



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



RICARDO GUZ

**ASSOCIAÇÃO DE SISTEMA BIOLÓGICO DO TIPO LODO ATIVADO COM
REATORES *AIR LIFT* E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 PARA A
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE ORIUNDO DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE TNT**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2016

RICARDO GUZ

**ASSOCIAÇÃO DE SISTEMA BIOLÓGICO DO TIPO LODO ATIVADO COM
REATORES *AIR LIFT* E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ PARA A
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE ORIUNDO DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE TNT**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Biotecnologia.

Professor Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues.

PATO BRANCO

2016

G994a

Guz, Ricardo.

Associação de sistema biológico do tipo lodo ativado com reatores *air lift* e fotocatalise heterogênea com TiO_2 para a remediação de efluente oriundo da produção industrial de TNT / Ricardo Guz. – 2016.

88 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2016.

Bibliografia: f. 81 – 88.

1. Água – Tratamento biológico. 2. Efluentes – Estações de tratamento. 3. Águas residuais – Purificação. 4. Catalisadores. I. Rodrigues, Marcio Barreto, oriente. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 38

Título da Dissertação

“ASSOCIAÇÃO DE SISTEMA BIOLÓGICO DO TIPO LODO ATIVADO COM REATORES AIR LIFT E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ PARA A REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE ORIUNDO DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE TNT”

Autor

RICARDO GUZ

Esta dissertação foi apresentada às 13 horas e 30 minutos do dia 28 de março de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Biotecnologia – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues
UTFPR/PB
Presidente

Profa. Dra. Rubiane Ganascim Marques
UTFPR/PB
Examinadora

Profa. Dra. Renata Padilha de Souza
UTFPR/DV
Examinadora

Visto da coordenação

Cristiane Regina Budziak Parabocz
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus primeiramente, pelo dom da vida e por ter me concedido força, coragem e fé para chegar até o final desse trabalho.

Aos meus pais, Paulo Sergio Guz e Mariluci Gazzola Guz por me proporcionarem todo apoio, amor e por sempre acreditarem em mim.

A minha companheira para toda a vida Cristiane de Moura, por toda paciência, amor, compreensão e companheirismo, tanto nos momentos de lazer quanto nos momentos de trabalho, análises e escrita.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues, pelos ensinamentos, conselhos e a amizade durante esses anos de trabalho.

À professora Dra. Rubiane Ganascim Marques e ao professor Dr. Mário A. A. Cunha, pelos ensinamentos, dicas, sugestões e auxílio prestados durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de mestrado por ter dividido a amizade, as conquistas, as frustrações e pela experiência compartilhada.

Ao Laboratório de Qualidade Agroindustrial (LAQUA) bem como a responsável pelo mesmo Roberta Roncatti, pela ajuda nas análises de caracterização físico-química.

À central de análises por disponibilizar tempo e espaço para a realização das análises, em especial ao técnico responsável pelo mesmo Diego Henrique, pela ajuda prestada na realização das análises instrumentais desenvolvidas neste local.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos e do Departamento de Química, da UTFPR campus Pato Branco, por todo ensinamento repassado.

A CAPES e ao CNPq pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa, meus singelos agradecimentos.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes. ”

“Marthin Luther King”

RESUMO

GUZ, Ricardo. **Associação de sistema biológico do tipo lodo ativado com reatores *air lift* e fotocatalise heterogênea com TiO₂ para a remediação de efluente oriundo da produção industrial de TNT.** 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Biotecnologia). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Na etapa de purificação do trinitrotolueno (TNT) produzido nas indústrias, são realizadas duas lavagens ao final do processo. A primeira lavagem é realizada com água vaporizada, na qual origina-se o primeiro efluente, denominado água amarela, em seguida, é realizada uma segunda lavagem com a utilização de sulfito de sódio (Na₂SO₃), gerando o segundo efluente água vermelha. O presente trabalho teve como objetivo estudar os efeitos individuais, bem como, a associação da fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ e tratamento biológico em reator *air lift* utilizando lodo ativado (biomassa bacteriana), para a remediação de águas residuais contaminadas com compostos nitroaromáticos, a fim de reduzir a toxicidade e ajustar os parâmetros legais de acordo com órgãos regulamentadores para despejo em vias aquáticas. O tratamento fotocatalítico foi conduzido por meio de desenho fatorial obtendo as melhores condições reacionais (pH 6,5 e concentração de TiO₂ 0,1 gL⁻¹), sendo os melhores resultados obtidos em 360 minutos de reação, reduzindo 97,00% da absorbância em 275 nm, 94,20% da demanda química de oxigênio (DQO), 67,70% de fenóis totais, bem como uma redução total dos picos constatados e atribuídos a compostos nitroaromáticos por cromatografia líquida de alta eficiência. No tratamento biológico, observou-se redução de 53,40% da absorbância em 275 nm, 10,00% de DQO e 36,00% de fenóis totais em períodos curtos (3 dias), já para períodos longos (48 dias), houve uma influência antagônica nos resultados de forma que ocorreu a elevação destes parâmetros (DQO e fenóis totais) ao invés de sua redução. A análise cromatográfica confirmou a eficiência da degradação biológica por meio da redução de picos correspondentes a compostos como DNT e TNT. A associação dos tratamentos fotocatalítico e biológico apresentou resultados de redução da ordem de 91,10% de absorbância, 70,26% de fenóis totais e 88,87% de DQO. Enquanto que, a associação dos tratamentos biológico e fotocatalítico gerou eficiências relativamente inferiores, apresentando redução de absorbância de 77,30%, 62,10% de redução dos fenóis totais e uma diminuição de 87,00% da DQO. De maneira geral, ao compararmos os processos químico e biológico de forma isolada, o tratamento fotocatalítico apresentou os melhores resultados. Porém, comparando os resultados de forma isolada e as associações estabelecidas, a associação biológico x fotocatalise apresentou resultados mais promissores para o tratamento do efluente água vermelha.

Palavras-chave: Água Vermelha. Tratamento Fotocatalítico. Tratamento biológico. Associação de tratamentos.

ABSTRACT

GUZ, Ricardo. **Association of organic system sludge type with reactors air lift and photocatalysis heterogeneous with TiO₂ for remedy of waste arising out of industrial production TNT**. 2016. 88 p. Master`s Dissertation (Master`s degree in Technology Chemical and Biochemical Process. Field: Biotechnology). The Federal University of Technological Parana. Pato Branco, 2016.

Trinitrotoluene in the purification step (TNT) produced in industries, are carried out two washes at the end of the process. The first wash is done with vaporized water, which originates from the first effluent called yellow water, then the second washing with the use of sodium sulfite is performed (Na₂SO₃), generating a second effluent red water. This study aimed to study the individual effects, as well as the association of heterogeneous photocatalysis using TiO₂ and biological treatment in air lift reactor using activated sludge (bacterial biomass) for the remediation of wastewater contaminated with nitroaromatic compounds in order to reduce toxicity and adjust the legal parameters according to regulatory agencies for disposal in waterways. The photocatalytic treatment was conducted by factorial design obtaining the best reaction conditions (pH 6.5 and concentration of TiO₂ 0.1 gL⁻¹), with best results obtained at 360 minutes of reaction, reducing the absorbance 97.00%, 94.20% of the chemical oxygen demand (COD), 67.70% of total phenols, as well as a total reduction of observed peaks and assigned to nitroaromatic compounds by high-performance liquid chromatography. In the biological treatment, there was a 53.40% reduction in absorbance at 275 nm 10.00% 36.00% COD and total phenols in a short time (3 days), while for extended periods (48 days) there was an antagonistic influence on the results so that was the elevation of these parameters (COD and total phenols) instead of reducing. Chromatographic analysis confirmed the effectiveness of the biological degradation by reducing the peaks corresponding to compounds DNT and TNT. The Association of photocatalytic and biological treatments decreased results in the order of 91.10% absorbance, 70.26% of total phenols and 88.87% of COD. While the combination of biological and photocatalytic treatments generated relatively lower efficiencies, with 77.30% of absorbance reduction, 62.10% reduction of total phenols and a decrease of 87.00% of COD. In general, when comparing the chemical and biological processes in isolation, the photocatalytic treatment showed the best results. However, comparing the results of isolation and established associations, the association biological x photocatalysis showed more promising results in the treatment of red water effluent.

Keywords: Red Water. Photocatalytic treatment. Biological treatment. Association treatments.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções de ácidos utilizados no processo clássico da produção de TNT.	17
Tabela 2 - Matriz do delineamento, valores codificados e reais.	43
Tabela 3 - Programa de adaptação do lodo ativado ao efluente.	45
Tabela 4 - Caracterização do Efluente Água Vermelha 0,1%.	48
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial.	52
Tabela 6 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.	52
Tabela 7 - Análise de variância para a descoloração.	53
Tabela 8 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento fotocatalítico com tempo reacional de 360 minutos.	56
Tabela 9 - Características do lodo ativado.	63
Tabela 10 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento biológico.	65
Tabela 11 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento associado fotocatalítico X biológico.	70
Tabela 12 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento associado biológico X fotocatalítico.	74
Tabela 13 - Resultados finais dos parâmetros avaliados e legislação.	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da reação de sulfito de sódio com TNT assimétrico, formando produtos mais solúveis.....	18
Figura 2 - Procedimento para obtenção de TNT e seus efluentes gerados.	19
Figura 3 - Princípios da fotoativação do catalisador.....	23
Figura 4 - Vias oxidativas do TNT e DNT pelo processo Fenton.....	25
Figura 5 - Via proposta para redução fotocatalítica de TNT por TiO ₂	26
Figura 6 - Componentes de um tratamento utilizando lodo ativado.	28
Figura 7 - Microfauna do lodo ativado.	30
Figura 8 - Curva de crescimento dos microrganismos.	30
Figura 9 - Microfauna em relação à idade do lodo.	32
Figura 10 - Aspecto visual do efluente água vermelha 0,1%.	36
Figura 11 - Reator fotocatalítico.	42
Figura 12 - Metodologia utilizada para adaptação do lodo ativado ao efluente água vermelha.....	44
Figura 13 - Reator “air-lift”	46
Figura 14 - Sistema utilizado para o tratamento biológico.....	46
Figura 15 - Espectro UV-Vis do efluente água vermelha 0,1%.	49
Figura 16 - Espetro no infravermelho para o efluente água vermelha 0,1%.	50
Figura 17 - Cromatograma Líquido do efluente bruto água vermelha 0,1%.	51
Figura 18 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis pH e concentração de TiO ₂ sobre a descoloração do efluente água vermelha.	54
Figura 19 – Espectro Uv-Vis do efluente bruto e do tratado por fotocatalise.	55
Figura 20 - Espectro Uv-Vis para o efluente bruto e tratado por fotocatalise, com tempo reacional de 120 minutos.	57
Figura 21 - Tratamento fotocatalítico prolongado, com tempo reacional de 360 minutos.....	58
Figura 22 - Espectros no Infravermelho para o efluente bruto e tratado por fotocatalise.	59
Figura 23 - Sobreposição dos cromatogramas do efluente bruto (linha bordô) e tratado via fotocatalise heterogênea (linha verde) após 120 minutos de tratamento.	60
Figura 24 - Sobreposição dos cromatogramas do efluente bruto (linha bordô) e tratado via fotocatalise heterogênea (linha azul) após 360 minutos de tratamento.	61
Figura 25 - Sistema utilizado como reator biológico de adaptação. a) Visão geral; b) lodo ativado circulando.....	62
Figura 26 - a) Lodo adaptado ZOOM de 20x. b) Lodo adaptado ZOOM de 10x.	63
Figura 27 - Cultivo em meio de cultura (ágar) do lodo ativado adaptado.	64
Figura 28 - Espectro de varredura UV-Vis do efluente bruto e após tratamento biológico.	66
Figura 29 - Tratamento biológico: a) efluente inicial; b) efluente final.	66
Figura 30 - Espectro no Infravermelho para o efluente bruto e após tratamento biológico.	67
Figura 31 - Comparação dos cromatogramas por CLAE do efluente bruto (linha bordô) e tratado biológico (linha azul) após 48 dias de tratamento.	68
Figura 32 - Espectro UV-Vis da associação de tratamento Fotocatalítico X Biológico.	71

Figura 33 - Espectro no Infravermelho do efluente bruto (0,1%) e o tratamento associado fotocatalítico (120 minutos) X biológico (3 dias).....	72
Figura 34 - Análise cromatográfica líquida do efluente bruto 0,1% (linha bordô) e tratamento associado fotocatalítico com tempo reacional de 360 minutos X biológico de 48 dias (linha marrom).....	73
Figura 35 - Espectro UV-Vis da associação dos tratamentos Biológico X Fotocatalítico.....	75
Figura 36 - Espectro no Infravermelho do efluente bruto 0,1% e tratado associado biológico (48 dias) X fotocatalítico (360 minutos).....	76
Figura 37 - Sobreposição dos cromatogramas líquidos do efluente bruto 0,1% (linha bordô) e da associação do tratamento biológico com tempo reacional de 48 dias X fotocatalítico de 360 minutos (linha roxa).....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Água Amarela
ArNO ₂	Compostos Nitroaromáticos
AV	Água Vermelha
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG	Cromatografia Gasosa
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNT	Dinitrotolueno
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e _{BC} ⁻	Elétron Banda de Condução
EUA	Estados Unidos da América
eV	eletron-Volt
H ⁺	Íon Hidrogênio
h _{BV} ⁺	Lacuna da Banda de Valência
hν	Radiação Ultravioleta
IVL	Índice Volumétrico do Lodo
MS	Espectrometria de Massa
NBR	Norma Brasileira
O ₂ ^{•-}	Radical Superóxido
OH [•]	Radical Hidroxila
OH ⁻	Íon Hidroxila
PCA	Plate Count Ágar
PDA	Detector de Arranjo de Diodo
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RDX	Hexahidro – 1,3,5 – trinitro – 1,3,5 – triazina
RS ₃₀	Razão de Sedimentabilidade em 30 minutos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TB	Tratamento Biológico
TF	Tratamento Fotocatalítico
TNT	Trinitrotolueno
TR	Tempo de Retenção
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta – Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE TRINITROTOLUENO (TNT)	17
3.2 ESTUDOS DE TRATABILIDADE	20
3.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA`s).....	21
3.2.2 Processos Biológicos.....	26
3.2.3 Associação de Processos para Tratabilidade de Efluentes	32
3.3 LEGISLAÇÃO PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	33
4 METODOLOGIA	36
4.1 AMOSTRAGEM	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE ÁGUA VERMELHA.....	36
4.2.1 Análise de pH.....	36
4.2.2. Determinação de Sólidos Suspensos.....	37
4.2.3 Determinação de Sólidos Dissolvidos Totais	37
4.2.4 Determinação de Sólidos Dissolvidos Fixos	37
4.2.5 Determinação de Sólidos Dissolvidos Voláteis	37
4.2.6 Determinação de Fenóis Totais	38
4.2.7 Espectrofotometria UV-Vis.....	38
4.2.8 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	38
4.2.9 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	39
4.2.10 Sólidos Suspensos Totais do Lodo (SST).....	39
4.2.11 Razão de Sedimentabilidade do Lodo (RS ₃₀)	40
4.2.12 Índice Volumétrico de Lodo (IVL).....	40
4.2.13 Análise Microbiológica	40
4.3 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO TiO ₂ EM SUSPENSÃO	41
4.3.1 Otimização do Tratamento.....	41
4.3.2 Delineamento Experimental	42
4.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA VERMELHA.....	43
4.4.1 Adaptação Do Lodo Ativado Ao Efluente	43
4.4.2 Tratamento Biológico Com Lodo Ativado.....	45
4.5 ASSOCIAÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS.....	46

