

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA
COMBINAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS
E OXIDATIVOS AVANÇADOS

Luciano de Oliveira Gonçalves

Belo Horizonte

2015

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA COMBINAÇÃO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientadora: Dr^a. Camila Costa de Amorim

Co-Orientadora: Dr^a. Mônica Maria Diniz Leão

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2015

Gonçalves, Luciano de Oliveira.

G635t

Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos e oxidativos avançados [manuscrito] / Luciano de Oliveira Gonçalves. - 2015.

118 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Coorientadora: Mônica Maria Diniz Leão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndice: f. 118.

Bibliografia: f. 110-117.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Meio ambiente - Teses. 4. Biodiesel - Teses. I. Amaral, Camila Costa de Amorim. II. Leão, Mônica Maria Diniz. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos e oxidativos avançados

LUCIANO DE OLIVEIRA GONÇALVES

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Profª CAMILA COSTA DE AMORIM - Orientadora


Profª MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO - Coorientadora


Profª MÍRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL MORAVIA


Profª MÁRCIA WALQUIRIA DE CARVALHO DEZOTTI

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Juliana Calábria de Araújo
Coordenadora

Profª. Camila Costa de Amorim
Orientadora

Belo Horizonte, 08 de abril de 2015.

AGRADECIMENTOS

Toda escolha tem sua consequência!

Agradeço a Deus em primeiro lugar pela graça alcançada. Ao longo desses três anos entre matéria isolada e mestrado tive que fazer escolhas difíceis, entre estudar ou deixar o emprego a zona de conforto, tenho certeza que a escolha certa foi realizada. Hoje o fruto está sendo colhido.

Agradeço aos meus familiares. A minha amada mãe pelo seu apoio incondicional a longo deste processo e de muitos outros, por aturar meu stress, minha ausência, meu silêncio na hora que ela mais precisava conversar.

Agradeço a minha orientadora Dr^a. Camila Costa de Amorim e co-orientadora, Dr^a. Mônica Maria Diniz Leão pela confiança depositada referente ao trabalho apresentado e pela confiança depositada no meu conhecimento na área de meio ambiente.

A Prof^a. Dr^a. Lisete Celina Lange que abriu as portas da UFMG em 2012 aceitando minha carta para realizar matéria isolada. A Prof^a. Dr^a. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia e Aline Alkim pelo apoio e realização das análises de granulometria.

A turma da salinha (Paulo, Rafa, Fernanda, Sarita, Kaká, Totini, Sue, Bia e as meninas do MMA), todos do grupo POA e do DESA em especial Tatá e Aline, pelas dicas, conselhos, ajuda e os momentos de descontração.

Agradeço ao Rodrigo e Maria Ligia como bolsistas de iniciação científica tiveram um papel fundamental nesse projeto.

Aos amigos Charles, Wellington e Sergio pelo apoio e incentivo que foi crucial para terminar o ano de 2014. Ao Max pelo apoio na reta final e apoio para dar continuidade aos meus projetos.

Ao Jairo Stacanelli Barros pelo direcionamento psicológico.

Agradeço a Indubras Indústria Veterinária S/A, especialmente a Bárbara pela oportunidade do estágio e confiança de aplicar o meu conhecimento na empresa.

Aos amigos da Colecta Monitoramento Ambiental Ltda. e da Escola Estadual Nova Contagem, pela compreensão em momentos difíceis e incentivo.

Sou imensamente grato ao Daniel Vieira Minegatti Oliveira/ UFRJ pelas dicas, ajuda e orientação para desenvolvimento da pesquisa.

À FAPEMIG e ao CNPQ pelo financiamento da pesquisa.

Finalmente, preciso agradecer a todos que fizeram parte desse momento sem citar mais nomes, para não esquecer ninguém, pois não quero ser injusto o meu muito obrigado.

RESUMO

O objetivo geral desta pesquisa foi a avaliação do tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos com os processos oxidativos avançados. A maior parte dos trabalhos apresentados na literatura estudam a produção de biodiesel, sendo escassos e incipientes os trabalhos que estudam o tratamento de efluente real da produção de biodiesel. O efluente utilizado na pesquisa foi cedido por uma refinaria de biodiesel, sendo as amostras provenientes da estação de tratamento de efluentes, após o pré-tratamento de acidificação e separação do óleo livre. Para realizar os estudos realizou-se a caracterização dos efluentes brutos, obtendo como resultados um efluente com alta concentração de matéria orgânica ($>1.000 \text{ mg.L}^{-1}$ de COT e $>3.500 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO), concentrações elevadas de óleos e graxas e ânions (cloretos e sulfatos). Foram realizados ensaios de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, indicando um efluente biodegradável por ambos os processos. Realizou-se o estudo em escala de bancada com um reator tipo lodos ativados convencional com e sem leito móvel para o tratamento biológico dos efluentes de biodiesel, com uma vazão de 1 L.h^{-1} . Avaliou-se o pós-tratamento do efluente de biodiesel com reagente de Fenton e foto-Fenton/UV, delineando as condições experimentais ótimas para os processos relatados. Estudos de coagulação com o ferro III, peroxidação/UV e fotólise foram realizados após o tratamento biológico para verificar a eficiência isolada de cada processo. Após aplicação dos processos combinados realizou-se uma caracterização do efluente tratado, obtendo resultados satisfatórios. O tratamento biológico lodos ativados em questão alcançou eficiência de 67% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e uma eficiência de 69% de remoção da DQO quando operado como leito móvel. Foi alcançada uma remoção de 58% de carbono orgânico total (COT) nesse mesmo processo biológico quando em operação com aeração prolongada e o mesmo sistema, operando como leito móvel, obteve 70% de remoção de carbono orgânico total (COT). Os ensaios com reagente de Fenton e foto-Fenton/UV alcançaram uma eficiência de remoção em torno de 90% da DQO e 72% de COT para o reagente de Fenton e 84% de eficiência de remoção da DQO e 56% de COT para o processo foto-Fenton. Os processos combinados tiveram uma eficiência global de 97% na remoção da DQO e 89% na remoção de COT, mostrando-se adequados ao tratamento do efluente em questão.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the treatment of wastewater originated from the biodiesel production process by combining biological processes with advanced oxidation processes. Most of recently developed works regarding this subject study biodiesel production, while only a few and incipient works deal with the treatment of real wastewater from biodiesel production. The wastewater used in the study was collected in a biodiesel refinery directly from the wastewater treatment plant, after the acidification and free oil separation processes. Wastewater characterization was conducted with raw wastewater which contains high organic material ($> 1.000 \text{ mg L}^{-1}$, and $\text{TOC} > 3.500 \text{ mg.L}^{-1}$ of COD), high concentrations of oil and grease and anions (chlorides and sulfates). Aerobic and anaerobic biodegradability tests were carried out indicating a biodegradable effluent by both processes. This study was performed in a bench scale reactor using conventional activated sludge in both fixed and moving bed systems for the biological treatment of biodiesel wastewater, using a flow rate of 1 L.h^{-1} . Biodiesel wastewater post-treatment was evaluated for the reagents of Fenton and photo-Fenton/UV, aiming to optimize experimental conditions for reported cases. Coagulation studies using iron III, peroxidation/UV and photolysis were also performed after the biological treatment alone in order to verify the efficiency correspondent to each process. A characterization of the treated wastewater was performed after all of the applied combined processes and satisfactory results were obtained. Proposed biological treatment reached 67% removal of chemical oxygen demand (COD) and an efficiency of 69% removal of COD when operated as moving bed. The same system using extended aeration achieved 58% removal of total organic carbon (TOC), while 70% of total organic carbon (TOC) removal was reached for the moving bed biological treatment system. Tests applying Fenton achieved 90% COD removal and 72% TOC removal, while photo-Fenton tests reached 84% COD removal and 56% TOC removal. The combined processes showed an overall efficiency of 97% for COD removal and 89% for TOC removal, being suitable for the treatment of biodiesel wastewater.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XII
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 BIODIESEL NO BRASIL.....	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE BIODIESEL	21
3.2.1 <i>Tratamento do efluente biodiesel</i>	23
3.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	24
3.3.1 <i>Lodos Ativados</i>	24
3.3.2 <i>Tecnologia MBBR</i>	27
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
3.4.1 <i>Reagente de Fenton</i>	34
3.4.2 <i>Foto-Fenton</i>	36
3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	43
4.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	44
4.3 ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	45
4.3.1 <i>Ensaio de biodegradabilidade aeróbia</i>	45
4.3.2 <i>Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia</i>	48
4.4 REATOR BIOLÓGICO COM LEITO MÓVEL (MBBR)	49
4.4.1 <i>Reator biológico</i>	49
4.4.2 <i>Meio Suporte</i>	51
4.4.3 <i>Partida do Sistema/Aclimação da Biomassa</i>	52
4.4.4 <i>Operação do sistema</i>	53
4.5 PÓS-TRATAMENTO COM REAGENTE DE FENTON	57
4.5.1 <i>Ensaio do planejamento fatorial 2²</i>	57
4.5.2 <i>Ensaio controle</i>	58
4.6 PÓS-TRATAMENTO COM FOTO-FENTON	59
4.6.1 <i>Ensaio controle</i>	60

4.6.2	<i>Actinometria</i>	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	63
5.2	ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	66
5.2.1	<i>Biodegradabilidade aeróbia do efluente bruto</i>	66
5.2.2	<i>Biodegradabilidade anaeróbia do efluente bruto</i>	67
5.3	TESTE COM TRAÇADOR SALINO.....	69
5.4	PARTIDA/ACLIMATAÇÃO DO SISTEMA BIOLÓGICO	69
5.5	OPERAÇÃO DO SISTEMA BIOLÓGICO.....	73
5.5.1	<i>Biomassa aderida</i>	85
5.5.2	<i>Carga Orgânica Superficial</i>	86
5.5.3	<i>Carga Orgânica Volumétrica</i>	86
5.5.4	<i>Relação Alimento/ Microorganismo</i>	87
5.6	PÓS-TRATAMENTO POR REAGENTE DE FENTON	87
5.6.1	<i>Ensaio exploratório de Fenton com adição de H₂O₂ fracionado</i>	87
5.6.2	<i>Ensaio do planejamento fatorial com reagente de Fenton</i>	89
5.6.3	<i>Ensaio controle</i>	95
5.7	ENSAIOS DE FOTO-FENTON.....	96
5.7.1	<i>Ensaio de actinometria</i>	96
5.7.2	<i>Ensaio do planejamento fatorial</i>	97
5.7.3	<i>Ensaio controle</i>	101
5.8	AValiação GLOBAL DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO	102
5.9	TESTE DE TOXICIDADE.....	105
6	CONCLUSÃO	107
7	RECOMENDAÇÕES	109
	REFERÊNCIAS	110
	APÊNDICE I	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema da reação de transesterificação da produção do biodiesel.	19
Figura 3.2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel em novembro/2014	20
Figura 3.3 - Processo simplificado da produção de biodiesel por transesterificação alcalina. .	21
Figura 3.4 - Esquema das possíveis rotas de tratamento para um efluente industrial	34
Figura 4.1 - Disposição dos procedimentos experimentais por etapas de realização dos ensaios.	42
Figura 4.2 - Início da montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.	47
Figura 4.3 - Montagem final utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.	47
Figura 4.4 - Ensaio de biodegradabilidade anaeróbio – Saída dos gases no béquer.	49
Figura 4.5 - Montagem final utilizada nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbio.	49
Figura 4.6 – Esquema do sistema de tratamento com reator biológico de leito móvel utilizado na pesquisa.....	50
Figura 4.7 – Imagem do reator biológico com leito móvel e decantador sem operação	50
Figura 4.8 - Imagem do meio suporte utilizado na pesquisa	52
Figura 4.9 – Ensaio de IVL do sistema MBBR.....	55
Figura 4.10 - Esquema do sistema utilizado nos experimentos de foto-Fenton (UV).....	59
Figura 4.11 - Reator comercial utilizado nos experimentos de foto-Fenton (UV).....	60
Figura 5.1 – Processo físico-químico de uma estação de tratamento de efluente de um processo produtivo do biodiesel	63
Figura 5.2 – Aspecto visual do efluente da produção de biodiesel	64
Figura 5.3 - Decaimento de COT no teste de biodegradabilidade aeróbia.....	66
Figura 5.4 - Porcentagem de biodegradação aeróbia segundo teste de <i>Zahn Wellens</i>	67
Figura 5.5 - Decaimento de COT no teste de biodegradabilidade anaeróbio.....	68
Figura 5.6 - Porcentagem de biodegradação anaeróbia.....	68
Figura 5.7 – Resultados do teste com traçador salino.	69
Figura 5.8 - Resultados dos parâmetros de controle da etapa de partida/aclimatação	72
Figura 5.9 – Remoção da DQO mg.L ⁻¹ do primeiro mês de operação do sistema de lodos ativados aeração prolongada sem meio suporte	74
Figura 5.10 - Remoção de COT mg.L ⁻¹ do primeiro mês de operação do sistema de lodos ativados aeração prolongada sem meio suporte.	75

Figura 5.11 – Resultado geral dos parâmetros de controle do sistema biológico de lodos ativados aeração prolongada sem o meio suporte	76
Figura 5.12 – Foto do sistema MBBR em operação.....	79
Figura 5.13 - Biomassa aderida ao meio suporte no sistema MBBR para tratar efluente do biodiesel.....	80
Figura 5.14 – Resultado global dos parâmetros de controle DQO, COT e pH do sistema MBBR.....	81
Figura 5.15 - Resultado global dos parâmetros de controle OD e IVL do sistema MBBR. ..	82
Figura 5.16 - Resultado global dos parâmetros de controle C:N:P do sistema MBBR.....	83
Figura 5.17 - Resultado global do parâmetro de controle SST na saída do sistema biológico	84
Figura 5.18 - Resultado global do parâmetro de controle Granulometria na saída do	84
Figura 5.19 – Resultados de remoção de DQO dos ensaios de Fenton com adição de H ₂ O ₂ fracionada e direta	88
Figura 5.20 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para o ensaio de Fenton	90
Figura 5.21 – Gráficos de efeitos principais para remoção da DQO.....	90
Figura 5.22 - Gráfico de superfície de resposta da remoção da DQO (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.	91
Figura 5.23 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.	91
Figura 5.24 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de consumo H ₂ O ₂ (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.	92
Figura 5.25 - Estudo da cinética do decaimento da DQO	93
Figura 5.26 – Comportamento cinético dos ensaios de remoção da DQO pelo processo Fenton	94
Figura 5.27 – Consumo de Peróxido de Hidrogênio ao longo do tempo pelo processo Fenton	94
Figura 5.28 - Resultados da remoção da DQO dos ensaios de coagulação com Fe ³⁺	95
Figura 5.29 – Teste de actinometria realizado na lâmpada de 7W utilizada no processo Foto-Fenton	96
Figura 5.30 - Gráfico de superfície de resposta da remoção da DQO(%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Foto-Fenton.....	98
Figura 5.31 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Foto-Fenton.....	98

Figura 5.32 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de consumo H_2O_2 (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Foto-Fenton	99
Figura 5.33 - Comportamento cinético dos ensaios de remoção da DQO pelo processo Foto-Fenton	100
Figura 5.34 - Consumo de Peróxido de Hidrogênio ao longo do tempo pelo processo	100
Figura 5.35 – Resultados do consumo H_2O_2 dos ensaios de peroxidação/UV	101
Figura 5.36 - Resultados de remoção da DQO dos ensaios de Fotólise	102
Figura 5.37 - Eficiência de remoção da DQO dos ensaios combinados	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil de 2007 a 2012.	19
Tabela 3.2 - Parâmetros de caracterização do efluente de biodiesel do processo de transesterificação alcalina.	22
Tabela 3.3 - Principais características dos parâmetros do sistemas de lodos ativados utilizados em efluentes industriais	26
Tabela 3.4 - Investigação do sistema MBBR combinado com outras tecnologias de tratamento	30
Tabela 3.5 - Principais vantagens e desvantagens do processo tecnológico MBBR.....	31
Tabela 3.6 - Principais tipos de processos oxidativos avançados.....	33
Tabela 3.7 - Estudo de processos utilizados no tratamento de efluentes gerados na produção do biodiesel e efluentes similares.	40
Tabela 4.1 - Datas das campanhas de amostragem do efluente da produção de biodiesel.....	43
Tabela 4.2 - Reagentes utilizados nos ensaios de oxidação avançada.....	44
Tabela 4.3 - Equipamentos utilizados nas análises das amostras do sistema MBBR e nos ensaios de oxidação avançada.	45
Tabela 4.4 - Composição da solução de nutrientes utilizada pela método de <i>Zahn Wellens</i> . .	46
Tabela 4.5 - Composição da solução de nutrientes utilizada para os ensaios de biodegradação anaeróbia Owen.	48
Tabela 4.6 - Resumo dos parâmetros de projeto	49
Tabela 4.7 - Resumo das características do sistema de lodos ativados com aeração prolongada e MBBR.....	51
Tabela 4.8 – Características do meio suporte	51
Tabela 4.9 – Valores de referência no acompanhamento da operação do sistema biológico MBBR.....	53
Tabela 4.10 - Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de Fenton.	57
Tabela 5.1 - Caracterização das amostras coletadas provenientes do efluente da produção de biodiesel.....	65
Tabela 5.2 - Valores médios dos parâmetros de controle durante a aclimação do sistema biológico.....	71

Tabela 5.3 – Média dos resultados do monitoramento do primeiro mês de operação do sistema de lodos ativados aeração prolongada sem meio suporte	73
Tabela 5.4 - Média dos resultados do monitoramento dos três meses de operação com sistema MBBR.....	78
Tabela 5.5 – Média geral do sistema biológico em operação durante quatro meses.....	85
Tabela 5.6 - Quantidade de biomassa aderida ao suporte (mg/peça).	86
Tabela 5.7 - Resultados da carga orgânica volumétrica	86
Tabela 5.8 - Resultados da relação Alimento / Microorganismo	87
Tabela 5.9 - Resumo do teste com adição de H ₂ O ₂ fracionado.....	88
Tabela 5.10 - Resultados de remoção da DQO (%), COT (%) e consumo de H ₂ O ₂ (%) para os ensaios de Fenton.	89
Tabela 5.11 – Resumo dos resultados dos ensaios de coagulação Fe ³⁺	95
Tabela 5.12 - Resultados de remoção da DQO (%), COT (%) e consumo de H ₂ O ₂ (%) para os ensaios de Foto-Fenton.....	97
Tabela 5.13 - Resultados de remoção da DQO (%), COT (%) e consumo de H ₂ O ₂ (%) para os ensaios de peroxidação/UV.	101
Tabela 5.14 – Caracterização do efluente após os tratamentos combinados.....	104
Tabela 5.15 - Resultados da análise de ecotoxicidade aguda com a bactéria <i>Aliivibrio fischeri</i>	105

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COT	Carbono Orgânico Total
COS	Carga Orgânica Superficial
COV	Carga Orgânica Volumétrica
S.A.O	Separador de Água e Óleo
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
MBBR	<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>
OECD	<i>Organization for Economic Co-Operation and Development</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
rpm	Rotações por minuto
PG-SMARH	Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
ST	Sólidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica

TAS	Taxa de Aplicação Superficial
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	Ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são produtos de grande potencial poluidor e geradores dos mais diversos tipos de impacto ambiental sobre o solo, atmosfera e corpos hídricos. O intenso uso desses combustíveis aumentou a necessidade de investimento em pesquisas que busquem soluções para tais problemas, seja na minimização dos impactos de seu uso, ou no estudo de combustíveis renováveis e menos poluentes. Nesse contexto os biocombustíveis oferecem alguns benefícios, como a redução da emissão de gases que provocam o efeito estufa, a elevada disponibilidade a partir de fontes comuns, características não poluentes, biodegradáveis e que contribuem para a sustentabilidade (PUPPÁN, 2002). Os biocombustíveis, como o biodiesel, podem ser gerados pela conversão de biomassa (óleo) via rota bioquímica e química.

Para a obtenção do biodiesel (FUKUDA *et al.*, 2001), o óleo e a gordura vegetal ou animal são submetidos a uma reação química denominada transesterificação. Nessa reação, óleo e gordura vegetal ou animal reagem na presença de um catalisador, geralmente uma base, com um álcool, geralmente metanol, produzindo os correspondentes ésteres e obtendo-se como subproduto da reação a glicerina.

Normalmente, a geração de efluentes é uma constante nos diferentes processos produtivos. Para o biodiesel não é diferente, utilizando métodos tradicionais de lavagem e purificação dos ésteres, segundo Neves (2011), são necessários pelo menos 3 litros de água por litro de biodiesel produzido.

Ainda segundo Neves (2011), na água de lavagem da purificação de biodiesel pode ser verificada a presença de ácidos graxos livres, provenientes do óleo utilizado no processo, parte do álcool usado em excesso na produção (reação de transesterificação), pequenas quantidades do catalisador utilizado e parte do óleo que não é convertida no processo. Essa combinação de compostos confere ao efluente do biodiesel uma concentração de matéria orgânica de aproximadamente 16.500 mg.L^{-1} de (COT) podendo chegar acima de $100.000 \text{ mg.L}^{-1}$ de (COT), muito superior quando comparada a outros tipos de efluentes, como os de curtumes, frigoríficos e lixiviados de aterros sanitários.

No estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG) definiram a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em Minas Gerais, entre outras providências. Para o parâmetro DQO o tratamento deve ter uma eficiência de remoção de no mínimo 70% mensal e uma média anual igual ou superior a 75% ou atender a um valor máximo permitido (VMP) de 180 mg.L⁻¹. Os processos biológicos comumente utilizados para tratar efluentes da produção de biodiesel, apesar de removerem grande quantidade de matéria orgânica, não conseguem atender a legislação vigente de lançamento de efluentes ou até mesmo aos requisitos necessários para o reúso.

A elevada complexidade e variabilidade do efluente da produção de biodiesel, somada a presença de substâncias não biodegradáveis, torna o uso dos processos oxidativos avançados, como o reagente de Fenton e foto-Fenton/UV, uma ótima alternativa de polimento no tratamento desses efluentes, podendo contribuir na mineralização das substâncias recalcitrantes. Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ([•]OH), caracterizados pelo elevado potencial de oxidação, superior a oxidantes como o cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio entre outros (MALATO, 2003).

SANTOS, (2014) testou o reagente de Fenton associado a coagulação e floculação obtendo uma remoção global de 60% da DQO utilizando efluente real da produção de biodiesel. Entretanto, em sua pesquisa resultados interessantes foram observados nos ensaios de biodegradabilidade desses efluentes. Apesar de alguns estudos voltados para a tratabilidade dos efluentes da produção do biodiesel em escala laboratorial, a literatura se concentra no processo produtivo, em suas propriedades de produção e no desenvolvimento de variedades vegetais com maior produtividade, sendo escassas e incipientes as pesquisas com o tratamento de efluentes reais da produção de biodiesel.

Nesse aspecto, novos estudos devem ser realizados para aprimoramento do tratamento desse tipo de efluente. Na presente pesquisa, o estudo foi baseado no tratamento dos

efluentes da produção de biodiesel por reator biológico seguido dos processos de oxidação avançada de Fenton, foto-Fenton, coagulação, peroxidação/UV e Fotólise.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral desta pesquisa é a avaliação do tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos com os processos de Fenton e foto-Fenton.

2.2 *Objetivos específicos*

Como objetivos específicos destacam-se:

- Caracterizar físico-quimicamente o efluente gerado na produção do biodiesel;
- avaliar a biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia do efluente da produção de biodiesel;
- dimensionar um reator biológico de bancada do tipo lodos ativados convencional com e sem leito móvel para o tratamento biológico dos efluentes de biodiesel;
- avaliar a tratabilidade do efluente de biodiesel pelo sistema de reator biológico com e sem leito móvel seguidos pelos processos de Fenton e foto-Fenton;
- delinear as condições experimentais ótimas para os processos oxidativos avançados, Fenton e foto-Fenton/UV;
- caracterizar físico-quimicamente os efluentes tratados pelos diferentes processos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Biodiesel no Brasil*

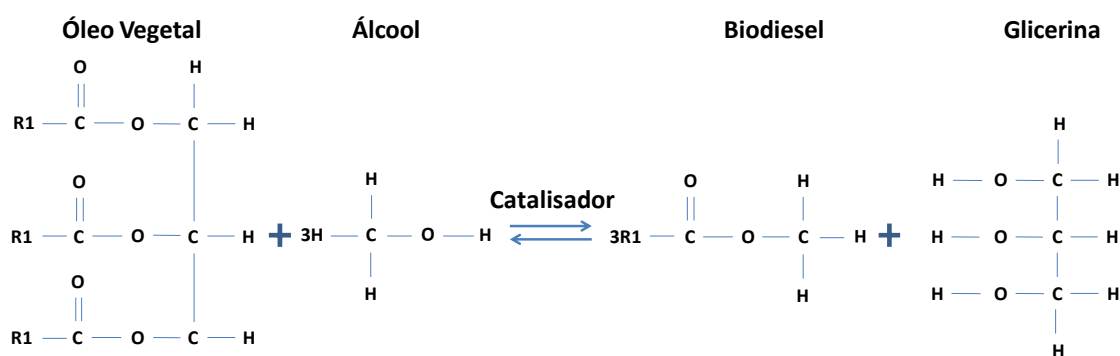
A primeira utilização de combustíveis a base de biomassa no Brasil aconteceu entre as décadas de 70 e 80 pelo Proálcool e pelo programa de produção de óleos vegetais para fins carburantes (Pro-óleo), elaborado pela comissão nacional de energia em resposta ao desabastecimento de petróleo durante a crise nestes anos (GOLDEMBERG, 2004).

No Brasil, os investimentos na produção deste biocombustível aumentaram a capacidade de produção de 763 m³.d⁻¹ em 2005 para 21.163 m³.d⁻¹ em 2014 (ANP, 2014). Até o final de 2014 existiam 58 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil (ANP, 2014).

Segundo Mitre (2012) em 13 de janeiro de 2005, foi sancionada a Lei nº 11.097 (ANP, 2014), que permitiu a mistura de 2% de biodiesel ao diesel (B2) e estipulou prazo de 3 anos para a mistura se tornar obrigatória no território brasileiro. Em 2013, 8 anos após a promulgação da lei, o percentual obrigatório de mistura seria de 5% (B5), o que foi antecipado para 2010, porém a medida provisória nº 647, de 28 de maio de 2014 (ANP, 2014), foi convertida na Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014 (ANP, 2014), por meio da qual o percentual obrigatório do biodiesel misturado ao óleo diesel passou de 5% para 6% a partir de 1º de julho de 2014. Atualmente o percentual obrigatório do biodiesel misturado ao óleo diesel é de 7%. De forma proporcional, aumentando a produção de biodiesel, haverá um aumento na produção de efluente proveniente da produção deste biocombustível.

Para produção do biodiesel diversos álcoois podem ser utilizados nas reações de transesterificação de óleos vegetais, porém, os melhores resultados são obtidos quando álcoois de cadeia curta são utilizados, sendo assim, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol (MOURA, 2010). A Figura 3.1 representa um esquema da reação de transesterificação por catálise da produção do biodiesel.

Figura 3.1 – Esquema da reação de transesterificação da produção do biodiesel.



Adaptado de Fonte: (PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012)

Grande parte do biodiesel no Brasil é produzido a partir de semente de oleaginosas principalmente da soja, mas existe um crescimento considerável do uso de gordura animal. Na Tabela 3.1 são apresentados os tipos de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil de 2007 a 2012, segundo a ANP (2013). Os dados de utilização de matéria-prima em m³ dos anos de 2013 e 2014 não foram liberados até o presente momento.

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil de 2007 a 2012.

Matéria-prima (m ³)	Ano					
	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Óleo de soja	353.233	967.326	1.250.590	1.980.346	2.171.113	2.105.334
Óleo de algodão	1.904	24.109	70.616	57.054	98.230	116.736
Gordura animal ¹	34.445	154.548	255.766	302.459	358.686	458.022
Outros materiais						
Graxos ²	18.423	31.655	37.863	47.781	44.742	39.805
Total	408.005	1.177.638	1.614.834	2.387.639	2.672.771	2.719.897

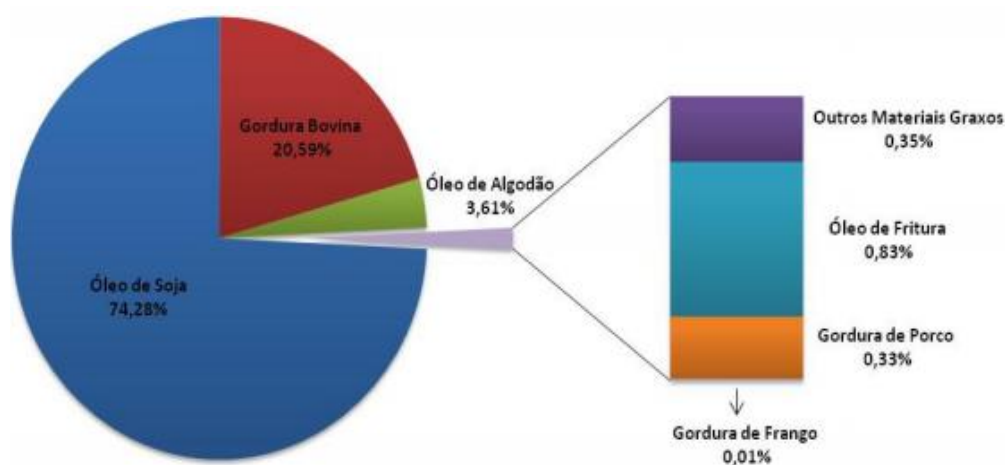
¹Inclui gordura bovina e gordura de porco.

²Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais, graxos.

Fonte: Adaptado de (ANP, 2013).

É possível constatar a significativa utilização do óleo de soja como matéria-prima principal na produção do biodiesel a nível nacional (Tabela 3.1 e Figura 3.2). Destaca-se ainda a utilização de gordura de frango que não era contabilizada até final de 2013, porém deve-se destacar que sua utilização é bastante inferior quando comparada com o óleo de soja.

Figura 3.2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel em novembro/2014



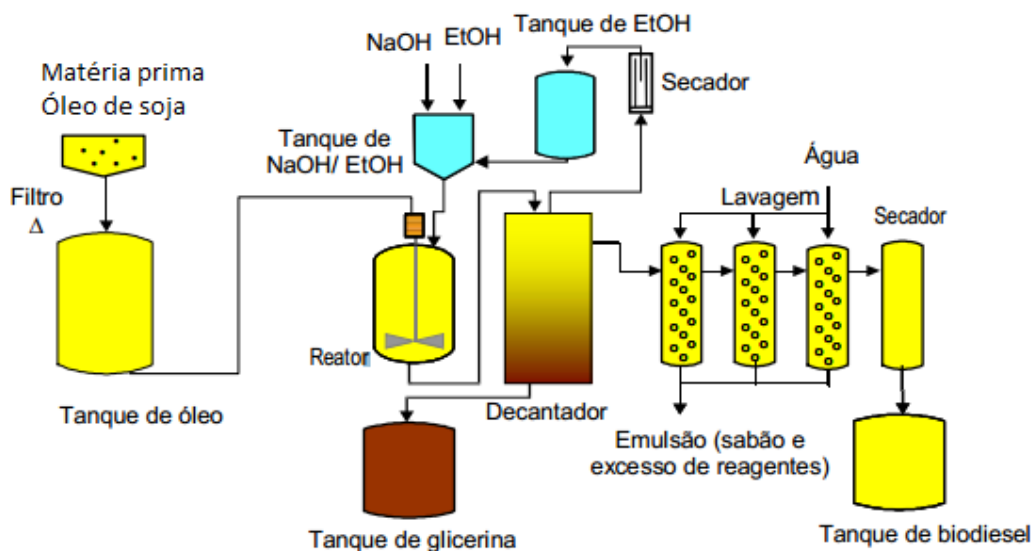
Fonte: (ANP, 2014).

O processo simplificado da produção de biodiesel por transesterificação alcalina é mostrado na Figura 3.3. Os principais passos do processo são a preparação da matéria-prima, a reação de transesterificação, a separação da fase de éster (biodiesel bruto) do metanol/etanol e glicerina, a purificação da fase de éster, e a separação do biodiesel a partir do efluente.

Após a reação de transesterificação, o glicerol é removido dos ésteres metílicos por decantação (KNOTHE et al., 2006). No entanto, para atender os critérios de qualidade estabelecidos na resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 é realizada uma etapa de purificação, para a remoção de qualquer quantidade de resíduos tais como glicerol, álcool, sabão e catalisador, que tenham ficado no biodiesel. Essa purificação é realizada por uma lavagem aquosa. Nessa etapa de lavagem que são gerados os efluentes da

produção de biodiesel com alto teor de matéria orgânica e óleos e graxas. Uma lavagem a seco é realizada para retirar o resíduo de água, proveniente da lavagem aquosa.

Figura 3.3 - Processo simplificado da produção de biodiesel por transesterificação alcalina.



Fonte: Adaptado:(CHRISTOFF, 2006)

3.2 Caracterização do efluente de Biodiesel

A Tabela 3.2 apresenta os principais parâmetros de caracterização dos efluentes da produção de biodiesel, gerados através da transesterificação alcalina, caracterizados por diversos autores. O efluente da lavagem do biodiesel poderá apresentar diferentes composições e características, que irão depender da matéria-prima e insumos utilizados e do tipo de processo produtivo aplicado.

Tabela 3.2 - Parâmetros de caracterização do efluente de biodiesel do processo de transesterificação alcalina.

Matéria-prima	Parâmetro				Referência
	pH	DQO (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	O&G (mg.L ⁻¹)	
Óleo de fritura usado.	10,44	16.500		500	(BONI <i>et al.</i> , 2007)
Óleo de fritura usado	6,7	18.300			(BERRIOS <i>et al.</i> , 2011)
Óleo de fritura e óleo de palma	8,9	30.900		6.000	(CHAVALPARITE e ONGWANDEE, 2009)
Óleo de soja	5,5 - 9,0	≤1.000		≤1.000	(JARUWAT <i>et al.</i> , 2010)
Óleo de palma	8,5 - 10,5	60.000 – 150.000		7000 – 150.000	(RATTANAPAN <i>et al.</i> , 2011)
Óleos de soja e algodão	2,96	127.000		124.000	(NEVES, 2011)
Óleo de fritura usado	8,5	640.000	160.000	3.000	(SANTOS, 2014)
Óleo de soja, algodão e gordura bovina	5,5-2,0	8.800-4.500	1.500-750	1.000	(SANTOS, 2014)

Geralmente, o efluente da lavagem do biodiesel apresenta coloração branca opaca, elevados teores de sólidos, sais solúveis (cloreto e sulfato) e matéria orgânica, além da presença de ácidos graxos, sabões, álcool, glicerina, e baixas concentrações de nitrogênio.

É importante destacar que SANTOS, (2014) realizou um estudo com efluentes da produção de biodiesel de duas indústrias, que utilizavam matéria-prima e processos produtivos distintos. Pode-se observar na Tabela 3.2 uma diferença de resultados na caracterização do efluente entre as duas indústrias, com destaque para os elevados valores de DQO, COT e O&G.

3.2.1 Tratamento do efluente biodiesel

A maioria dos estudos sobre biodiesel estão concentrados no processo produtivo, desenvolvimento de variedades vegetais com maior produtividade, análise de problemas relacionados com cultivo da matéria-prima, propriedades de produção, potencial energético, estabilidade térmica, condições ideais de armazenamento e níveis de emissões atmosféricas. Poucos estudos são desenvolvidos na investigação de novas tecnologias de tratamento do efluente do biodiesel, principalmente no que diz respeito à utilização de efluentes reais, de plantas com expressivo volume de produção.

Siles (2010) e colaboradores com o objetivo de reduzir o teor de matéria orgânica acidificaram um efluente contendo uma mistura de glicerol e água residual proveniente da fabricação do biodiesel a partir de óleo de fritura. O efluente foi acidificado com ácido sulfúrico comercial até um pH final ≤ 4 e centrifugado a 8000 rpm durante 5 min. Esta etapa permitiu uma redução de resíduos de 3,8% presente no efluente. Posteriormente o efluente, foi neutralizado pela adição de NaOH e posteriormente submetido a eletrocoagulação, alcançando uma eficiência global de 45% de remoção da DQO.

Meneses (2012) também estudou o tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação, no entanto seguida de flotação. Segundo Meneses (2012), a combinação desses processos mostra-se como uma técnica bastante promissora,

alcançando em seu estudo uma redução da DQO de 45% e remoção da cor aparente do efluente.

Uma série de 5 métodos envolvendo processos físico-químicos foram estudados por Goldani (2008) e colaboradores para tratamento da água de lavagem do biodiesel. O efluente era proveniente de uma produção que utiliza como matéria-prima o óleo de soja e metanol e como catalisador na reação de transesterificação o hidróxido de sódio. Os cinco métodos de tratamento avaliados pelos pesquisadores foram: tratamento com uma solução de ácido acético 0,01%, (método 1); tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% seguido de uma filtração em filtro de britas e areia (método 2); tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% seguido de uma filtração em filtro de britas e areia, e com uma membrana filtrante entre camadas (método 3); tratamento em Jar Test com adição de sulfato ferroso como coagulante(método 4); tratamento em Jar Test, com adição de sulfato de alumínio como coagulante (método 5). Esses métodos de tratamento apresentaram 26, 38, 41, 63 e 69% de eficiência de remoção da DQO respectivamente, a qual tinha um valor inicial de 20.250 mg.L⁻¹.

Técnicas de tratamento utilizando Processos Oxidativos Avançados foram estudadas por Santos (2014) e Barcelar-Júnior (2012). Santos (2014) testou o reagente de Fenton associado a coagulação e floculação obtendo uma remoção global de 60% da DQO. Em seu estudo foram realizados ensaios de biodegradabilidade, indicando um efluente passível de ser tratado biologicamente.

Barcelar-Júnior (2012) estudou o Tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel observando eficácia na degradação dos compostos presentes no efluente. Em seu estudo foram alcançados uma eficiência de 80, 78 e 61% de remoção da DQO, DBO e COT, respectivamente, entretanto não houve diminuição da toxicidade.

3.3 Processos Biológicos de Tratamento de Efluentes Industriais

3.3.1 Lodos Ativados

Os tratamentos biológicos mais comuns são o aeróbio o anaeróbio e anóxico: aeróbios, em que microrganismos degradam as substâncias orgânicas por meio de processos de

oxidação com o uso de oxigênio como receptor de elétrons; e anaeróbia, em que os microorganismos anaeróbios decompõem as substâncias orgânicas por meio de oxidação com diferentes aceptores de elétrons (íons com enxofre, nitrato, etc.) ou os processos de fermentação (SPERLING, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2013; MARCELINO, 2014).

O sistema de lodos ativados consiste em uma complexa associação de microorganismos composta por bactérias, protozoários e fungos que oxidam os compostos orgânicos. Essa associação de microorganismos consiste em promover o desenvolvimento de uma cultura microbiológica na forma de flocos (biomassa) em um tanque de aeração (SPERLING, 2012).

Nos reatores biológicos as concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo devem estar em proporções adequadas para possibilitar o crescimento celular sem limitações nutricionais. Com base na composição das células dos microrganismos presentes nestes sistemas, costuma-se exigir uma relação C:N:P mínima de 100:5:1 (METCALF, 1991).

De acordo com SPERLING, (2006) o sistema de lodos ativados pode ser caracterizado como do tipo convencional, ou de aeração prolongada. No sistema do tipo convencional o afluente é primeiramente direcionado para o gradeamento, desarenador, decantador primário e posteriormente para o reator seguindo para o decantador secundário, havendo um retorno do lodo do decantador secundário para o reator, com uma idade média de lodo usualmente da ordem de 4 a 10 dias. Os sistemas de aeração prolongada não utilizam o decantador primário, e a biomassa permanece no sistema por um período maior, da ordem de 18 a 30 dias.

Na Tabela 3.3 mostra os parâmetros de controle de alguns desses sistemas de lodos ativados.

Tabela 3.3 - Principais características dos parâmetros dos sistemas de lodos ativados utilizados em efluentes industriais

Tipo de tratamento	Tipo de efluente	COV kg DBO. (m ³ .dia) ⁻¹	TDH	Relação A/M kgDBO. (kgSSVTA.d) ⁻¹	SSV	Vazão de O ₂ (mg.L ⁻¹)	IVL	Eficiência de Remoção	Referência
Flotadores por ar difuso seguido por lodos ativados	Complexo industrial do setor de produtos alimentícios e biodiesel.	0,68	15 dias	0,49	0,818(kg.m ⁻³)	0,3-3,5	348	79-89 (%)DQO	(MOISÉS, 2011)
Lodos Ativados Convencional	Tratabilidade do efluente papelero Kraft	*	20 h	*	2.790 -3.500 (mg.L ⁻¹)	6,0	53-109	50 (%) DQO	(CORDI, 2008)
Lodos Ativados Convencional	Tratabilidade de águas residuárias de Indústrias Petroquímicas	0,63	3,8 dias	0,17	3.000 -3.500 (mg.L ⁻¹)	2,0-2,5	150-200	85% DQO	(HILSDORF, 2008)
Lodos Ativados Convencional	Indústria alimentícia. Abate bovino	0,57	3,3 dias	0,15	2500-4000	2,5	177	97% DQO	(YANO, 2012)
Lodos Ativados Convencional	Efluente da Refinaria de petróleo	*	12 h	*	2.000	2,0	50-67	85-95%	(MACHADO, 2010)

*Não informado

3.3.2 Tecnologia MBBR

O reator biológico de leito móvel também conhecido como *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR), foi desenvolvido na Noruega pela companhia norueguesa Kaldnes Miljoteknologi, no final dos anos 80 e início dos anos 90. A tecnologia MBBR tem sido um enorme sucesso em todo o mundo para o tratamento de águas residuais municipais e industriais (RUSTEN *et al.*, 2006).

O reator biológico com leito móvel (MBBR) é um processo de tratamento biológico, embasado no processo convencional de lodos ativados, tendo como principais vantagens em relação aos lodos ativados convencionais, a aplicação em reatores já implantados com dificuldades de tratamento, e o fato da formação de biofilme aderido aos suportes ser mais resistente a variações na composição do afluente, choques de carga, pH, temperatura e toxicidade. A biomassa é cultivada em pequenos elementos de suporte, de baixa densidade em relação à água que são mantidos em movimento, juntamente, com o fluxo de água no interior do reator (ODEGAARD *et al.*, 1994).

Jahren (2002), utilizou o MBBR em escala laboratorial, para analisar o tratamento de efluente do branqueamento de uma fábrica de celulose e papel Finlandesa. O reator foi alimentado com efluente até 58% de seu volume total (8,55 L), e inoculado com lodo ativado (36 g de SSV – Sólidos Suspensos Voláteis) de uma planta mesofílica de tratamento de águas residuárias de uma fábrica de papel. Foram utilizados meio suporte de densidade igual a 0,95 g/cm³, com 10 mm de diâmetro e 7 mm de altura. Inicialmente o reator foi operado com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 30 h, reduzido gradualmente para 14 h, após 70 dias de operação. A eficiência de remoção obtida foi 60 – 65% da DQO solúvel e de 74 – 76% de DBO solúvel ao longo de todo experimento, atingindo taxas de degradação de 1,5 – 2,4 kg DQO solúvel/(m³.d). O tratamento foi capaz de remover 70% do nitrogênio e 40 – 45% de fósforo, além de contribuir para o aumento da biodegradabilidade do efluente, elevando a relação da DQO solúvel/DBO solúvel de 2,0 para 3,1.

No Centro Experimental de Tratamento de Esgoto CETE-Poli/UFRJ, Izquierdo (2006), utilizou em sua pesquisa reatores MBBR com meio suporte de maior área superficial

específica, diminuindo a quantidade de peças dentro do reator. Esses suportes possuíam $0,0222 \text{ m}^2$ por peça e área superficial total equivalente a $443.50 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Neste estudo utilizou-se um reator de 1 m^3 com 20.000 peças, e tempo de detenção hidráulica de 9,5 e 6,4 h, alcançando uma eficiência média de remoção da DQO de 88-93%. O volume utilizado de suporte para preenchimento do reator foi de apenas 20%, ao passo que na literatura aplica-se de 30% a 70% do volume do reator. Um exemplo é o trabalho de Leiknes e colaboradores (2007) que utilizaram suportes do tipo K1, fornecido pela AnoxKaldnes AS, Noruega, para preenchimento de 70% do volume do reator alcançando uma área superficial específica de $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Com esse mesmo meio suporte, tipo K1 fornecido por AnoxKaldnes, Ivanovic e colaboradores (2008) estudaram quatro reatores MBBR em série, com volume preenchido de 67% do volume de cada reator (65 L), resultando em uma área de crescimento específico para o biofilme de $335 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Os reatores foram alimentados com efluente doméstico e funcionaram com TDH de 4h, com uma eficiência na remoção da DQO de 85%.

Em seu experimento Oliveira (2008) utilizou suportes de $0,011605 \text{ m}^2/\text{peça}$ e 55.000 peças contidas em 1 m^3 de um reator tratando esgoto doméstico. E considerando apenas a área interna do suporte obteve uma área superficial específica de $600 \text{ m}^2/\text{m}^3$. O volume utilizado de suporte para preenchimento do reator foi de apenas 20% do volume do reator, o TDH de 5,5 h, e a eficiência média de remoção alcançada da DQO foi de 81%.

O reator MBBR utilizado junto a outros processos pode contribuir para o aumento da eficiência de tratamento de efluentes de difícil degradação. Xing e colaboradores (2014) combinaram os processos biológicos MBBR anaeróbio, seguido do MBBR aeróbio e finalizado por ozonização assistida por peróxido de hidrogênio, para o tratamento de um efluente farmacêutico com DQO inicial de 6.800 mg.L^{-1} . O sistema completo alcançou 99,2% e 98,7% de eficiência para a remoção da DQO e cor, respectivamente.

Dependendo do tipo de efluente a ser tratado, o uso combinado de tecnologias além de aumentar a eficiência no tratamento, contribui para uma possível redução no tempo de

detenção hidráulica (TDH). A Tabela 3.4 demonstra um breve resumo dos estudos de investigação do sistema MBBR combinado com outras tecnologias de tratamento.

Tabela 3.4 - Investigação do sistema MBBR combinado com outras tecnologias de tratamento

Tipo de efluente	Tratamento adotado	Resultados	Referência
Efluente real - Fábrica de pesticidas	MBBR combinado com o pré-tratamento por Fenton.	Redução de COD de 33.700 para 9.300 mg/L por reagente Fenton, em seguida, foi tratado com o MBBR com uma remoção em torno de 70%.	(CHEN <i>et al.</i> , 2007)
Efluente doméstico	Biorreator de membrana e biofilme	Efluente tratado apresentou remoções médias em torno de 85-90% para DQO.	(LEIKNES e ODEGAARD, 2007)
Lixiviado de aterro sanitário.	MBBR anaeróbio seguido de MBBR aeróbio	Remoção simultânea da DQO e amônia. Contribuição de 80-92% de remoção da DQO pelo MBBR anaeróbio e de 3-12% pelo MBBR aeróbio, em relação a eficiência total	(CHEN <i>et al.</i> , 2008)
Efluente doméstico	4 reatores MBBR em série e Biorreator de membrana	TDH no sistema MBBR de apenas 4 h com alcance de nitrificação completa e eficiência de 76% na remoção da DQO.	(IVANOVIC e LEIKNES, 2008)
Efluente doméstico	MBBR e sistemas MBR	Um sistema MBBR com zona anóxica e um sistema MBR com zona aeróbia. Tiveram um eficiência na remoção da DQO de 90,9 e 90,7 % respectivamente	(LEYVA-DÍAZ <i>et al.</i> , 2013)

Cabe ressaltar que a comparação da eficiência entre processos de tratamento deve levar em conta diversos fatores que podem interferir nos resultados, como por exemplo, a composição diversificada de efluentes de uma mesma tipologia industrial que utiliza diferentes insumos.

O uso dos reatores MBBR, combinados ou não com outros processos, apresentam vantagens e desvantagens que devem ser observadas no estudo de viabilidade de implantação do processo. De acordo com Dezotti (2011) são apresentadas na Tabela 3.5 algumas vantagens e desvantagens do uso dos reatores MBBR.

Tabela 3.5 - Principais vantagens e desvantagens do processo tecnológico MBBR

Vantagens	Desvantagens
Pode ser aplicado em estações de tratamento já existentes, sendo muitas vezes utilizado para melhorar o desempenho destas estações.	Alto gasto energético com aeração, responsável pelo suprimento de oxigênio para consórcio microbiano, e movimentação dos suportes no interior do reator.
Diferentemente do processo convencional de lodos ativados, não necessita da etapa de reciclo de lodo, visto que a biomassa cresce aderida a suportes móveis.	Caso o sistema não seja bem projetado, podem ocorrer problemas de natureza hidrodinâmica, como a formação de regiões estagnadas (zonas mortas).
Permite a redução de custo de implantação, justamente por dispensar etapas existentes nos processos convencionais.	O alto investimento inicial para construção do reator e principalmente para aquisição dos suportes móveis (biomedias) patenteados.
Contrariamente aos reatores de leito fixo, não há comatação do leito, o que dispensa ciclos de limpeza.	
Possibilidade de se utilizar sistemas reduzidos e compactos, além de dispor de grande flexibilidade.	

Vantagens	Desvantagens
Menor sensibilidade a choques de carga orgânica e hidráulica.	
O biofilme aderido aos suportes é mais resistentes a variações na composição do afluente, choques de carga, pH, temperatura e toxicidade.	

Fonte: adaptado (DEZOTTI, 2011).

3.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados têm como princípio a oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, e/ou potencializar a biodegradação dos compostos orgânicos persistentes ou utilizados como processo de polimento.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são caracterizados pela geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), por meio da decomposição do agentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na presença de um catalisador, como por exemplo os íons Fe^{2+} em meio ácido (AMORIM, 2007; OLLER *et al.*, 2011; MARCELINO, 2013). Por adquirirem a capacidade de produzir o radical hidroxila, também fazem parte dos POA, alguns processos combinados com radiação ultravioleta ou visível, como o foto – Fenton e a fotocatalise.

A Tabela 3.6 exemplifica os principais tipos de processos oxidativos avançados aplicados atualmente. Nesses processos a formação do radical hidroxila é a etapa chave para eficiência das reações de degradação.

Tabela 3.6 - Principais tipos de processos oxidativos avançados

Processos Oxidativos Avançados	Reagentes
Ozonização	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
Fotólise de H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV
Reagente de Fenton	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
Foto-Fenton	Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV
Fotocatálise	TiO ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

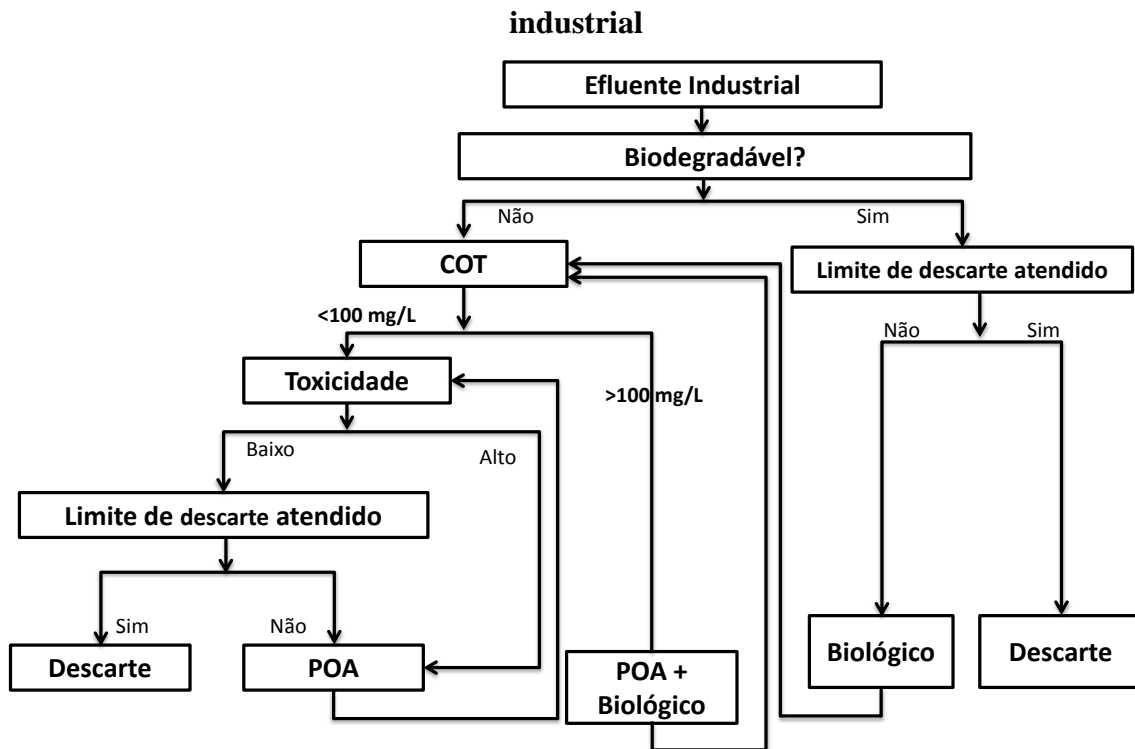
Fonte: Adaptado de (GAMA, 2012).

Os processos baseados na reação de Fenton têm sido estudados para aplicação a degradação de diversas classes de contaminantes orgânicos presentes em diversos tipos de efluentes industriais (PIGNATELLO, 2006), por sua simplicidade e bons resultados encontrados para seu uso (DEZOTTI, 2008).

A elevada complexidade e variabilidade do efluente da produção de biodiesel, somada a presença de substâncias não biodegradáveis, torna o uso do reagente Fenton uma ótima alternativa, podendo contribuir na mineralização dessas substâncias.

Diversas formas de combinação dos POA com outros processos de tratamento de efluentes podem ser realizadas para o aumento do desempenho global dos sistemas (AUGUGLIARO *et al.*, 2006). A Figura 3.4 mostra um esquema das possíveis rotas de tratamento combinados de um efluente industrial.

Figura 3.4 - Esquema das possíveis rotas de tratamento para um efluente industrial



Fonte: Adaptado(OLLER *et al.*, 2011).

3.4.1 Reagente de Fenton

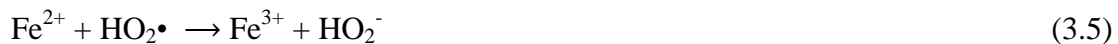
Os radicais hidroxilas são reagentes não seletivos que podem muitas vezes levar à oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, e/ou potencializar a biodegradação dos compostos orgânicos persistentes, através do aumento da biodegradabilidade.

O Reagente de Fenton é caracterizado pela mistura de ferro e peróxido de hidrogênio em meio ácido, conforme descrito na Equação 3.1 a seguir.



Em meio aquoso, devem ser consideradas outras reações que decorrem da mistura de ferro e peróxido de hidrogênio (TARR, 2003), conforme as Equações 3.2 a 3.7:





Kallel (2009) em seu estudo do tratamento do efluente gerado na produção do óleo de oliva, utilizou o reagente de Fenton com 20 g.L⁻¹ de ferro metálico e adições sucessivas H₂O₂, pH inicial de 4,8, por um período de 24 h. Com aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, o sistema apresentou uma melhora na degradação da matéria orgânica, mas, quando excessivas doses foram acrescentadas, houve um efeito adverso sobre o desempenho de degradação da matéria orgânica. Esse comportamento se deve a ação do H₂O₂ como sequestrante de radicais hidroxilas, quando em excesso na solução, formando espécies com menor poder de oxidação (Equação 3.7). Ainda assim, o processo alcançou uma eficiência de 60% de remoção da DQO, partindo de uma carga inicial de 128.000 mg.L⁻¹.

Em seu estudo Marcelino e colaboradores (2013) utilizaram o processo de Fenton e Fotocatálise com TiO₂ para degradação do corante vermelho reativo 195. Foram utilizados 25mg.L⁻¹ de Fe²⁺ (aplicado na forma de FeSO₄.7H₂O) e diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio, alcançando-se eficiência superior a 98% em 2,5 minutos de reação de Foto-Fenton (Fenton/UV) e superior a 95% pela reação de Fenton.

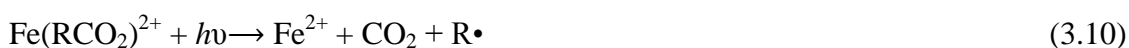
Uma desvantagem do processo Fenton é a geração de lodo indesejável ao final do processo, principalmente quando utilizadas dosagens de ferro em excesso (RIBEIRO, 2009). Dessa forma, no processo de Fenton, a dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia e para melhorar a relação custo-benefício do tratamento, e varia de acordo com o tipo e características do efluente. Enquanto a quantidade de peróxido de hidrogênio é importante no sentido de obter a melhor eficiência de degradação, a concentração de ferro exerce influência sobre a cinética da reação. Entretanto, a presença desses reagentes em excesso pode ser prejudicial, pois ambos

podem capturar radicais hidroxila até o ponto onde o peróxido é consumido tornando a reação ineficiente (MALATO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2014).

No processo de Fenton pode acontecer a coagulação química por íons de Fe^{3+} formados. Esse processo pode ser responsável pela remoção de parte da matéria orgânica presente no efluente (AMORIM, 2007). A fim de evitar esse fenômeno, vários autores trabalharam para diminuir a quantidade desse reagente adicionada ao efluente. Essa coagulação chega a ser indesejável, pois o aprisionamento do ferro, que precipita junto com a matéria orgânica, torna-o indisponível para reação oxidativa e a remoção da matéria orgânica é realizada de forma física não havendo a mineralização da mesma pela reação de Fenton.

3.4.2 Foto-Fenton

A eficiência do processo na oxidação de contaminantes orgânicos é consideravelmente aumentada na presença de irradiação ultravioleta ou visível (PIGNATELLO, 1992). A reação de Fenton quando combinada com radiação ultravioleta (UV) aumenta a taxa de degradação dos poluentes devido à regeneração conseguida por meio da foto-redução do ferro férrico (Fe^{3+}) (RIBEIRO, 2009) como pode ser observado nas (Equações 3.8 a 3.11):



O foto-Fenton tem como desvantagem o consumo energético associado ao gasto com a radiação ultravioleta e o custo da lâmpada utilizada. Porém tem como vantagens quando comparado com o processo Fenton, maior eficiência de degradação de poluentes e a menor geração de lodo químico.

