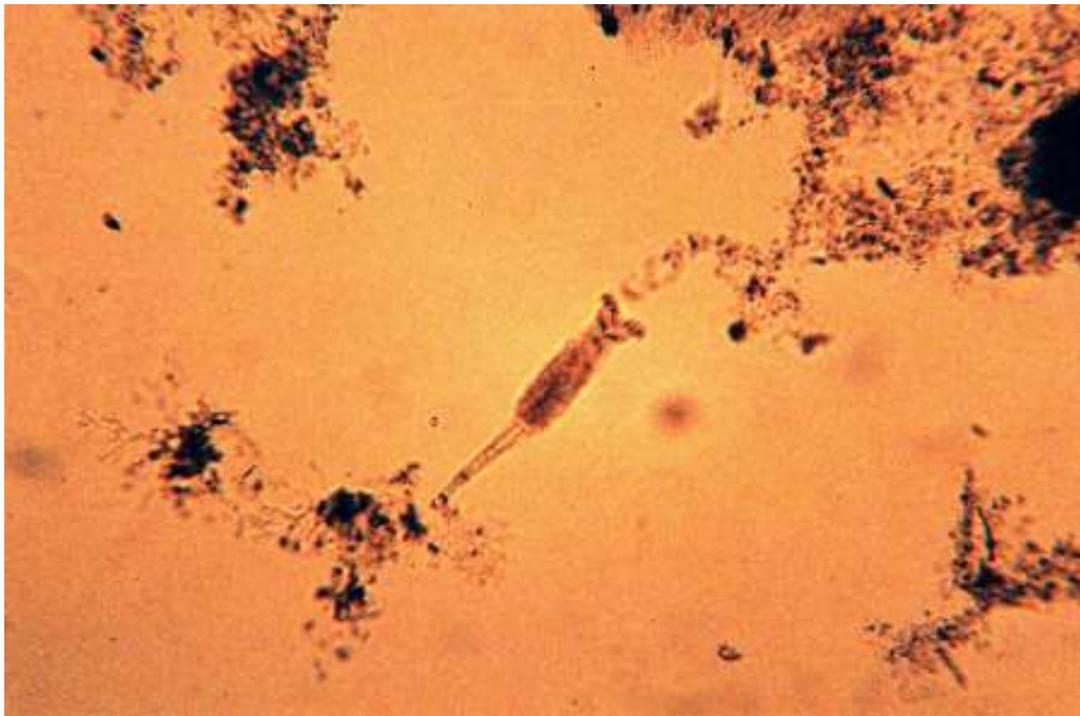


Figura 5.75: Reator θ c 20C: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos.



Figura 5.76: Reator θ c 20C: Micrometazoário do grupo dos Rotíferos, Protozoários do grupo Ciliados Livres Natantes.