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	48
5.2 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO	51
5.2.1 Delineamento Fatorial Experimental	51
5.2.2 Tratamento Fotocatalítico	55
5.2.2.1 Parâmetros Físico-químicos Avaliados para o Tratamento Fotocatalítico	56
5.2.2.2 Redução de Absorbância por Espectrofotometria Uv-Vis	57
5.2.2.3 Degradação de ArNO ₂ via Análise no Infravermelho	58
5.2.2.4 Análise da Degradação de ArNO ₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	59
5.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA VERMELHA COM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS EM REATOR <i>AIR LIFT</i>	61
5.3.1 Adaptação Biológica ao Efluente	61
5.3.2 Análises Físico-químicas do Tratamento Biológico.....	64
5.3.3 Redução de Absorbância por Espectrofotometria Uv-Vis	65
5.3.4 Degradação de ArNO ₂ via Análise de no Infravermelho	67
5.3.5 Análise da Degradação de ArNO ₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	68
5.4 TRATAMENTO ASSOCIADO FOTOCATALÍTICO X BIOLÓGICO.....	69
5.4.1 Análises Físico-químicas do Tratamento Associado Fotocatalítico X Biológico	69
5.4.2 Redução de Absorbância por Espectrofotometria Uv-Vis	71
5.4.3 Degradação de ArNO ₂ via Análise de infravermelho	72
5.4.4 Análise da Degradação de ArNO ₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	72
5.5 TRATAMENTO ASSOCIADO BIOLÓGICO X FOTOCATALÍTICO.....	74
5.5.1 Análises Físico-químicas do Tratamento Associado Biológico X Fotocatalítico.....	74
5.5.2 Redução de Absorbância na Análise de UV-Vis	75
5.5.3 Degradação de ArNO ₂ via Análise no Infravermelho	76
5.5.4 Análise da Degradação de ArNO ₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	76
5.6 ANÁLISE DOS TRATADOS PERANTE A LEGISLAÇÃO	77
6 CONCLUSÃO	80
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

O Trinitrotolueno (TNT), é um dos explosivos mais utilizados a nível mundial, e em sua produção há a geração de grande volume de resíduos, sendo, atualmente, escassas as propostas de reuso, reciclagem ou remediação. A obtenção do TNT é derivada de processos reacionais do tolueno com porcentagens diferentes de ácido sulfúrico e ácido nítrico, em que, além do produto almejado formam-se diversas impurezas indesejadas. Algumas dessas impurezas são compostos sulfonatos solúveis e isômeros assimétricos de TNT, que constituem o efluente água vermelha, com elevado nível de recalcitrância e significativa toxicidade aguda.

Devido a esses fatores, surge a necessidade de tratamento e/ou disposição mais eficientes para este resíduo de maneira a reduzir a toxicidade e ajustar os parâmetros legais de acordo com órgãos regulamentadores para despejo em vias aquáticas. Neste contexto, não existe na literatura metodologias de tratamento consolidada para este tipo de efluente.

Em geral, inúmeras são as possibilidades de tratamento que buscam este objetivo: físicos (adsorção, incineração entre outros), biológicos (microrganismos anaeróbicos e aeróbicos) e também processos oxidativos avançados POA's (Fenton, foto-Fenton, Fotólise com ultravioleta - UV, fotocatalise com TiO_2 entre outros). Embora os sistemas utilizando fotocatalise com TiO_2 e lodo ativado apresentem resultados satisfatórios e eficiência na degradação de compostos prioritários em soluções artificiais, possuem grande dificuldade com relação a degradação em matrizes complexas, como as representadas por efluentes industriais, sendo neste caso, relevante o estudo da combinação de processos, buscando minimizar os problemas reacionais e melhorar a eficiência da degradação.

Levando-se em consideração as potencialidades do tratamento fotocatalítico utilizando TiO_2 para a degradação de compostos nitroaromáticos e o perfil de biodegradabilidade relativa destes compostos, o presente trabalho propõe a realização de estudos de associações entre processo fotocatalítico utilizando TiO_2 em suspensão e processo biológico fundamentado no uso de lodo ativado em reator do tipo *air lift*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos da associação da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 com tratamento biológico em reator *air lift* utilizando lodo ativado (biomassa bacteriana), para a remediação de água residuária contaminada com compostos nitroaromáticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Caracterizar o efluente.
- Realizar um delineamento experimental do tipo fatorial para obter as melhores condições do tratamento fotocatalítico em razão da concentração de TiO_2 e do pH operacional.
 - Realizar o tratamento fotocatalítico em condições definidas por meio do delineamento experimental.
 - Realizar estudos de tratabilidade do efluente em biorreator do tipo *air lift* utilizando biomassa adaptada de lodo ativado.
 - Realizar a associação dos tratamentos (Biológico X Fotocatalítico e Fotocatalítico X Biológico).
 - Caracterizar os efluentes obtidos, buscando identificar espécies químicas transientes e a validação do processo proposto.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE TRINITROTOLUENO (TNT)

Há um século e meio, estima-se que ao redor do mundo milhões de toneladas de explosivos nitroaromáticos tenham sido utilizados, provocando a contaminação de solos e águas. Tal poluição se agravou principalmente durante e após os dois conflitos mundiais vividos no século passado. O 2,4,6 – trinitrotolueno (TNT) é o explosivo mais utilizado em atividades militares, o exército dos EUA totalizou que cerca de 1,2 milhões de toneladas de solos foram contaminados em seu território, sendo que outros países podem apresentar valores de contaminação similares (AYOUB et al., 2010). No Brasil, a produção de Trinitrotolueno concentrou-se nos estados do Paraná, Minas Gerais e São Paulo sendo produzidos de acordo com a demanda do mercado (CAVALOTTI, 2008).

Para uma contaminação desta magnitude, grandes quantidades de material explosivo (TNT) foram e ainda são produzidos mundialmente. Sua obtenção é realizada através de um processo de nitração sequencial do tolueno, que ocorre em três etapas distintas, com a mistura de ácidos nítricos e sulfúricos, conforme disposto na Tabela 1 (RODRIGUES, 2005).

Tabela 1 - Proporções de ácidos utilizados no processo clássico da produção de TNT.

Estágios	HNO ₃ (%)	H ₂ SO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1º	28	56	16
2º	32	61	7
3º	49	49	2

Fonte: Rodrigues (2005).

O composto de TNT é obtido após o 3º estágio, onde também são formados diversos subprodutos como: cinzas, resíduos minerais, isômeros assimétricos, nitrofenóis, ácidos trinitrobenzóico e tetranitrometano, além de impurezas encontradas no tolueno (produtos da oxidação de benzeno e xileno). Impurezas como o ácido trinitrobenzóico, TNT simétrico dissolvido e excessos de ácidos nítrico e sulfúrico, são removidos por processos de lavagem com água vaporizada, gerando assim o primeiro efluente operacional chamado de água amarela (AA). As formas

assimétricas de TNT que não são removidas na lavagem com água, são removidas por lavagem com solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3), formando sulfonatos solúveis em água, gerando o segundo efluente operacional chamado de água vermelha (AV), tal reação é representada na Figura 1. Espécies residuais da primeira lavagem também são removidas pela lavagem com sulfito de sódio (RODRIGUES, 2005).

A Figura 2, demonstra o caminho para a produção de TNT até a obtenção de seus efluentes.

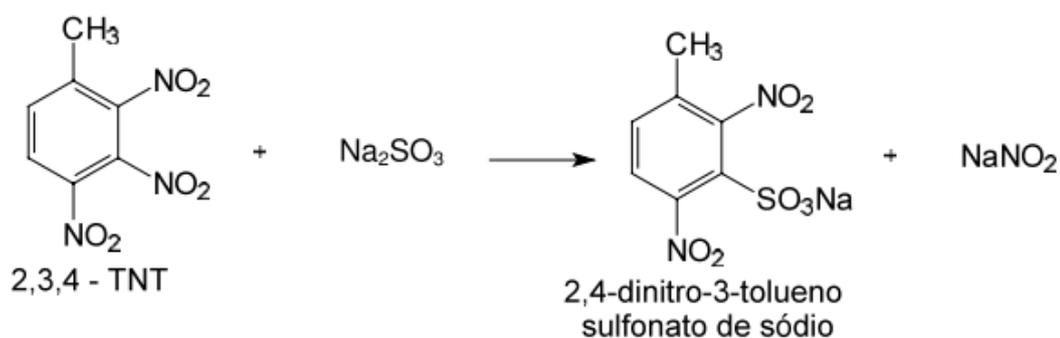


Figura 1 - Representação da reação de sulfito de sódio com TNT assimétrico, formando produtos mais solúveis.

Fonte: Cavalotti (2008).

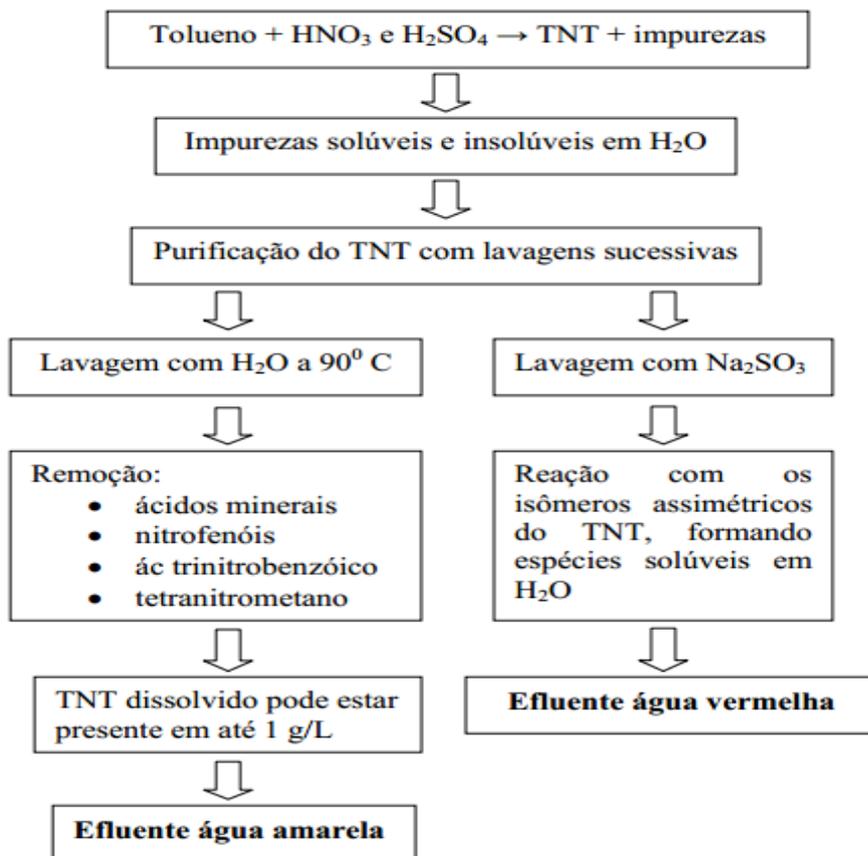


Figura 2 - Procedimento para obtenção de TNT e seus efluentes gerados.

Fonte: Cavalotti (2008).

Os nomes dos efluentes gerados neste processo, descrevem a coloração em que são encontrados. A água vermelha possui uma coloração intensa e característica, permanecendo com cor acentuada até mesmo após diluição.

O grande problema ambiental envolvendo substâncias como o TNT, está na sua recalcitrância, toxicidade e carcinogenicidade (BARRETO-RODRIGUES; SILVA; PAIVA, 2009); AYOUB et al., 2010). Poluentes recalcitrantes (persistentes), apresentam alta massa molar, alta hidrofobicidade e volatilidade moderada a baixa, sendo os principais problemas relacionados à difícil degradação e ao acúmulo no meio receptor (SANTOS, 2007). Somados a estes fatores apresentados, o fato dos processos biológicos utilizados para o tratamento de TNT apresentam efeito negativo, pelo fato dos grupos nitro retirarem elétrons do anel benzênico, inibindo o ataque eletrofílico das enzimas. Juntamente com os processos oxidativos avançados (POA's) que possuem limitações em função do processo de inibição da oxidação, devido a competição existente pelos grupos nitro e o radical hidroxila (BARRETO-RODRIGUES; SILVA; PAIVA, 2009).

A toxicidade é determinada pela eco toxicidade, em que são utilizados microrganismos aquáticos, espécies terrestres como minhoca, mamíferos e monócitos humanos, a fim de verificar o grau de toxicidade. O valor de 0,001 mg de TNT por litro de água potável é o limite máximo para este composto, segundo recomendação da USEPA (agência de proteção ambiental dos estados unidos) (AYOUB et al., 2010).

3.2 ESTUDOS DE TRATABILIDADE

Muitos ramos industriais tem buscado, ao longo dos anos, diminuir o impacto ambiental causado por suas atividades. Com isso, estudos tem sido realizados buscando a redução de poluentes de acordo com os padrões de qualidades ambientais para lançamentos. Buscam também, estudar foras de tratamentos alternativos, como utilização em ciclo fechado diminuindo, assim, a produção de efluentes, tornando-se um processo sem descarga de efluente. (PERALTA-ZAMORA et al., 1997).

Métodos de tratabilidade, baseados na transferência de fase, possuem seu mérito ao reduzir a concentração do poluente no meio desejado, porém o poluente não é destruído, são processos não destrutíveis, pois ocorre somente a transferência de fase, gerando um volume contaminado que ainda necessita de tratamento e/ou disposição final. Contudo, outros métodos como o tratamento biológico e os processos oxidativos causam a destruição da molécula do poluente em substâncias menos perigosas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Ayoub et al. (2010), em levantamento de estudo sobre a degradação do TNT, entre os anos de 1990 e 2009, observou que existem diversas maneiras para degradar tal composto, entre elas: processos físicos (cavitação, carvão ativado, incineração, hidrólise alcalina e lavagem com surfactantes), biológicos (microrganismos aeróbios e anaeróbios) e oxidativos avançados (Fenton, fotólise com UV, fotocátalise com TiO_2 , reações de ozônio com ultrassom e reações eletroquímicas). Os autores concluíram que os métodos físicos além de muito caros necessitavam de tratamentos adicionais e muitas vezes ocorriam apenas uma troca de fases, gerando outros resíduos. Em relação ao tratamento biológico verificaram

que um processo aeróbico pode reduzir dois dos três grupo nitro presente na molécula, contudo o terceiro grupo necessita de condições anaeróbicas. Os POA`s têm sido uma das metodologias mais empregadas, obtendo os melhores resultados para o tratamento de TNT, porém enfrentam um problema com relação a captura de radicais hidroxila em matrizes com alta concentração de matéria orgânica e também pela redução da opacidade ótica de efluentes com elevada coloração.