A dosagem de reagentes (ferro e peróxido de hidrogênio) no processo foto-Fenton também deve ser investigada para confirmar uma boa relação custo-benefício do

tratamento, que varia de acordo com o tipo e características do efluente (RIBEIRO, 2009). A temperatura da reação também influencia no processo de tratamento. O aumento da temperatura favorece as cinéticas de reações até o ponto onde o peróxido de hidrogênio é consumido ineficientemente (MALATO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2014). A otimização da dosagem de ferro deve ser realizada para cada efluente e levar em conta a geometria do reator utilizado (MALATO *et al.*, 2009) dentre outros fatores, pois o aumento da concentração de ferro no sistema aumenta a velocidade da reação. Essa relação, porém, não é proporcional, pois o ferro em excesso pode inibir a dispersão da radiação no meio reacional, além de funcionar como sequestrante de radicais formados e gerar lodo em excesso ao final do tratamento.

A dosagem ideal de peróxido de hidrogênio também deve ser encontrada considerando que dosagens baixas podem interferir na eficiência das reações de foto-Fenton enquanto dosagens excessivas contribuem para gastos desnecessários e competição por radicais hidroxilas.

A radiação UV é composta por uma região de espectro eletromagnético entre os comprimentos de onda 100 e 400 nm, sendo subdividida em UV-A, UV-B e UV-C que correspondem às faixas de 315-400 nm, 315-280 nm e 280 – 200 nm, respectivamente, sendo que a quantidade de energia emitida é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Segundo Alves (2003), as lâmpadas de baixa pressão de mercúrio são as universalmente aceitas como as mais eficientes e efetivas, sendo que a principal razão de sua aceitação se deve ao fato que aproximadamente 85% de sua energia estão no comprimento de onda de 254 nm.

Existem pouquíssimos trabalhos na área de tratamento de efluentes da produção de biodiesel abordando o processo de foto-Fenton, em sua maioria os efluentes estudados são provenientes da indústria de fármacos, efluentes sintéticos ou efluentes da indústria têxtil.

GRANGEIRO *et al.*, (2014) realizaram um estudo com efluente da produção do biodiesel utilizando os processos Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂. Dentre os processos estudados, o processo UV/H₂O₂ foi o mais eficiente, reduzindo em torno de 90% a

turbidez e 80% a DQO. O estudo também abordou o ensaio de fitotoxicidade em sementes de alface, obtendo uma redução significativa da toxicidade do efluente após os tratamentos. Valores de remoção da DQO acima de 80% foram obtidos por (HINCAPIÉ-MEJÍA *et al.*, 2011) utilizando um reator UV.

3.5 Tratamento de efluentes da produção de biodiesel

Recentes metodologias têm sido estudadas para o tratamento de efluentes da produção de biodiesel, com destaque para a acidificação e coagulação como os métodos mais estudados.

Os processos oxidativos avançados têm se mostrado alternativas eficientes para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes e têm sido amplamente estudados pela comunidade acadêmica internacional e nacional (PEREZ-MOYA *et al.*, 2010; MICHAEL *et al.*, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2013; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). A fim de minimizar os custos envolvidos e aproveitar as vantagens dos dois tratamentos, as combinações de POA e processos biológicos também têm sido considerados e avaliados por muitos pesquisadores (MALATO *et al.*, 2009; VILAR *et al.*, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2013).

Os POA podem ser utilizados como pré-tratamento, para aumentar a biodegradabilidade (LEDEZMA ESTRADA *et al.*, 2012) e/ou diminuir a toxicidade ou como um pós-tratamento/polimento (ROSAL *et al.*, 2008; ABDELMELEK *et al.*, 2011) para degradar os compostos persistentes não removidos nas etapas anteriores (OLLER *et al.*, 2011).

Um resumo das técnicas atuais mais utilizadas no tratamento de efluentes de biodiesel e outros tipos de efluentes mostrando as eficiências, vantagens e desvantagens dessas técnicas é apresentado na Tabela 3.7.

Podem ser observados na Tabela 3.7 estudos recentes de processos oxidativos avançados com outros tipos de tratamento, como tratamento biológico, e processos físico-químicos (OLLER *et al.*, 2011; LEDEZMA ESTRADA *et al.*, 2012), a fim de

diminuir custos, maximizar a eficiência de tratamentos já existentes e viabilizar a utilização dos tratamentos avançados em escala industrial.

Diante dos resultados satisfatórios de biodegradabilidade e reagente de Fenton obtidos por (SANTOS, 2014), e da literatura escassa e incipiente, o desenvolvimento da presente pesquisa é justificável e considerado inovador.

Tabela 3.7 - Estudo de processos utilizados no tratamento de efluentes gerados na produção do biodiesel e efluentes similares.

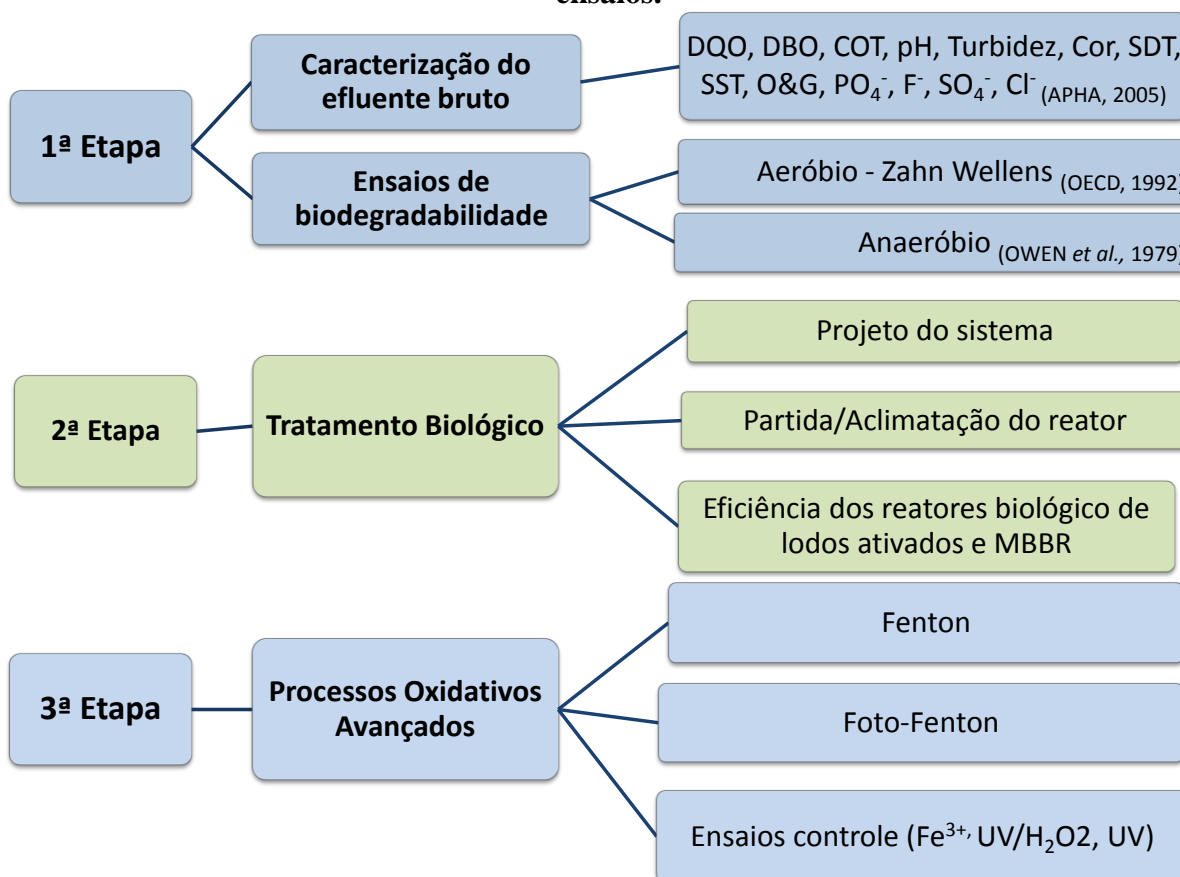
Tratamento	Tipo de Efluente	Vantagens	Desvantagens	Eficiência	Referências
Tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio)	Efluente real da produção de biodiesel. Matéria – prima óleo de fritura	Baixo custo operacional. Baixo investimento inicial para instalação do processo. Boa capacidade para degradar as moléculas biodegradáveis e solúveis.	Sistemas aeróbios podem requerer grandes áreas para implantação. Velocidade de digestão é lenta (da ordem de dias ou semanas).	> 60% de remoção da DQO	(SUEHARA <i>et al.</i> , 2005)
Acidificação + Coagulação química + Eletrocoagulação	Efluente real de biodiesel. Matéria-prima Óleo de fritura e óleo vegetal	Curto tempo de retenção e pouca água contida no lodo produzido.	As principais desvantagens são a necessidade de substituição dos eletrodos, o custo da energia elétrica, que pode tornar o método inviável em alguns locais, e a possibilidade de passivação do eletrodo.	Remoção de 52% a 98% da DQO	(NGAMLERDPO KIN <i>et al.</i> , 2011)
Acidificação + Coagulação química + Flotação por ar dissolvido	Efluente real da produção da Biodiesel Matéria-prima Óleo de palma	Lodo mais Concentrado	Operação e manutenção mais complexa. Requerem equipamentos para a geração de micro bolhas. Maior consumo de energia	Remoção de SST entre 90 e 100%, da DQO de 98% e óleos e graxas de 99%.	(RATTANAPAN <i>et al.</i> , 2011)
Fenton + Coagulação e Flocculação	Efluente real de Biodiesel Matéria-prima Óleo de soja	Eficiência na remoção de matéria orgânica, cor e turbidez	Formação de lama e remoção insuficiente para lançamento	Remoção >60% de DQO	(SANTOS, 2014)

Tratamento	Tipo de Efluente	Vantagens	Desvantagens	Eficiência	Referências
Coagulação – Floculação + Oxidação eletroquímica	Efluente real de Biodiesel óleos de soja e algodão por processo contínuo e batelada	Eficiência na remoção de matéria orgânica	Custo de processos combinados	Remoção > 80% DQO	(NEVES, 2011)
ASBR – Reator anaeróbio operado em batelada	Biodiesel em escala de laboratório Matéria-prima Óleo de soja	Operação simples, sistema estável e obtenção de metano	Zonas mortas e alto tempo de sedimentação	Remoção de > 70%	(COTRIM, 2009)
Coagulação com sulfato de alumínio e Quitosana	Efluente real de biodiesel. Matéria- prima Óleo de soja	Lodo de quitosana biodegradável	Concentração residual do alumínio na água e custo do kg da quitosana	Remoção de 50% DQO	(GUIMARÃES, 2013)

4 MATERIAL E MÉTODOS

A presente pesquisa é o segundo trabalho desenvolvido no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, no estudo da tratabilidade do efluente da produção do biodiesel. O primeiro trabalho desenvolvido no Departamento de Engenharia tinha como abordagem o processo combinado Fenton e coagulação realizado por (SANTOS 2014). A abordagem realizada compreendeu em três etapas: 1º etapa - caracterização do efluente e a realização dos ensaios de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, 2º etapa – Tratamento biológico; 3ª etapa - avaliação do pós-tratamento através dos processos de oxidação avançada (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Disposição dos procedimentos experimentais por etapas de realização dos ensaios.



Todas as etapas da pesquisa foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais. Os materiais, reagentes e metodologias utilizadas para os ensaios de tratamento do efluente da produção de biodiesel e análises envolvidas estão descritos a seguir.

4.1 Amostragem e Caracterização do Efluente

O efluente utilizado neste estudo foi proveniente de uma indústria do estado de Minas Gerais com capacidade autorizada de produção de 422,73 m³. dia⁻¹, com produção média em 2014 de 150 m³.dia⁻¹. Os efluentes líquidos foram obtidos do processo de purificação do biodiesel através do processo de transesterificação alcalina, após acidificação e do sistema separador de água e óleo (SAO). A empresa opera em fluxo contínuo, e utilizando como matéria-prima principal o óleo de soja e de algodão e sebo bovino, e o metanol e KOH como catalisador.

A amostragem do efluente utilizado nesse estudo foi proveniente de sete campanhas, conforme as datas de amostragem apresentadas na Tabela 4.1. As amostragens foram coletadas na forma composta com coleta de alíquotas de 25 litros de efluente a cada hora durante o período de produção diária (10 horas), perfazendo um total de 250 litros de amostra em cada campanha.

Tabela 4.1 - Datas das campanhas de amostragem do efluente da produção de biodiesel.

Número da campanha	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
Data de amostragem	18/10/13	10/10/14	21/12/14	21/01/15	03/02/15	12/02/15	20/02/15

Na indústria em questão, os efluentes da produção do biodiesel são tratados pelos processos de acidificação, separação de água e óleo (SAO), neutralização, coagulação-floculação e, após o recebimento do esgoto doméstico das áreas administrativas, os efluentes seguem para o tratamento biológico composto por reator anaeróbio seguido por reator aeróbio. Na ocasião, os efluentes foram coletados após o SAO, para a presente pesquisa, e as amostras foram mantidas refrigeradas na temperatura abaixo de 4°C até a realização das análises e ensaios.

As análises físico-químicas realizadas para caracterização do efluente em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) foram: Demanda química de Oxigênio (DQO - 5220 D), Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO₅ - 5210 B), , pH, Turbidez - 2130 B, Cor aparente, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT - 2540 C), Sólidos Suspensos Totais (SST - 2540 D), Óleos e graxas (O&G – 5520 A).Carbono Orgânico Total (COT -5310 B) e Nitrogênio total utilizou-se medidor de COT e NT (Shimatzu TOC-

VCPN) e as análises de Fosfatos, Fluoreto, Sulfato, Cloreto, Nitrato foram realizadas por cromatografia iônica (850 Metrom).

Foram realizadas análises de ecotoxicidade aguda com a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, utilizando o equipamento Microtox® Model 500 Analyser (SDI) no efluente bruto, nas amostras pós processos biológico, coagulação, Fenton, foto-Fenton, peroxidação/UV e Fotólise, de acordo com protocolo descrito pelo fabricante e de acordo com a norma técnica da CETESB L 5.227 e norma ABNT:NBR 15.411-3 (REIS, 2014).

4.2 Reagentes e Equipamentos

A Tabela 4.2 apresenta os principais reagentes utilizados nos testes de oxidação avançada. As soluções utilizadas foram preparadas com água ultra pura Milli-Q.

Tabela 4.2 - Reagentes utilizados nos ensaios de oxidação avançada.

Reagente	Descrição	Função
Ácido sulfúrico	Quimex	Ajuste de pH
Hidróxido de sódio	Vetec	Ajuste de pH
Peróxido de hidrogênio 35%	Merck	Reação de Fenton e Foto-Fenton
Sulfato ferroso heptahidratado	Synth	Reação de Fenton e Foto-Fenton
Sulfato férrico	Synth	Coagulação
Metavanadato de amônio	Baker	H ₂ O ₂ residual
Enzima Catalase	Sigma	Remoção do H ₂ O ₂ residual

A Tabela 4.3 mostra os principais equipamentos utilizados nas análises das amostras do sistema MBBR e nos ensaios de oxidação avançada do efluente da produção de biodiesel.

Tabela 4.3 - Equipamentos utilizados nas análises das amostras do sistema MBBR e nos ensaios de oxidação avançada.

Equipamento	Fabricante	Função
Balança analítica AUY Series	Shimadzu	Pesar reagentes
pHmetro DM-22	Digimed	Medir o pH do efluente bruto e ajuste de pH dos efluentes em tratamento
Espectrofotômetro	HACH	Realizar medidas da DQO do efluente
Espectrofotômetro de varredura – Lambda XLS	PerkinElmer	Realizar varredura nos comprimentos de onda de 200-900 nm do efluente
Analizador de Carbono Orgânico Total TOC-VCPN	Shimadzu	Medir o teor de Carbono Orgânico Total, Carbono Inorgânico Total e Carbono Total dos efluentes brutos e tratados
Oxímetro	Hanna	Análise de oxigênio dissolvido
Jar Test - Floc Control II	Poli Control	Ensaio de Fenton
Reator UV comercial com lâmpada de 7 V	SuperPond	Ensaio de Foto-Fenton

4.3 Ensaios de Biodegradabilidade

4.3.1 Ensaios de biodegradabilidade aeróbia

Os testes de biodegradabilidade aeróbia foram realizados através do método de Zahn Wellens (OECD, 1992b) modificado, que indica o consumo de matéria orgânica do efluente pelos microorganismos, quando há redução da DQO ou COT. Nos ensaios de biodegradabilidade, foi utilizado 1 litro de efluente bruto de biodiesel, 0,6 g.L⁻¹ do lodo biológico do reator de lodos ativados da ETE Municipal de Belo Horizonte (ETE-Arrudas) como inóculo e 500 mL da solução de nutrientes minerais (Tabela 4.4) na montagem dos reatores de volume total

igual a 2 litros. O teste de biodegradabilidade demanda a utilização de 0,1 a 1,0 g.L⁻¹ de biomassa, sendo estabelecido o valor de 0,6 g.L⁻¹.

Deve-se realizar a solução de nutrientes no dia do ensaio de biodegradabilidade, adicionando 10 mL da solução estoque A e 1,0 mL das soluções de estoque B, C, D em 900 mL de água deionizada e posteriormente a volumar para 1,0 L.

Tabela 4.4 - Composição da solução de nutrientes utilizada pela método de Zahn Wellens.

Solução estoque	Nutriente	Concentração (g.L ⁻¹)
(A)	KH ₂ PO ₄	8,5
	K ₂ HPO ₄	21,75
	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	33,4
	NH ₄ Cl	0,5
(B)	CaCl ₂	27,5
	CaCl ₂ .2H ₂ O	36,4
(C)	MgSO ₄ .7H ₂ O	22,5
(D)	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,25

A modificação realizada neste procedimento deve-se à não diluição do efluente da produção do biodiesel uma vez que no estudo de Santos (2014) verificou-se que a diluição relatada no procedimento metodológico original do teste de Zahn Wellens, leva à resultados superestimados de porcentagem de biodegradação ao longo do ensaio.

Dois reatores para controle foram utilizados, um denominado “branco” contendo 1,0 L de água deionizada, 0,6 g.L⁻¹ de biomassa e 0,5 L de nutrientes e o outro reator denominado “controle” utilizando 400 mg.L⁻¹ de substrato biológico (glicose) como fonte de carbono, 0,6 g.L⁻¹ de biomassa e 0,5 L de nutrientes, realizados sob as mesmas condições do reator com amostra de efluente.

Os reatores permaneceram no escuro durante 28 dias, mediante agitação pela presença de aeração, conforme Figuras 4.2 e 4.3.

Figura 4.2 - Início da montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.



Figura 4.3 - Montagem final utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.



Para determinação de concentração de biomassa do lodo utiliza-se a metodologia gravimétrica (APHA, 2005) método 2540D de medição de sólidos suspensos voláteis (SSV). Antes da análise de SSV, o lodo foi lavado três vezes com água deionizada e posteriormente centrifugado por 30 segundos a 1.000 rpm, para concentração da biomassa.

O processo de biodegradação foi monitorado por meio de análises periódicas de Carbono Orgânico Total (COT) de amostras previamente filtradas com papel filtro quantitativo faixa branca. Em cada amostragem, a perda de volume devido a evaporação e durante as retiradas de amostras, foi atenuada com adição de água destilada ao reator. Soluções de NaOH e H₂SO₄ de 1 mol·L⁻¹ foram utilizados para manter o pH nos reatores em uma faixa 6,0 - 8,0.

A porcentagem de biodegradação em um tempo t foi determinada pela Equação 4.1:

$$D_t = \left[1 - \left(\frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right) \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

C_A e C_{BA} são as concentrações de COT (mg·L⁻¹) na amostra e no branco, respectivamente, medidos 3 h após o início do experimento;

C_t e C_B são as concentrações de COT (mg·L⁻¹) na amostra e no branco, respectivamente, medidos no tempo amostral t.

Conforme preconizado no método de Zahn Wellens, as amostras de efluentes são consideradas biodegradáveis quando D_t é maior que 70%.

4.3.2 Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia

Ensaios de biodegradabilidade anaeróbio foram realizados no efluente da produção de biodiesel. A biomassa utilizada para esse ensaio foi retirada do reator UASB proveniente do CePTS (Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento) UFMG/COPASA, localizado nas dependências da ETE-Arrudas.

A metodologia utilizada foi uma adaptação do teste de *Biochemical Methane Potential* (OWEN *et al.*, 1979), dessa forma foram utilizados as mesmas quantidades de efluente e lodo (biomassa) dos ensaios de biodegradabilidade aeróbio, porém com diferentes quantidades de nutrientes. Os nutrientes do ensaio anaeróbio estão listados na Tabela 4.5. Para cálculo de porcentagem de biodegradabilidade foi utilizada a Equação 4.1.

Tabela 4.5 - Composição da solução de nutrientes utilizada para os ensaios de biodegradação anaeróbia Owen.

Nutriente	Concentração (mg·L ⁻¹)
KH ₂ PO ₄	650
K ₂ HPO ₄	150
NH ₄ Cl	500
NaHCO ₃	1000
MgCl ₂	100
CaCl ₂ ·2H ₂ O	100
Na ₂ S·7H ₂ O	50
FeCl ₃ ·6H ₂ O	2
ZnCl ₂	0,05
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,03
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,5
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0,05
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,05
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,05
H ₃ BO ₃	0,01

Foram utilizados reatores de 2 L hermeticamente fechados e mantidos no escuro com saída de gases para béquer com água conforme Figuras 4.4 e 4.5. Amostras para análise de COT eram retiradas através de seringas e a biodegradação acompanhadas da mesma forma do procedimento descrito anteriormente para os testes aeróbios.

Figura 4.4 - Ensaio de biodegradabilidade anaeróbio – Saída dos gases no béquer.

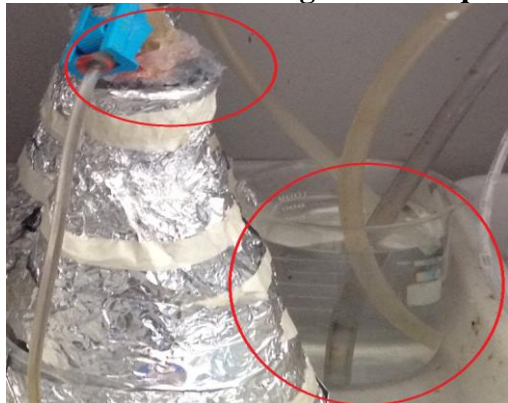
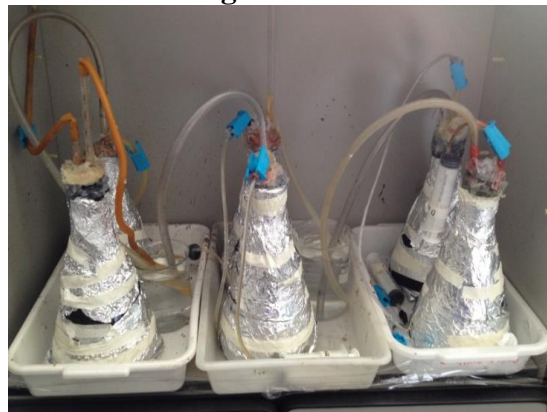


Figura 4.5 - Montagem final utilizada nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbio.



4.4 Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR)

4.4.1 Reator biológico

Para a realização dos ensaios com tratamento biológico foi dimensionado um sistema de bancada do tipo lodos ativados aeração prolongada, com leito móvel. Para tal foi considerado os seguintes parâmetros de projeto (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Resumo dos parâmetros de projeto

Vazão média afluyente	1,0 L/h
DQO média afluyente	4000 mg/L → Carga: 0,18 kg/d
DBO média afluyente	1000 mg/L → Carga: 0,05 kg/d
TDH reator	9 h
TDH do decantador	3,1 h
Volume do meio suporte	30% do volume do reator

Diante dos parâmetros de projeto citados na Tabela 4.6, foi dimensionado um reator cilíndrico, construído em acrílico, com 61 cm de altura e 15 cm de diâmetro, e volume útil de

9 L, seguido por um decantador circular em acrílico com diâmetro de 15 cm e volume útil de 3,7 L. As Figuras 4.6 a 4.7 ilustram o sistema de tratamento composto por:

- 01 barrilete com capacidade de 20 litros para alimentação com agitador mecânico;
- 02 bombas peristálticas (Injetronic- modelo V 1,5) para alimentação do reator e recirculação do lodo de fundo do decantador;
- 01 reator cilíndrico em acrílico com uma mangueira de PVC difusora de bolhas média com diâmetro entre 3 e 6 mm (Boyu);
- 01 decantador circular em acrílico.

Figura 4.6 – Esquema do sistema de tratamento com reator biológico de leito móvel utilizado na pesquisa

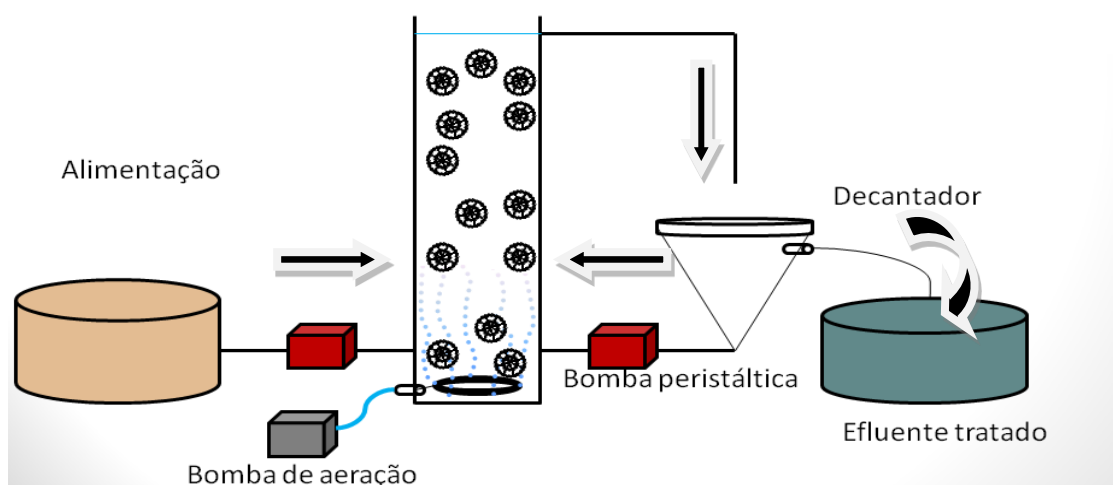


Figura 4.7 – Imagem do reator biológico com leito móvel e decantador sem operação



A Tabela 4.7 mostra o resumo das características do sistema de lodos ativados com aeração prolongada e MBBR.

Tabela 4.7 - Resumo das características do sistema de lodos ativados com aeração prolongada e MBBR

Características	Sistema lodos ativados	Sistema MBBR
Altura do reator	0,61 m	0,61 m
Diâmetro do reator	0,15 m	0,15 m
Volume útil do reator	9,0 L	8,2 L
Diâmetro do decantador	0,15 m	0,15 m
Altura do decantador	0,35 cm	0,35 cm
Volume útil do decantador	3,7 L	3,7 L
Vazão de alimentação de efluente bruto	1 L.h ⁻¹	1 L.h ⁻¹
Vazão de recirculação do lodo	1 L.h ⁻¹	1 L.h ⁻¹
Vazão de descarte de lodo	300 mL.d ⁻¹	300 mL.d ⁻¹
Vazão de ar no reator	3,5 L O ₂ .min ⁻¹	3,5 L O ₂ .min ⁻¹
Volume de meio suporte	*	30 %

4.4.2 Meio Suporte

O meio suporte utilizado nesse estudo AGAR® é de fabricação da AQWISE® (Figura 4.8). A Tabela 4.8 apresenta as principais características do meio suporte utilizado.

Tabela 4.8 – Características do meio suporte

Características	Especificação
Material	polietileno de baixa densidade
Formato	cilíndrico
Altura	10 mm
Diâmetro	10 mm
Características	Especificação
Densidade	0,95 – 0,97 g/cm ³
Área superficial	650 m ² /m ³

Figura 4.8 - Imagem do meio suporte utilizado na pesquisa



Nesse estudo utilizou-se 30% do volume do reator preenchido com meio suporte e TDH de 8,2 horas. Izquierdo (2006) e Oliveira (2010) utilizaram uma ocupação volumétrica de 20% do reator e um TDH de 5,5 h para tratar esgoto doméstico, outros autores indicam que a quantidade de meio suporte deve ser compreendida entre 40% a 70% do volume do reator (ODEGAARD *et al.*, 1994; RUSTEN *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006). ABNT NBR (12.209:2.011) estabelece uma razão entre o volume de meio suporte e o volume de reator que deve variar de 0,3 até 0,7.

O comportamento hidráulico do sistema foi avaliado através do teste de traçador salino com cloreto de sódio no sistema MBBR operado após 60 dias, tempo no qual o sistema alcançou maior estabilidade de remoção de matéria orgânica. Para este ensaio, uma solução de 5 g.L⁻¹ de cloreto de sódio alimentou o sistema durante 5 minutos (83 mL), depois a condutividade elétrica foi analisada na saída do reator e do decantador ao longo do tempo.