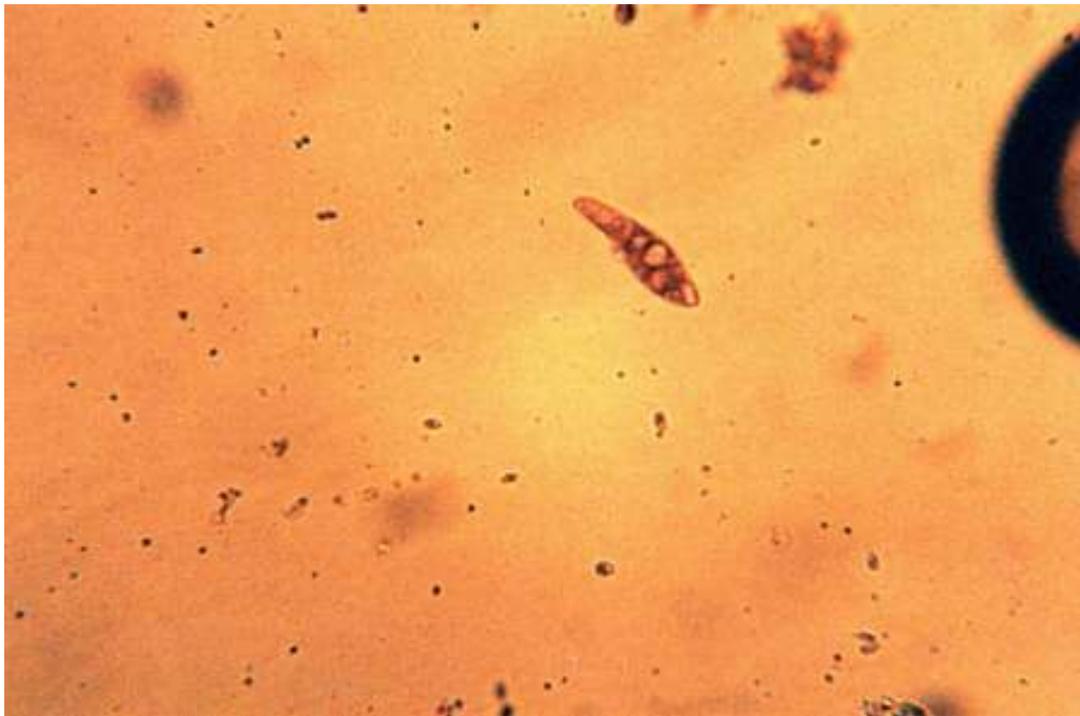


Figura 5.77: Reator θc 20C: Protozoários do grupo Ciliados Livres Natantes.

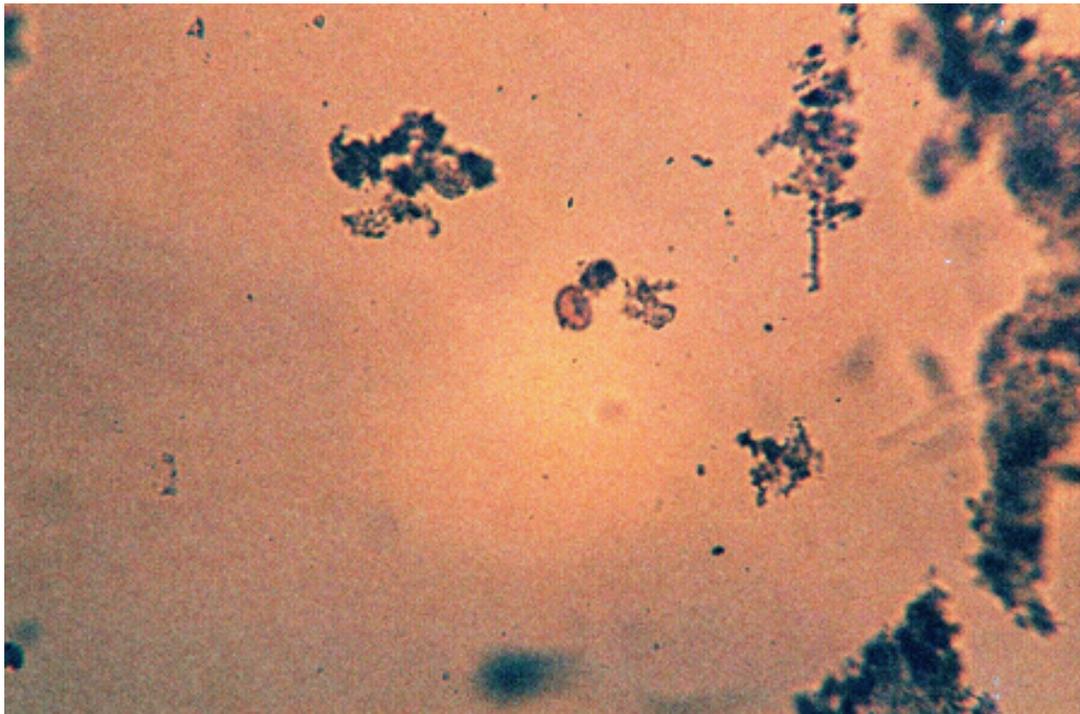


Figura 5.78: Reator θc 20C: Protozoários do grupo das Amebas.