Estudos recentes aplicam outras metodologias além das já citadas, como: a utilização de coque ativado para o tratamento de água vermelha (Zhang; Zhao; Ye, 2011), a degradação de TNT por microrganismos imobilizados em filtros (Wang et al., 2010), biodegradação de TNT por *Bacillus* imobilizados em alginato de sódio (Lin et al., 2013), biodegradação de DNT por diferentes espécies de plantas (Podlipná; Pospíšilová; Vaněk, 2015), degradação e extração de TNT e RDX de solos contaminados por água subcrítica (Islam et al., 2015). Neste contexto, Zhang et al. (2015) utilizou filtros com microrganismos anaeróbios e aeróbios imobilizados para tratamento biológico do efluente água vermelha, a destilação a vácuo (Zhao; Ye; Zhang, 2010) e a cristalização em camadas de gelo (Jo; Ernest; Kim, 2014) também foram estudadas para o efluente água vermelha.

3.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA`s)

Processos oxidativos avançados (POA`s) podem ser definidos como métodos utilizados para a degradação de substâncias recalcitrantes identificadas ou ao menos para torna-las compostos biodegradáveis. Outra definição descreve POAs como sendo processos químicos fundamentados na geração e uso de radicais livres, tipicamente radical hidroxila, de elevado potencial oxidante (aproximadamente 2,8 V), para a degradação de moléculas orgânicas xenobióticas, recalcitrantes ou refratárias. Processos do tipo Fenton são os mais aplicados para o tratamento de compostos em água, sendo muitas vezes empregado o uso de UV ou luz solar. A fotocátalise heterogênea vem em seguida como o segundo método mais aplicado em pesquisa (RIBEIRO et al., 2015).

Essas metodologias podem ser classificadas, de acordo com o tipo de mistura obtida durante o tratamento, em homogênea e heterogênea e subdividindo-se em

diversos outros processos como: ozônio/ultravioleta, peróxido de hidrogênio/ultravioleta, peróxido de hidrogênio/íons de ferro II (Fenton), Foto-Fenton, $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, eletro-fenton entre outros (HUANG; DONG; TANG, 1993).

3.2.1.1 POA`s utilizando TiO_2

Segundo Zhang et al. (2014), ainda não se possui um esquema bem sucedido para o tratamento do efluente água vermelha, contudo a fotocatalise utilizando TiO_2 em temperatura ambiente, tem apresentado resultados significantes na mineralização de TNT em CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos, caracterizando como um potencial perante outros processos utilizados.

Em diversas matrizes orgânicas a utilização de TiO_2 já é considerado a melhor forma de fotodegradação de tais moléculas poluidoras, presentes no efluente água vermelha (LI et al., 2015).

O Dióxido de Titânio (TiO_2) é um semicondutor que possui no estado normal níveis de energia não contínuos, não conduzindo corrente elétrica. Contudo, quando irradiado com energia igual ou maior que 3,2 eV (band-gap) sofrem a excitação do elétron da banda de valência sendo promovido para a banda de condução. Esta excitação gera o par elétron/lacuna, que pode vir a sofrer recombinações internas ou migrar para as bordas do semicondutor, onde sofrem combinações externas, realizando reações de oxirredução com moléculas de água, hidroxila, oxigênio e compostos orgânicos existentes em solução (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Este material (TiO_2) possui ponto de carga zero (pH_0) em pH igual a 6,5 (HASNAT et al, 2007). Assim, o dióxido de titânio se torna carregado positivamente em pH de valores inferiores ao pH_0 e negativamente em valores de pH superiores ao pH_0 (SOHRABI; GHAVAMI, 2008).

O princípio de funcionamento dos POA`s está baseado na geração de radicais hidroxilas (OH^\cdot), que reagem com as moléculas orgânicas instantaneamente e sem seletividade, adicionando-se em duplas ligações ou sequestrando átomos de hidrogênio (BRITTO; RANGEL, 2008). No processo utilizando TiO_2 , tais radicais são formados nas lacunas da “band-gap” oxidando água ou íons de hidroxila, na banda de condução podem ocorrer reações de redução com o elétron e o oxigênio

produzindo o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) que por sua vez produz peróxido de hidrogênio, resultando em radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A Figura 3 demonstra os princípios da fotoativação do catalisador envolvidos em uma reação de fotocatalise.

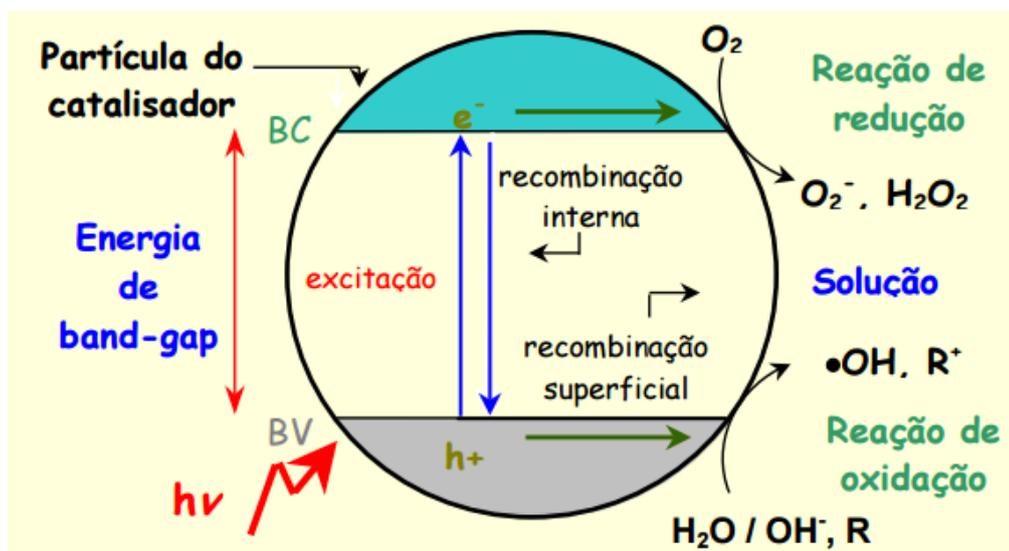


Figura 3 - Princípios da fotoativação do catalisador.

Fonte: Montagner; Paschoalino; Jardim, 2005.

Segundo Teixeira e Jardim (2004), as reações a seguir representam os diversos caminhos formadores de radicais hidroxila envolvendo o semiconductor dióxido de titânio (TiO_2):

O processo inicia-se com a foto-ativação do TiO_2



Onde:

$h\nu$ = radiação ultravioleta;

h_{BV}^+ = lacuna da banda de valência;

e_{BC}^- = elétron banda de condução;

Em seguida iniciam-se as reações de formação dos radicais:

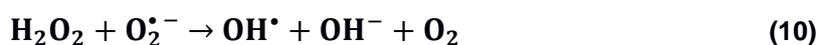
Ocorrem reações de oxirredução envolvendo a lacuna positiva da banda de valência, evitando a recombinação do par elétron/lacuna, tais reações envolvem a absorção de moléculas de água e a reação na superfície da partícula de TiO_2 com íons hidroxila.



Também evitando a recombinação do par elétron/lacuna, o oxigênio atua como meio aprisionador do elétron na banda de condução, obtendo assim o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o qual, realiza combinações com substâncias disponíveis no meio até a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).



Por fim, o peróxido de hidrogênio formado reage com o elétron da banda de condução e o radical superóxido, liberando radicais hidroxila.



Desta maneira os radicais hidroxila produzidos em (2), (3), (9) e (10), atacam o substrato (TNT e DNT) presentes no efluente de forma a oxidá-los de acordo com os mecanismos presentes na Figura 4.

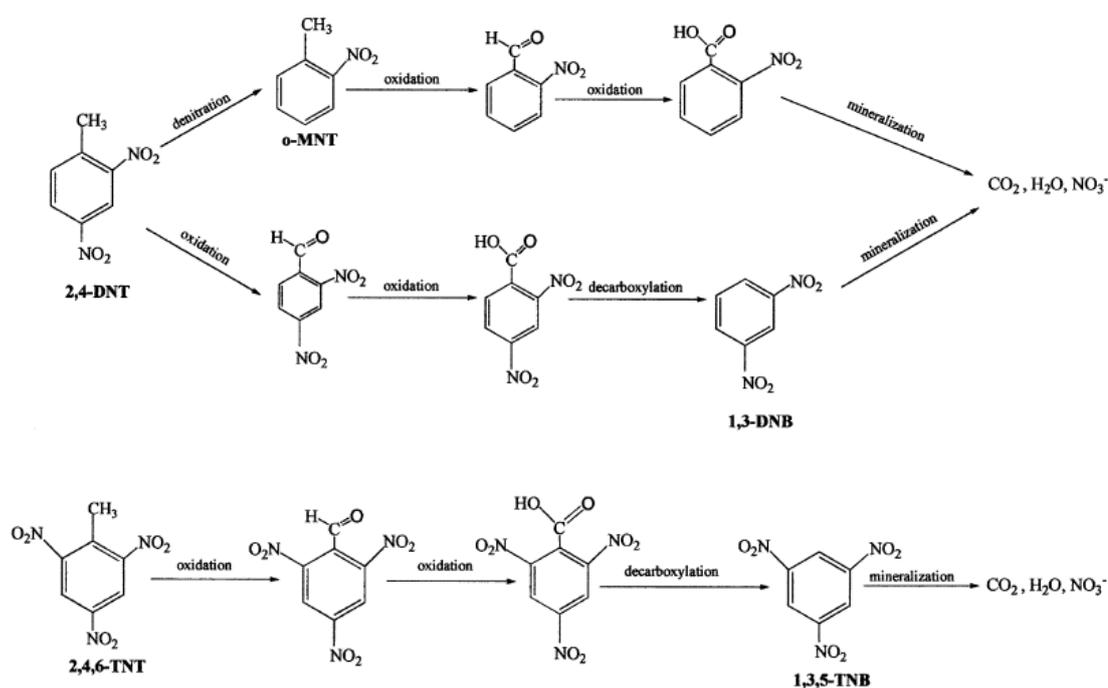


Figura 4 - Vias oxidativas do TNT e DNT pelo processo Fenton.

Fonte: Chen; Juan; Wei (2005).

Outro caminho possível seria a redução do TNT, segundo Son et al. (2004), que estudou a cinética e mecanismos de degradação do TNT por fotocatalise utilizando TiO_2 , encontrando que aproximadamente 10% do carbono presente na estrutura do TNT foi reduzido a acetato e 57% para metanoato, no período inicial da reação. Hess et al. (1998) propôs uma rota de redução do TNT a diamino-nitrotolueno conforme a Figura 5.

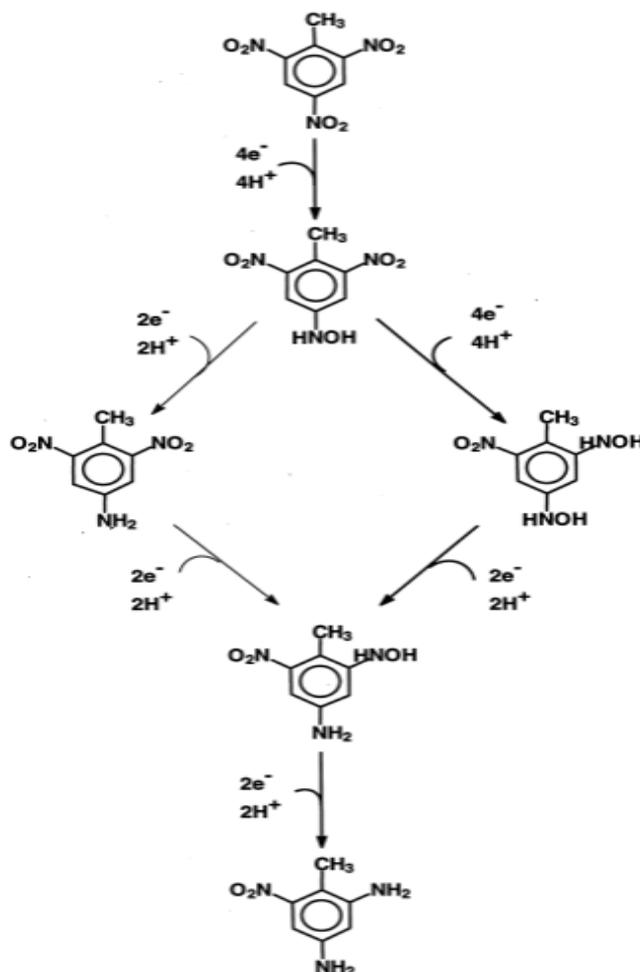


Figura 5 - Via proposta para redução fotocatalítica de TNT por TiO_2 .
 Fonte: Hess et al. (1998).

De acordo com a Figura 5, observa-se a redução dos grupos nitro para grupos amino, o composto formado aromático aminado ainda é tóxico, contudo a sua biodegradabilidade é facilitada em relação ao composto aromático nitrado (ZHANG et al., 2010).

3.2.2 Processos Biológicos

Biorremediação pode ser definido como a utilização de organismos vivos (microrganismos) na degradação de contaminantes perigosos para o ser humano ou ao meio ambiente. Podem ser utilizados bactérias, fungos ou plantas. Esta

degradação ocorre pelas reações metabólicas dos organismos empregados (AYOUB et al., 2010).

Solos contaminados por dinitrotolueno (DNT), foram estudados buscando a fitorremediação deste composto com algumas plantas, as quais suportaram tal poluição e metabolizaram os nitrocompostos (PODLIPNÁ; POSPÍŠILOVÁ; VANĚK, 2015).

As bactérias aeróbicas possuem a tendência de transformar dois dos grupos nitro em grupo amino ou hidroxilamino, gerando seus isômeros que se acumulam sem sofrerem degradação. Para reduzir o terceiro grupo nitro são necessários condições anaeróbicas, que possuem um baixo potencial redox, minimizando a polimerização oxidativa, formando ao final um acúmulo de triaminotolueno. Tais reações muitas vezes acabam cedendo compostos recalcitrantes que não são metabolizáveis pelos microrganismos (AYOUB et al., 2010).

A utilização de bactérias do tipo *Bacillus mycoides* imobilizadas em gel de alginato de sódio, apresentaram boa remoção de TNT em efluentes brutos e tratados, podendo estas células ser reutilizadas no processo, caracterizando este procedimento com um grande potencial biológico para o tratamento (LIN et al., 2013).

Processos de filtros imobilizados utilizando microrganismos foram avaliados por Wang et al. (2010) e por Zhang et al. (2015). O primeiro, em análise de resultados, verificou eficiente redução de TNT pelo método aplicado, contudo, ao analisar o tratado obtido, verificou a existência de diversos derivados de TNT, entretanto obteve uma elevação da biodegradabilidade. O segundo, utilizou o processo para avaliar a degradação da água vermelha, o qual se mostrou efetivo para a finalidade, observando que por um período de 110 dias de aclimação do efluente água vermelha, pode-se gerar bactérias especiais para a degradação do efluente.

3.2.2.1 Lodo Ativado

O procedimento utilizando lodo ativado para o tratamento biológico é composto por dois fatores básicos representados na Figura 6: 1) o reator onde

ocorre a aeração do lodo; 2) decantador secundário onde ocorre a floculação do lodo e precipitação (VON SPERLING, 1997).