4.4.3 Partida do Sistema/Aclimação da Biomassa

Para a partida do sistema biológico e aclimação da biomassa, o reator biológico de lodos ativados foi inoculado com 7 L de lodo centrifugado, coletado na ETE Arrudas, proveniente do retorno do decantador secundário no sistema de lodos ativados, e 2,0 L de efluente de biodiesel (1^a coleta). Posteriormente, o aumento gradual da vazão do efluente de biodiesel ocorreu durante quatro semanas, essa etapa teve como finalidade tornar a biomassa adaptada aos compostos recalcitrantes e às características do efluente de biodiesel, bem como às condições operacionais intrínsecas ao sistema de lodos ativados projetado. Dessa forma, durante a primeira semana, o reator foi alimentado com uma vazão de 375 mL.h⁻¹ com efluente de biodiesel, a fim de garantir um TDH de 24 h. Na segunda semana de aclimação

o TDH foi reduzido para 18h, com uma alimentação de 500 mL.h⁻¹ de efluente de biodiesel. Na terceira semana o TDH foi reduzido para 12 h, com uma alimentação afluente de 750 mL.h⁻¹, até a partida ser iniciada com a alimentação em 1 L.h⁻¹ obtendo o TDH de projeto igual a 9 h. Ressalta-se que não há na literatura protocolo para aclimação de reatores biológicos aeróbios.

Na etapa de aclimação da biomassa o reator foi avaliado diariamente com os seguintes parâmetros: sólidos suspensos voláteis (SSV), DQO, COT, pH, Nitrogênio total, Fósforo e Oxigênio Dissolvido. Os pontos de amostragem foram na entrada do sistema (alimentação), na saída do reator e na saída do decantador.

Foi adotado o valor de SSV na faixa de 2.000 – 4.000 mg/L (JORDÃO, 2011), para aclimação e operação do sistema.

4.4.4 Operação do sistema

O sistema biológico foi operado durante 120 dias no período de 01/12/2014 à 30/03/2015 após o período de partida/aclimação que foi 28 dias. Na operação, após as 4 semanas de aclimação, os 31 dias subsequentes foram operados sem a inclusão do meio suporte, a fim de permitir a comparação do sistema de lodos ativados comum com o sistema MBBR.. Os 89 dias subsequentes foram operados com 30% do volume do reator preenchido com o meio suporte, caracterizando um reator MBBR.

Para o acompanhamento da operação do sistema foram realizadas as seguintes análises de rotina (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Valores de referência no acompanhamento da operação do sistema biológico MBBR

Parâmetro/Análise	Valor de Referência	Referência
pH	6,5-7,5	(SPERLING, 2012)
Relação C:N:P(mg.L ⁻¹)	100:5:1	(SPERLING, 2012)
IVL (mg.g ⁻¹)	<100	(JORDÃO, 2011)
COV(gDQO/m ²)	2,5-26,9	(BROCH-DUE <i>et al.</i> ,1997)

Parâmetro/Análise	Valor de Referência	Referência
Granulometria do lodo (μm)	>25	(EIKELBOOM, 2000)
COS(gDQO/m ² .d)	2,5 a 3,5	(JAHREN <i>et al.</i> , 2002)
SSV	2.000-4.000	(JORDÃO, 2011)
Parâmetro/Análise	Valor de Referência	Referência
O.D.	3,0 -5,0	(JORDÃO, 2011)

Para alimentação do sistema o efluente bruto era submetido a uma etapa de neutralização diante dos baixos valores de pH encontrados entre 0,8 -2,5. Dessa forma utilizou-se hidróxido de sódio comercial em escamas para elevar o pH para valores entre 6,0 – 8,0.

A fim de garantir a relação de C:N:P, o efluente recebeu ao longo do processo doses de cloreto de amônio (NH₄Cl) para suprir a carência de nitrogênio. Dessa forma manteve-se a proporção de 100:5:150 de C:N:P. Ressalta-se que o fósforo afluente esteve em elevadas proporções com uma média de 150mg.L⁻¹ durante toda a operação do sistema biológico.

A determinação das condições de sedimentabilidade do lodo foi realizada por meio do teste de sedimentação do índice volumétrico de lodo (IVL₃₀), como citado por (JORDÃO, 2011; SPERLING, 2012). O IVL₃₀ é realizado a partir da determinação do volume ocupado por sólidos após a sedimentação em uma proveta de 1,0 L ou em recipiente de valor conhecido (Figura 4.9) por um determinado período de tempo (nesse caso 30 minutos), Equação 4.2.

$$IVL = \frac{H_{30} \times 10^6}{H_0 \times SS} \quad (4.2)$$

Onde,

IVL =Índice volumétrico de lodo (mL/g);

H₃₀= Altura da interface após 30 minutos (m);

H₀= Altura da interface no instante 0 (m);

SS =Concentração de sólidos em suspensão (mg/L);

10⁶= Conversão de mg em g, e de L em mL.

A faixa ótima do IVL é de 0-50 mL.g⁻¹, considerada boa entre 50-100 mL.g⁻¹, média com leve risco de perda de lodo no efluente entre 100-200 mL.g⁻¹, ruim com perda de lodo entre 200-300 mL.g⁻¹ e péssima quando maior que 300 mL/g, (JORDÃO, 2011; SPERLING, 2012).

Figura 4.9 – Ensaio de IVL do sistema MBBR



A carga orgânica volumétrica (COV) foi avaliada após a partida do reator, conforme os parâmetros da Equação 4.3.

$$COV = \frac{Q \times DBO}{1000} \quad (4.3)$$

Onde,

Q = vazão do efluente m³.d⁻¹;

DBO ou DQO = entrada do efluente em mg.L⁻¹.

Outro parâmetro amplamente utilizado no processo de lodos ativados, é a relação alimento/microrganismos (A/M). Essa relação, indica a proporção entre a carga orgânica de alimentação do tanque de aeração e a massa de microrganismos presentes no mesmo, sendo expressa em kg DBO/d.kg.SSV. Para processos aeróbios em geral, a relação A/M deve estar entre 0,2 e 0,6 em kg DBO/d.kg SSV_{TA} (METCALF, 1991), conforme Equação 4.4.

$$A/M = \frac{CO_e}{V \times SSV_{TA}} \quad (4.4)$$

Onde,

CO_e = Carga orgânica de entrada, kg DBO por dia;

V = Volume do tanque de aeração, m³;

SSV_{TA} = Sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração, $mg.L^{-1}$.

Para determinação da quantidade de biomassa aderida ao meio suporte foi realizado o seguinte procedimento, citado por OLIVEIRA (2008):

- 1º Retirar, de forma aleatória, 25 peças do interior do reator MBBR, e colocá-las conjuntamente em um recipiente contendo volume de 250 mL de água destilada;
- 2º Vedar e agitar o recipiente de forma a incentivar o desprendimento dos sólidos aderidos;
- 3º Transferir somente a massa líquida para um béquer;
- 4º No recipiente contendo as peças adicionar mais 250 mL de água destilada e repetir o segundo passo.
- 5º Transferir o líquido obtido na segunda lavagem, colocando-o juntamente com o líquido da primeira lavagem e proceder a análise de sólidos totais (APHA, 2005).

Após a partida do reator e a inserção do meio suporte, a relação entre a carga orgânica e a área superficial foram avaliadas através da Equação 4.5. A carga orgânica superficial (COS) é um parâmetro particular do processo MBBR, expresso em $gDQO/m^2$ ou $gDBO/m^2$. Autores abrangem um valor amplo de COS entre 3,3 a 37,0 $gDQO/m^2.d$ para efluente doméstico, (ODEGAARD *et al.*, 1994; DAUDE&STEPHERSON, 2003), e 2,5 a 3,5 $gDQO/m^2.d$ para efluente industrial (JAHREN *et al.*, 2002).

$$COS = \frac{\text{Carga de DBO ou DQO aplicada}}{m^2 \text{ de meio suporte presente no reator}} \quad (4.5)$$

A análise granulométrica dos flocos formados no lodo foi realizada pelo aparelho Laser *Scattering Particle Size Distribution Analyzer* HORIBA – Modelo LA-950V2. Nesse procedimento coletou-se 20 mL de lodo, posteriormente 10 gotas da amostra foram colocadas diretamente no aparelho para leitura por difração a laser, o aparelho utiliza ultrassom como fonte de energia para fragmentar os aglomerados. De acordo com Eikeboom (2000) uns dos critérios avaliados para qualidade do lodo é a (%) flocos compreendida entre 80 -90 % para um tamanho $> 25 \mu m$.

4.5 Pós-tratamento com Reagente de Fenton

Após a partida do sistema biológico e aclimação da biomassa, o sistema foi operado por 27 dias e posteriormente foram retiradas amostras tratadas para o pós-tratamento com o processo de oxidação avançada Fenton.

Os ensaios com reagente de Fenton foram realizados em béqueres de 1,0 L com agitação constante de 120 rpm em Jar Test, sendo pH ajustado para $3,0 \pm 0,2$ com solução de NaOH e H_2SO_4 1M. O tempo de reação foi de 180 minutos e o monitoramento foi realizado ao longo da reação nos tempos de 1,3,5,10,15,30,60,90,120 e 180 minutos. Para cada alíquota retirada foram determinados a DQO (APHA, 2005) e o teor de peróxido de hidrogênio residual segundo o método espectrofotométrico utilizando metavanadato de amônio (NOGUEIRA, 2005). Todas as amostras foram neutralizadas com NaOH 1M, após elevação do pH para 6,5-7,5 as amostras foram tratadas com adição de catalase, sendo posteriormente filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção da DQO. Ao início e final de cada ensaio era verificado o valor de COT.

4.5.1 Ensaios do planejamento fatorial 2^2

A fim de avaliar os efeitos das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 sobre a remoção de matéria orgânica do efluente, um planejamento fatorial de dois níveis, com um ponto central, dois fatores e duas repetições foi realizado. Assim, os experimentos foram realizados em três diferentes valores de concentração de Fe^{2+} (250; 375 e 500 $mg \cdot L^{-1}$) e em três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (800; 1150 e 1500 $mg \cdot L^{-1}$). Os valores de ferro e peróxido de hidrogênio foram escolhidos diante dos ensaios preliminares de Santos (2014), que avaliou a tratabilidade do mesmo efluente de biodiesel utilizado neste trabalho, através do processo Fenton isolado. A Tabela 4.10 a seguir mostra a matriz de planejamento fatorial dos ensaios de reação de Fenton gerada com a ajuda do software *Minitab*® 17.

Tabela 4.10 - Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de Fenton.

Experimento	Replicata	Fatores	
		Fe^{2+} ($mg \cdot L^{-1}$)	H_2O_2 ($mg \cdot L^{-1}$)
1	1	500	1.500
2	2	500	800
3	3	250	800

Experimento	Replicata	Fatores	
		Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)
4	Ponto Central	375	1150
5	1	500	1500
6	3	250	800
7	4	250	1500
8	2	500	800
9	4	250	1500

As doses dos reagentes necessárias para cada experimento foram adicionadas ao efluente (adição de FeSO₄ seguida pela adição de H₂O₂) que teve seu pH previamente ajustado para valores próximos a 3,0±0,2, utilizando-se H₂SO₄ 1,0 M. O sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) P.A. foi utilizado como fonte de ferro II e o peróxido de hidrogênio P.A. a 35% da marca Merck foi utilizado como fonte de H₂O₂ no meio reacional.

O início do experimento ocorre no momento em que o peróxido de hidrogênio é adicionado ao efluente. Após 180 minutos de reação, o pH do meio reacional foi aumentado para a precipitação do ferro e decomposição do peróxido residual. Amostras de efluente foram retiradas ao longo da reação, neutralizadas e adicionadas a solução de enzima catalase para encerrar a reação de Fenton. Os resultados de remoção da matéria orgânica foram ajustados aos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para verificação da cinética de decomposição da matéria orgânica do efluente.

4.5.2 Ensaios controle

Foram realizados ensaios controle a fim de avaliar o efeito do ferro isolado na remoção de carga orgânica do efluente. Dessa forma foi avaliado o efeito de Fe³⁺ no meio reacional nas concentrações de 250, 375, 500mg·L⁻¹ de Fe³⁺ utilizando Fe₂(SO₄)₃ (Synth) como fonte de Ferro III em pH 3,0±0,2. Os ensaios foram realizados em *Jar Test* com rotação de 120 rpm, durante 180 minutos, e ao final do experimento o efluente foi neutralizado com uma solução de NaOH 1,0 M, e o lodo formado foi decantado durante 30 minutos. As amostras do sobrenadante foram coletadas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção da DQO e COT.

Foram realizados ensaios de Fenton com adição de H_2O_2 fracionado para verificar a influência do reagente adicionado dessa forma, sendo utilizados $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ e $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} .

4.6 Pós-tratamento com Foto-Fenton

Os testes do processo oxidativo avançado foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) foram realizados em um foto reator comercial de fluxo contínuo com capacidade de 135 mL com lâmpada UV (254nm) de mercúrio, potência de 7 W (Fuper Pond, MODELOCUV-7), uma bomba peristáltica (Irovitec) com vazão de $1,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ para recirculação do efluente, que foi operado por 180 minutos. Foram utilizadas amostras de efluente tratado biologicamente após 90 dias. Um agitador magnético foi utilizado para agitar o sistema e um medidor de temperatura foi utilizado para acompanhamento da temperatura do sistema, o efluente era contido em um béquer com capacidade de 2 litros. As Figuras 4.10 a 4.11 ilustram o sistema de foto-Fenton.

Figura 4.10 - Esquema do sistema utilizado nos experimentos de foto-Fenton (UV).

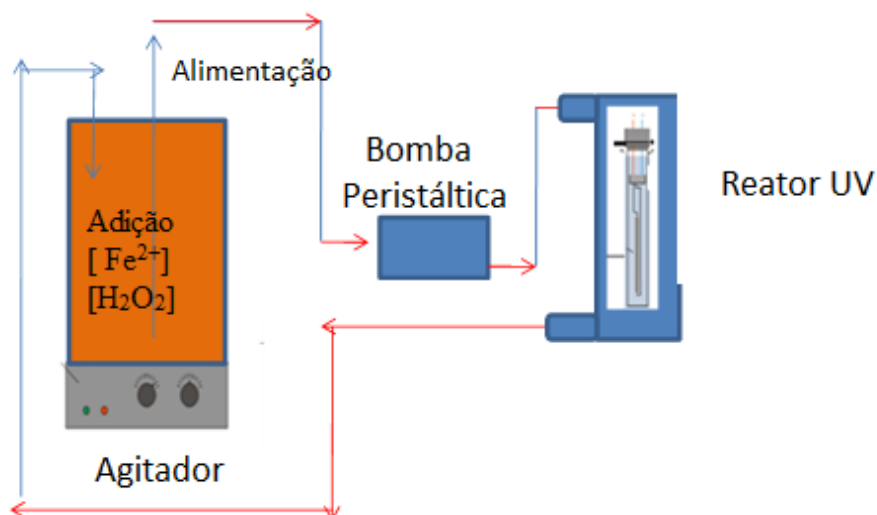


Figura 4.11 - Reator comercial utilizado nos experimentos de foto-Fenton (UV).



Foram estudadas as influências das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 para a degradação da matéria orgânica do efluente. Foram utilizados os mesmos reagentes e procedimentos adotados nos ensaios Fenton, inclusive para o planejamento fatorial que foi realizado dois níveis e dois fatores, com um ponto central e em duplicata. Sendo três diferentes valores de concentração de Fe^{2+} (250, 375 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e em três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (800; 1150 e 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

4.6.1 Ensaios controle

Foram realizados ensaios de peroxidação/UV do efluente com três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (800, 1150 e 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em $\text{pH} = 3,0 \pm 0,2$. Os ensaios foram realizados no foto reator por 180 minutos. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado, utilizando-se NaOH 1,0 M. A evolução do peróxido de hidrogênio residual foi acompanhada ao longo da reação através do método de metavanadato de amônio. Amostras foram coletas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção da DQO e COT.

Realizou-se também um ensaio controle de fotólise com UV, sem reagentes e em $\text{pH} 3,0 \pm 0,2$. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado utilizando-se NaOH 1,0 M. Amostras ao longo do tempo foram coletas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção DQO e COT.

4.6.2 Actinometria

O ensaio de actinometria foi realizado para determinação da intensidade de irradiação UV do foto reator utilizado através do método ferrioxalato de potássio, como descrito por (MUROV, 1973). A metodologia é baseada na conversão fotoquímica do Fe^{3+} em Fe^{2+} conforme Equação 4.6.



A quantidade de Fe^{2+} produzida é medida espectrofotometricamente a 510 nm, após a adição da 1-10 (unidade) fenantrolina, que forma um complexo vermelho com o metal. Para a reação foram usados 1000 mL de solução actinométrica, preparada a partir da adição de 25 mL de solução 1,2 mol.L⁻¹ de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com mais 25mL de solução 0,2 mol.L⁻¹ de sulfato férrico, completando-se o volume para 1000mL. Desta solução, 900 mL foram colocados em um béquer, através de uma bomba com um vazão 1,5 L o foto reator era alimentado.

Em intervalos de tempo pré-determinados alíquotas de 5,0 mL de solução actinométrica foram retiradas do foto reator e colocadas em um balão volumétrico de 500 mL onde foram adicionados 10 mL de solução de 1-10 (unidade) fenantrolina e 2,5 mL de solução tampão de acetato de sódio, o volume foi completado com água destilada. Após agitação da solução era medida a absorbância.

Através dos dados obtidos no experimento, a intensidade da luz pode ser calculada utilizando a Equação 4.7.

$$I = \frac{A \times V_2 \times V_3}{\epsilon \times \phi \times d \times t \times V_1} \quad (4.7)$$

Onde,

I= Intensidade da luz (Einsten.min⁻¹)

A = absorbância em 510 nm;

d = largura da cubeta utilizada no espectrofotômetro

ϵ = coeficiente de extinção do complexo de ferro 1,10-fenantrolina para 510 nm ($\sim 1,11 \times 10^4$ L.(mol.cm)⁻¹);

ϕ = rendimento quântico da produção de ferro para o comprimento de 254 nm;

V_1 = volume (em litros) da alíquota da solução actinométrica irradiada;

V_2 = volume total (em litros) da solução actinométrica irradiada

V_3 = volume (em mililitros) do balão volumétrico no qual foi realizada a diluição da solução actinométrica irradiada;

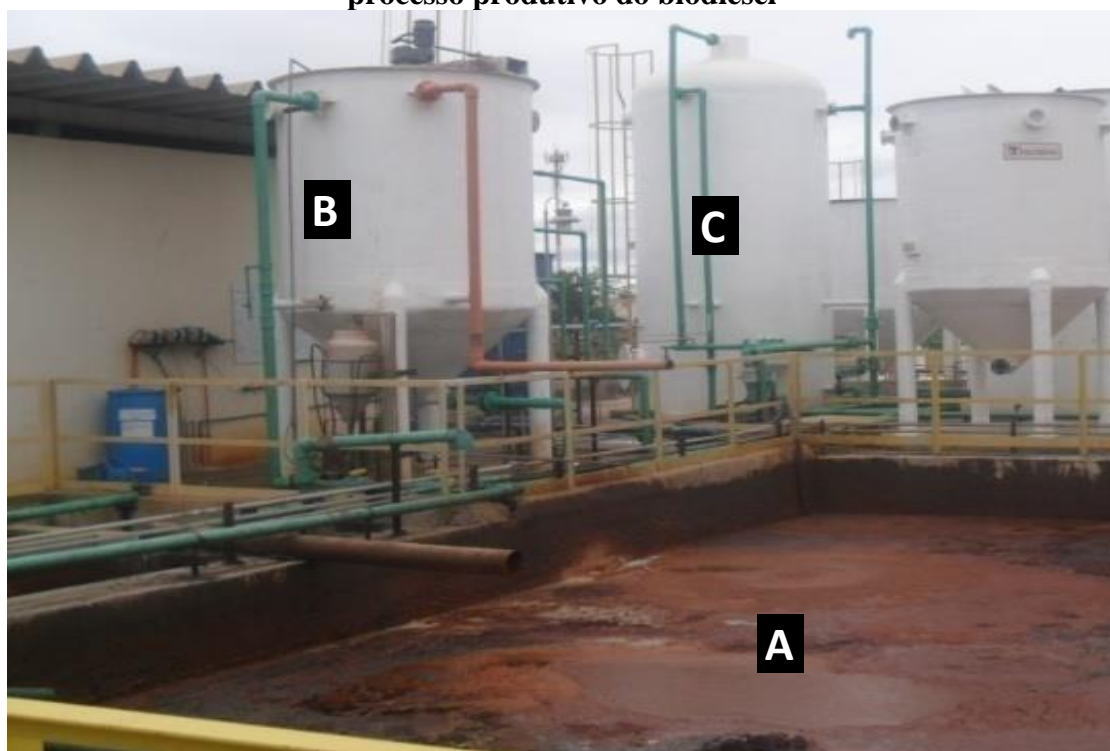
t = tempo de irradiação em minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Amostras do Efluente da Produção de Biodiesel

O efluente utilizado na presente pesquisa foi cedido por uma grande indústria produtora de biodiesel a partir de óleo de soja, algodão e gordura animal, utilizando o processo de transesterificação alcalina com metanol e KOH. A indústria produziu no ano de 2014 54.000 m³ de biocombustível biodiesel. Os efluentes gerados por esta indústria passam por tratamento físico-químico seguido de biológico (Figura 5.1). O sistema de tratamento é composto por acidificação para quebra do óleo emulsionado (A), caixa separadora de água e óleo (SAO), coagulação/floculação (B) e, após junção dos esgotos domésticos das áreas administrativas e restaurante, o efluente segue para o tratamento biológico anaeróbio seguido por aeróbio (C).

Figura 5.1 – Processo físico-químico de uma estação de tratamento de efluente de um processo produtivo do biodiesel



As amostragens realizadas do efluente utilizado nesse estudo foram coletadas após a etapa de acidificação e do SAO. No total foram realizadas sete campanhas de amostragem, onde foram coletadas de forma composta em alíquotas de 25 litros a cada 1 hora, perfazendo um total de

250 litros de amostra em cada campanha. Na Tabela 5.1 é apresentada a caracterização de cada amostra recebida.

Diante dos resultados de caracterização (Tabela 5.1), deve-se ressaltar o alto teor de matéria orgânica presente no efluente (COT superior a 1.000 mg.L^{-1}), principalmente a partir da segunda campanha. Deve-se observar ainda um aumento no teor de cloretos, sulfato e sólidos dissolvidos, o que pode ser explicado pela considerável acidificação do efluente utilizando-se HCl, confirmada pelos baixíssimos valores de pH.

Na Tabela 5.1 os resultados da caracterização das campanhas realizadas foram comparados com a média dos resultados obtidos por Santos (2014). Essa comparação se justifica devido ao efluente deste estudo ser da mesma indústria produtora de Biodiesel, porém coletados em 2013, onde é possível verificara similaridade entre os valores de COT, DQO, DBO, relação DQO/DBO e turbidez.

A elevada acidez do efluente torna inviável a aplicação direta do tratamento biológico, havendo a necessidade de neutralizar o efluente previamente para valores pH entre 6,0 e 8,0. A Figura 5.2 apresenta o aspecto visual do efluente coletado na 1ª campanha de amostragem, semelhante ao coletado nas demais campanhas.

Figura 5.2 – Aspecto visual do efluente da produção de biodiesel



A elevada concentração de óleos e graxas proveniente do efluente da produção de biodiesel torna-se um fator crítico nos processos biológicos de lodos ativados. O excesso de óleos e graxas passa a formar um filme, acumulando gradativamente no sistema, prejudicando o transporte e absorção de substratos de oxigênio.

Tabela 5.1 - Caracterização das amostras coletadas provenientes do efluente da produção de biodiesel

Parâmetro	Unidade	Campanha de amostragem							Média e desvio	Média obtida por (SANTOS, 2014)
		1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°		
COT	mg.L ⁻¹	620	1.494	1.429	1.218	1.126	1.257	1.052	1.171 ± 288,8	1.230
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	4.285	4.680	4.061	4.362	3.327	3.087	3.457	3.894 ± 603	5.200
DBO	mgO ₂ .L ⁻¹	1.460	2.142	1624	1.733	1.750	1.649	1.452	1.687 ± 232	2.180
DBO ₅ /DQO	---	2,9	2,18	2,22	2,51	1,90	1,87	2,38	2,3 ± 0,4	2,38
pH	----	0,6	1,13	0,89	0,94	1,55	2,30	2,15	1,4 ± 0,7	2,30
Turbidez	UNT	287	121	134	109	55,5	58,5	62,3	118 ± 81	217
Cor aparente	mg.L ⁻¹	822	587	427	540	191	174	213	679 ± 630	435
Nitrogênio total	mg.L ⁻¹	0,8	1,15	15,4	10,5	10,4	15,6	14,7	9,8 ± 6,4	ND
Cloretos	mg.L ⁻¹	510	9.956	8.400	6.400	1.059	1.199	1.913	4.205 ± 3.944	1.003
Nitrato	mg.L ⁻¹	2,4	380	60	58	112	108	115	119 ± 122	110
Fosfato	mg.L ⁻¹	58	403	507	338	383	278	245	316 ± 142	125
Sulfato	mg.L ⁻¹	70	2.620	1.790	1.595	2.690	2.052	2.347	1.880 ± 896	88
SST	mg.L ⁻¹	<10	239	367	378	149	208	215	222 ± 92	900
SDT	mg.L ⁻¹	< 10	1.551	2.231	1.942	249	324	279	939 ± 915	2.500
Óleos e Graxas	mg.L ⁻¹	1.186	1.986	1.345	1.547	1.053	1.232	1.115	1.352 ± 323	388

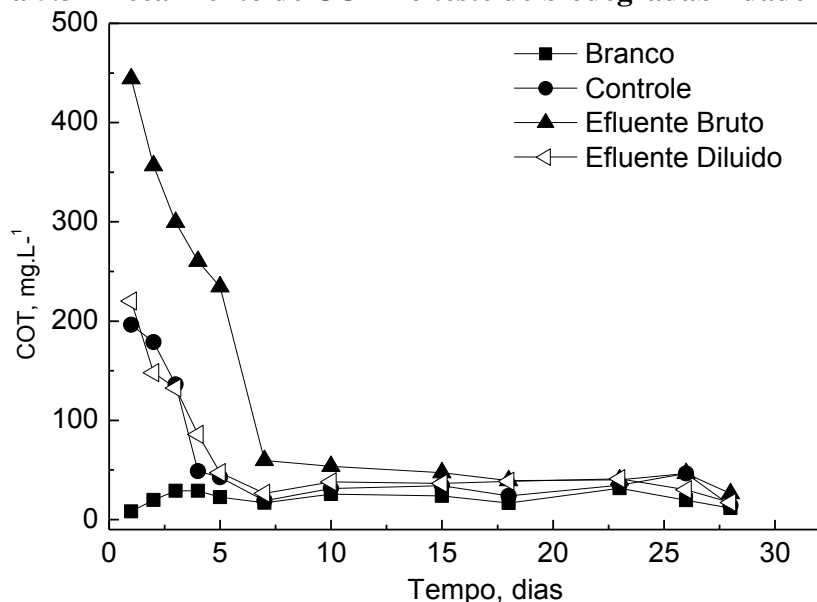
ND – Não detectado.

5.2 Ensaios de Biodegradabilidade

5.2.1 Biodegradabilidade aeróbia do efluente bruto

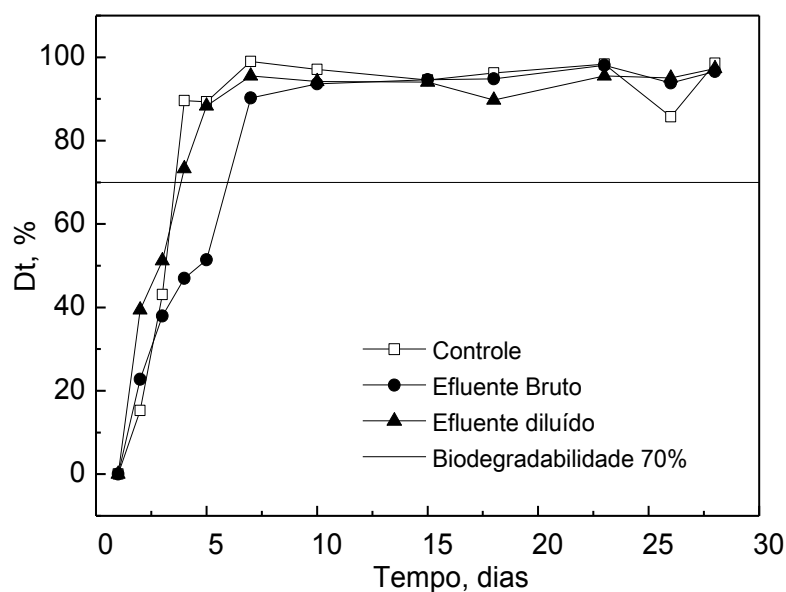
Foram realizados testes de biodegradabilidade aeróbia com duração de 28 dias com o efluente da primeira campanha de amostragem (Figura 5.3). Como preconizado no teste de Zahn-Wellens foram realizados os testes denominados branco (solução de nutrientes) e controle (solução de nutrientes e glicose). Além disso, o teste de Zahn-Wellens determina que as amostras do ensaio estejam em um valor máximo de COT de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Após adição de 500 mL de nutrientes, obteve-se um valor de COT inicial de $\sim 450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ próximo do estabelecido no teste. Paralelamente outro teste foi realizado com o efluente diluído.

Figura 5.3 - Decaimento de COT no teste de biodegradabilidade aeróbia



O resultado obtido com o efluente diluído apresentou um decaimento dos valores de COT mais rápido do que os resultados com o efluente bruto. Entretanto ambas as amostras são consideradas biodegradável. Segundo preconizado no teste de Zahn Wellens, deve-se considerar um efluente biodegradável quando o mesmo obtém um percentual de biodegradação de 70% em 14 dias. Foram realizados os cálculos de (Dt%) para melhor visualização da biodegradabilidade as amostras testadas, conforme Figura 5.4.