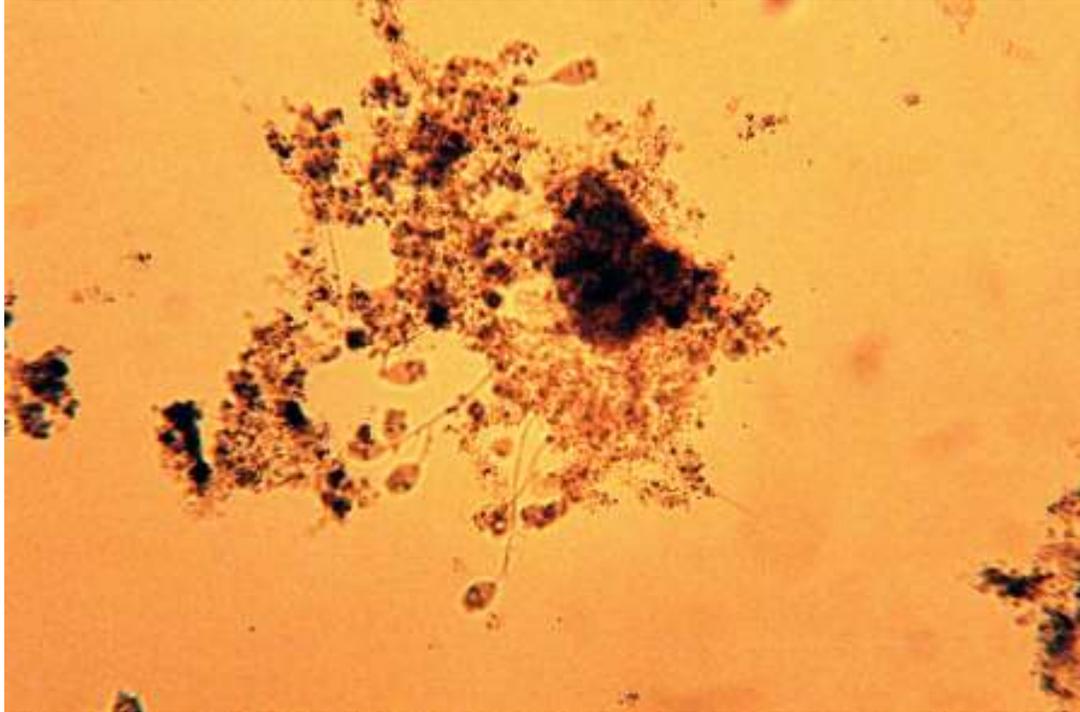


Figura 5.79: Reator θ c 20EP: Protozoário do grupo dos Ciliados Fixos.