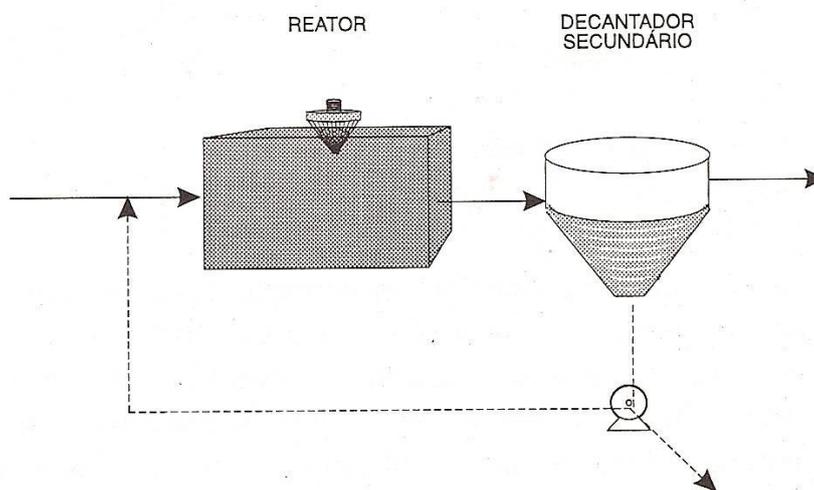


Figura 6 - Componentes de um tratamento utilizando lodo ativado.
Fonte: Von Sperling (1997).

No reator, utiliza-se a biomassa do substrato presente no efluente para desenvolver-se realizando as reações bioquímicas, removendo a matéria orgânica presente. No decantador, a biomassa sedimenta-se, clarificando o efluente final. A biomassa pode recircular ao reator, elevando a concentração e aumentando a eficiência do processo (VON SPERLING, 1997).

Este processo consiste na utilização de oxigênio (injetado ou promovido por métodos artificiais), possibilitando o desenvolvimento das colônias de microrganismos responsáveis pela biodegradação de modo aeróbico da matéria orgânica. A aeração proporciona um ambiente favorável para a aceleração das taxas metabólicas dos microrganismos, que utilizam a matéria orgânica como energia (SANTOS.; FILHO.; GIORDANO., 2011).

A degradação biológica utilizando lodo ativado pode ser desenvolvida utilizando fluxo contínuo ou em sistema de reatores em bateladas (VON SPERLING, 1997). A operação em batelada, também conhecida como sequencial, ocorre em ciclos, onde um único reator funciona como tanque de aeração e decantador final. Inicia-se o processo abastecendo o reator com o afluente, podendo ser iniciada a aeração a qualquer momento. Após o fim do tempo de aeração, inicia-se o processo de sedimentação, onde o líquido fica em descanso, separando o lodo do sobrenadante (fração líquida formadora do efluente), ocorrendo em seguida à troca

do líquido tratado por outra carga necessitando de tratamento (SANTOS.; FILHO.; GIORDANO., 2011).

Segundo Zhang et al. (2014), o processo biológico utilizando lodo ativado pode ser dividido em duas etapas: primeiro as moléculas orgânicas são adsorvidas pela superfície do lodo em seguida passam pela ação celular dos microrganismos presentes, ocorrendo a degradação do substrato.

A metodologia empregando a utilização de lodo ativado possui dificuldades de degradação de compostos tóxicos presentes no efluente, com isto, métodos que buscam minimizar esta problemática vem sendo estudados, assim como o estudo realizado por Tammaro et al. (2014), objetivando a formação de biofilmes na superfície de carvão ativado.

Tong et al. (2013), observou que o sistema convencional utilizando lodo ativado pode remover completamente compostos fenólicos, alcenos, aldeídos e compostos de ácidos orgânicos das águas residuais de óleo oriundo de uma petrolífera, sendo a microfauna analisada, composta por bactérias dos grupos *Pseudomonas*, *Planococcus* e os grupos *Agrococcus*, *Acinetobacter*.

3.2.2.1.1 Microbiologia de Lodos Ativados

A estrutura do floco no lodo ativado apresenta dois níveis: a macroestrutura, formada por bactérias filamentosas que estrutura o lodo; e a microestrutura constituída por bactérias, protozoários, micro metazoários e fungos, que mantem o equilíbrio do sistema (PUC-RIO, 2006). A Figura 7 representa a estruturação do lodo.

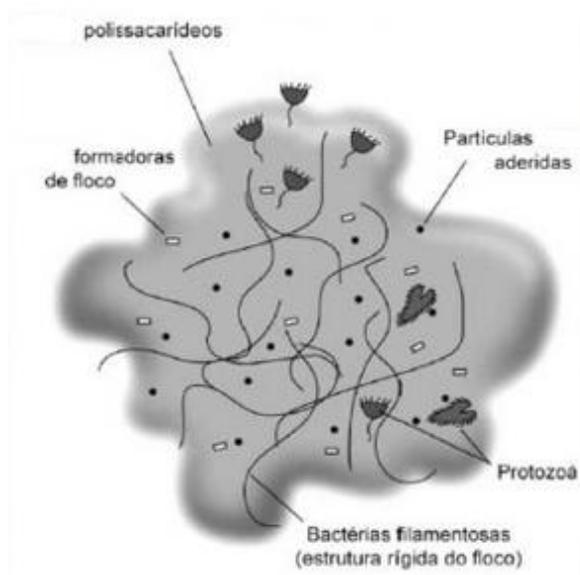


Figura 7 - Microfauna do lodo ativado.
Fonte: Von Sperling (1997).

Os microrganismos, em geral, possuem etapas de desenvolvimento conforme a Figura 8, desta maneira a microfauna presente no lodo ativado também segue essas etapas de desenvolvimento.

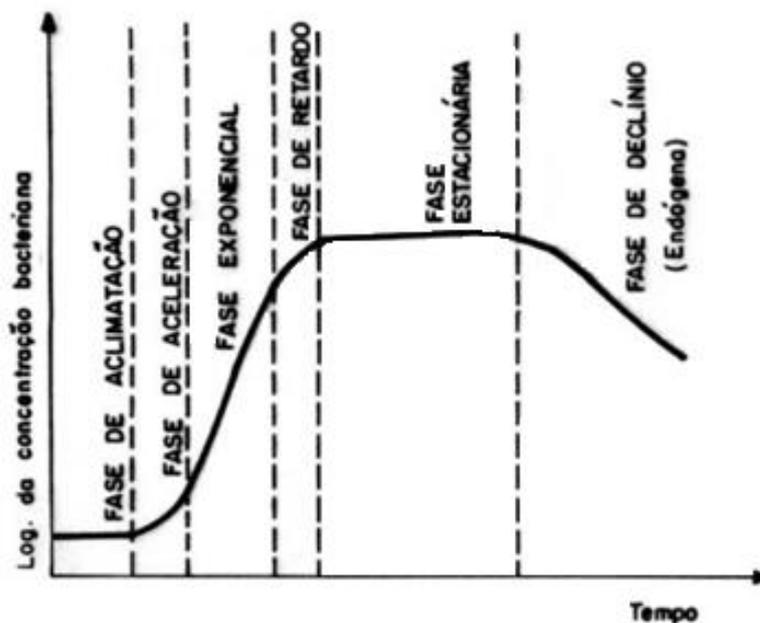


Figura 8 - Curva de crescimento dos microrganismos.
Fonte: São Paulo (1985).

Na fase de aclimação não ocorre o crescimento dos microrganismos, este fenômeno é observado na fase de aceleração seguido pela fase exponencial, nessas duas últimas fases ocorre o intenso consumo do substrato. O crescimento

diminui pela falta de substrato ou oxigênio (fase de retardo), no momento em que a velocidade de crescimento se iguala a velocidade de morte, os microrganismos entram na fase estacionária. Quando as velocidades se invertem, ou seja, a velocidade de morte é maior que a velocidade de crescimento, eles entram na fase endógena, onde começam a ser consumidas as reservas armazenadas no próprio microrganismo para sua sobrevivência, ocorrendo sua autodestruição (SÃO PAULO, 1985).

Oliveira; Araújo; Fernandes (2009), em um levantamento, estimaram a existência de diversos microrganismos em diferentes tanques de aeração de uma estação de tratamento de efluentes. Flagelados, ciliados pedunculados e ciliados livres nadantes obtiveram a maior frequência em todos os tanques observados e os rotíferos foram os únicos grupos que não apresentaram observação em nenhum tanque. De acordo com os autores, quanto maior a biodiversidade presente em uma estação de tratamento biológico, maior a sua estabilidade, resultando em uma maior biodegradação. A existência de protozoários e micro metazoários, possibilita a análise da qualidade do efluente e do desempenho do sistema de tratamento, além de atuarem como descolorantes do efluente.

Microthrix parvicella é uma das bactérias filamentosas mais encontradas, onde se utiliza lodo ativado para tratamento de efluentes (ROSSETTI et al., 2005). A análise da microfauna, entre outros parâmetros, são de extrema utilidade para determinar-se o que ocorre dentro dos reatores biológicos, possibilitando o aperfeiçoamento do processo. Desta forma, a análise microbiológica deve ser um complemento ao estudo do tratamento, em conjunto com as análises físico-químicas (JORDÃO et al., 1997).

Verifica-se por meio da Figura 9, a possibilidade de uma possível datação do lodo utilizado de acordo com a microbiologia do lodo apresentado. Ibarbalz; Figuerola; Erijman (2013), avaliaram a microbiologia de diversos lodos ativados utilizados para tratamento de diferentes efluentes e constataram uma maior diversidade no lodo utilizado na estação de tratamento de esgoto. Os lodos apresentaram colônias em comum, alguns fatores como pH e oxigênio dissolvido podem afetar a comunidade bacteriana do lodo.

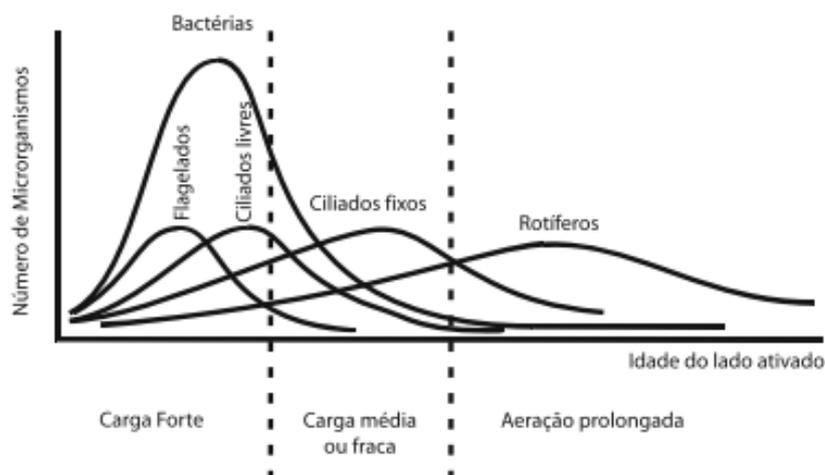


Figura 9 - Microfauna em relação à idade do lodo.

Fonte: Canler et al., 1999 apud Ferreira; Cunha; Roque (2008).

3.2.3 Associação de Processos para Tratabilidade de Efluentes

A degradação biológica de compostos aromáticos é negativamente afetada em altas concentrações de toxinas, reduzindo o crescimento microbiano. Com o objetivo de evitar este problema, a utilização de tratamentos associados, envolvendo pré-tratamentos utilizando processos oxidativos avançados vem sendo incluído nas pesquisas (RAMTEKE; GOGATE, 2015).

Morais; Sirtori; Peralta-Zamora (2006), realizaram um estudo associando POA's (TiO_2/ZnO) e tratamento biológico (lodo ativado) para tratar lixiviados de aterros sanitários, envolvendo um pré-tratamento por fotocatalise heterogênea sucedido por um sistema de lodos ativados, obtendo, em tempos na faixa de 60 a 90 minutos para o sistema fotocatalítico, considerável elevação na taxa de biodegradabilidade do efluente estudado.

A possibilidade dos POA's elevarem a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes ou compostos com poder de impedir a biodegradabilidade, vem fundamentar a utilização da combinação de processos e aumentar a eficiência econômica entre esses métodos de tratamentos (MÉNDEZ et al., 2015).

A redução da molécula de TNT utilizando a associação do tratamento fotocatalítico com TiO_2 e o tratamento biológico fúngico, foi avaliada por Hess et al. (1998), que observou uma elevação na eficiência do processo quando utilizou a

fotocatálise como pré-tratamento ao tratamento biológico, aumentando a degradação de 14% para 32%.

Ao utilizar o processo de eletro – Fenton, conceituado como método eficaz para descontaminar poluentes orgânicos tóxicos recalcitrantes, Ayoub et al. (2011) observou que seria necessário um longo período para degradar TNT e seus resíduos gerados na produção, constatando que poderia ser utilizado uma técnica de biorremediação como pré-tratamento seguindo então para o tratamento oxidativo, podendo assim, diminuir o tempo de tratamento oxidativo.

Neste contexto, diversos trabalhos realizados com a combinação dos processos de tratamento do tipo POA`s e biológico vem sendo estudados em matrizes diferentes. Como Silva et al. (2013), que estudou a associação de POA`s e lodo ativado no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, Serra et al. (2011), que avaliou a biodegradabilidade de α -metilfenilglicina aplicando processos foto-fenton e biológico aeróbico, Méndez et al. (2015), que avaliou a desintoxicação de águas contaminadas com fenol, formaldeído e fenol-formaldeído com tratamentos biológicos POA`s, Santos et al. (2014), que analisou o tratamento de águas residuais de vinícolas com a combinação de *Cryptococcus laurentii* e reagente de Fenton.

3.3 LEGISLAÇÃO PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

No Brasil, os parâmetros para lançamento de efluentes em meios aquáticos, é regulamentado pelo CONAMA 430/2011. A Figura 10 apresenta os valores conforme esta legislação.

TABELA I	
Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Étilbenzeno	0,84 mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Quadro 1 - Parâmetros de lançamentos para efluente industriais.

FONTE: Brasil, 2011.

Esta legislação não apresenta valores para compostos nitroaromáticos como o TNT, desta maneira, buscou-se limite para este composto em legislações internacionais, onde a Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) apresenta concentração máxima igual a 0,1 µg/L⁻¹ em águas para fins de abastecimento.

O CONAMA 430/2011 não apresenta valores para DQO, assim de acordo com, valores presentes em órgãos estaduais, os quais possuem valores muito similares, destacando-se o COPAM 46/2001 o qual apresenta limites para DQO iguais a $90 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ ou uma redução mínima de 65% do total presente no efluente.

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAGEM

O efluente água vermelha foi coletado em uma industrial de produção do TNT no interior de São Paulo. Após a coleta, foi armazenado sob refrigeração em congelador. Realizou-se a diluição do efluente para utilização ao longo do trabalho, desta maneira, a diluição utilizada foi de 0,1% do efluente, presente na Figura 10, que de maneira análoga ao efluente coletado na indústria foi armazenado sob refrigeração.



Figura 10 - Aspecto visual do efluente água vermelha 0,1%.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE ÁGUA VERMELHA

4.2.1 Análise de pH

As leituras do potencial hidrogeniônico (pH) foram realizadas utilizando um potenciômetro digital – microprocessado da marca Del Lab calibrado com soluções de pH 4,0 e 7,0 o qual obteve uma sensibilidade de 100% (APHA, 1995).

4.2.2 Determinação de Sólidos Suspensos

Amostras de 100 mL do efluente foram filtrados em papel filtro qualitativo de massa conhecida, e posteriormente foi seco em estufa a 105 °C até massa constante (IAL, 2008).