Figura 5.4 - Porcentagem de biodegradação aeróbia segundo teste de *Zahn Wellens*



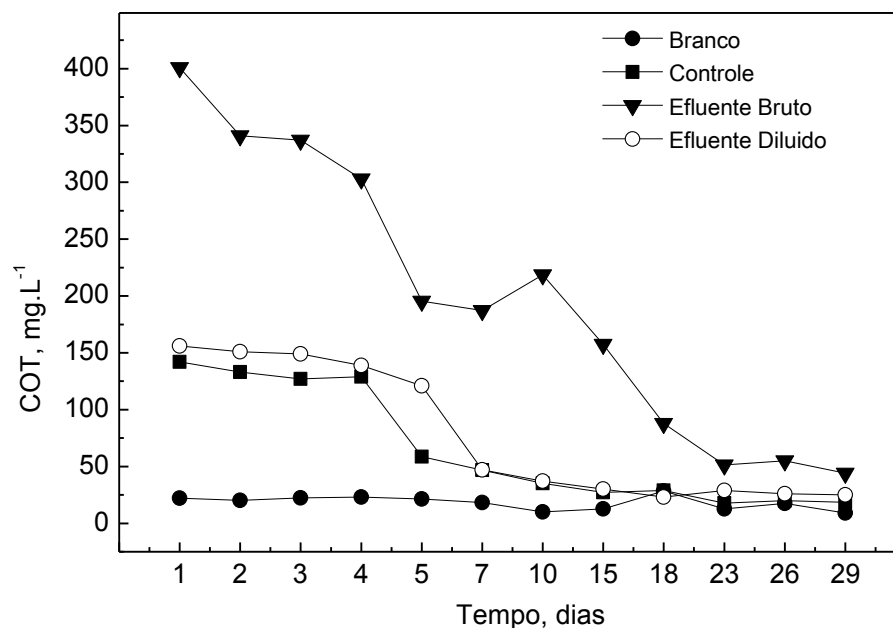
Verificou-se através do gráfico que a porcentagem de degradação de COT aumentou gradualmente durante os 28 dias em todos os ensaios, alcançando 96% de degradação sugerindo que o efluente contém substâncias potencialmente biodegradáveis e não tóxicas para a biomassa aeróbia, sendo, portanto, adequado ao tratamento biológico.

É importante ressaltar que o TDH elevado utilizado no ensaio e o teste de *Zahn Wellens* pode superestimar a biodegradabilidade possível de ser alcançada, uma vez que uma estação de tratamento real pode não ter todos os nutrientes adicionados pelo método. Vale ressaltar que, apesar de a metodologia utilizada classificar o efluente como biodegradável, esses resultados não são necessariamente indicativos de biodegradabilidade em condições de tratamento reais (MARCELINO, 2014).

5.2.2 Biodegradabilidade anaeróbia do efluente bruto

O teste de biodegradabilidade anaeróbia foi realizado com inóculo proveniente de um reator UASB. Na Figura 5.5 são apresentados os resultados de decaimento de carbono orgânico total obtidos no teste de biodegradabilidade anaeróbio. Da mesma forma como realizado no teste aeróbio, utilizou-se o branco, controle, efluente bruto e efluente diluído.

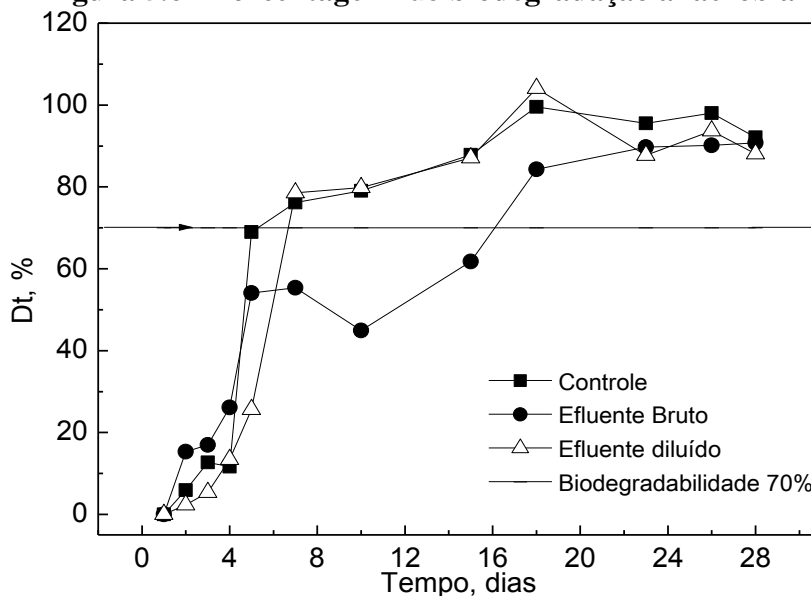
Figura 5.5 - Decaimento de COT no teste de biodegradabilidade anaeróbio



Como era esperado, a biodegradabilidade anaeróbia foi mais lenta que a aeróbia, diante do metabolismo dos microorganismos anaeróbios frente aos aeróbios.

De acordo com o teste de biodegradabilidade anaeróbio, as amostras de efluente da produção de biodiesel podem ser consideradas biodegradáveis após 5 dias de ensaio para o efluente diluído, porém o efluente bruto apresentou comportamento diferente alcançando a biodegradação somente após 16 dias de operação diante da elevada concentração de matéria orgânica presente no efluente bruto, conforme Figura 5.6.

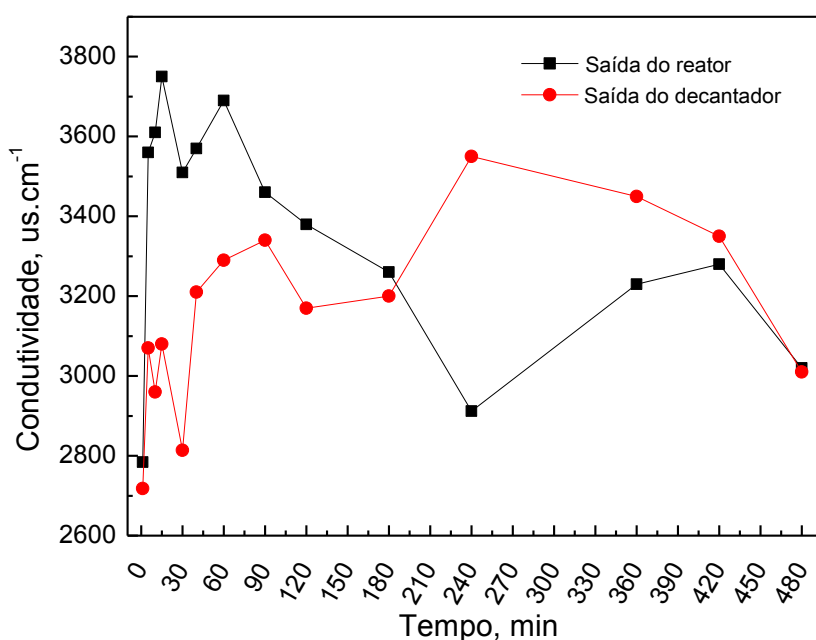
Figura 5.6 - Porcentagem de biodegradação anaeróbia.



5.3 Teste com Traçador Salino

A Figura 5.7 mostra os resultados do teste com traçador salino realizado no sistema. O comportamento hidráulico do sistema foi avaliado através do teste de traçador salino com cloreto de sódio. Uma solução de 5 g.L^{-1} de cloreto de sódio alimentou o sistema durante 5 minutos, com uma vazão de $1,0 \text{ L.h}^{-1}$ de alimentação e $1,0 \text{ L.h}^{-1}$ de reciclo do decantador.

Figura 5.7 – Resultados do teste com traçador salino.



Como pode ser observado na Figura 5.7, o maior pico de condutividade ocorre após 60 minutos de alimentação no reator biológico, com um tempo de detenção hidráulica real de 8,8 horas, o que está de acordo com os dados de projeto.

5.4 Partida/Aclimação do Sistema Biológico

Na Tabela 5.2 visualiza-se os resultados médio dos parâmetros obtidos durante a aclimação do sistema. A etapa de partida e aclimação teve uma duração de 28 dias, onde o reator foi avaliado diariamente com os análises de SSV, DQO, COT, pH, Nitrogênio total, Fósforo e Oxigênio Dissolvido. Os pontos de amostragem foram a entrada do sistema (alimentação), saída do reator e saída do decantador.

A Figura 5.8, ilustra os resultados obtidos de DQO e COT afluente e efluente, sólidos suspensos voláteis, oxigênio dissolvido, nitrogênio total e fósforo nas amostras coletadas dentro do reator biológico.

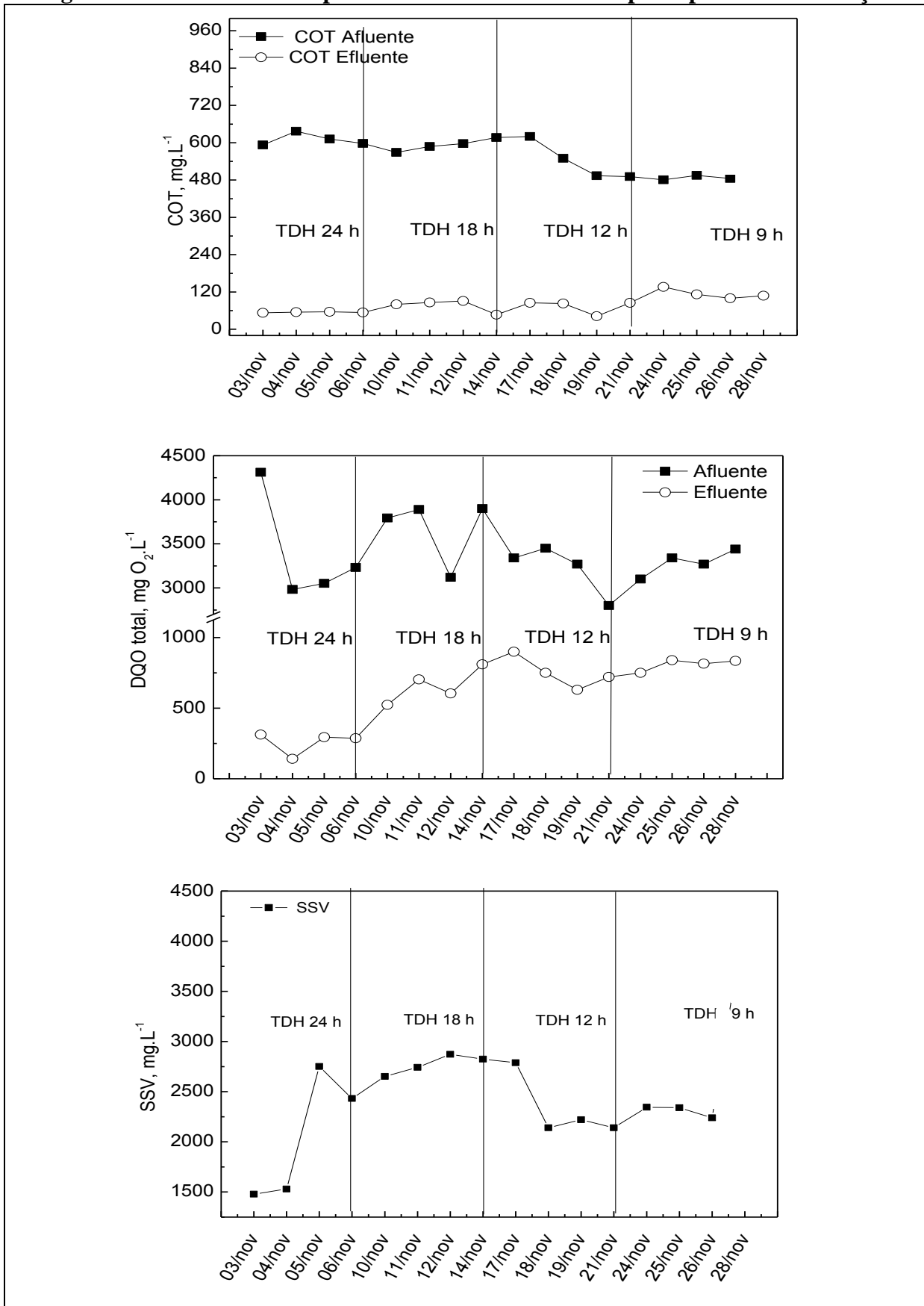
De acordo com os resultados apresentados observa-se que durante a aclimação do sistema os resultados estavam dentro da faixa descrita na literatura. A eficiência na remoção da DQO e COT foi em média de 82% e 87%, respectivamente. Pode-se observar ainda um crescimento considerável da biomassa na primeira semana de aclimação (SSV), porém quando aumentou-se a alimentação na terceira semana o sistema teve um decaimento na biomassa, entretanto com crescimento considerável posteriormente. Na Figura 5.8, pode-se observar um crescimento da curva de DQO para o efluente tratado. Esse crescimento era esperado devido à diminuição do TDH ao longo da etapa de aclimação.

Tabela 5.2 - Valores médios dos parâmetros de controle durante a aclimação do sistema biológico

Parâmetro	Unidade	Alimentação	Reator				Saída do decantador				Valores de referência
			Semanas								
			1°	2°	3°	4°	1°	2°	3°	4°	
SSV	mg/L	*	1.884	2.681	3280	2791	*	*	*	*	2000-4000 ⁽¹⁾
OD	mgO ₂ /L	N.A	3,1	3,2	3,9	2,98	*	*	*	*	3,0-5,0 ⁽¹⁾
A/M	kgDBO/d.kg SSV	*	0,22	0,23	0,24	0,28	*	*	*	*	0,2 -0,6 ⁽²⁾
IVL	mL/g	N.A.	14,5	15,1	16,1	15,0	*	*	*	*	0-50Ótima ⁽¹⁾
pH	-	0,78	6,76	6,70	6,83	6,73	6,99	6,96	6,98	6,88	*
DQO Total	mgO ₂ /L	3.597	2.400	2380	2270	1555	447	552	430	809	*
COT	mg/L	620,6	91,0	95,0	83,3	130,1	47,8	57,9	71,4	114	*
Fosfato	mg/L	*	605	659	612	609	*	*	*	*	*
Nitrogênio Total	mg/L	15,0	15,2	12,3	15,9	16,7	*	*	*	*	*
C:N:P	mg/L	600:15:150	91:15:293	95:15:292	83:15:292	130:15:294	*	*	*	*	100:5:1
Granulometria do lodo	µm	*	115	107	128	116	*	*	*	*	>25 ⁽³⁾

¹(ABNT:NBR 12.209-2011), ²(METCALF, 1991), ³(EIKELBOOM, 2000);* Não avaliado; N.A – Não se aplica.

Figura 5.8 - Resultados dos parâmetros de controle da etapa de partida/aclimatação



5.5 Operação do Sistema Biológico

O sistema biológico foi operado durante 120 dias no período de 01/12/14 à 30/03/15 após o período de aclimatação (28 dias). Desse total, 31 dias foram operados somente com o sistema de lodos ativados aeração prolongada, sem a inclusão do meio suporte. Os 89 dias subsequentes foram operados com 30% do volume do reator preenchido com o meio suporte. Na Tabela 5.3 são apresentadas as médias dos resultados dos parâmetros de controle durante o primeiro mês de operação do sistema sem a inserção das peças, com o TDH de projeto de 9h com alimentação de 1 L.h⁻¹.

Tabela 5.3 – Média dos resultados do monitoramento do primeiro mês de operação do sistema de lodos ativados aeração prolongada sem meio suporte

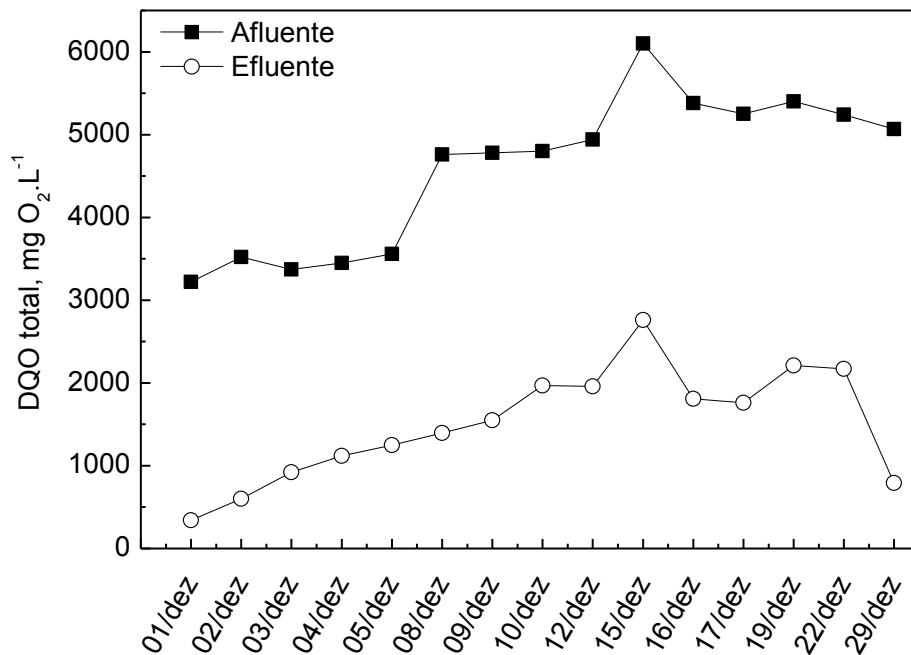
Parâmetro	Local de Amostragem	Nº de amostras	Média	Desvio
DQO (mg.L ⁻¹)	Afluente		4.589	± 916
	Efluente	15	1.507	± 673
	Eficiência (%)		67,2	
COT (mg.L ⁻¹)	Afluente		1.313	± 310
	Efluente	11	541	± 173
	Eficiência (%)		58,7	
SSV (mg.L ⁻¹)	Reator	20	2.579	± 775
SST (mg. .L ⁻¹)	Efluente	6	1.036	± 110
OD (mg.L ⁻¹)	Reator	20	3,77	± 0,23
IVL (mL.g ⁻¹)	Reator	6	47,5	± 17
Granulometria do lodo	Reator	3	208	± 189
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	Afluente	7	11,3	± 6,1
pH	Afluente	15	7,84	± 0,35
	Efluente		6,88	± 0,29

No estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG) definiram a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em Minas Gerais, entre outras providências. Para o parâmetro DQO o tratamento deve ter uma eficiência de remoção de no mínimo 70% mensal e um média anual igual ou superior a 75%, e para sólidos em suspensão

totais menor ou igual a 100 mg.L^{-1} . Os valores obtidos para remoção da DQO foram em média acima de 67% (Tabela 5.3), não sendo considerados satisfatórios para lançamento, assim como o parâmetro sólidos suspensos, acima do VMP determinado COPAM 01/08.

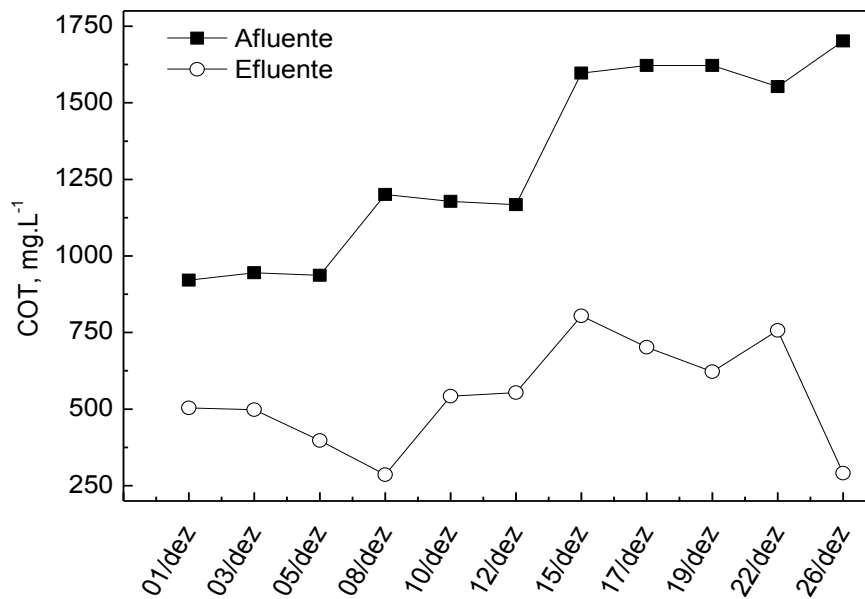
A eficiência de remoção de COT do sistema foi maior que 58%, conforme Tabela 5.3. A Figura 5.9 demonstra a remoção da DQO durante a operação do sistema sem as peças de suporte.

Figura 5.9 – Remoção da DQO mg.L^{-1} do primeiro mês de operação do sistema de lodos ativados aeração prolongada sem meio suporte



A Figura 5.10 mostra a remoção de COT durante a operação do sistema de lodos ativados sem meio suporte, tratando efluente da produção de biodiesel, evidenciando a atividade de biodegradação da biomassa dentro do sistema.

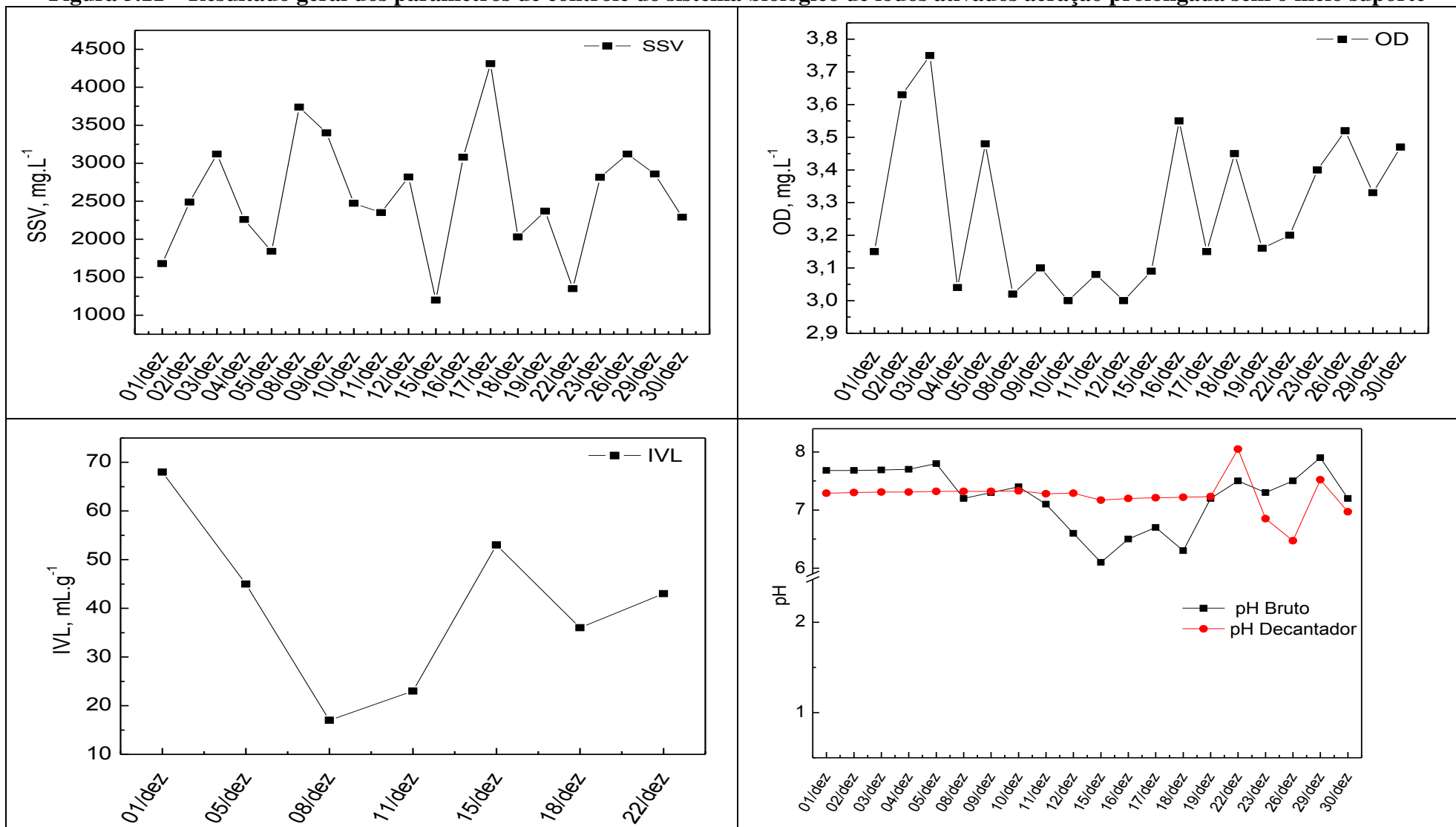
Figura 5.10 - Remoção de COT mg.L^{-1} do primeiro mês de operação do sistema de lodos ativados aeração prolongada sem meio suporte.

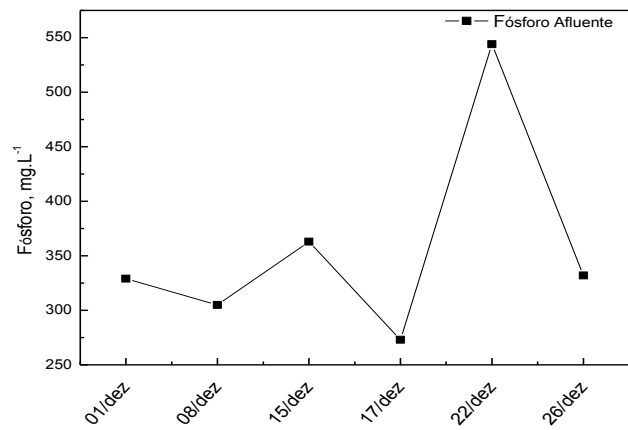
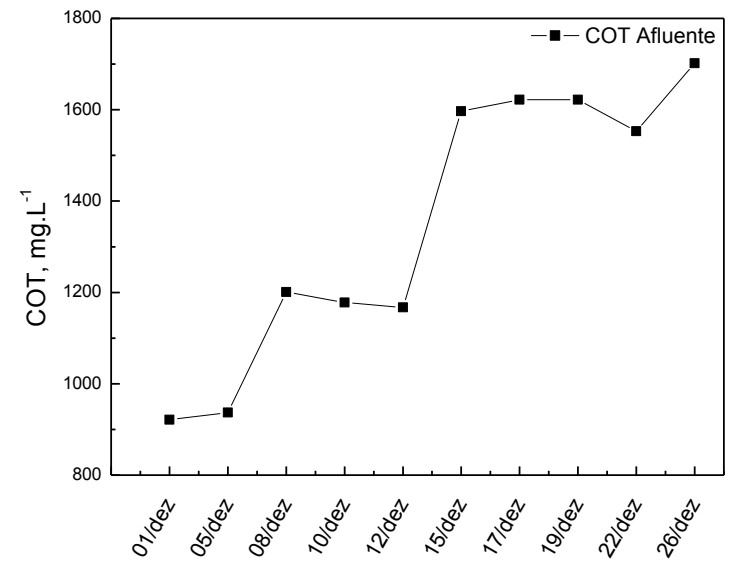
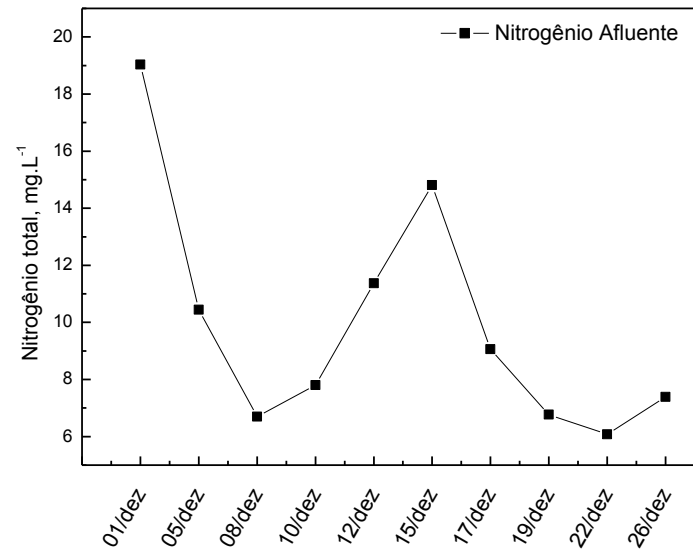


Os parâmetros de controle SSV, OD e IVL permaneceram dentro da faixa de referência apresentada na literatura $2.000-4.000 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,0-5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0-50 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente, durante a operação do sistema sem as peças de suporte, conforme a Figura 5.11. Ainda, destaca-se, o parâmetro pH para o efluente tratado, permanecendo dentro da faixa de lançamento estabelecida pela COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008.

Na Figura 5.11 ainda destaca-se os resultados de C:N:P, onde nota-se uma aumento nos resultados do parâmetro nitrogênio, esse aumento foi corroborado pela adição de NH_4Cl na alimentação do sistema biológico de lodos ativados aeração prolongada sem o suporte

Figura 5.11 – Resultado geral dos parâmetros de controle do sistema biológico de lodos ativados aeração prolongada sem o meio suporte





No início do segundo mês de operação do sistema biológico, foi inserido o material suporte com preenchimento de 30% do volume do reator, equivalendo 936 unidades de peças. Na Tabela 5.4 são apresentadas médias dos parâmetros de controle dos 89 dias de operação com o meio suporte inserido.