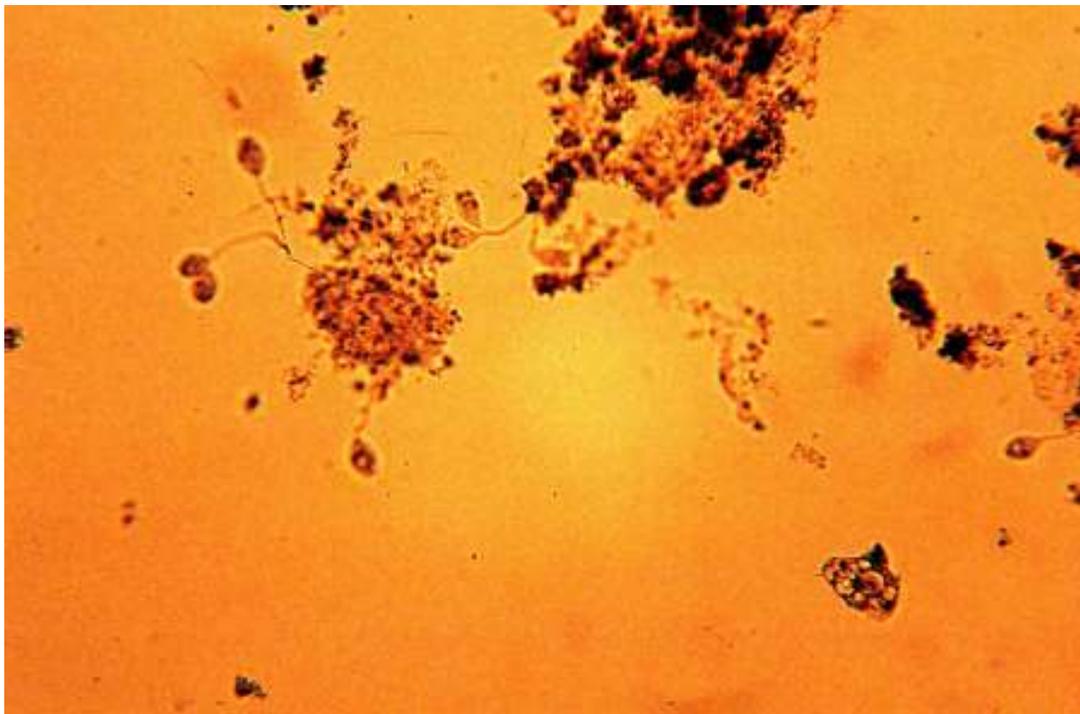


Figura 5.80: Reator θ c 20EP: Protozoário do grupo Ciliados Fixos e Protozoário do grupo das Amebas.

6 CONCLUSÕES

Nos ensaios de degradação utilizando solução de formol com concentração de 400 mg L^{-1} , conclui-se que:

- não há a fotodecomposição, ou seja, o formol não absorve luz ultravioleta no comprimento de onda emitido pela lâmpada;
- no processo de oxidação por peróxido, apesar de ocorrer a degradação de formaldeído, não há redução de COD. A manutenção da concentração de COD, durante o ensaio de degradação pode estar associada à formação de Ácido fórmico, intermediário nas reações de oxidação do formol, e/ou ao Trioximetileno. Este último é um polímero formado por três moléculas de formaldeído;
- os processos UV/H₂O₂, reagente de Fenton e foto-Fenton, que são geradores de radicais hidroxila, degradaram formaldeído e COD. Em duas horas de ensaio de degradação, foram obtidas reduções da concentração de formaldeído de 99, 95 e 97 % nos processos UV/H₂O₂, reagente de Fenton e foto-Fenton; e reduções da concentração de COD de 98, 46 e 65 % nos mesmos processos, respectivamente;
- os processos Foto-Fenton e UV/H₂O₂ apresentaram resultados similares de redução das concentrações de formaldeído e COD, sendo aproximadamente 94 e 70 %, respectivamente, nos 100 minutos de ensaio.

Nos ensaios de degradação utilizando concentração de formol de 12.000 mg L^{-1} , conclui-se que:

- Os processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton (25 mg L^{-1} de Fe²⁺) possuem potencial para degradar formol nesta concentração. Porém o processo Foto-Fenton apresentou-se com maior velocidade de degradação/reacção. As porcentagens de redução da

concentração de COD para os processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton, foi de 65 %, nos tempos de recirculação de 480 e 390 minutos, respectivamente.

- A concentração de Fe²⁺ nos processos Foto-Fenton pode influenciar na velocidade de redução de COD. A redução de 65 % deste parâmetro foi alcançada após 390 e 330 minutos de ensaio, utilizando 25 e 50 mg L⁻¹ de concentração de Fe²⁺, respectivamente.
- A combinação dos processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton é possível e elimina a adição de ácido para a solubilização do ferro no processo Foto-Fenton. A redução dos valores de COD nos processos, combinado e Foto-Fenton (50 mg L⁻¹ de íon ferroso), foram similares, apresentando redução de 64 % em 330 minutos de ensaio.
- Entre os processos UV/H₂O₂, Foto-Fenton (50 mg L⁻¹ de íon ferroso) e combinado, o combinado é o que apresentou o menor custo. A energia elétrica é entre as variáveis que se diferem entre os processos a que contribuiu para o maior custo do tratamento, porém em uma análise deve-se levar em consideração outros fatores, como o número de etapas (filtração) e a intervenção de operadores.
- O índice de biodegradabilidade (DBO/DQO) não representou uma boa medida de toxicidade para a solução de formol.