4.2.3 Determinação de Sólidos Dissolvidos Totais

Utilizou-se o filtrado obtido na determinação de sólidos suspensos, o qual foi concentrado em rotaevaporador e após seco a 105 °C em estufa, até massa constante (IAL, 2008).

4.2.4 Determinação de Sólidos Dissolvidos Fixos

Após a obtenção de massa fixa na determinação dos sólidos dissolvidos totais, calcinou-se o papel filtro em mufla a 550 °C por 1 hora. Esfriou-se em dessecador por 1 hora e pesou-se, determinando o resultado pela diferença entra a massa inicial e final (APHA, 1995).

4.2.5 Determinação de Sólidos Dissolvidos Voláteis

Determinou-se pela diferença dos valores obtidos de sólidos dissolvidos totais e de sólidos dissolvidos fixos, o valor encontrado é referente aos sólidos voláteis (APHA, 1995).

4.2.6 Determinação de Fenóis Totais

A concentração de fenóis totais foi determinada colorimetricamente através do procedimento de Folin-Ciocalteu (Merck), o qual consiste na redução realizado pelos fenóis presente na amostra ao reagente Folin-Ciocalteu, formando um complexo de coloração azul (APHA, 1995). Esta metodologia utiliza uma curva padrão de ácido gálico, que com auxílio da equação da reta possibilita determinar a concentração de fenóis totais. Sendo $y = 0,0203x + 0,0022$ ($R^2 = 0,9986$) a equação da reta utilizada, com um coeficiente de correlação de 99%.

4.2.7 Espectrofotometria UV-Vis

As análises espectroscópicas foram realizadas em espectrofotômetro da Thermo Scientific modelo Evolution 60S – UV – Visible Spectrophotometer, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Água destilada foi utilizada como referência (branco). Realizou-se a varredura na faixa de 190 a 700 nm. As amostras foram diluídas 10 vezes para adequação do limite de detecção instrumental da absorção.

4.2.8 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Em tubos de vidro foi adicionado 3,00 mL de efluente água vermelha, 1,50 mL de solução digestora (preparada com 10,12 g de dicromato de potássio; 33,30 g de sulfato de mercúrio II; 167,00 mL de H_2SO_4 , completado para 1000 mL com água

destilada) e 3,50 mL de solução catalítica (preparada na proporção de 5,50 g de AgSO_4 (Marca Reagen), por kg de H_2SO_4 concentrado). Em seguida, os tubos foram colocados em bloco digestor e mantidos a temperatura de 150 °C por 2 horas. Após resfriamento, realizou-se leitura de absorvidade, no comprimento de onda de 600 nm. A concentração da demanda de O_2 da amostra, em mg/L, foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração utilizando biftalato de potássio como padrão (APHA, 1995).

4.2.9 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Utilizou-se a cromatografia líquida em fase reversa com coluna C-18, em cromatógrafo a líquido (Varian, model 920-LC, Walnut Creek, C.A, US), com fase móvel composta por metanol:água (70:30), com fluxo isocrático de 0,8 mL/minuto, detector com arranjo de diodo (PDA) com varredura de 190 a 700 nm em canais simultâneos de 254 e 275 nm (LUDWICHK, 2014). Realizou-se o preparo da amostra para injeção no CLAE através da liofilização de 100 mL dos tratados e posteriormente redissolvidos em 10 mL de metanol grau HPLC e filtrado em microfiltro.

4.2.10 Sólidos Suspensos Totais do Lodo (SST)

Sólidos suspensos totais representa a massa sedimentável do lodo por litro de efluente.

Retirou-se alíquotas de 20 mL do lodo homogeneizadas passando por filtragem a vácuo, utilizando papel filtro quantitativo C42 da Unifil de faixa azul – 125 mm, previamente tarado, funil de buchner, kitassato e bomba a vácuo. Após filtragem, secou-se o papel filtro por 1 hora a temperatura de 103-105 °C (MORAIS, 2005).

4.2.11 Razão de Sedimentabilidade do Lodo (RS₃₀)

A determinação da razão de sedimentabilidade foi realizada conforme a NBR 10561 com modificações.

Consistiu na decantação do lodo por 30 minutos, demonstrando qual o volume de lodo por litro de efluente (mL/L). Interrompeu-se a aeração, aguardou-se 30 min de sedimentação em cone de Imhoff (1 L), observou-se o volume ocupado pelo lodo em relação a 1 L de efluente presente (ABNT, 1988).

4.2.12 Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

Representa o volume de sólidos em suspensão que ocupa em um grama de massa seca, com 30 minutos de sedimentabilidade. Podendo assim verificar a compactabilidade e sedimentabilidade do lodo ativado.

Conforme Von Sperling (1997), o IVL é determinado pela razão dos valores de RS₃₀ por SST, representado na Equação 11.

$$IVL (mL.g^{-1}) = \frac{RS_{30}(mL.L^{-1})}{SST (g.L^{-1})} \quad (11)$$

4.2.13 Análise Microbiológica

A análise microbiológica do lodo durante o processo de adaptação do efluente foi realizado seguindo a metodologia de Silva et. al. (2007), com modificações.

Coletou-se uma alíquota de 1 mL do lodo ativado homogeneizado adicionou-se em um tubo de ensaio esterilizado e acrescentou-se 9 mL de água esterilizada obtendo a diluição 10⁻¹, retirou-se 1 mL da diluição 10⁻¹ transferiu-se para outro tubo de ensaio e adicionou-se 9 mL de água obtendo a diluição 10⁻², seguiu o procedimento até obtenção da diluição 10⁻⁵.

Após retirou-se 0,1 mL de cada diluição e espalhou-se, com o auxílio da alça de Drigalski, sobre a superfície do ágar PCA (Plate Count Ágar) preparado previamente, esterilizado, acondicionado e solidificado em placas de petry. Incubou-se em estufa a 38 °C, realizando observações periódicas. Decorrido 48 horas realizou-se a contagem das colônias na melhor diluição.

4.3 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO TiO₂ EM SUSPENSÃO

4.3.1 Otimização do Tratamento

A metodologia de Moraes (2005), foi empregada para o delineamento estudado com modificações.

Utilizou-se um reator fotoquímico de bancada convencional com capacidade de 500 mL, possuindo como fonte de radiação ultravioleta (UV) lâmpada de vapor de mercúrio de 125 watts que ao ser imersa no efluente ficou protegida por uma luva de quartzo com alta transmissão óptica, sendo utilizado uma caixa negra para proteção do operador a radiação UV.

O semicondutor utilizado foi o TiO₂ anatase Degussa P25 possuindo 50 ± 15 m²/g de área superficial em suspensão. A refrigeração do reator foi realizada pela passagem de água na camisa do reator e o meio foi homogeneizado pela agitação magnética (agitador externo). Aerou-se o sistema de tratamento com auxílio de bomba de oxigênio para aquário. O sistema reacional está demonstrado na Figura 11.

Amostras de 500 mL do efluente água vermelha (0,1%) foi ajustado em termos de pH empregando H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹) e NaOH (0,5 mol.L⁻¹), transferiu-se para o reator e adicionou-se a massa de semicondutor (TiO₂) desejada. Os valores de pH e da massa de TiO₂ foram utilizados conforme planejamento fatorial apresentada na Tabela 2, sendo estas as variáveis otimizadas no delineamento. Acoplou-se a lâmpada no reator, iniciou-se a aeração, agitação e a radiação UV, finalizou-se cada procedimento após 20 minutos de reação, tal condição de tempo é referente ao

delineamento experimental. Para o controle analítico realizou-se determinações de espectrofotometria UV-Visível.

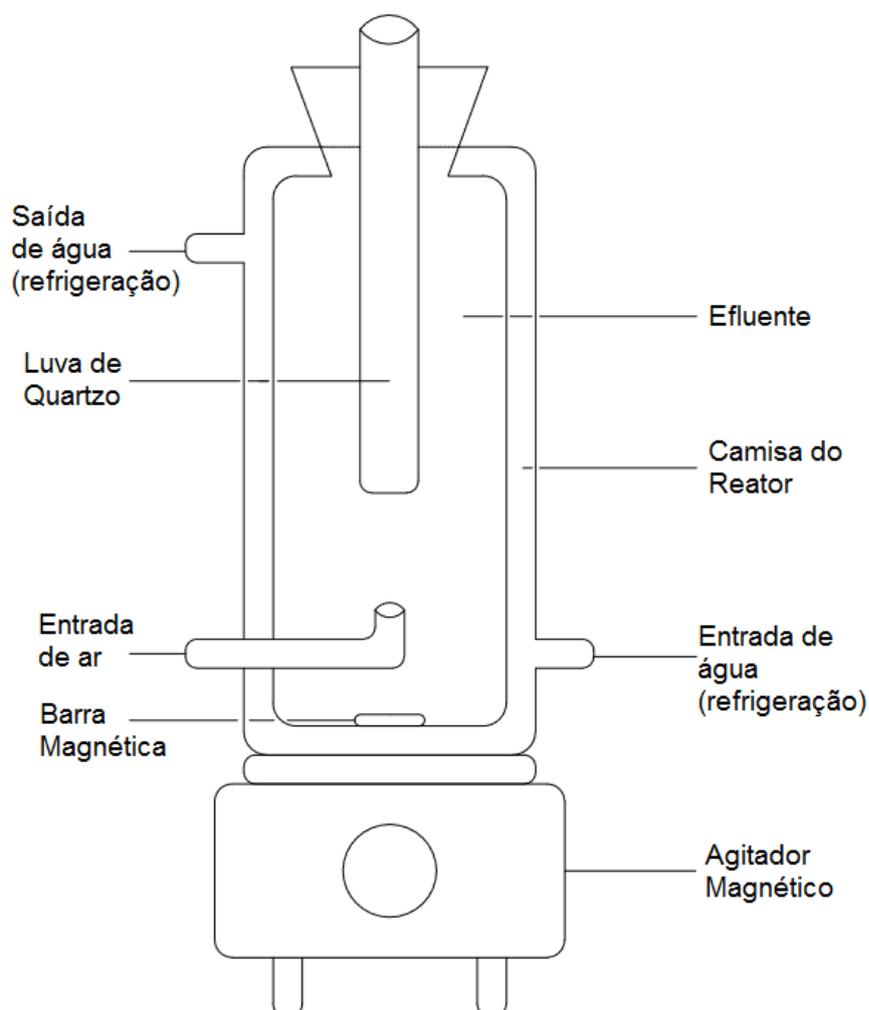


Figura 11 - Reator fotocatalítico.

4.3.2 Delineamento Experimental

O delineamento foi realizado de acordo com a Tabela 2, onde consta o número de ensaios desenvolvidos, níveis codificados e valores reais, sendo que a resposta avaliada foi à redução de absorvância.

Tabela 2 - Matriz do delineamento, valores codificados e reais.

Ensaio	Níveis codificados		Valores reais	
	X ₁	X ₂	TiO ₂ (X ₁) g/L	pH (X ₂)
1	-1	-1	0,05	6
2	+1	-1	0,10	6
3	-1	+1	0,05	7
4	+1	+1	0,10	7
5	-1,4142	0	0,04	6,5
6	+1,4142	0	0,11	6,5
7	0	-1,4142	0,075	5,8
8	0	+1,4142	0,075	7,2
9	0	0	0,075	6,5
10	0	0	0,075	6,5

Além dos quatro experimentos principais realizou-se 2 pontos centrais e 4 pontos axiais, configurando um delineamento composto central com matriz gerada através do software Statgraphics Plus 5.1, totalizando 10 experimentos. As respostas estudadas foram o percentual de redução da absorvância (em duplicata) em 275 nm, o qual constitui o comprimento de onda de máxima absorção típica para compostos nitroaromáticos.

Realizou-se a análise estatística, as melhores condições observadas foram empregadas para o tratamento fotocatalítico. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1, alterando o tempo reacional de 20 minutos para 120 e 360 minutos, com o objetivo de buscar a estabilidade da degradação fotocatalítica.

4.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA VERMELHA

4.4.1 Adaptação do Lodo Ativado ao Efluente

Utilizou-se a metodologia de Morais (2005), com modificações para realizar a adaptação do lodo ativado ao efluente água vermelha.

A metodologia está descrita a seguir na Figura 12.

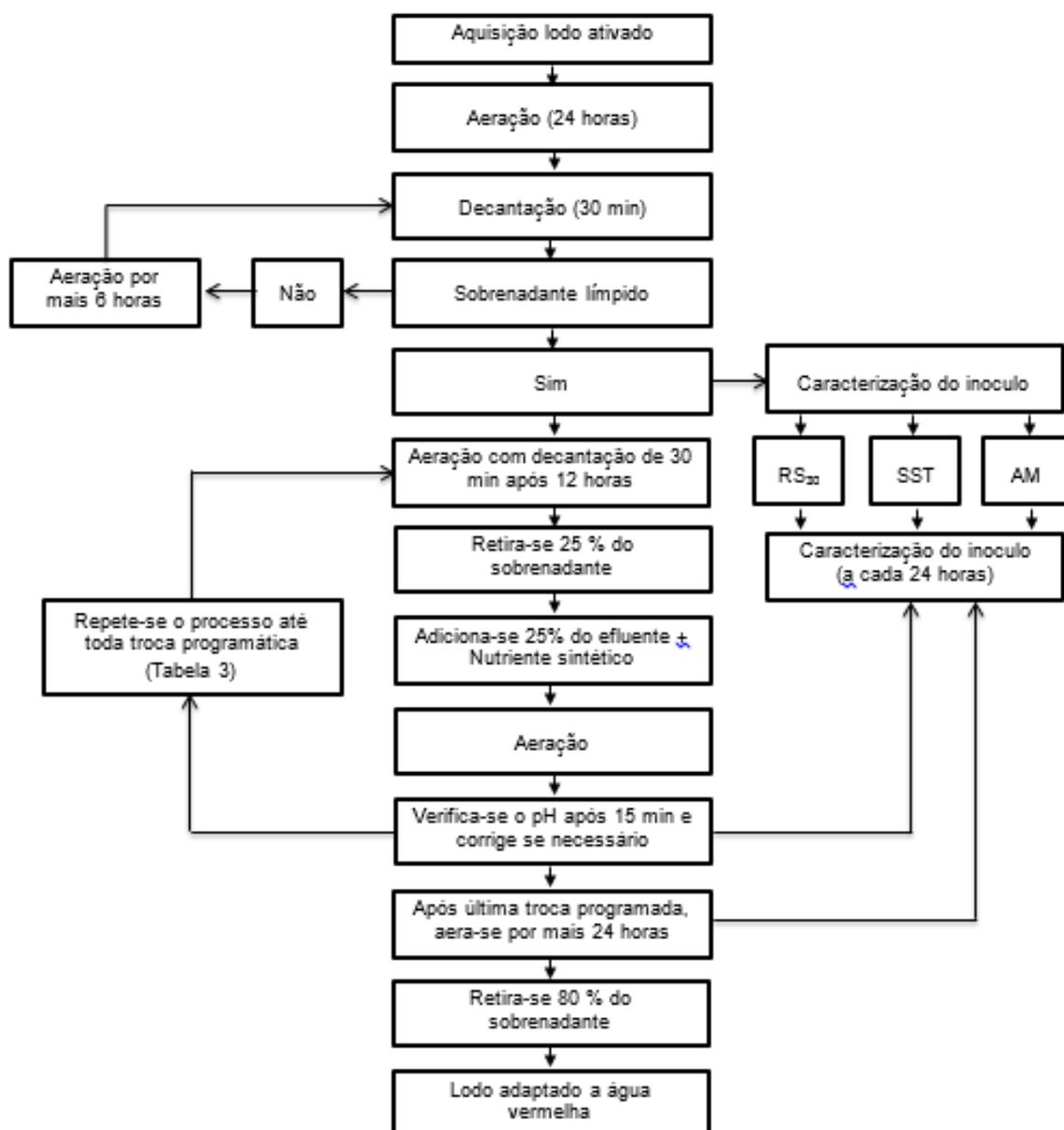


Figura 12 - Metodologia utilizada para adaptação do lodo ativado ao efluente água vermelha.