Tabela 5.4 - Média dos resultados do monitoramento dos três meses de operação com sistema MBBR

Parâmetro	Loca de Amostragem	Nº de amostras	Média	Desvio
DQO (mg.L ⁻¹)	Afluente		4.690	± 975
	Efluente	36	1.449	± 653
	Eficiência(%)		69,1	
COT (mg.L ⁻¹)	Afluente		1.461	± 290
	Efluente	33	437	± 173
	Eficiência(%)		70,2	
SSV (mg.L ⁻¹)	Reator	28	3.730	± 755
SST (mg. .L ⁻¹)	Efluente	18	585	± 100
OD (mg.L ⁻¹)	Reator	45	3,83	± 0,33
IVL (ml.g ⁻¹)	Reator	28	74	± 30
Granulometria do lodo (µm)	Reator	11	57,9	± 179
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	Alimentação	30	17,3	± 6,4
pH	Afluente	50	7,41	± 0,45
	Efluente		7,62	± 0,39

Devido ao pH da amostra ser ácida em torno de ± 1,00, o afluente foi neutralizado com hidróxido de sódio comercial em escamas para valores de pH entre 6,0 a 8,0 antes da alimentação.

Novamente os valores obtidos foram satisfatórios quanto a remoção de matéria orgânica mas ainda insatisfatórios quando comparando com a legislação vigente para lançamento de efluentes. Lembrando que para o parâmetro DQO o tratamento deve ter uma eficiência de remoção de no mínimo 70% mensal e uma média anual igual ou superior a 75%, para sólidos em suspensão totais esse valor deve ser menor ou igual a 100 mg.L⁻¹.

Quando comparados aos resultados dos dois sistemas verifica-se um pequeno aumento na remoção da DQO 67% lodos ativados para 69% do sistema MBBR. Não houve um aumento considerável no processo devido à dimensão do reator ser a mesma em ambos os testes. Apesar da diminuição do TDH, devido à inserção das peças no reator biológico (30% do volume do reator), diminuindo-se o volume útil do sistema de 9 L para 8,2 L, houve um aumento considerável na eficiência na remoção de COT, alcançando uma eficiência de 70% frente aos 58% obtidos na ausência do meio suporte.

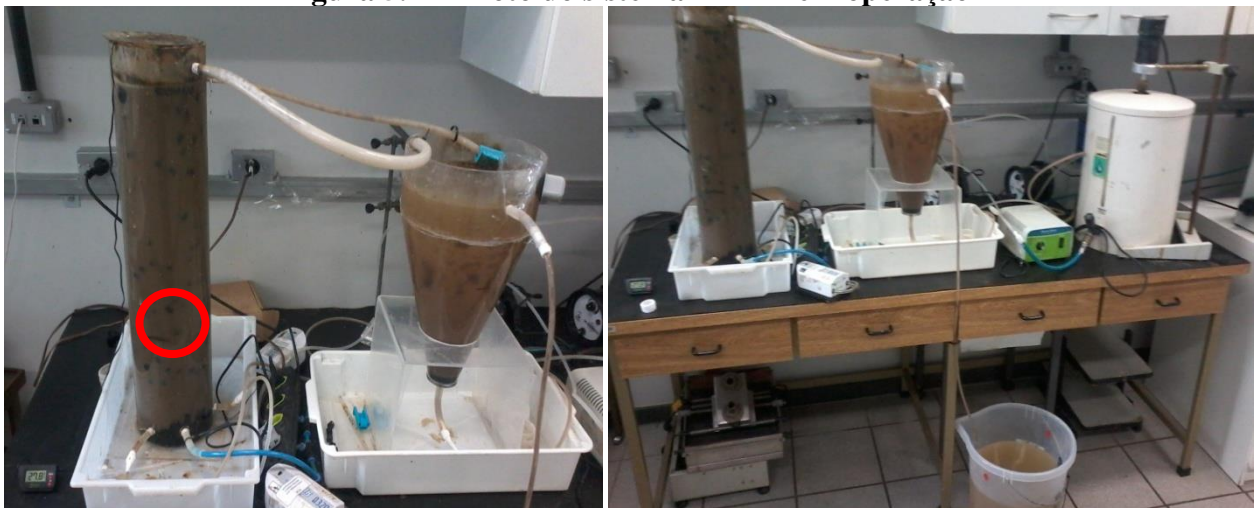
Além disso, verifica-se que no sistema MBBR houve um decaimento considerável na quantidade de sólidos em suspensão no efluente tratado.

Esse decaimento dos sólidos suspenso no efluente tratado pode estar relacionado a dois fatores, a eficiência da sedimentabilidade do lodo e a quantidade de biomassa aderida ao meio suporte.

Cabe ainda ressaltar a diferença considerável entre a média dos resultados de granulometria, IVL e sólidos suspensos voláteis, antes da inserção do meio suporte.

A Figura 5.12 ilustra o sistema MBBR em funcionamento. No reator observam-se as peças de suporte em diferentes pontos, indicando sua movimentação das peças realiza pela aeração do sistema.

Figura 5.12 – Foto do sistema MBBR em operação



É possível visualizar a biomassa aderida ao meio suporte, conforme a Figura 5.13.

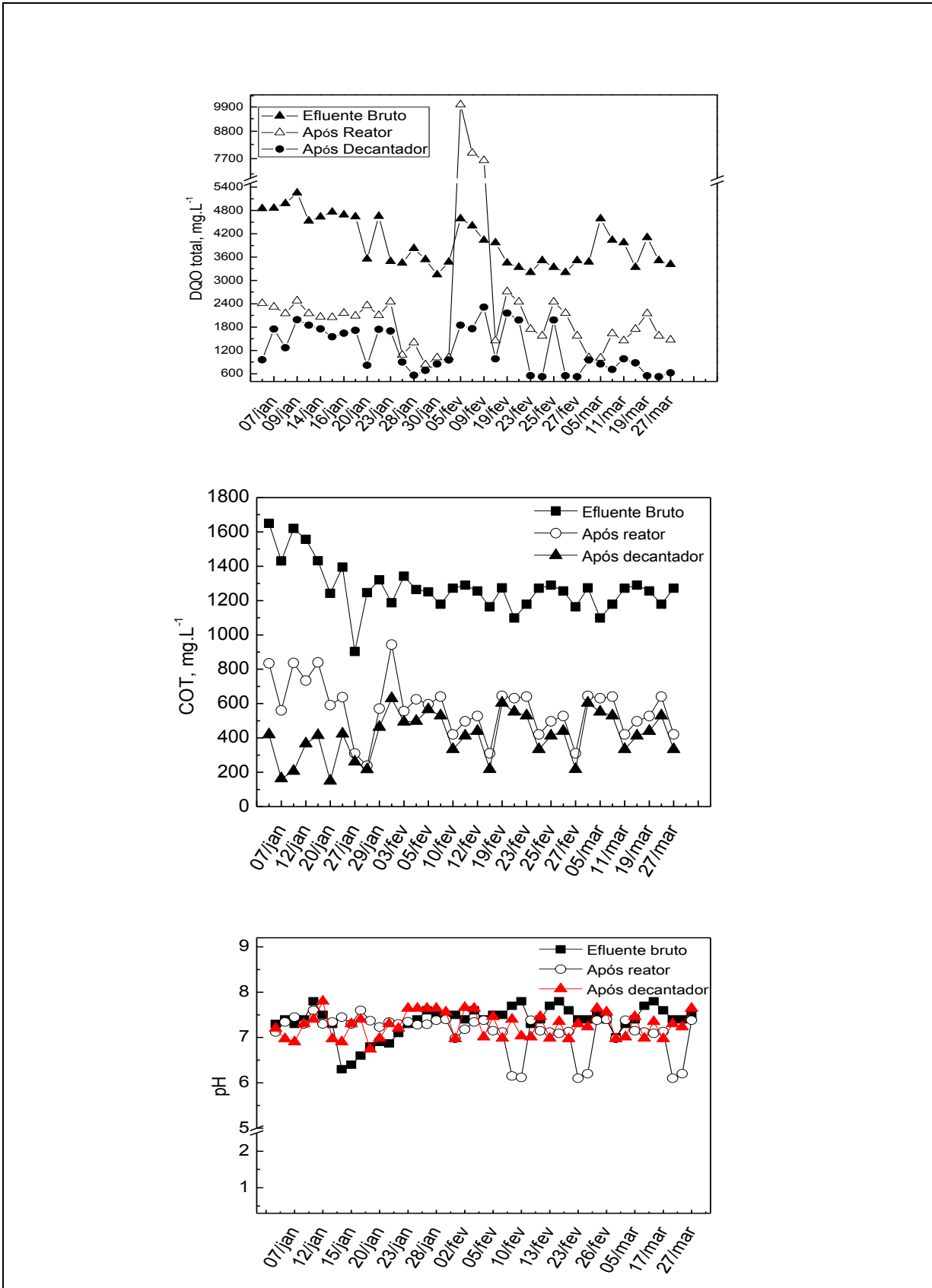
Figura 5.13 - Biomassa aderida ao meio suporte no sistema MBBR para tratar efluente do biodiesel



A Figura 5.14 demonstra os resultados dos parâmetros de controle da DQO, COT e pH para o sistema de MBBR.

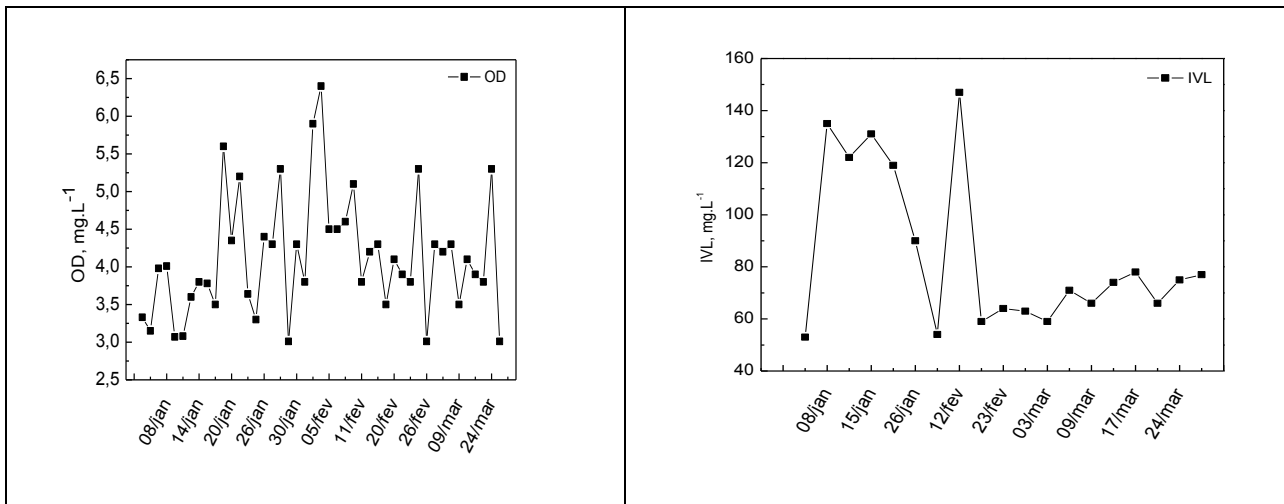
Destaca-se na figura 5.14 o parâmetro de controle DQO, observa-se valores fora dos padrões na primeira semana de Fevereiro, o que pode ser devido ao desprendimento elevado da biomassa aderida ao meio suporte, houve um excesso de oxigenação na referida semana que pode ter corroborado para esse desprendimento. No parâmetro de controle pH destaca-se que não houve interferência da degradação biológica no referido parâmetro, ressalta-se que o afluente era neutralizado antes da alimentação e permanecendo na faixa de $\pm 8,0$ a $6,0$ durante todo o processo.

Figura 5.14 – Resultado global dos parâmetros de controle DQO, COT e pH do sistema MBBR.



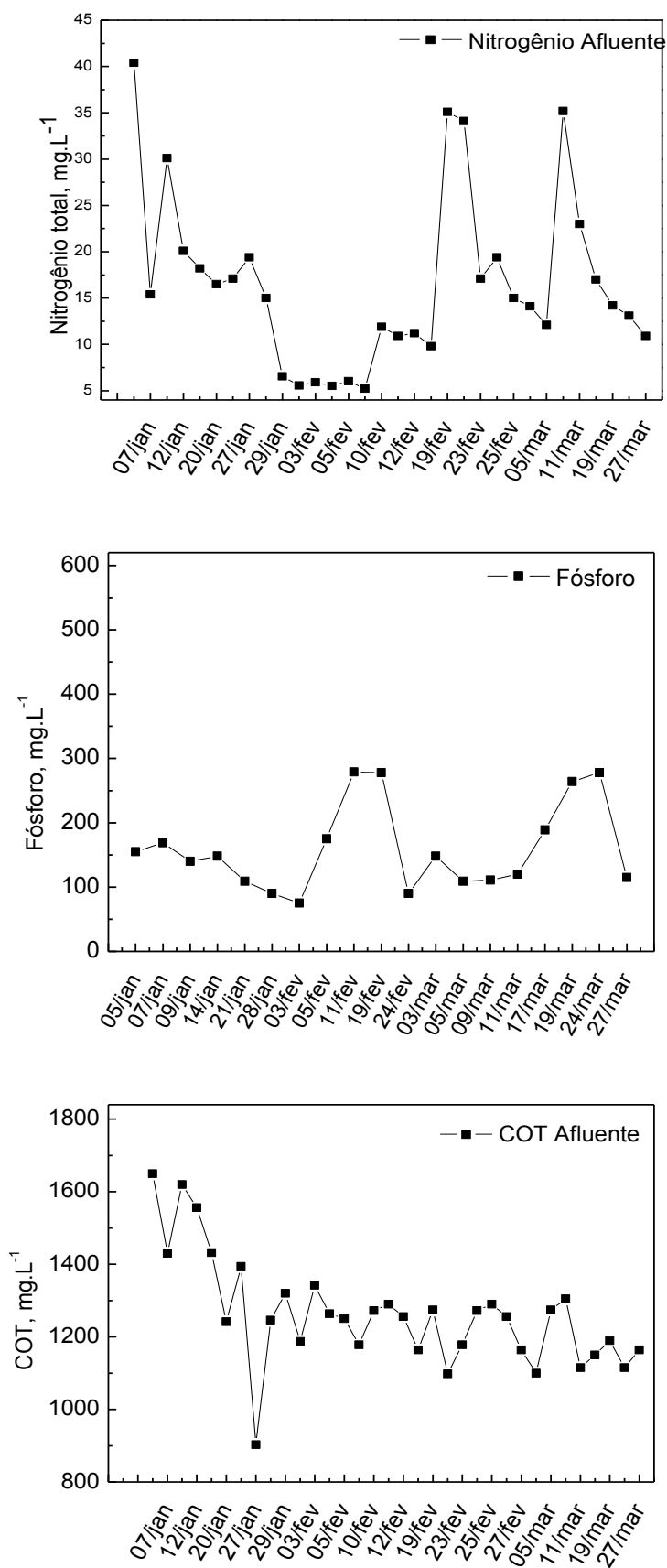
Na Figura 5.15, destaca-se os parâmetros de controle de OD e IVL, os quais permaneceram dentro da faixa descrita na literatura 2,0- 5,0 mg.L⁻¹ e 0-150 mg.L⁻¹ respectivamente, durante os três meses de operação do sistema biológico MBBR.

Figura 5.15 - Resultado global dos parâmetros de controle OD e IVL do sistema MBBR.



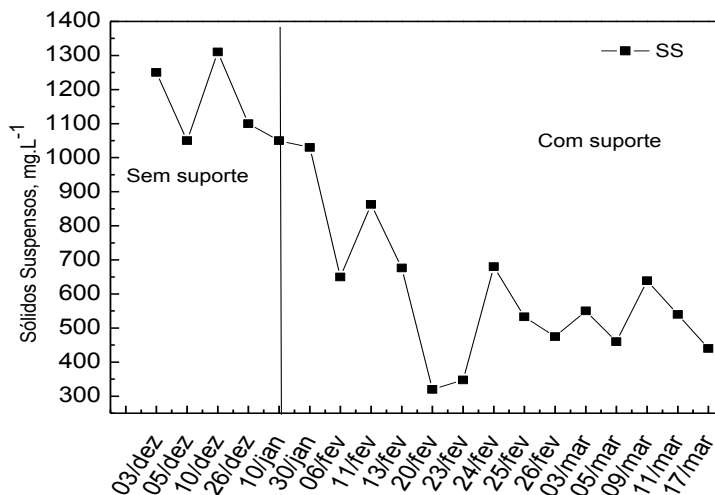
Na Figura 5.16 ainda destaca-se os resultados de C:N:P, onde nota-se novamente um aumento nos resultados do parâmetro nitrogênio, esse aumento foi corroborado pela adição de NH₄Cl na alimentação do sistema MBBR, a fim de garantir a relação de 100:5:1 preconizada na literatura de carbono, nitrogênio e fósforo.

Figura 5.16 - Resultado global dos parâmetros de controle C:N:Pdo sistema MBBR.



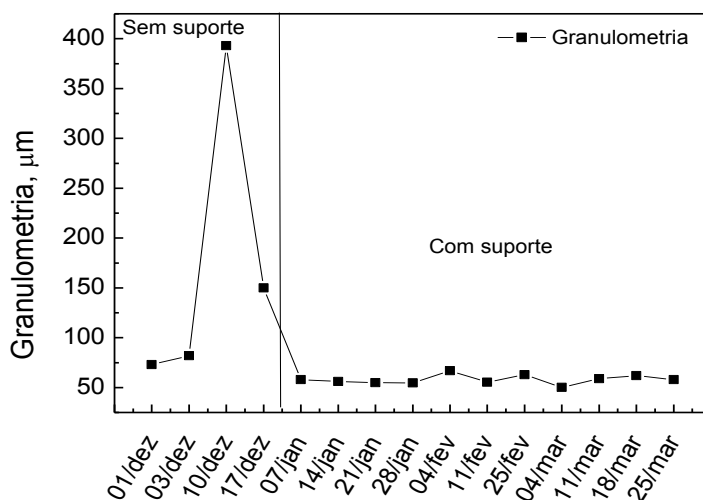
Na Figura 5.17, apresenta-se o parâmetro de controle de sólidos suspensos realizado na saída do decantador. O efluente tratado apresentava sólidos suspensos em sua caracterização no sistema de lodos ativados com aeração prolongada acima de 1.000 mg.L^{-1} , porém com a inserção das peças no início de janeiro, observa-se o decaimento desse parâmetro devido a formação de biofilme no meio suporte.

Figura 5.17 - Resultado global do parâmetro de controle SST na saída do sistema biológico



Na Figura 5.18 apresenta-se o parâmetro de controle granulometria realizado no reator do sistema. O parâmetro permaneceu dentro da faixa descrita na literatura $>25 \mu\text{m}$ durante toda a operação do sistema.

Figura 5.18 - Resultado global do parâmetro de controle Granulometria na saída do sistema biológico



Na Tabela 5.5 é apresentada uma visão geral da média dos quatro meses de operação do sistema biológico (lodos ativados e MBBR).

Tabela 5.5 – Média geral do sistema biológico em operação durante quatro meses.

Parâmetro	Amostragem	Nº amostras	Média
DQO (mg.L ⁻¹)	Afluente		4.639
	Efluente	51	1.387
	Eficiência(%)		70
COT (mg.L ⁻¹)	Afluente		1.386
	Efluente	44	489
	Eficiência(%)		65
SSV (mg.L ⁻¹)	Reator	48	3.154
SST (mg. .L ⁻¹)	Efluente	24	810
OD (mg.L ⁻¹)	Reator	65	3,80
IVL (mL.g ⁻¹)	Reator	34	61
Granulometria do lodo(µm)	Reator	14	133
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	Alimentação	37	19,3
pH	Afluente		7,62
	Efluente	65	7,25

A eficiência global do sistema biológico de lodos ativados com aeração prolongada e do sistema MBBR para a remoção da matéria orgânica foi em média de 70%, entretanto não atinge aos limites de lançamento preconizados pela legislação ambiental. Uma alternativa para a adequação do tratamento à legislação ambiental vigente pode ser realizada através do tratamento combinado com POA,

5.5.1 Biomassa aderida

A determinação da quantidade de biomassa aderida ao meio suporte é apresentada na Tabela 5.6, expressa em mg de ST, SST e SSV por peça.

Tabela 5.6 - Quantidade de biomassa aderida ao suporte (mg/peça).

Quantidade de Peças	Números de ensaio	Média	
		SSV mg/peça	SST mg/peça
25	6	55	85

Após dois meses do meio suporte inserido no sistema, a formação de biomassa aderida medida, considerando a área superficial do suporte de $650 \text{ m}^2/\text{m}^3$, foi de $32 \text{ gSSV}/\text{m}^2$ e $53,3 \text{ gSST}/\text{m}^2$. Oliveira (2008), encontrou valores de $15,6 \text{ gSSV}/\text{m}^2$ e $23,8 \text{ gSST}/\text{m}^2$ para um reator de MBBR tratando esgoto doméstico usando o mesmo método de medição de biomassa aderida ao meio suporte.

5.5.2 Carga Orgânica Superficial

O valor da carga orgânica superficial encontrada para os 89 dias de operação, considerando a área superficial específica do meio suporte de $650 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e o volume de 2,7 litros (30% do volume do reator), foi de $63 \text{ gDQO}/\text{dia}$.

O valor encontrado de COS relatado na literatura está entre 3,3 a $37 \text{ gDQO}/\text{m}^2.\text{d}$ (ODEGAARD *et al.*, 1994; DAUDE&STEPHERSON, 2003) para efluente sanitário e 2,5 a $3,5 \text{ gDQO}/\text{m}^2.\text{d}$ para efluente industrial (JAHREN *et al.*, 2002).

5.5.3 Carga Orgânica Volumétrica

A Tabela 5.7 indica a carga orgânica volumétrica monitorada durante os três meses de operação do sistema.

Tabela 5.7 - Resultados da carga orgânica volumétrica

Quantidade de monitoramento	Média de DQO ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	Vazão $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	Média COV Kg DQO. $(\text{m}^3.\text{d}^{-1})$
40	4.589	0,024	0,11

O valor encontrado de COV relatado na literatura está entre 2,5 e $26,9 \text{ kgDQO}.\text{(m}^3.\text{d)}^{-1}$ para efluente industrial, (BROCH-DUE *et al.*, 1997, JAHREN *et al.*, 2002). VILLAMAR *et al* (2009), obteve remoção da DQO em 52% para efluente de celulose kraft com COV de $0,4 \text{ kgDQO}/\text{m}^3.\text{d}$.

5.5.4 Relação Alimento/ Microorganismo

A Tabela 5.8 indica a relação Alimento/Microorganismos monitorada durante os quatro meses de operação do sistema.

Tabela 5.8 - Resultados da relação Alimento / Microorganismo

Quantidade de monitoramento	Média de DBO (mg.L ⁻¹)	Média de SSVA mg.L ⁻¹	Média A/M KgDBO/ kg SSVA
7	1.658	3.258	0,51

O resultado apresentado de A/M na Tabela 5.8 está dentro da faixa descrita na literatura, como uma variação entre 0,2 e 0,6 KgDBO/ kg SSVA (JORDÃO, 2011) e (SPERLING, 2012).

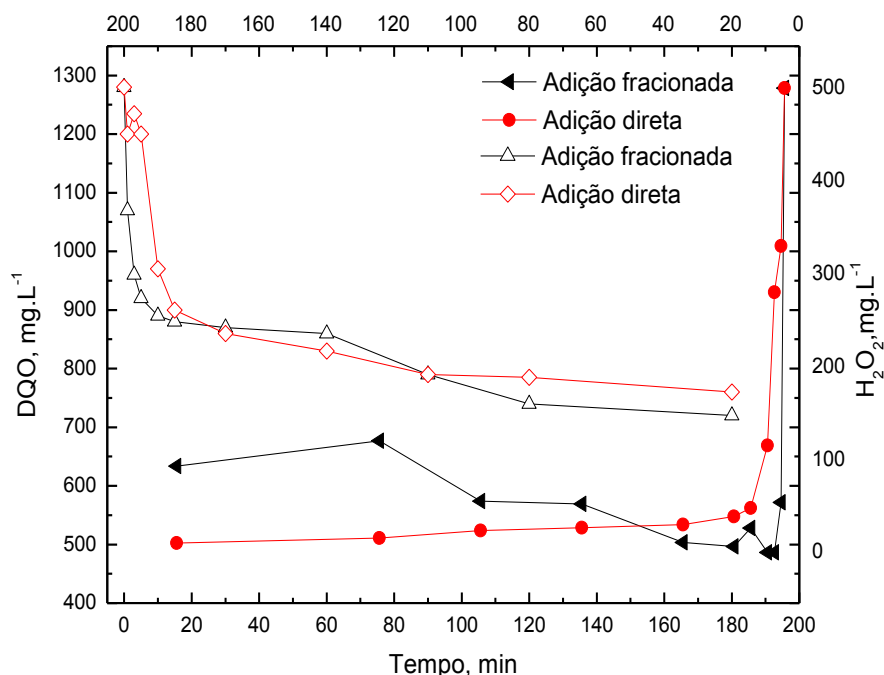
5.6 Pós-tratamento por Reagente de Fenton

Os ensaios com o reagente de Fenton foram realizados com o efluente de biodiesel após o tratamento biológico. Esse efluente foi proveniente do sistema biológico sem a adição do meio suporte, operado após 27 dias.

5.6.1 Ensaios exploratórios de Fenton coma adição de H₂O₂ fracionado

Diante dos resultados apresentados por Santos (2014) com reagente de Fenton para tratar efluentes da produção do biodiesel, ensaios preliminares exploratórios foram realizados adicionando o reagente H₂O₂ fracionado para avaliar o efeito do reagente na remoção de matéria orgânica do efluente. Foram realizados dois testes, um adicionando 500 mg·L⁻¹ de H₂O₂ fracionado em alíquotas de 5 mL nos tempos 5, 60, 90 e 120 minutos e outro adicionando 500 mg·L⁻¹ de H₂O₂ no início do ensaio. Os dois testes utilizaram a relação de 250:500 mg·L⁻¹ Fe²⁺/H₂O₂. Os resultados dos ensaios de Fenton com adição de H₂O₂ fracionada e direta são apresentados na Figura 5.19.

Figura 5.19 – Resultados de remoção de DQO dos ensaios de Fenton com adição de H₂O₂ fracionada e direta



Como pode ser observado na Figura 5.20, a diferença na adição do peróxido de hidrogênio não repercutiu em um aumento de eficiência na remoção da DQO. No entanto foram observadas diferenças na remoção de COT e no consumo de H₂O₂, conforme resumo da Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Resumo do teste com adição de H₂O₂ fracionado.

Experimento	Remoção da DQO(%)	Remoção de COT(%)	Consumo de H ₂ O ₂ (%)
H ₂ O ₂ fracionado	41	28	81
H ₂ O ₂ adicionado diretamente	44	13	98

Na Tabela 5.9 deve-se atentar para o menor consumo de H₂O₂ no teste fracionado, o que deve ser atribuído a adição do reagente ao longo do tempo, permanecendo remanescente na reação. Para o teste com adição direta de H₂O₂ houve consumo de quase 100% do reagente.

5.6.2 Ensaios do planejamento fatorial com reagente de Fenton

O planejamento fatorial realizado teve como objetivo avaliar os efeitos das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 sobre a remoção de carga orgânica do efluente. Foi considerado um planejamento fatorial de dois níveis, com um ponto central (P.C.), dois fatores e duas repetições. Assim, os experimentos foram realizados em três diferentes valores de concentração de Fe^{2+} (250; 375 e $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e em três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (800; 1150 e $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A Tabela 5.10 a seguir mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos para os ensaios de Fenton.

Tabela 5.10 - Resultados de remoção da DQO (%), COT (%) e consumo de H_2O_2 (%) para os ensaios de Fenton.

Experimento	Replicata	Fatores		Remoção	Remoção	Consumo
		Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DQO (%)	COT (%)	H_2O_2 (%)
1	1	500	1500	87	49	82
2	2	500	800	91	55	80
3	3	250	800	75	60	74
4	P.C.	375	1150	90	72	77
5	1	500	1500	73	59	89
6	3	250	800	92	55	68
7	4	250	1500	42	46	74
8	2	500	800	79	53	85
9	4	250	1500	37	41	80

Os resultados da análise de Pareto a um nível de significância de 95%, indicam que a eficiência de remoção da DQO variou significativamente em função da concentração dos íons ferrosos na solução assim como o consumo de peróxido de hidrogênio e da interação entre ambos, nas condições avaliadas. (Figura 5.20).