Para as degradações do efluente proveniente do Laboratório de Anatomia do Instituto de Biologia da UNICAMP, conclui-se que:

- O processo UV/H₂O₂ apresentou eficiência de degradação um pouco melhor que o processo Foto-Fenton. As porcentagens de redução dos valores de formaldeído, COD, DQO e DBO, foram 91, 48, 46 e 53 % para o UV/H₂O₂ e, 94, 38, 38 e 43 % para o Foto-Fenton, para 420 minutos de ensaio.
- O teste de toxicidade aguda utilizando a respiração da bactéria em um sistema FIA/Conducométrico pode fornecer, por comparação entre as alíquotas de amostras retiradas durante o ensaio de degradação, se as mesmas estão se tornando mais ou menos tóxicas.

Para as degradações utilizando o processo de tratamento biológico Lodos Ativados por Batelada (LAB), conclui-se que:

- Em geral, os sistemas, com alimentação da mistura esgoto e solução de formol, apresentaram-se com melhor eficiência, em termos de DQO e DBO, que aqueles

alimentados somente com esgoto. As porcentagens de redução nos valores de DQO e DBO foram para os sistemas com alimentação de mistura esgoto e solução de formol de 96 e 99 % para θ_c 7, e 97 e 99 %, para θ_c 20, respectivamente. Para os sistemas com alimentação de apenas esgoto, foram 82 e 96 % para θ_c 7, e 79 e 96 % para θ_c 20, respectivamente, para amostras do 38º dia;

- Em geral, tanto os sistemas com aeração convencional como a prolongada, para as alimentações com a mistura de esgoto e efluente do POA, mostraram-se eficientes nas reduções dos valores de COD, DQO e DBO, sendo de 88, 83, 96 % nos sistemas θ_c 7 dias e 88, 86 e 98 %, nos θ_c 20 dias. Os sistemas com alimentação de esgoto apresentaram-se com maiores eficiências do que os sistemas com alimentação com a mistura EP, sendo de 92, 91, 97 % nos sistemas θ_c 7 dias e 90, 90 e 96 %, nos θ_c 20 dias.

7 SUGESTÕES

Neste item estão citadas sugestões para trabalhos futuros que virão a utilizar efluentes ou mesmo solução de formol.

- Avaliar a estabilidade de formaldeído em soluções de formol,
- Avaliar a estabilidade de formaldeído nos efluentes com formol,
- Empregar estudos de caracterização de fungos presentes no efluente de Laboratório de Anatomia,
- Empregar os processos oxidativos avançados, buscando-se avaliar e monitorar as concentrações de formaldeído, metanol e ácido fórmico, bem como seus intermediários e subprodutos,
- Ampliar a gama de vazões estudadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, C. D., KUZHIKANNIL, J. J. Effects of UV/H₂O₂ pre-oxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. **Wat. Res.**, v. 34, n. 2, p. 668-672, 2000.

AHN, D. H.; CHANG, W. S.; YOON, T. I. Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 429-439, 1999.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, 53, p. 51-59, 1999.

APHA / AWWA / WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20^a ed. Washington DC: American Public Health Association-American Water Works Association, 1998.

ASHBROOK, P.; HOUTS, T. Laboratory waste minimization: Formaldehyde. **Chemical Health & Safety**, September/october, 1997.

BEAL, L. L., MONTEGGIA, L. O., GIUSTINA, S. V. D. Otimização de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de embalagens de papel. **Engenharia Sanitária e Ambiental**/Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, n. 3, p 283-289, 2006.

BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, p.11356-11361, 30 jul. 1986a, Seção 1.

CAMPOS, J. L. *et al.* Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater. **Wat. Res.**, v. 37, p. 3445-3451, 2003.

CHOU, S. *et al.* Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. **Wat. Res.**, v. 33, n. 3, p. 751-759, 1999.

COPENOR. In: Aplicações do formaldeído. Disponível em: <http://www.copenor.com.br/webcopenor/formol_aplicacoes.htm>. Acesso em: 21 out. 2003.

DINSDALE, R.M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor. **Wat. Res.**, v.34, n. 9, p. 2433-2438, 2000.