O pH do sistema foi mantido entre 5,0 e 8,0 conforme recomendação do fabricante referente ao lodo ativado. A programação de adaptação do lodo está presente na Tabela 3, a qual consistiu na troca do sobrenadante pelo efluente e nutrientes realizada a cada 12 horas.

Tabela 3 - Programa de adaptação do lodo ativado ao efluente.

Substituições	Efluente água vermelha (%)	Solução de nutrientes (%)
1º	10	90
2º	10	90
3º	20	80
4º	20	80
5º	40	60
6º	40	60
7º	80	20
8º	80	20

Fonte: Morais (2005).

A solução de nutrientes foi preparada na seguinte proporção: para cada litro de solução foi utilizado 1 g de glucose (dextrose), 68 mg de ureia e 17 mg de hidrogeno fosfato de potássio (K_2HPO_4).

Após este procedimento com duração de 6 dias, o lodo ativado foi considerado adaptado ao efluente estudado.

4.4.2 Tratamento Biológico com Lodo Ativado

A metodologia foi empregada de acordo com Morais (2005), com modificações.

Realizou-se o tratamento biológico em dois reatores do tipo “*air-lift*”, o qual é semelhante a um reator de coluna com bolhas, diferindo na existência de um tubo anular interno, conforme representado pela Figura 13.

O reator “*air-lift*”, possui como funcionalidade manter a biomassa em circulação interna através da aeração ininterrupta, o que melhora a circulação e a transferência de oxigênio equalizando as forças de quebra molecular no reator. Este equipamento é composto por um tubo interno, que apresenta um espaço anular com capacidade de 400 mL cada, controlou-se a temperatura em 30 – 35 °C por um banho termostatizado com recirculação por um período de tempo igual a 72 horas (3 dias) e avaliou-se também em período de tempo prolongado igual a 48 dias, sistema representado pela Figura 14.

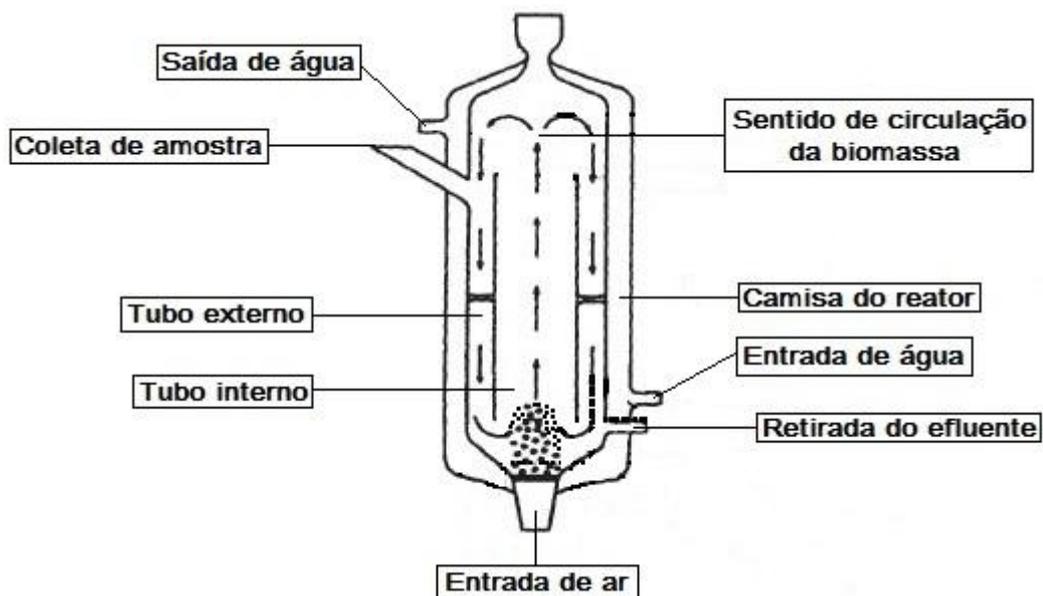


Figura 13 - Reator "air-lift".

Fonte: Queissada; Silva; Paiva (2011), adaptado.



Figura 14 - Sistema utilizado para o tratamento biológico.

4.5 ASSOCIAÇÃO DOS TRATAMENTOS UTILIZADOS

A associação dos tratamentos (Biológico e Fotocatalítico) foi realizada a fim de avaliar os efeitos ou influências que podem existir na tratabilidade do efluente,

quando os mesmos são utilizados como pós e/ou pré-tratamento, investigando assim, se a utilização associada apresenta efeito sinérgico, facilitando a degradação do efluente, ou antagônico, dificultando tal processo.

Buscando a resposta para estas hipóteses, o efluente tratado com processo fotocatalítico foi submetido ao tratamento biológico (fotocatalítico X biológico), e vice-versa (biológico X fotocatalítico).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de caracterização do efluente, bem como os limites legais previstos de acordo com a resolução 357/2005, complementada e alterada pela resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil, 2011), Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (São Paulo, 2009) e Conselho Estadual de Política Ambiental (Minas Gerais, 2001).

A caracterização do efluente representada na Tabela 4 é referente ao efluente com concentração de 0,1%. Embora não seja recomendada a realização de diluição de efluentes devido ao acúmulo ainda maior do mesmo, fez-se necessário este procedimento, pois a elevada coloração dificulta a penetração da radiação interferindo negativamente no tratamento fotocatalítico, além disso, as condições do estudo, reflete as características esperadas para a água vermelha após etapa de recuperação de constituintes nitroaromáticos.

Tabela 4 - Caracterização do Efluente Água Vermelha 0,1%.

Parâmetros	Resultados	Limites Legais
pH	7,8	5 a 9
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	85,63 ± 0,015	90*
Fenóis Totais (mgL ⁻¹)	3,06 ± 0,0005	0,5
Sólidos Suspensos (gL ⁻¹)	0,041 ± 0,001	
Sólidos Dissolvidos Totais (gL ⁻¹)	1,014 ± 0,003	
Sólidos Dissolvidos Fixos (gL ⁻¹)	0,479 ± 0,003	
Sólidos Voláteis (g)	0,535 ± 0,0003	
Ferro solúvel	n.d	15 mgL ⁻¹

*Ou Eficiência Mínima de remoção de 65% (COPAM)

Os resultados obtidos para a série de determinação dos sólidos indicaram que os sólidos totais presentes foram constituídos de 47% de material inorgânico, provavelmente em função de resíduos dos ácidos utilizados nas etapas de obtenção do TNT, como sulfato e nitrato, e 53% de material volátil, possivelmente associado a resíduos de compostos nitroaromáticos não fenólicos. Neste contexto, uma

caracterização realizada para o mesmo efluente por Ludwichk et al. (2015), revelou os seguintes parâmetros quanto a concentração de compostos constituintes do efluente água vermelha: DNT igual a 642 mgL^{-1} e TNT igual a 2 mgL^{-1} .

A elevada coloração observada na absorção ultravioleta-visível representado pela Figura 15 sugere que o efluente causaria danos enormes se fosse lançado em corpo receptor sem tratamento, uma vez que dificultaria a penetração da radiação solar, podendo ocasionar a eutrofização do leito. Outro parâmetro preocupante, juntamente ao conteúdo de compostos fenólicos, que não atendeu aos limites previstos pela legislação foi a demanda química de oxigênio, que se apresentou muito elevada, se considerarmos que a mesma se refere a amostra de efluente diluído (0,1%).

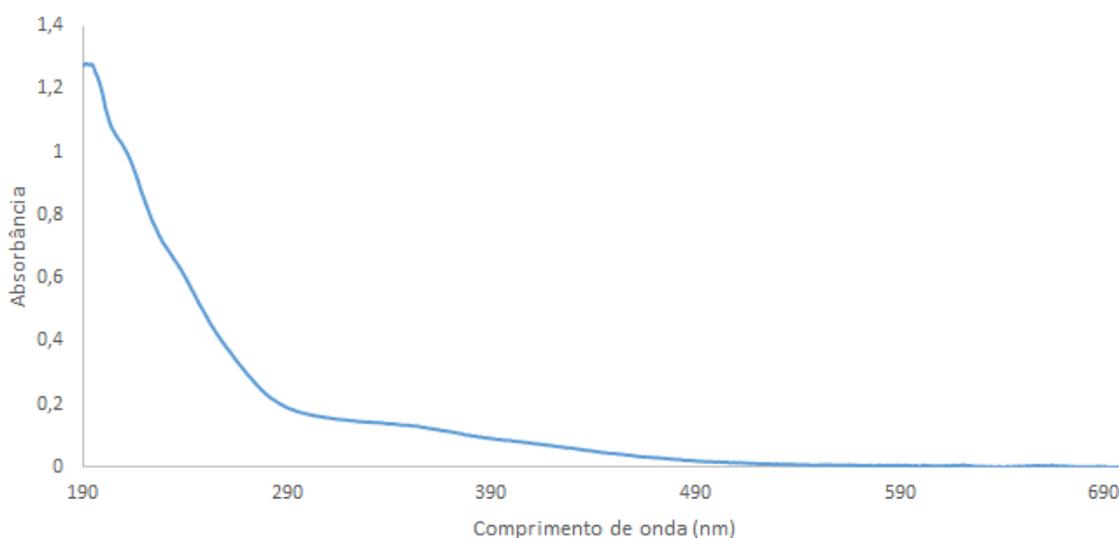


Figura 15 - Espectro UV-Vis do efluente água vermelha 0,1%.

Verificou-se o efluente bruto em concentrações de 0,1%, além da elevada coloração, apresentou uma banda intensa na região ultravioleta do espectro, atribuído aos seus principais constituintes, compostos nitroaromáticos, os quais possuem máxima absorbância em comprimento de onda igual a 275 nm. A banda elevada em 195 nm corresponde aos compostos fenólicos presentes. Pode-se verificar também picos correspondentes a compostos aromáticos simples (228 e 254 nm) e conjugados (350 nm).

A Figura 16 apresenta o espectro no infravermelho para o efluente água vermelha 0,1% ilustrando as absorções típicas de $-\text{NO}_2$ e caracterizam a presença dos compostos nitroaromáticos no efluente em estudo. Estas classes de

compostos apresentam absorções provenientes das deformações axiais assimétricas e simétrica do grupo NO_2 , sendo que a absorção assimétrica ilustra a banda localizada entre 1661 e 1499 cm^{-1} , enquanto a absorção simétrica justifica a banda localizada entre 1389 e 1259 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

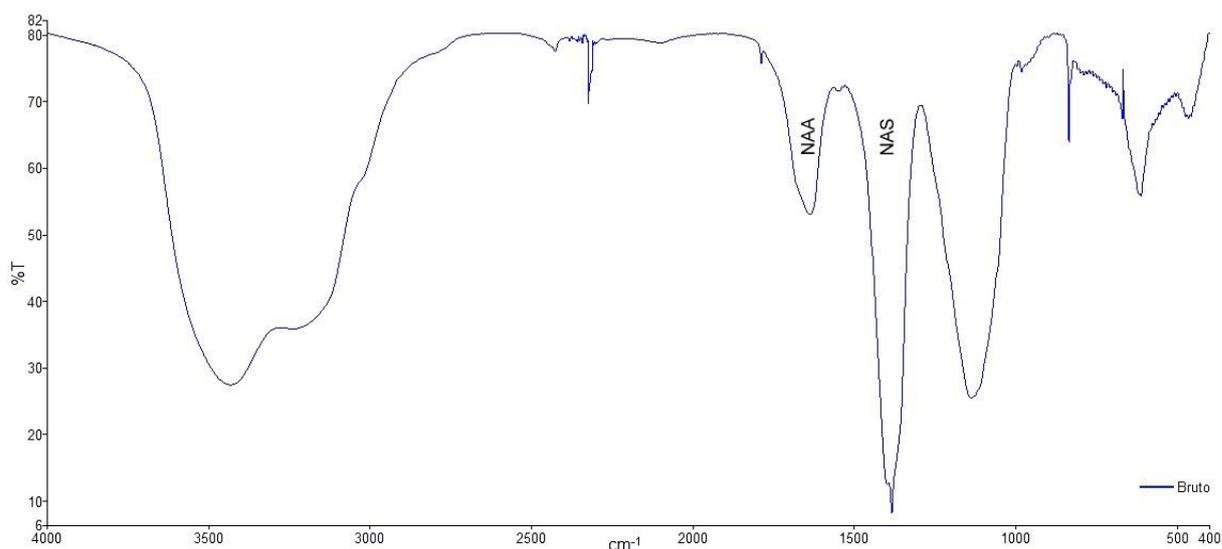


Figura 16 - Espectro no infravermelho para o efluente água vermelha 0,1%.
NAA = Nitroaromáticos assimétricos; NAS = Nitroaromáticos simétricos.

Observou-se por meio da Figura 17, o cromatograma do efluente água vermelha, a existência de três picos principais em aproximadamente 3,0, 6,5 e 7,0 minutos, integralizando a maior parte da área do cromatograma. Pela falta de padrões, não foi possível identificar estes compostos, contudo, com base na comparação de tempos de retenção, ordem de eluição e perfil absorcimétrico descrito na literatura (LUDWICK, 2014; HELFERICH, 2012) em que aplicaram método cromatográfico em condições similares ao deste trabalho, os picos de TR correspondentes a 6,5 e 7,0 foram atribuídos aos compostos DNT e TNT, respectivamente. Neste contexto, a redução de área destes picos, monitorados ao longo dos estudos de tratabilidade, foi interpretada como processo de degradação. Ensaio similares foram conduzidos via cromatografia gasosa (cromatogramas representados na seção de apêndices), sendo que os resultados se mostraram similares aos da CLAE.