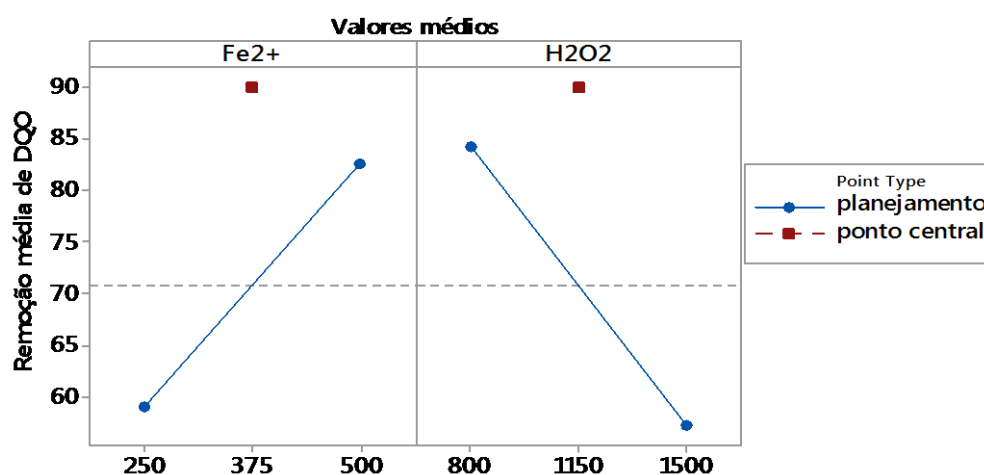
Figura 5.20 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para o ensaio de Fenton



O gráfico de efeitos principais mostra que o aumento da concentração de Fe²⁺ favorece o processo ao passo que o acréscimo da concentração de H₂O₂ desfavorece a remoção de DQO no processo avaliado (Figura 5.21), o que pode ser explicado pelo efeito sequestrante diante do excesso desse reagente no processo Fenton. Os efeitos não significativos foram desconsiderados do modelo, indicado comportamento linear, obtendo-se a Equação 5.1 com ajuste ao modelo de 90%.

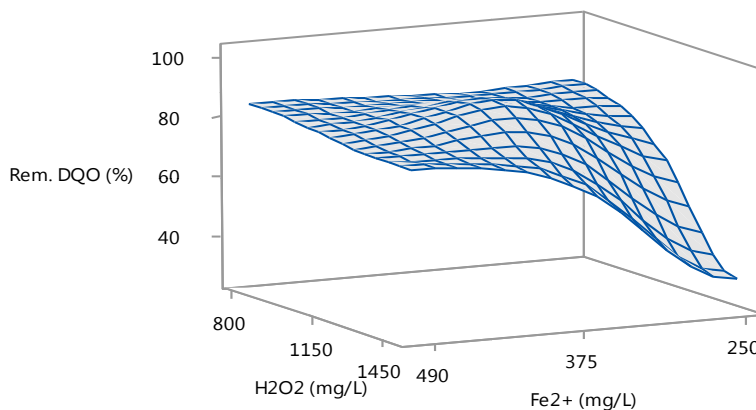
$$\text{DQO (\%)} = 34,3 + 0,729 [\text{Fe}^{2+}] - 0,1329 [\text{H}_2\text{O}_2] \tag{5.1}$$

Figura 5.21 – Gráficos de efeitos principais para remoção da DQO



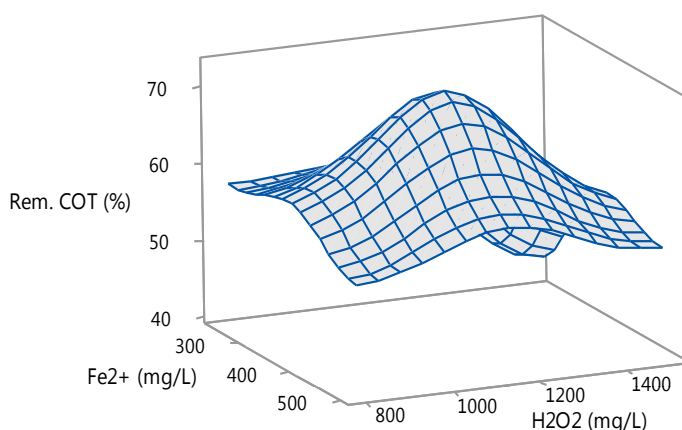
A partir dos dados da Tabela 5.10, foram gerados dois gráficos de superfície de resposta em função das concentrações iniciais dos reagentes, e a porcentagem de eficiência de remoção da DQO e COT, apresentados nas Figuras 5.22 e 5.23.

Figura 5.22 - Gráfico de superfície de resposta da remoção da DQO (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.



Observou-se nos resultados apresentados na Figura 5.22 uma remoção acima de 85% da DQO no ponto central do planejamento fatorial utilizando as concentrações de 1150 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 375 mg.L⁻¹ de Fe²⁺. Em função da variação das concentrações de reagentes o estudo obteve remoções da DQO entre 37 e 91% para as diferentes condições experimentais testadas.

Figura 5.23 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.

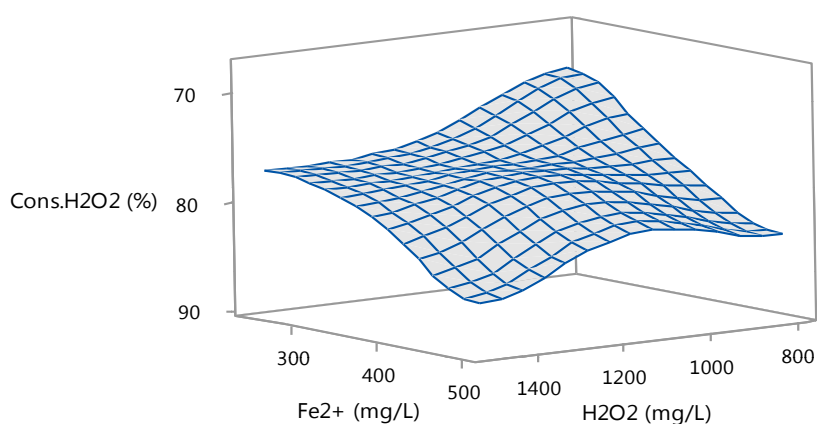


Ressalta-se eficiência de remoção de COT com uma variação entre 41 e 72%. O ponto central do planejamento fatorial utilizando as concentrações de 1150 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 375 mg.L⁻¹ de

Fe^{2+} obteve o melhor desempenho, como pode ser observado na curvatura do gráfico de superfície resposta.

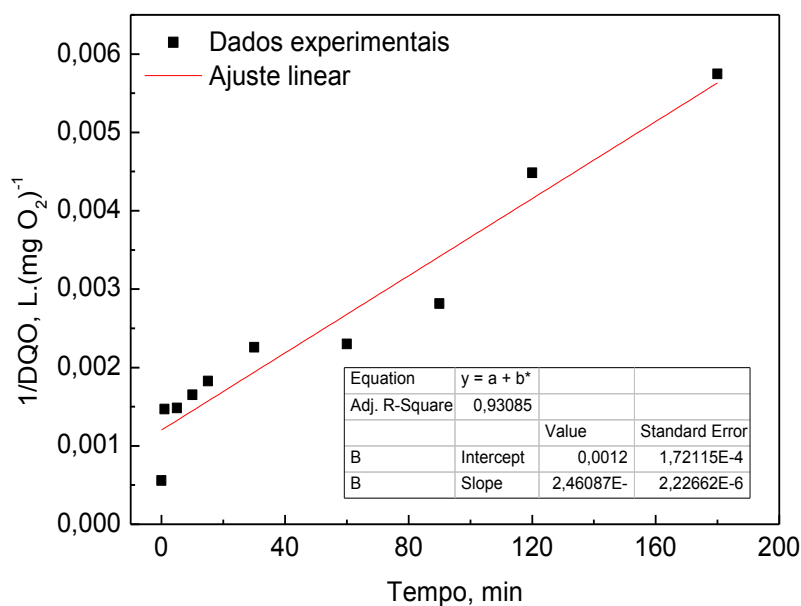
Na Figura 5.24 é apresentado o percentual de consumo de peróxido de hidrogênio em função das concentrações iniciais dos reagentes de Fenton. O gráfico de superfície e resposta apresenta uma pequena curvatura no centro indicando como melhor resultado a utilização das concentrações de 1500 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 500 mg.L^{-1} de Fe^{2+} para o consumo de H_2O_2 .

Figura 5.24 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de consumo H_2O_2 (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.



O estudo da cinética da degradação da DQO para o experimento de Fenton com 1150 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 375 mg.L^{-1} de Fe^{2+} é apresentado na Figura 5.25. Esses valores de concentrações foram adotados para o estudo cinético por apresentarem os melhores resultados de eficiência de remoção de carga orgânica no estudo com reagente de Fenton.

Figura 5.25 - Estudo da cinética do decaimento da DQO



O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de decaimento da DQO deste experimento foi o modelo de pseudosegunda ordem, com constante cinética estimada em $k = 1,08 \times 10^{-1} \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

O comportamento cinético dos ensaios de remoção da DQO pelo processo Fenton, avaliado pelo planejamento fatorial é apresentado na Figura 5.26. A Figura 5.27 apresenta o consumo do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo para cada um dos ensaios realizados no planejamento fatorial. Ressalta-se que o teste com reagente de Fenton foi realizado após o tratamento biológico com aeração prolongada.

Figura 5.26 – Comportamento cinético dos ensaios de remoção da DQO pelo processo Fenton

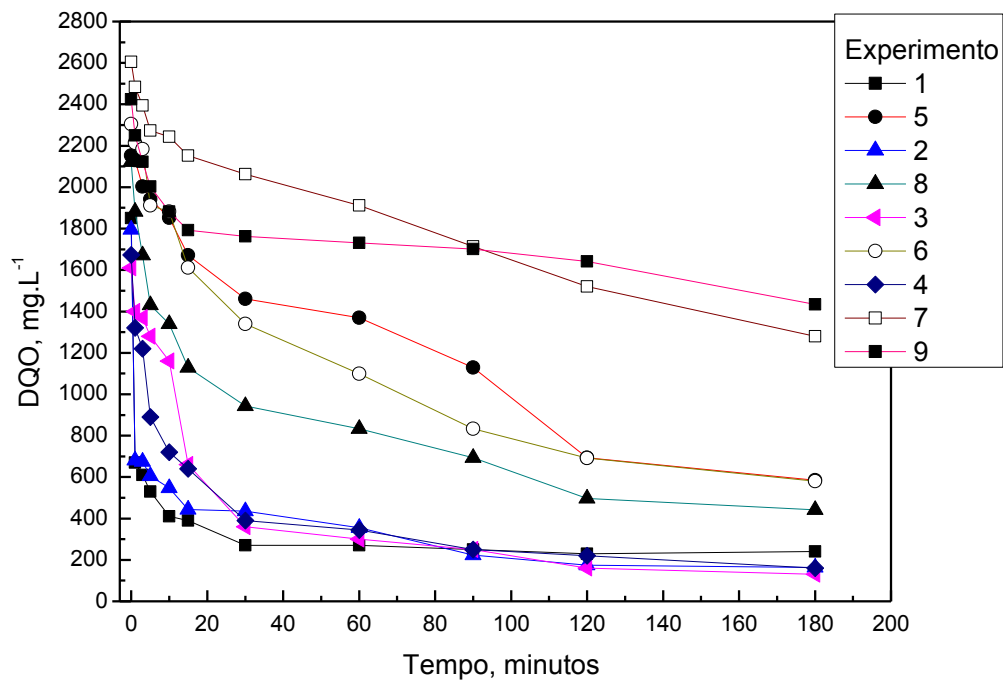
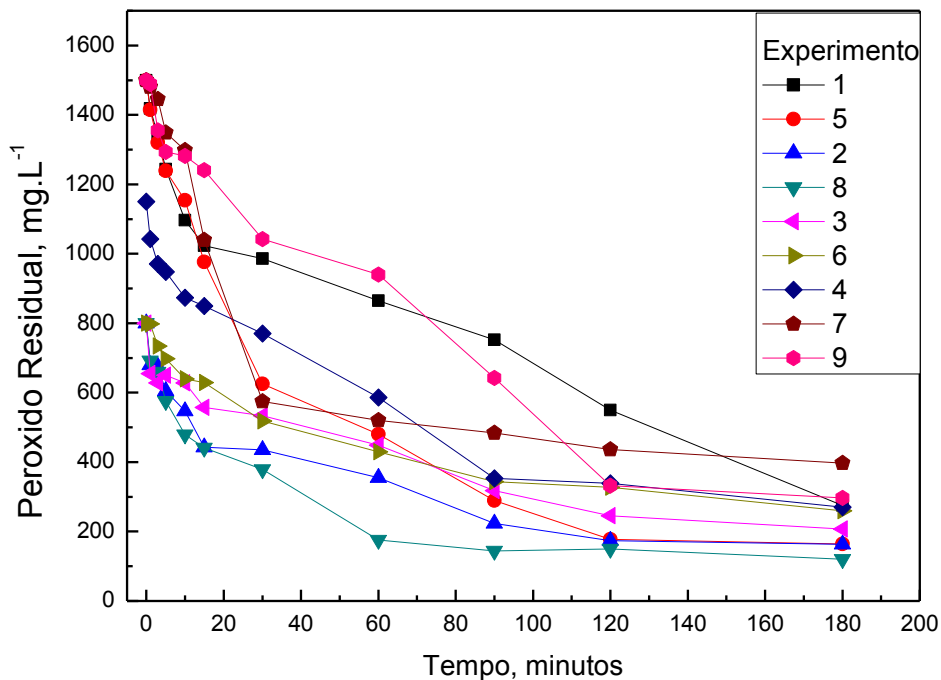


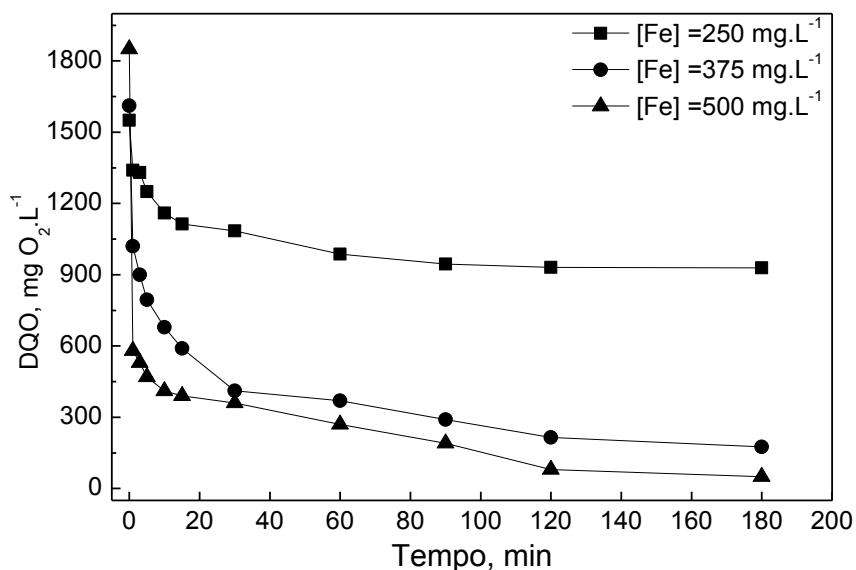
Figura 5.27 – Consumo de Peróxido de Hidrogênio ao longo do tempo pelo processo Fenton



5.6.3 Ensaios controle

Foram realizados ensaios controle de coagulação com Fe^{3+} para avaliar o efeito do reagente isolado na remoção da carga orgânica do efluente com as seguintes concentrações: 250, 375, e 500 mg.L^{-1} de Fe^{3+} , sendo todos os testes realizados em pH igual a $3,0 \pm 0,2$. Os resultados dos ensaios de coagulação com Fe^{3+} são apresentados na Figura 5.28.

Figura 5.28 - Resultados da remoção da DQO dos ensaios de coagulação com Fe^{3+}



Como observado na Figura 5.28, os ensaios de coagulação com Fe^{3+} apresentaram remoção da DQO acima de 90%. A Tabela 5.11 mostra os resultados da remoção de COT dos ensaios de coagulação.

Tabela 5.11 – Resumo dos resultados dos ensaios de coagulação Fe^{3+}

Experimento Fe^{3+} mg.L^{-1}	Remoção da DQO (%)	Remoção de COT (%)
250	40	34
375	89	39
500	91	50

Por meio da Tabela 5.11 é possível observar que o melhor resultado global de eficiência foi utilizando a concentração de 500 mg.L^{-1} . Em comparação com os resultados de Fenton, os ensaios de coagulação mostraram-se tão eficientes para remoção da DQO quanto os ensaios com reagente de Fenton, entretanto, quando se compara a remoção do COT, o processo oxidativo obteve uma eficiência de 72 % na remoção COT, consideravelmente maior,

evidenciando uma maior mineralização da matéria orgânica presente no efluente pela aplicação do POA frente aos resultados de coagulação férrica, uma vez que a coagulação férrica apenas realiza transferência de fase da matéria orgânica.

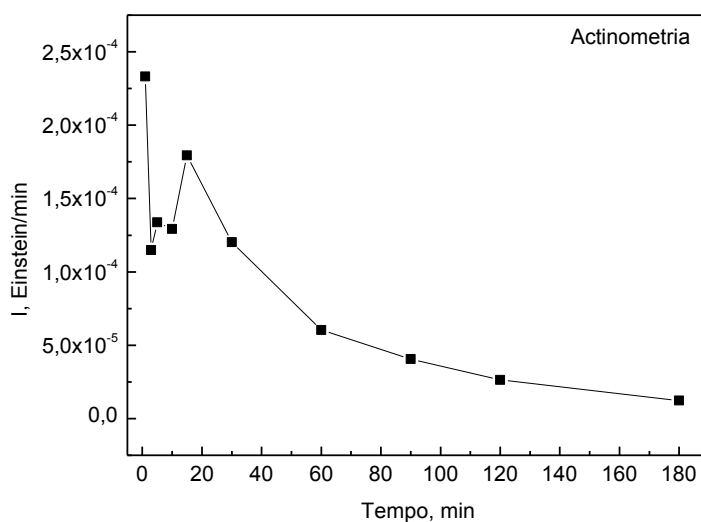
5.7 Ensaios de Foto-Fenton

Os ensaios de Foto-Fenton foram realizados com o efluente de biodiesel após o tratamento biológico com meio suporte operado por 89 dias.

5.7.1 Ensaios de actinometria

A Figura 5.29, observa-se o decaimento da intensidade luminosa da lâmpada, porém com um pico elevado no tempo 30 minutos, indicando nesse tempo a estabilização da lâmpada. A intensidade é calculada acordo com a Equação 4.7. Foram utilizados os dados experimentais da redução da concentração de ferrioxalato para a formação de Fe^{2+} ao longo do tempo (0-180) minutos.

Figura 5.29 – Teste de actinometria realizado na lâmpada de 7W utilizada no processo Foto- Fenton



Assim, o valor obtido para a intensidade luminosa da lâmpada foi de $3,49 \times 10^{-5}$ Einstein.min⁻¹. Quando comparados com os resultados de (BOTTREL, 2012) o valor está bem próximo da intensidade luminosa encontrada pela autora $3,34 \times 10^{-5}$ Einstein.min⁻¹, atribui-se essa

similaridade de resultados devido ao tamanho do reator utilizado no experimento com capacidade de apenas 0,135 L.

5.7.2 Ensaios do planejamento fatorial

O planejamento fatorial para o Foto-Fenton teve as mesmas concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 e condições utilizados no processo Fenton, ou seja, um planejamento fatorial de dois níveis, com um ponto central, dois fatores e duas repetições. Assim, os experimentos foram realizados em três diferentes valores de concentração de Fe^{2+} (250; 375 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e em três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (800; 1150 e 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

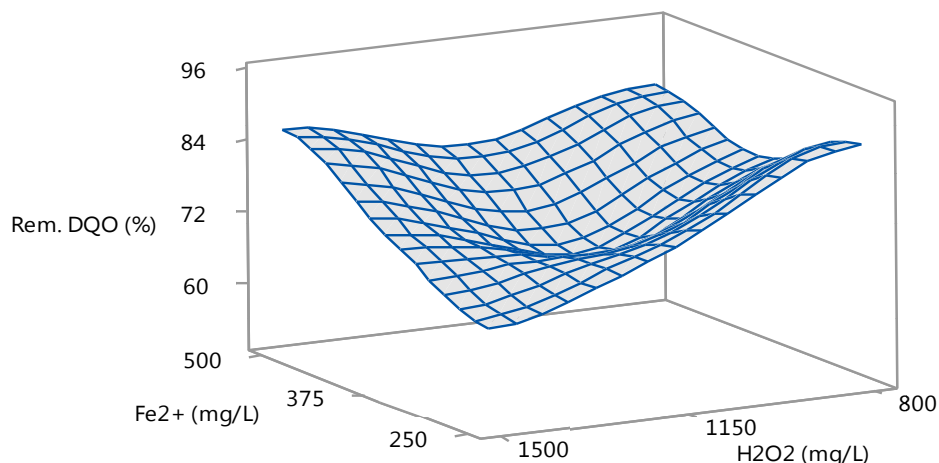
A Tabela 5.12 a seguir mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos para os ensaios de Fenton.

Tabela 5.12 - Resultados de remoção da DQO (%), COT (%) e consumo de H_2O_2 (%) para os ensaios de Foto-Fenton.

Experimento	Replicata	Fatores		Remoção DQO(%)	Remoção COT(%)	Consumo H_2O_2 (%)
		Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			
1	1	500	1500	85	56	94
2	2	500	800	92	28	93
3	3	250	800	85	27	97
4	P.C.	375	1150	68	50	98
5	1	500	1500	87	20	82
6	3	250	800	93	43	99
7	4	250	1500	51	52	94
8	2	500	800	80	38	93
9	4	250	1500	81	45	72

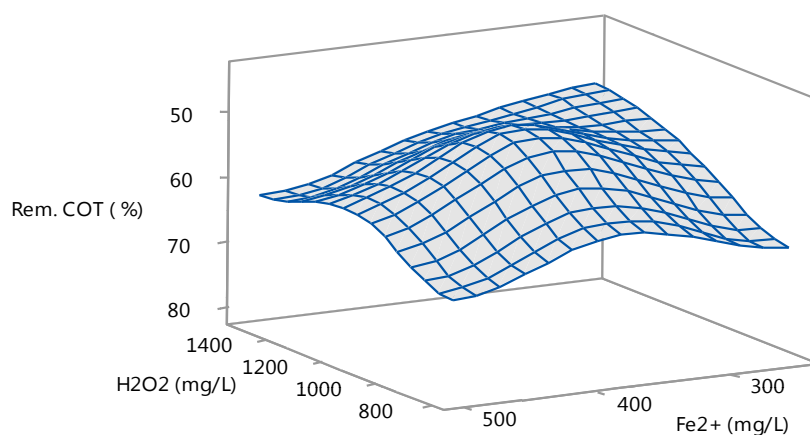
A partir dos dados da Tabela 5.12, foram gerados dois gráficos de superfície de resposta em função das concentrações iniciais dos reagentes do Foto-Fenton, evidenciando a porcentagem (%) de eficiência da remoção da DQO e COT apresentados na Figuras 5.30 e 5.31.

Figura 5.30 - Gráfico de superfície de resposta da remoção da DQO(%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Foto-Fenton



Observou-se nos resultados apresentados na Figura 5.30 uma remoção acima de 90% da DQO utilizando as menores concentrações dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} , sendo 800 mg.L^{-1} e 250 mg.L^{-1} , respectivamente, evidenciando o aumento de eficiência pela utilização da luz UV. Em função da variação das concentrações de reagentes o estudo obteve remoções da DQO entre 51 e 93% para as diferentes condições experimentais testadas.

Figura 5.31 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Foto-Fenton

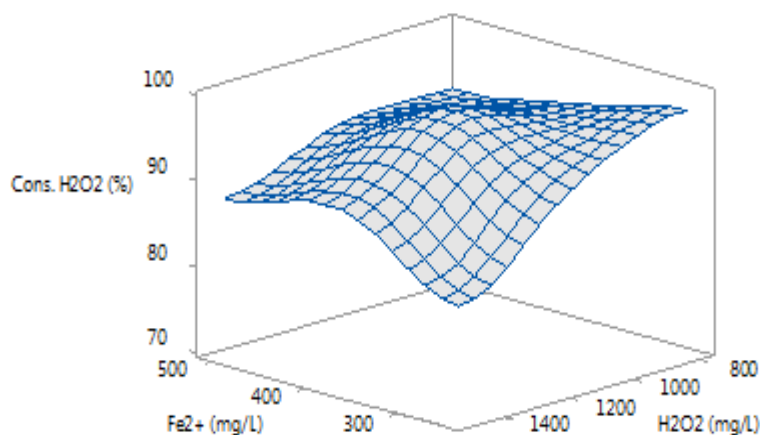


Ressalta-se uma eficiência na remoção de COT variando entre 20 e 56% no estudo do Foto Fenton (Figura 5.31). O ponto central do planejamento fatorial utilizando as concentrações de

1500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 500 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ obteve o melhor desempenho, como pode ser observado na curvatura do gráfico de superfície resposta

O gráfico de superfície de resposta evidenciando o consumo de peróxido de hidrogênio em função das concentrações iniciais dos reagentes do Foto-Fenton é apresentado na Figura 5.32.

Figura 5.32 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de consumo H₂O₂ (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Foto -Fenton



Na Figura 5.32 o gráfico de superfície resposta apresenta uma curvatura para as concentrações de 800 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 250 mg.L⁻¹ de Fe²⁺. Ressalta-se ainda em função da variação das concentrações dos reagentes e a utilização da luz UV houve um consumo de H₂O₂ entre 72 e 99% para as diferentes condições experimentais testadas.

O comportamento cinético dos ensaios de remoção da DQO pelo processo Fenton, avaliado pelo planejamento fatorial é apresentado na Figura 5.33. A Figura 5.34 apresenta o consumo do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo para cada um dos ensaios realizados no planejamento fatorial.

Figura 5.33 - Comportamento cinético dos ensaios de remoção da DQO pelo processo Foto-Fenton

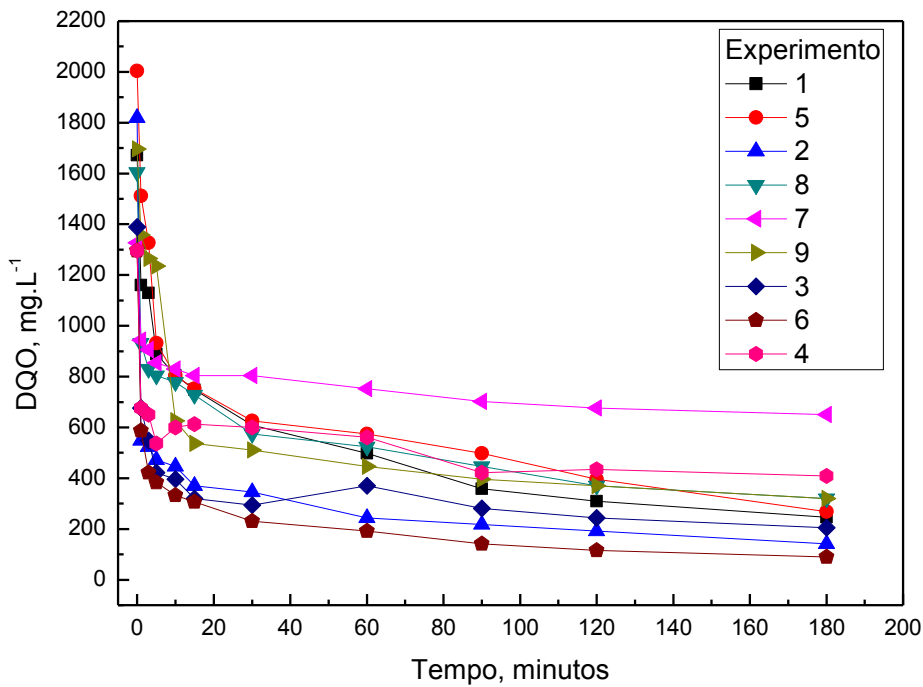
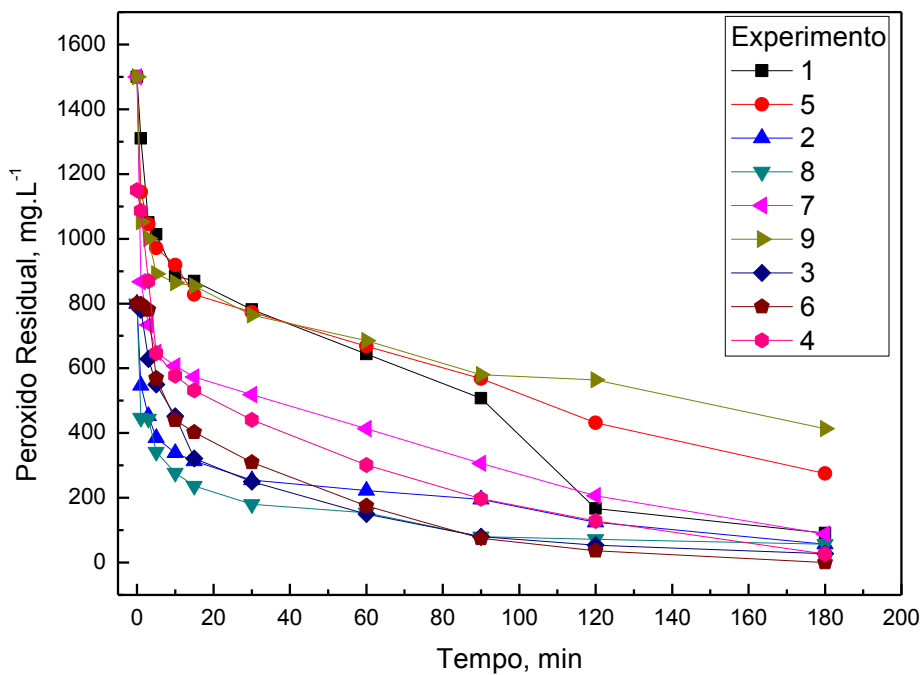


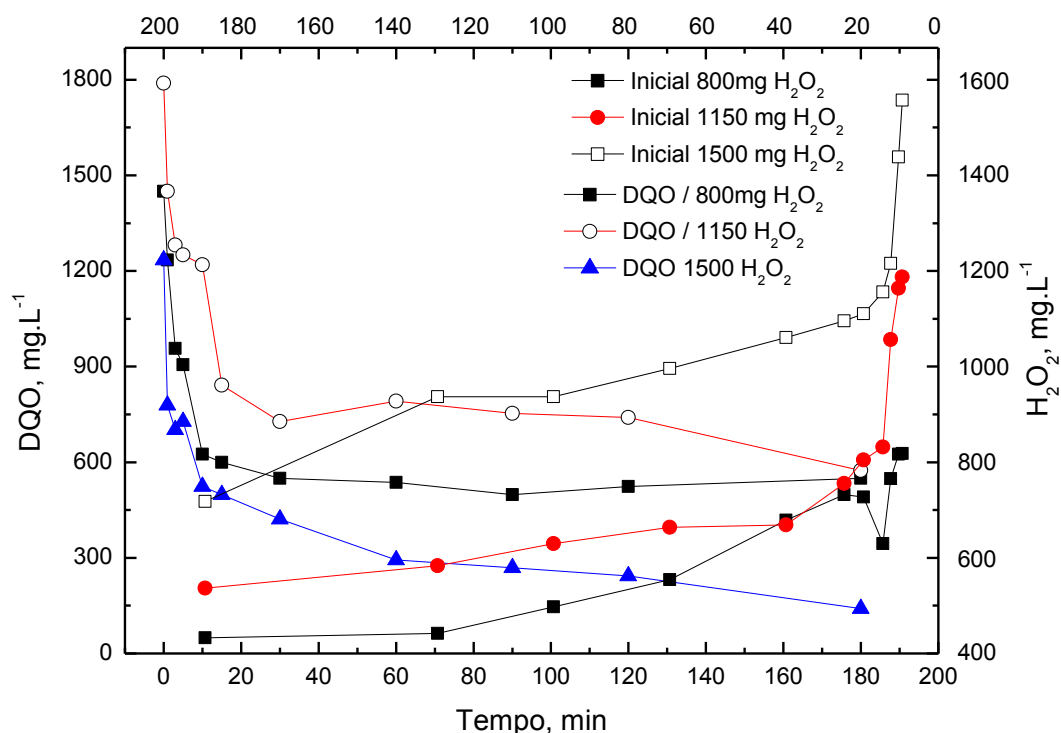
Figura 5.34 - Consumo de Peróxido de Hidrogênio ao longo do tempo pelo processo Foto - Fenton



5.7.3 Ensaios controle

Ensaios controle de foto peroxidação foram realizados com adição do reagente H_2O_2 sem a adição de ferro, na presença da luz UV. Foram utilizadas concentrações iniciais de, 800, 1150 e 1.500 $mg \cdot L^{-1}$ de H_2O_2 . Ao longo do tempo foram coletadas amostras para análise da DQO e consumo de H_2O_2 . Os resultados do consumo H_2O_2 e eficiência de remoção da DQO dos ensaios de peroxidação/UV estão apresentados na Figura 5.35

Figura 5.35 – Resultados do consumo H_2O_2 dos ensaios de peroxidação/UV



Na Tabela 5.13 apresenta-se o resumo dos resultados dos ensaios de peroxidação/UV.