DO, J.; CHEN, C. In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, n. 6, jun. 1993.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación de contaminantes. In: Eliminación de contaminantes por fotocátalises heterogénea. La Plata, Argentina: Blesa, 2001. cap. 1, p. 3-25.

EDWARDS, F. G. *et al.* Ranking of toxics release inventory chemicals using a level III fugacity model and toxicity. **Wat. Sci. Tech.**, v. 39, n. 10-11, p. 83-90, 1999.

EPA. Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes – EPA/625/R-98/004. Cincinnati: Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, december, 1998.

FARAH, C. R. T. **Teste de toxicidade aguda: monitoração da respiração da bactéria *Klebsiella oxytoca* usando um sistema FIA/conduutométrico.** Campinas: FEC,

UNICAMP, 2001. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

GARRIDO, J. M. et al. Nitrous oxide production under toxic conditions in a denitrifying anoxic filter. **Wat. Res.**, v. 32, n. 8, p. 2550-2552, 1998.

GHALY, M. Y. et al. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v. 21, p.41-47, 2001.

GONZALEZ-GIL, G. et al. Toxicity effects of formaldehyde on methanol degrading sludge and its anaerobic conversion in biobed® expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, n. 8, p. 195-202, 1999.

GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; LETTINGA, G. Formaldehyde toxicity in anaerobic systems. **Wat. Sci. Tech.**, v. 42, n. 5-6, p. 223-229, 2000.

GUIMARÃES, J. R. **Determinação do dióxido de carbono por FIA: aplicação em testes de toxicidade.** Campinas: IQ, UNICAMP, 1990. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1990.

HIGA, M. . Campinas: FEC, UNICAMP, 2005. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

HOHREITER, D. W.; RIGG, D. K. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. **Chemosphere**, v. 45, p. 471-486, 2001.

HUANG, C. P.; DONG C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

IARC. International Agency for Research on Cancer. In: List of IARC evaluations. Disponível em: <<http://www-cie.iarc.fr/monoeval/grlist.html>>. Acesso em: 12 jul. 2005.

INCA. Instituto Nacional de Câncer – Ministério da Saúde. In: Formol ou Formaldeído. Disponível em: <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=795>. Acesso em: 9 ago. 2005.

JARDIM, W. J.; MORAES, S. G.; TAKIYAMA, M. M. K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates. **Wat. Res.**, v. 31, n. 7, p. 1728-1732, 1997.

JARDIM, W. F.; PASQUINI, C.; GUIMARÃES, J. R.; FARIA, L. C. Short-term toxicity test using *E. coli* monitoring CO₂ production by flow injection analysis. **Wat. Res.**, vol. 24, p. 351-354, 1990.

JERMOLOVICIUS, L. A., SENISE, J. T., CASTRO, E. R. Oxidação estimulada por microondas de formaldeído com água oxigenada. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, 2002, (estado). Anais... (cidade : editora, ano). 1 CD-ROM

KASZYCKI, P.; KOLOCZEK, H. Biodegradation of formaldehyde and its derivatives in industrial wastewater with methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* and with the yeast-bioaugmented activated sludge. **Biodegradation**, v. 13, p. 91-99, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Tradução da 3^a edição Americana: Calado, V. M. A.. São Paulo: E. Blücher, 2000.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 78th. Boca Raton, New York: CRC Press, 1998.

LU, Z.; HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Wat. Res.**, v. 32, n. 1, p. 209-215, 1998.

MANAHAN, S. E. **Industrial Ecology: Environmental Chemistry and Hazardous Wastes**: Toxicological and Biological Hazards. Boca Raton: CRC Press, 1994.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Wat. Sci. Technol.**, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MERCK & Co. Formaldehyde. In: The Merck Index, version 12:2. New Jersey: Chapman & Hall Electronic Pub. Division, 1997. 1 CD-ROM.

MINGOIA, Q. Química Farmacêutica. São Paulo: Editora Universidade de São Paulo (EDUSP), 1967. 787 p.

MOTHEO, A. J. *et al.* The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DAS type electrodes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 11, n. 1, p. 16-21, 2000.

MURPHY, *et al.* A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 23, n. 2, p. 166-169, 1989.