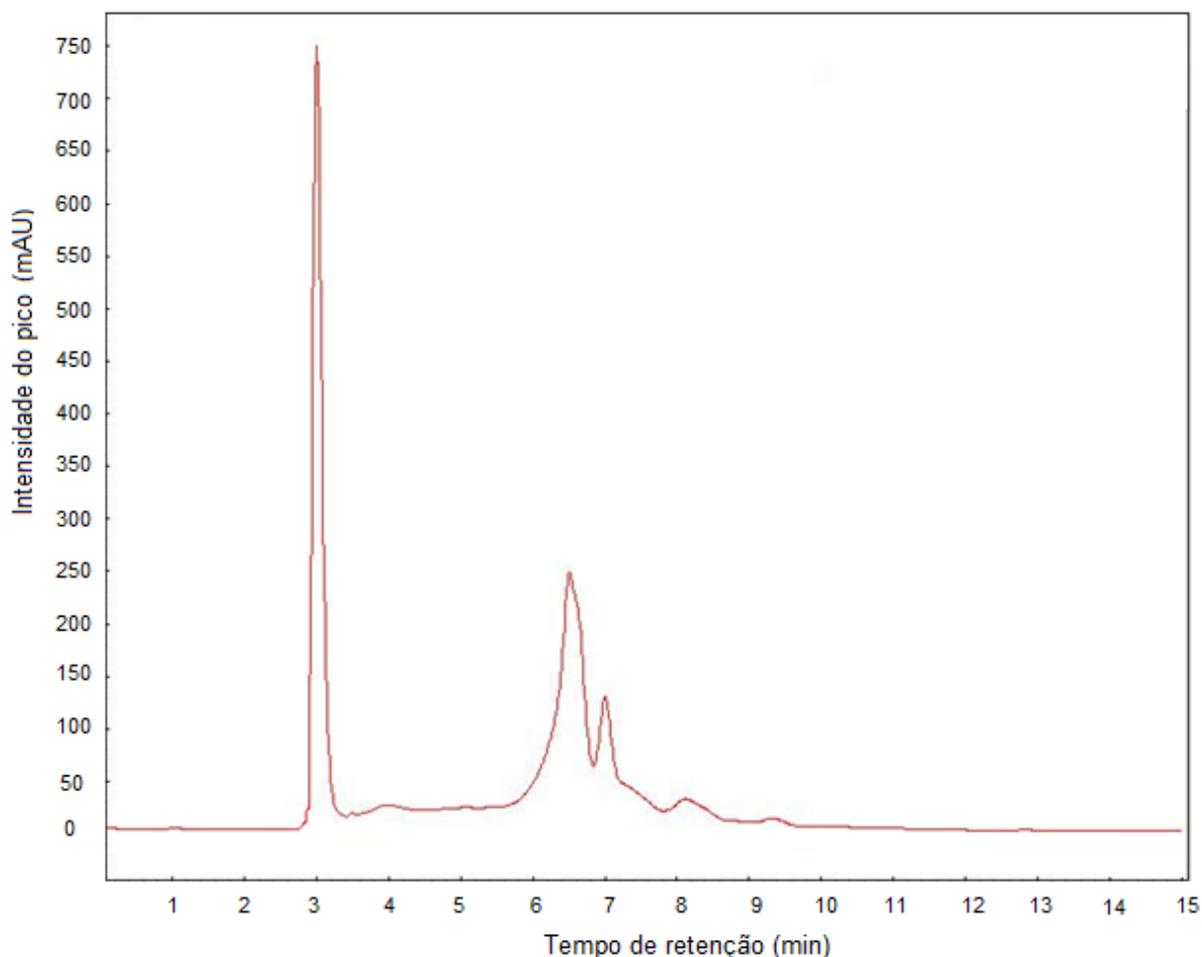


Figura 17 - Cromatograma Líquido do efluente bruto água vermelha 0,1%.

5.2 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO

5.2.1 Delineamento Fatorial Experimental

Com a finalidade de estimar a potencialidade do tratamento fotocatalítico, realizou-se a avaliação quantitativa da influência causada pelas variáveis consideradas neste trabalho sobre a resposta do experimento, utilizando como ferramenta o delineamento fatorial. A Tabela 5 apresenta os dados da matriz do planejamento realizado, contendo valores reais, codificados e as respostas obtidas neste procedimento. A resposta analisada foi à porcentagem de descoloração, através da redução de absorbância.

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial.

Ensaio	Níveis codificados		Valores reais		Redução de Absorbância	
	X ₁	X ₂	TiO ₂ (X ₁) mgL ⁻¹	pH (X ₂)	R ₁ (%)	R ₂ (%)
1	-1	-1	50	6	0,9	1,9
2	+1	-1	100	6	9,1	6,8
3	-1	+1	50	7	4,4	4,1
4	+1	+1	100	7	11,4	7,8
5	-1,4	0	40	6,5	6,0	5,1
6	+1,4	0	110	6,5	7,9	11,0
7	0	-1,4	75	5,8	1,4	1,2
8	0	+1,4	75	7,2	1,8	3,3
9	0	0	75	6,5	6,7	7,2
10	0	0	75	6,5	6,4	7,2

Os valores R₁ e R₂ correspondem às respostas observadas nas duplicatas realizadas. O tempo reacional do delineamento fotocatalítico foi de 20 minutos. De acordo com a Tabela 5, observou-se que os ensaios 4 e 6 apresentaram as melhores médias no resultado de descoloração (redução de absorbância).

A análise estatística foi realizada com o auxílio do programa *Statgraphics Plus* 5.1, o qual possibilitou o estudo das significâncias dos efeitos observados em relação as variáveis analisadas. A Tabela 6 apresenta os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a degradação fotocatalítica do efluente (medida como redução de absorbância), foram considerados os fatores mais significativos, para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), que são os fatores em negrito e marcados com asterisco.

Tabela 6 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.

Fatores	Efeitos	Erro efeitos	t _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro coeficiente
Média*	6,8	± 0,8	8,8	0,0000*	3,4	± 0,4
X₁: TiO₂*	4,3	± 0,8	8,6	0,0001*	2,2	± 0,4
X ₂ : pH	1,6	± 0,8	2,0	0,0598	0,8	± 0,4
X₁ X₁*	1,2	± 1,0	1,2	0,0258	-0,6	± 0,5
X₂ X₂*	-4,4	± 1,0	4,3	0,0008*	-2,2	± 0,5
X ₁ X ₂	-0,6	± 1,1	0,5	0,6013	-0,3	± 0,5

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$). t_{tab} 0,05;11 = 2,201

A partir da inspeção da Tabela 6, verificou-se que o experimento apresenta um perfil quadrático, com três fatores considerados estatisticamente significativos (média, concentração linear de TiO_2 , e pH quadrático), a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Considerando somente os coeficientes significativos constantes na Tabela 6, foi gerada a equação 12 que explica matematicamente como cada variável afeta a descoloração do efluente.

$$\text{Descoloração} = 6,8 + (2,2 \times X_1) - (0,6 \times [X_1]^2) - (2,2 \times [X_2]^2) \quad (12)$$

Como é de interesse a utilização da equação 12 como modelo para fins preditivos e interpretativos, foi realizada a análise para verificar o ajuste da mesma com auxílio de Análise de Variância (ANOVA) (NETO, SCARMÍNIO, BRUNS; 2002), e os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise de variância para a descoloração.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F _{calc}
Modelo	5	133,4	26,7	4,75
Falta de ajuste	3	16,9	5,7	
Erro puro	11	16,8	5,6	
Total	19	167,2		

$R^2 = 82,2568$; $F_{\text{tab}} 0,05;5;14 = 2,96$

GL = Grau de Liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado Médio; F_{calc} = F calculado.

Segundo os dados descritos na Tabela 7, verificou-se, com 95% de confiança, que o modelo é satisfatório, pois aproximadamente 82% (R^2) de variação em torno da média pode ser explicada pelo modelo. De outro modo, o valor de F_{calc} foi superior ao valor de F_{tab} , demonstrando que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo pode ser considerada significativa e adequada para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978). Atendido tais requisitos, o software Statgraphics 5.1 Plus foi utilizado para gerar as superfícies de resposta ilustrada pela Figura 19, útil para interpretação relativa do modelo.

Ao analisar a superfície de resposta presente na Figura 18, observa-se uma curvatura da superfície com aclave mediano ao longo do eixo atribuído a variável pH, e aclave acentuado e positivo ao longo do eixo atribuído a variável concentração de TiO_2 .

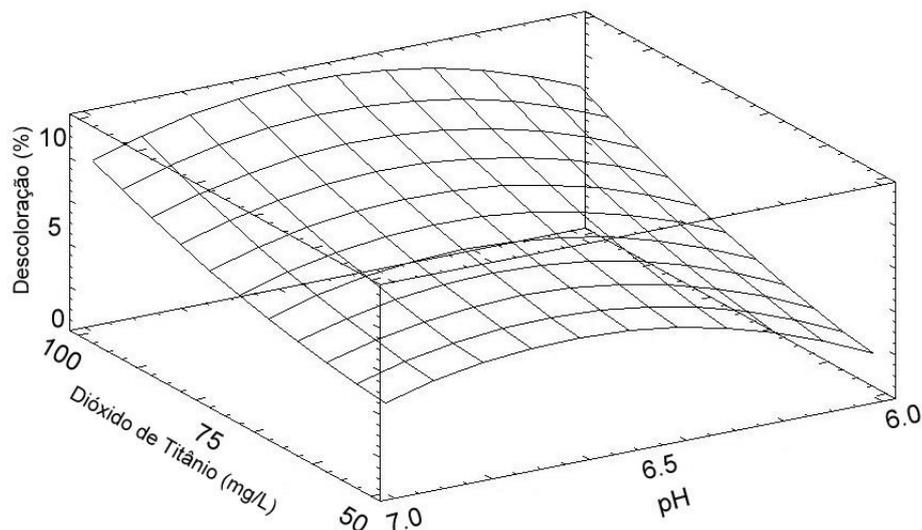


Figura 18 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis pH e concentração de TiO₂ sobre a descoloração do efluente água vermelha.

Pode-se inferir que, a condição de pH que leva a uma maior descoloração do efluente, nas condições estudadas corresponde a 6,5 corroborando com o ponto de carga zero do dióxido de titânio ($\text{pH}_0 = 6,5$). Uma vez que a posição nesta variável que obteve um resultado de maior relevância se encontra no ponto central. Além disso, observou-se que quanto maior a concentração de TiO₂ maior a porcentagem de redução da absorvância, não podendo assim afirmar que o nível superior para esta variável seja o melhor. Contudo, buscando elucidar esta observação, realizou-se outros testes apenas com a variável massa de TiO₂ chegando até um máximo de 200 mgL⁻¹, não obtendo nenhum resultado superior de descoloração. Fato este que pode ser explicado pelo aumento de turbidez que ocorreu no meio, dificultando a penetrabilidade da radiação UV-Vis e conseqüentemente diminuindo a foto-ativação do catalisador utilizado. Não sendo realizada novamente a análise estatística com estes valores, apenas considerado o percentual de redução da absorvância em comprimento de onda igual a 275 nm.

Portando a condição favorável para o tratamento fotocatalítico utilizando TiO₂ foi de: pH operacional igual a 6,5 e concentração de TiO₂ igual a 0,1 gL⁻¹. É importante salientar que estes resultados corroboram com os valores encontrados por Barka et al. (2014), que encontrou valor de concentração para o TiO₂ na fotocatalise de ácido oxálico igual a 0,2 gL⁻¹ e Son et al. (2004) encontrando pH neutro como fator positivo para a degradação fotocatalítica de TNT com TiO₂.

A Figura 19 apresenta o espectro UV-Vis para o efluente bruto e tratado por fotocatalise heterogênea em pH 6,5 e concentração de catalisador 0,1 gL⁻¹ de TiO₂

observou-se por meio da varredura na região Uv-Vis para o efluente bruto e o efluente tratado (sob condições otimizadas), que ocorrem para o efluente com 20 minutos de tratamento.

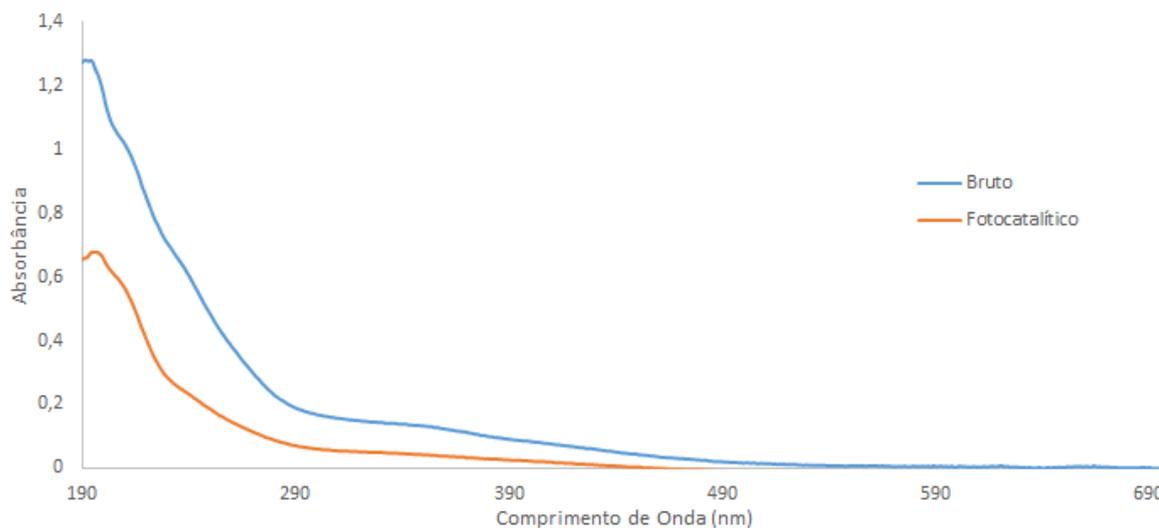


Figura 19 – Espectro Uv-Vis do efluente bruto e do tratado por fotocatalise. Condições: pH = 6,5; TiO₂ = 0,1 gL⁻¹; Volume = 500 mL; Tempo = 20 minutos.

A diferença ocorrida nas absorbâncias do efluente após tratamento fotocatalítico, pode ser observada por meio da porcentagem de redução de absorbância na região de 200 a 400 nm, igual a 38,2%, incluindo a faixa de absorção de compostos aromáticos e o comprimento de onda característico para os compostos nitroaromáticos (275 nm), sugerindo que as condições de tratamento proporcionaram uma significativa degradação destes compostos.

5.2.2 Tratamento Fotocatalítico

O tratamento fotocatalítico se procedeu após o delineamento, utilizando as condições otimizadas para o processo, alterando-se o tempo reacional para 120 e 360 minutos, coletando alíquotas nos intervalos de 30 minutos, para realizar a análise do tratamento fotocatalítico.

Com a finalidade de verificar a real degradação dos compostos presentes no efluente água vermelha, realizou-se várias análises, constatando a influencia na descoloração do processo, a redução da demanda química de oxigênio (DQO),

fenóis totais a redução de picos característicos atribuídos a compostos nitroaromáticos por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

5.2.2.1 Parâmetros Físico-químicos Avaliados para o Tratamento Fotocatalítico

A Tabela 8 apresenta os valores iniciais e finais para os parâmetros pH, DQO e fenóis totais após o tratamento fotocatalítico.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento fotocatalítico com tempo reacional de 360 minutos.

Parâmetros	Inicial (Bruto 0,1%)	Intermediário (tempo reacional de 120 minutos)	Final (tempo reacional de 360 minutos)
pH	6,5	6,9	5,8
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	85,63 ± 0,015	54,63 ± 0,1	4,96 ± 0,03
Fenóis totais (mgL ⁻¹)	3,06 ± 0,0005	0,99 ± 0,01	0,99 ± 0,007

Buscando analisar o efeito do tratamento fotocatalítico sobre o conteúdo orgânico da água vermelha, realizou-se a análise de DQO, em que verificou-se uma redução de 94,2%, resultando em uma concentração final igual a 4,96 mg O₂L⁻¹. Sendo o intervalo de tempo do tratamento de 360 minutos considerado para obter a melhor redução da DQO, sugerindo uma elevada taxa de mineralização do conteúdo orgânico presente no efluente, estando a mesma possivelmente associada a variação de pH observada entre o início e final do tratamento.