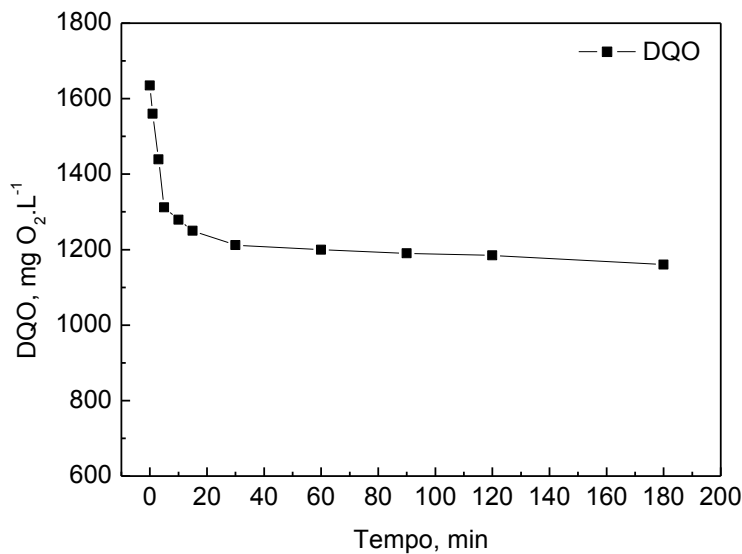
Tabela 5.13 - Resultados de remoção da DQO (%), COT (%) e consumo de H_2O_2 (%) para os ensaios de peroxidação/UV.

Experimento H_2O_2 ($mg \cdot L^{-1}$)	Remoção de DQO (%)	Remoção de COT (%)	Consumo de H_2O_2 (%)
800	62	7	46
1150	68	12	54
1500	89	32	53

É possível notar que através dos resultados da Tabela 5.13, uma remoção da DQO em até 89%, evidenciando uma eficiência no sistema de peroxidação/UV. Mas como esperado um baixo consumo do reagente H_2O_2 e uma baixa remoção no carbono orgânico total.

Posteriormente realizou-se ensaio de Fotólise para avaliar o efeito na remoção de carga orgânica do efluente. Ao longo do tempo amostras da DQO e COT foram coletadas. Os resultados da DQO estão apresentados na Figura 5.36.

Figura 5.36 - Resultados de remoção da DQO dos ensaios de Fotólise

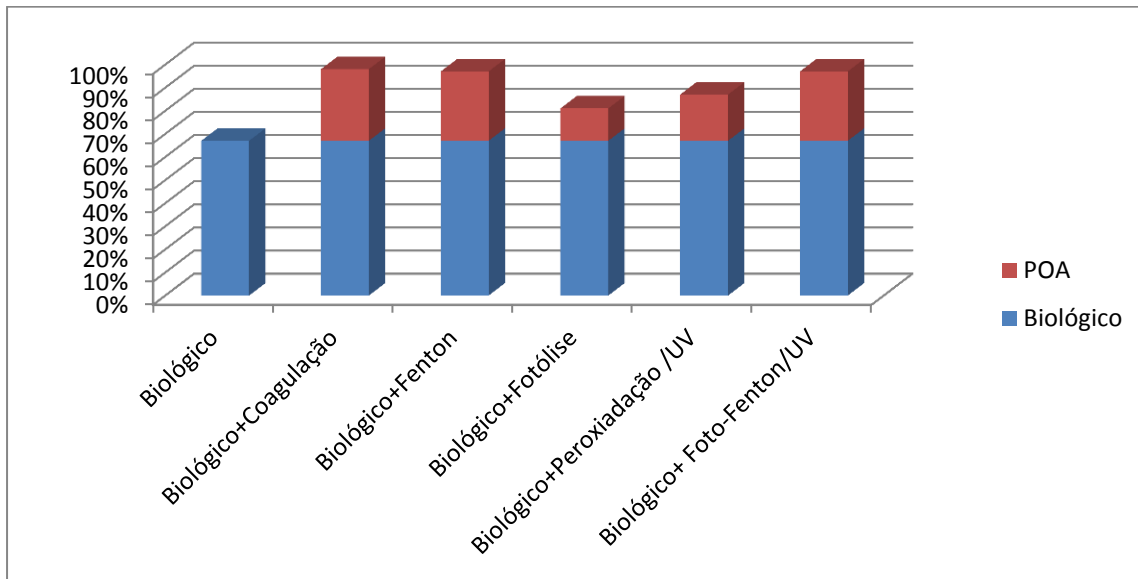


O ensaio de fotólise teve uma remoção de menos de 30% da DQO e um valor insignificante na remoção de COT, demonstrando um sistema ineficiente para tratamento de efluentes da produção de biodiesel.

5.8 Avaliação Global dos Processos de Tratamento

A eficiência de remoção da DQO dos ensaios utilizando reator biológico com leito móvel combinado com reagente de Fenton, Foto-Fenton, Coagulação, Peroxidação/UV e Fotólise são apresentados na Figura 5.37.

Figura 5.37 - Eficiência de remoção da DQO dos ensaios combinados



Os resultados mostraram uma eficiência de 69% e 67% na remoção da DQO nos processos biológicos MBBR e L.A respectivamente. Todos os processos combinados tiveram uma eficiência acima de 80% de remoção da DQO, mas quando comparados com a quantidade de reagente utilizado, evidencia-se o processo combinado Biológico + Foto-Fenton/UV com a menor concentração de reagente utilizados $[\text{Fe}^{2+}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 800 \text{ mg.L}^{-1}$, seguido do reagente de Fenton $[\text{Fe}^{2+}] = 375 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1150 \text{ mg.L}^{-1}$, processo de coagulação utilizando uma concentração de $[\text{Fe}^{2+}] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ e peroxidação/UV utilizando $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$.

Na Tabela 5.14, apresenta-se a caracterização do efluente após os tratamentos combinados para os parâmetros COT, DQO, DBO, pH, Turbidez, Cor aparente, Nitrogênio Total, Cloretos, Nitrato, Fosfato, Sulfato, SST, SDT e O&G.

Verifica-se na Tabela 5.14, a degradação da matéria orgânica pelo processo biológico. Deve-se ressaltar os valores de óleos e graxas abaixo do VMP nos processos coagulação, Fenton, Foto-Fenton e peroxidação/UV. Destaca-se os elevados valores de eficiência de remoção de matéria orgânica (COT, DQO e DBO) para os processos oxidativos avançados, assim como na remoção de sólidos suspensos.

Tabela 5.14 – Caracterização do efluente após os tratamentos combinados

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto		Biológico	Biológico	Biológico	Biológico	Biológico
		Média das 7 campanhas	Biológico	+ Coagulação	+ Fenton	+ Foto-Fenton/UV	+ Peroxidação/UV	+ Fotólise
COT	mg.L ⁻¹	1.171	440	45,2	36,2	26,2	61,6	73,2
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	3.894	1.750	149,0	160,0	89,9	141,0	752
DBO	mgO ₂ .L ⁻¹	1.687	676	53,6	67,4	45,9	52,1	342
DBO ₅ /DQO	---	2,3	2,5	2,7	3,48	1,95	2,7	2,2
pH	----	1,4	7,25	7,3	7,4	7,1	6,9	7,2
Turbidez	UNT	118	133	2,2	7,36	1,97	8,8	143
Cor aparente	mg.L ⁻¹	679	590	17,8	32,1	22,1	147,2	1.290
Nitrogênio total	mg.L ⁻¹	9,8	15,4	1,2	5,0	18,6	9,4	9,3
Cloretos	mg.L ⁻¹	4.205	3.990	4.550	4.050	3.350	2.750	3.900
Nitrato	mg.L ⁻¹	119	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Fosfato	mg.L ⁻¹	316	200	155	110	160	160	110
Sulfato	mg.L ⁻¹	1.880	2.230	2.500	2.200	2.750	2.590	2.600
SST	mg.L	222	630	<10	<10	<10	<10	<10
SDT	mg.L ⁻¹	939	1.613	1.637	1.036	1.428	1.159	1.522
Óleos e Graxas	mg.L ⁻¹	1.352	752	<2	<2	<2	<2	10,5

5.9 Teste de Toxicidade

Realizou-se um teste de ecotoxicidade aguda com a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri* no efluente bruto, na amostra pós processos biológico MBBR e um teste com amostra dos melhores resultados dos processos de coagulação, Fenton, foto-Fenton, peroxidação/UV e Fotólise.

A Tabela 5.15, a seguir, mostra os resultados de CE_{50} após 30 minutos de exposição das amostras no referido teste. Os resultados são expressos em CE_{50} , valor representativo da concentração efetiva do agente tóxico que causa efeito adverso em 50% dos indivíduos observados. Esse valor é dado pela porcentagem da diluição inicial (% v/v) da matriz aquosa analisada. Dessa forma, quanto menor a CE_{50} , maior a toxicidade (REIS, 2014).

Tabela 5.15 - Resultados da análise de ecotoxicidade aguda com a bactéria *Aliivibrio fischeri*

Amostra	CE 50 (30 min.)(%)	Avaliação
Efluente Bruto Neutralizado	4,5	Tóxico
Pós Biológico MBBR	-	Não Tóxico
Pós Biológico MBBR + Coagulação	-	Não Tóxico
Pós Biológico L.A. + Fenton	-	Não Tóxico
Pós Biológico MBBR + Foto- Fenton/UV	66,4	Tóxico
Pós Biológico MBBR + Peroxidação/UV	3,20	Tóxico
Pós Biológico MBBR + Fotólise	-	Não Tóxico

Pelos valores da CE_{50} , o efluente bruto da produção de biodiesel pode ser considerado um efluente tóxico. Destaca-se o processo de peroxidação/UV também como um efluente tóxico, esse fato se deve à presença de peróxido de hidrogênio residual (512 mg.L^{-1}). Vale ressaltar que a toxicidade do efluente bruto não foi capaz de inibir a atividade da biomassa do sistema biológico.

A remoção de toxicidade pós tratamento biológico pode ser explicada pela degradação parcial da matéria orgânica presente no efluente bruto por esses tratamentos. O efluente tratado pelo processo combinado biológico + foto-Fenton/UV apresentou-se tóxico, o que pode ser atribuído à formação de algum subproduto tóxico durante aplicação do processo oxidativo

avançado (JIMÉNEZ *et al.*, 2011). Ressalta-se, entretanto, que os outros processos oxidativos avançados aplicados ao efluente pós-biológico (Fenton e Fotólise), não conferiram toxicidade ao efluente final.

6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados na pesquisa, tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação do reator biológico de leito móvel e lodos ativados com processos oxidativos avançados foi possível concluir que:

- O efluente de biodiesel após acidificação na estação de tratamento da empresa fornecedora do efluente, não atende os padrões de qualidade definidos para o lançamento de acordo com as legislações vigente CONAMA, Nº 430/2011 e COPAM/CERH-MG 01/2008;
- O efluente real de biodiesel utilizado nessa pesquisa apresenta alta concentração de matéria orgânica ($>1.000 \text{ mg.L}^{-1}$ de COT e $>3.500 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO), concentrações elevadas de óleos e graxas e ânions (cloretos e sulfatos);
- O efluente de biodiesel foi considerado biodegradável pelo método de *Zahn Wellens* e pelo método de OWEN (biodegradação aeróbia e anaeróbia), com maior eficiência do processo aeróbio, entretanto elevados tempos de reação seriam necessários;
- O processo biológico sem o meio suporte apresentou uma eficiência de remoção dos compostos orgânicos biodegradáveis de 67% de DQO e 58% de COT;
- O processo biológico com o meio suporte inserido apresentou uma eficiência de remoção dos compostos biodegradáveis de 69% da DQO e 70% COT e uma diminuição na concentração de sólidos suspensos no efluente tratado de 42% em relação ao processo biológico de aeração prolongada;
- O volume de meio suporte utilizado no sistema MBBR pode ter influenciado a ausência de maiores valores de eficiência de remoção de matéria orgânica no sistema.
- O reagente de Fenton foi capaz de remover até 90% da DQO e 72% do COT do efluente, utilizando a condição de $[\text{Fe}^{2+}] = 375 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.150 \text{ mg.L}^{-1}$. A apesar dos ensaios controle mostrarem que a coagulação com ferro III removeu 91% de DQO, não houve remoção satisfatória de COT;
- Com relação ao processo de foto-Fenton a melhor condição foi de $[\text{Fe}^{2+}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 800 \text{ mg.L}^{-1}$. O processo foto-Fenton foi capaz de remover até 84% da DQO e 56% do COT do efluente.

- Após o tratamento do efluente da produção de biodiesel por processos combinados, todos os parâmetros avaliados atenderam os padrões de qualidade definidos para o lançamento de acordo com as legislações vigente CONAMA Nº 430/2011 e COPAM/CERH-MG 01/2008.

7 RECOMENDAÇÕES

Diante das conclusões obtidas nessa pesquisa, recomenda-se:

- Identificar os tipos de microrganismos existentes no lodo da ETE Arrudas (inóculo) antes de iniciar o tratamento biológico;
- Identificar os tipos de microrganismos (inóculo) que resistiram ao efluente do biodiesel após o tratamento biológico;
- Realizar estudos maiores volumes de meio suporte utilizados no processo MBBR;
- Realizar estudos das condições operacionais a serem utilizadas em escala industrial do processo MBBR;
- Realizar estudos das condições operacionais a serem utilizadas em escala industrial do processo Fenton e Foto-Fenton;
- Recomenda-se a realização de testes de identificação de subprodutos formados na oxidação incompleta dos POA avaliados;
- Recomenda-se realizar um estudo de toxicidade ao longo do processo oxidativo Foto-Fenton.

REFERÊNCIAS

ABDELMELEK, S. B.; GREAVES, J.; ISHIDA, K. P.; COOPER, W. J.; SONG, W. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Reverse Osmosis Retentate Using Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 3665-3671, 2013/11/10 2011.

ABNT Norma Técnica 12.209:2011. Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários.

AMORIM, C. C. Avaliação do Uso de Resíduo da Indústria Siderúrgica na Descolorização de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados. (2007). Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, 2007.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Site Institucional. 2013. Disponível em: <<http://anp.gov.br/>>. Acesso em: set. 2013.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Site Institucional. 2014. Disponível em: <<http://anp.gov.br/>>. Acesso em: nov 2014.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington. DC, 2005.

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 7, p. 127-144, 2006.

BARCELAR-JUNIOR; CUNHA, A. D. Tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel. *Catálogo USP*, v., p. 58, 2012.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*, v. 88, p. 3625-3631, 2011.

BONI, L. A. B. D.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C. D.; SANTOS, F. A. D. Tratamento FísicoQuímico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel. *Tchê Química*, v. 4, 2007.

BOTTREL, S. E. C. Avaliação da Remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol Através de Processos Oxidativos Avançados e Adsorção. (2012). Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte, 2012.

BROCH-DUE, A.; ANDERSEN, R.; OPHEIM, B. Treatment of integrated newsprint mill wastewater in moving bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, v.35, p. 173-180, 1997.

CHAVALPARITE, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *J. Environ. Sci.*, v. 21, p. 1491, 2009.

CHEN, S.; SUN, D.; CHUNG, J.-S. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 577-584, 2007.

CHEN, S.; SUN, D.; CHUNG, J.-S. Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, v. 28, p. 339-346, 2008.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. (2006). 64 f. (Mestrado) Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC. , Instituto de Engenharia do Paraná - IEP, Paraná, 2006.

CORDI, L. A., M. R., DIEZ, M.C, DURAN, N. Montagem, Partida e Operação de um sistema de Lodos Ativados para o tratamento de Efluentes: Parâmetros Físico-Químicos e Biológicos. *Engenharia Ambiental*, v. 5, p. 097-115, 2008.

COTRIM, L. H. B. ASBR Aplicado ao Tratamento de efluentes do processo de produção de biodiesel. (2009). 171 f. (Mestrado) Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.

DAUDE, D.;STEPHENSON, T. Moving bed biofilm reactors: a small-scale treatment solution. *Water Science and Technology*. v.48, p.251-257, 2003.

DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. . PEQ, COPPE, UFRJ., 2008. Série Escola Piloto de Engenharia Química.

DEZOTTI, M. S. A., G. L.; BASSIN, J. P. Processos Biológicos Avançados - Para Tratamentos de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana. Rio de Janeiro, 2011.

EIKELBOOM, D. H. Process control of activated sludge plants by microscopic investigation. *IWA Publishing*. Londres2000. p. 156.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, p. 405-416, 2001.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. *Rev. Virtual Química*, v. 4, p. 777-787, 2012.

GOLDANI, E.; BONI, L. A. B. D.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel. In: II Simpósio Estadual de Agroenergia e II Reunião Técnica Anual de Agroenergia, Porto Alegre, Brasil. Anais do II Simpósio Estadual de Agroenergia e II Reunião Técnica Anual de Agroenergia, 2008.

- GOLDEMBERG, J. C., S. T.; PLÍNIO, M. N.; LUCOND. Ethanol learning curve: the brazilian experience. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p. 301-304, 2004.
- GRANGEIRO, R. V. T.; TOSCANO, I. A. S.; SOUZA, A. G. Processos oxidativos avançados como tratamento de água de lavagem de biodiesel e teste de fitotoxicidade com semente de alface. In: 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2014.
- GUIMARÃES, P. S. Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana: Avaliação Preliminar. (2013). 93 f. (Mestrado) Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- HILSDORF, A. S. D. C. Tratabilidade de águas residuárias de indústrias petroquímicas - Estudo de Caso. (2008). 164 f. (Mestrado) Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- HINCAPIÉ-MEJÍA, G. M.; OCAMPO, D.; RESTREPO, G. M.; MARÍN, J. M. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas AL Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, v. 22, p. 33-42, 2011.
- IVANOVIC, I.; LEIKNES, T. Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR). *Desalination*, v. 231, p. 182-190, 2008.
- IZQUIERDO, B. K. H. Estudo do Comportamento de um Sistema de Lodos Ativados com Reator de Leito Móvel. (2006). 116 f. (Tese de Dissertação) Departamento de Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- JAHREN, S. J.; RINTALA, J. A.; ØDEGAARD, H. Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. *Water Research*, v. 36, p. 1067-1075, 2002.
- JARUWAT, P.; KONGJSO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 531-537, 2010.
- JIMÉNEZ, M.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; ZAPATA, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catalysis Today*, v. 161, p. 214-220, 2011.
- JORDÃO, E. P. P., C. A. Tratamento de esgotos domésticos. ABES. ed. Rio de Janeiro, 2011.
- KALLEL, M. B., C.; BOUSSAHEL, R.; KSIBIA, M.; MONTIEL, A.; ELLEUCH, B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 550-554, 2009.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

LEDEZMA ESTRADA, A.; LI, Y.-Y.; WANG, A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 227–228, p. 41-48, 2012.

LEIKNES, T.; ODEGAARD, H. The development of a biofilm membrane bioreactor. *Desalination*, v. 202, p. 135-143, 2007.

LEYVA-DÍAZ, J. C.; CALDERÓN, K.; RODRÍGUEZ, F. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.; HONTORIA, E.; POYATOS, J. M. Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal. *Biochemical Engineering Journal*, v. 77, p. 28-40, 2013.

MACHADO, C. R. D. A. Avaliação de Processo de Lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. (2010). 128 f. (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, p. 1-59, 2009.

MALATO, S. E. A. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, v. 75, p. 329-336, 2003.

MARCELINO, R. B. P.; ANDRADE, L. H.; DINIZ, L. M.; GONÇALVES, L. O.; GONÇALVES, T. C. F.; BRITES-NÓBREGA, F. F.; AMORIM, C. C. Estudo da Degradação do Corante Vermelho Reativo 195 por Fenton, Foto-Fenton e Fotocatálise com TiO₂. In: I Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados e VII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, Recife, Brasil. 2013.

MARCELINO, R. B. P. E., A.L.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; GONÇALVES, L.O.; LOPES, R.P. Avaliação da Biodegradabilidade Aeróbia de Efluente Farmacêutico Gerado na Produção Industrial de Compostos Antibióticos. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis. 2014.

MARCELINO, R. B. P. F., P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas Poa Control da UFMG. *Rev. UFMG*, v. 20, p. 358-383, 2013.

MENESES, J. M. D.; VASCONCELOS, R. D. F.; FERNANDES, T. D. F.; ARAÚJO, G. T. D. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. *Química Nova*, v. 35, p. 235, 2012.

METCALF, E. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. McGraw Hill. ed. Nova York, 1991.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; VARELA, A. R.; KYRIAKOU, S.; MANAIA, C. M.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at

a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. *Water Research*, v. 46, p. 5621-5634, 2012.

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 17, p. 129-136, 2012.

MOISÉS, M. P. Estudo do tratamento de efluentes de um complexo industrial com vista a melhoria no sistema. (2011). 79 f. (Mestrado) Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Civil - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CULEBRADAS, R.; SAN MARTÍN, I.; CARNICER, A. Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 210-219, 2013.

MOURA, B. S. Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica. (2010). 146 f. (Dissertação) Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio De Janeiro., Rio de Janeiro, 2010.

MUROV, S. L. *Handbook of Photochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1973.

NEVES, T. A. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada. (2011). 103 f. (Dissertação) Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso, Mato Grosso, 2011.

NGAMLERDPOKIN, K.; KUMJADPAI, S.; CHATANON, P.; TUNGMANEE, U.; CHUENCHUANCOM, S.; JARUWAT, P.; LERTSATHITPHONGS, P.; HUNSOM, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2454-2460, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P. O., M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, p. pp. 86-91, 2005.

ODEGAARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. A new moving bed biofilm reactor - application and resultss. *Water Science and Technology*, v. 29, p. 157 -165, 1994.

OECD. Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test. OECD Publishing, 1992a.

OECD. Test No. 302C: Inherent Biodegradability: Modified MITI Test (II). OECD Publishing, 1992b.

OLIVEIRA, D. V. M. D. Caracterização dos parâmetros de controle e avaliação de desempenho de um reator biológico com leito móvel (MBBR). (2008). 103 f. (Mestrado) COPPE/UFRJ - Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, H. A. Avaliação do processo biológico de águas residuárias sanitária e industrial em sistemas combinado com reator biológico de contato seguido de filtro aerado submerso. (2010). 90 f. (Tese de Doutorado) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review. *Science of The Total Environment*, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY JR, J. B.; YOUNG, L. Y.; MCCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, v. 13, p. 485-492, 1979.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; BARRIOS EGUILUZ, K. I.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 35, p. 367-378, 2012.

PEREIRA, J. H. D. O. D. S. Solar Photocatalytic Degradation of Antibiotics: Chemical, Ecotoxicological and Biodegradability Assessment. (2014). Tese (Tese (Doutorado)) Programa Doutoral em Engenharia do Ambiente - FEUP, Universidade do Porto, Porto, 2014.

PEREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGO, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PEREZ, L. M.; MANSILLA, H. D. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Research*, v. 44, p. 2533-2540, 2010.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Science and Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J. J. O., E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Science and Technology*, v. 36, p. 81 -84, 2006.

PUPPÁN, D. Environmental Evaluation of Biofuels. *PERIODICA POLYTECHNICA SER. SOC. MAN. SCI*, v. 10, p. 95–116 2002.

RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*, v. 280, p. 370-377, 10/3/ 2011.

REIS, B. G. Avaliação da Eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário(2014). 172 f. (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

RIBEIRO, M. C. M. Avaliação da Possibilidade de Reuso de Efluentes Têxteis após Tratamento Complementar com Processos Oxidativos Avançados. (2009). Dissertação

(Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; MEZCUA, M.; HERNANDO, M. D.; LETON, P.; GARCIA-CALVO, E.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*, v. 42, p. 3719-3728, 2008.

RUSTEN, B.; EIKEBROKK, B.; ULGENES, Y.; LYGREN, E. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering*, v. 34, p. 322-331, 2006.

SANTOS, A. M. M. Tratamento de Efluentes Gerados na Produção de Biodiesel por Processos Combinados de Oxidação Avançada e Coagulação/Floculação. (2014). 78 f. (Tese Dissertação) Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6315-6321, 2010.

SPERLING, M. V. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006.

SPERLING, M. V. Lodos Ativados - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012.

SUEHARA, K.-I.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 100, p. 437-442, 10// 2005.

TARR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutantes. New York: Marcel Dekker, 2003. Environmental and Industrial Applications.

VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. *Water Research*, v. 46, p. 4599-4613, 2012.

VILLAMAR C. A.; JARPA M.; DECAP J.; VIDAL G. Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of kraft mill effluents from *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* as raw material. *Water ScienceTechnology*. v.59, p.507-514, 2009.

WANG, X. J.; XIA, S. Q.; CHEN, L.; ZHAO, J. F.; RENAULT, N. J.; CHOVELON, J. M. Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 824-828, 2006.

XING, Z.-P.; SUN, D.-Z.; YU, X.-J.; ZOU, J.-L.; ZHOU, W. Treatment of antibiotic fermentation-based pharmaceutical wastewater using anaerobic and aerobic moving bed biofilm reactors combined with ozone/hydrogen peroxide process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 33, p. 170-177, 2014.

YANO, A. A. Estudo sobre o controle do intumescimento filamentoso, utilizado cloro em lodos ativados de indústria alimentícia. (2012). 90 f. (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Ambiental Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

APÊNDICE I

Trabalhos publicados em anais de congressos e apresentados

- **GONÇALVES**, L. O. Gonçalves ; AMORIM, C C ; LEAO, M. M. D. ; Emrich, A. L. ;MARCELINO, R B P . TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: REAGENTE DE FENTON. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.
- MARCELINO, R B P;Emrich, A. L. ; AMORIM, C. C. ; LEAO, M. M. D. ; **GONÇALVES**, L O; Lopes, R. P. . AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA DE EFLUENTE FARMACÊUTICO GERADO NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE COMPOSTOS ANTIBIÓTICOS. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.
- R. B. P. Marcelino ; L. H. ANDRADE ; DINIZ, L. M. ; L. O. **Gonçalves** ; T. C. F. Gonçalves ; Brites-Nóbrega, F.F. ; AMORIM, C. C. . Estudo da Degradação do Corante Vermelho Reativo 195 por Fenton, Foto-Fenton e Fotocatálise com TiO₂. In: I Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados (CIPOA). 7º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), 2013, Recife.
- **Estágio não obrigatório.** Estágio realizado durante o mestrado na Empresa Indubras Indústria Veterinária S/A. Responsável pela manutenção é operação da estação de tratamento de efluentes. A empresa em questão utiliza o processo oxidativo avançado Eletro - Fenton e reagente de Fenton.