NAWROCKI, J.; DABROWSKA, A.; BORCZ, A. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. **Water Research**, v. 36, p. 4893-4901, 2002.

OLIVEIRA, M. C. **Estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio durante a fotodegradação de compostos organoclorados por processo foto-Fenton.** Araraquara: IQ, UNESP, 2003. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2003.

OLIVEIRA, S. V. W. B.; MORAES, E. M.; ADORNO, M. A. T. *et al.* Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. **Wat. Res.**, v. 38, p. 1685-1694, 2004.

OPPENLÄNDER, T.; BAUM, G.; EGGLE, W. *et al.* Novel vacuum-UV-(VUV) and UV-excimer flow-through photoreactors for waste water treatment and for wavelength-selective photochemistry. **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)**, v. 107, no. 6, p. 621-636, dec. 1995.

PARK, S. *et al.* Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 579-589, 2001.

ROMANO, J. C.; QUELHAS, M. C. F.; LOPES, M. H. B. M. In: Hospital virtual. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, [entre 1998 e 2003]. Disponível em: <<http://www.hospvirt.org.br/enfermagem/port/formal.html>>. Acesso em: 21 out. 2003.

ROYALPLÁS. In: Ficha de produto. Disponível em: <http://www.royalplas.com.br/fr_2.htm>. Acesso em: 10 jun. 2005.

RUSSEL, J. B. Química geral. Tradução e revisão técnica GUEKEZIAN, M. *et al.* – 2ª edição. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1. 621 p.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. Regulamenta a Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, dispondo sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial [do Estado de São Paulo], São Paulo.

SHIN, E. *et al.* Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media. **J. Electrochemical Society**, v. 143, N. 5, p. 1562-1570, 1996.

SHIRAIISHI, F. *et al.* Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1547-1552, 1999.

STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R. Mechanism of degradation of 1,4-Dioxane in dilute aqueous solution using the UV/Hydrogen peroxide process. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 1588-1595, 1998.

SUTY, H.; DE TRAVERSAY, C.; COST, M. Applications of advanced oxidation processes: present and future. **Wat. Sci. Technol.**, v. 49, n. 4, p. 227-233, 2004.

TCHOBANOGLIOUS, G; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering, treatment and reuse**. 4th ed./revised. Nova Iorque: Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

TEIXEIRA, C. P. **Estudo comparativo de diferentes tipos de processos oxidativos avançados**. Campinas, FEC, UNICAMP, 2002. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

THE AOT HANDBOOK. **The AOT Handbook**. Ontario: Calgon Carbon Oxidation Technologies, 1996.

THE COMBINED CHEMICAL DICTIONARY. Formaldehyde. In: The combined chemical dictionary, version 1:1. London: Chapman & Hall Electronic Pub. Division, 1997. 1 CD-ROM.

TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. Comparative assessment of toxicity of phenol, formaldehyde, and industrial wastewater to aquatic organisms. **Water, air, and soil pollution**, v. 97, n. 3-4, p. 315-322, 1997.

TONETTI, A. Comunicação verbal. Pós-graduando de Doutorado da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) da UNICAMP.

TORTORA, G. J. *et al.* **Microbiologia**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2000. p. 197 e 198.

TURAN-ERTAS, T.; GUROL, M.D. Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes. **Chemosphere**, v. 47, p. 293-301, 2002.

UCHIYAMA *et al.* Simultaneous determination of C₁-C₄ carboxylic Acids and Aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography. **Anal. Chem.**, v 76, n. 19, p. 5849-5854, 2004.

US PEROXIDE. Formaldehyde oxidation. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/applications/industrialwatewater/hcho.html>>. Acesso em: 26 abr. 2004.

VAN HAANDEL, A., MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande: Universidade Federal da Paraíba, 1999.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 2, 1996.

VON SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias – Lodos Ativados**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, v. 4, 1997.

WOLFE, R. L. Ultraviolet disinfection of potable water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 24, n. 6, 1990.

YANG, J. *et al.* A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 137, p. 197-202, 2000.

ZOH, K.; STENSTROM, M. K. Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). **Wat. Res.**, v. 36, p. 1331-1341, 2002.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)