Embora alguns trabalhos reportem que a degradação fotocatalítica de compostos aromáticos ou nitroaromáticos gerem espécies químicas transientes de natureza fenólica, os resultados ilustrados na Tabela 8 não corroboram com este comportamento. No entanto, há a possibilidade de que os compostos tenham sido gerados e degradados no intervalo de tempo compreendido entre 0 e 120 minutos. De qualquer forma, é relevante salientar que a concentração de fenóis totais ao final do tratamento foi igual a 0,99 mgL⁻¹, que apesar de corresponder a mais de 67% de redução, ainda é superior a legislação vigente (CONAMA-430/2011). Pode-se ainda,

verificar que para este parâmetro não houve diferença entre a quantidade degradada e o tempo reacional.

5.2.2.2 Redução de Absorbância por Espectrofotometria Uv-Vis

A Figura 20 apresenta a varredura por meio da espectrofotometria UV-Vis para o efluente antes e após tratamento fotocatalítico, ao longo de 120 minutos.

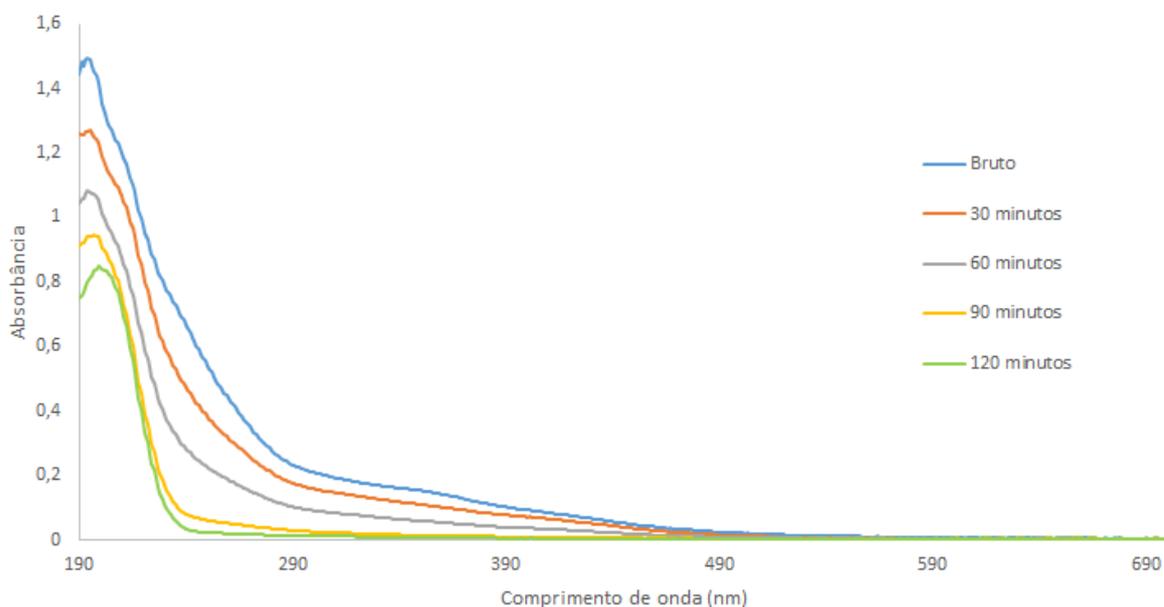


Figura 20 - Espectro Uv-Vis para o efluente bruto e tratado por fotocatalise, com tempo reacional de 120 minutos.

Observou-se um decaimento gradativo e global da absorbância em todos os comprimentos de onda ao longo de 120 minutos, contudo a partir de 60 minutos a absorção reduz significativamente na região de 200 nm em diante, contemplando a região de 275 nm, comprimento de onda característico para compostos nitroaromáticos, observou-se uma absorção quase nula, sugerindo degradação completa destes compostos.

Pode-se observar ao longo de 120 minutos de tratamento fotocatalítico uma degradação correspondente a redução de absorbância igual a 95% em 275 nm. Buscando averiguar a influência do tempo de degradação, realizou-se um tratamento com 360 minutos, conforme demonstrado na Figura 21.

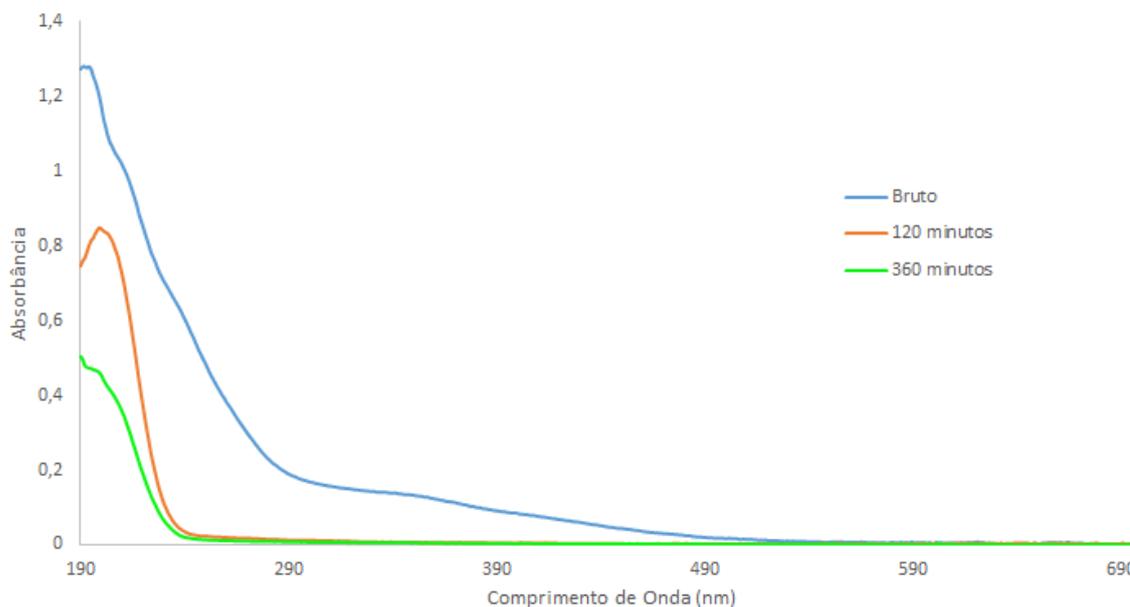


Figura 21 - Tratamento fotocatalítico prolongado, com tempo reacional de 360 minutos.

Considerando-se a região de 275 nm, obteve-se uma redução de 97% correspondendo a degradação de compostos nitroaromáticos em 360 minutos de reação. Comparando-se com o tratamento em 120 minutos, o qual obteve 95% de redução de absorvância, o tratamento prolongado pode não ser viável, pois a diferença de 2% não é recompensada pelo gasto energético obtido no processo de 360 minutos. Observou-se resultados similares para os compostos aromáticos conjugados (350 nm).

Contudo, na região inicial da varredura em 195 nm correspondente aos fenóis, onde o efluente obteve maior absorvância, a redução com tratamento de 360 minutos foi muito relevante em comparação com o de 120 minutos, reduzindo 68,3% em relação ao tratamento finalizado com menor tempo, o qual reduziu 45,3%.

5.2.2.3 Degradação de ArNO₂ via Análise no Infravermelho

A Figura 22 apresenta os espectros no infravermelho para a amostra bruta e o tratado, coletado no tempo de 360 minutos. Nesta, fica evidenciado a redução das bandas de transmitância provenientes das deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo NO₂ entre 1389 e 1259 cm⁻¹, sugerindo a degradação dos

compostos nitroaromáticos presentes no efluente, corroborando com o comportamento observado pela análise por espectrofotometria UV-Vis e fenóis totais.

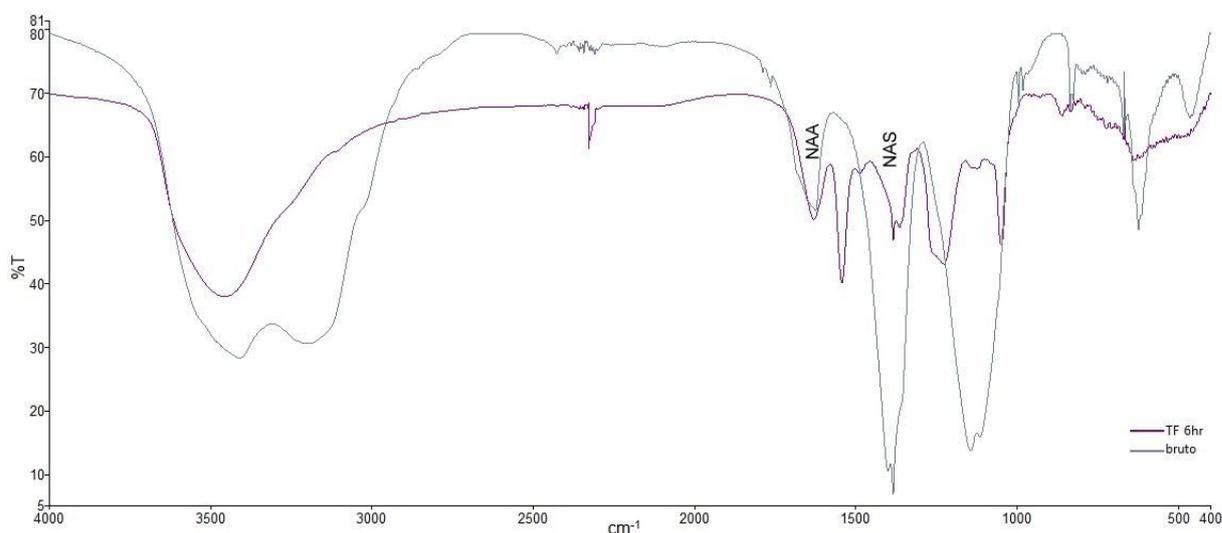


Figura 22 - Espectros no Infravermelho para o efluente bruto e tratado por fotocatalise.
NAA = Nitroaromáticos assimétricos; NAS = Nitroaromáticos simétricos.

5.2.2.4 Análise da Degradação de ArNO_2 por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Com o intuito de verificar se realmente a degradação observada na varredura UV-Vis, tratava-se de degradação dos compostos formadores do efluente água vermelha (ArNO_2) e não apenas uma modificação estrutural discreta, como a alteração de grupos cromóforos, realizou-se a análise de cromatografia líquida de alta eficiência associada a detector ultravioleta (CLAE).

A Figura 23 apresenta a sobreposição dos cromatogramas do efluente bruto e após tratamento fotocatalítico, em que foi observado alteração total em todos os picos do cromatograma, incluindo aqueles atribuídos aos compostos DNT e TNT (TR = 6,5 e 7,0 minutos), podendo assim confirmar que, os resultados referentes a descoloração se aplicam de fato na degradação das substâncias presentes no efluente, alcançando uma degradação de 100% das espécies químicas características do efluente água vermelha.

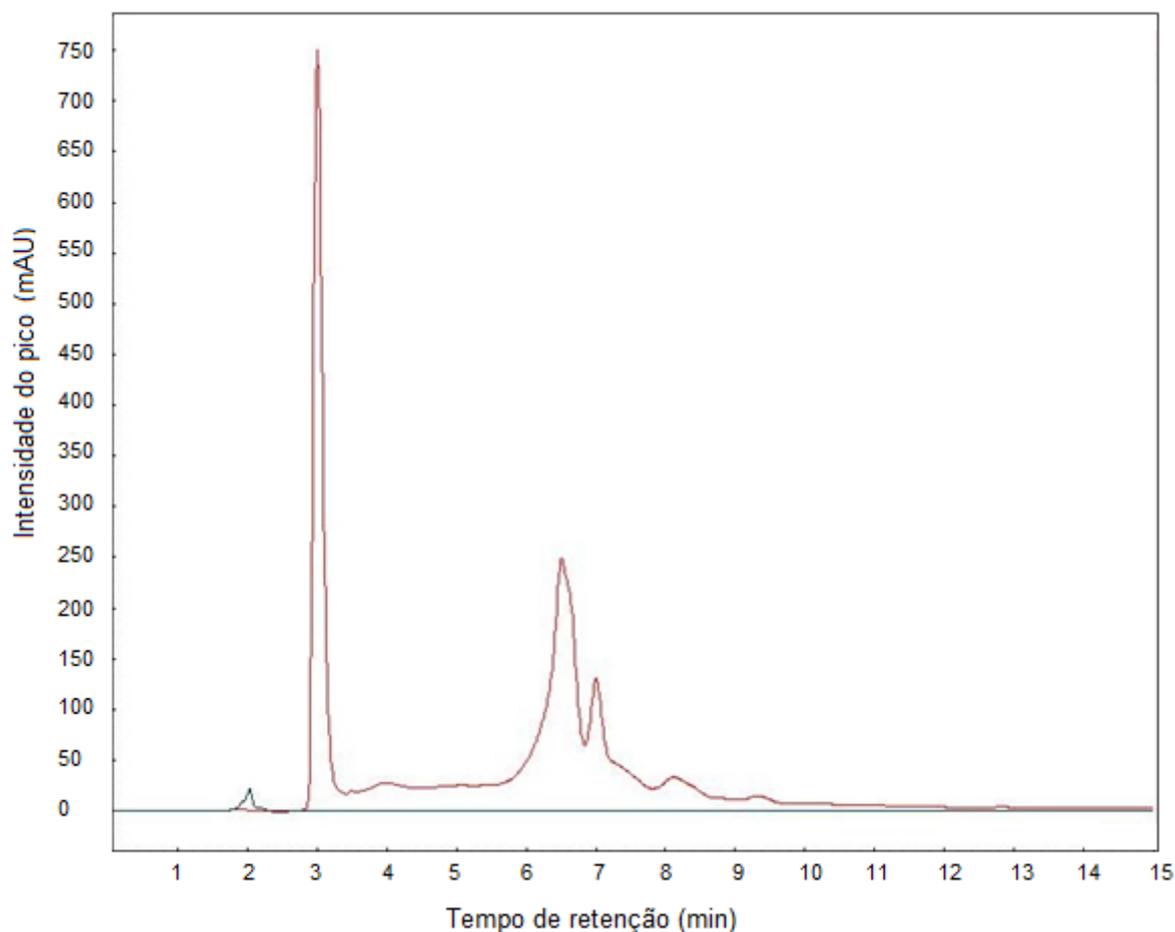


Figura 23 - Sobreposição dos cromatogramas do efluente bruto (linha bordô) e tratado via fotocatalise heterogênea (linha verde) após 120 minutos de tratamento.

Conforme Figura 23, verificou-se o surgimento de um pico com TR = 2 minutos, este pico possivelmente pode ser referente a alguma substância transiente de degradação dos compostos presentes no efluente, contudo na falta de padrões para realizar a comparação cromatográfica, não se conseguiu estimar a estrutura da substância.

A Figura 24 apresenta a sobreposição dos cromatogramas para o efluente bruto e tratado por fotocatalise heterogênea, com tempo reacional igual a 360 minutos, gerou um resultado muito semelhante ao tratamento de 120 minutos, porém o pico observado em TR = 2 minutos, neste tratamento fotocatalítico sofreu redução considerada.

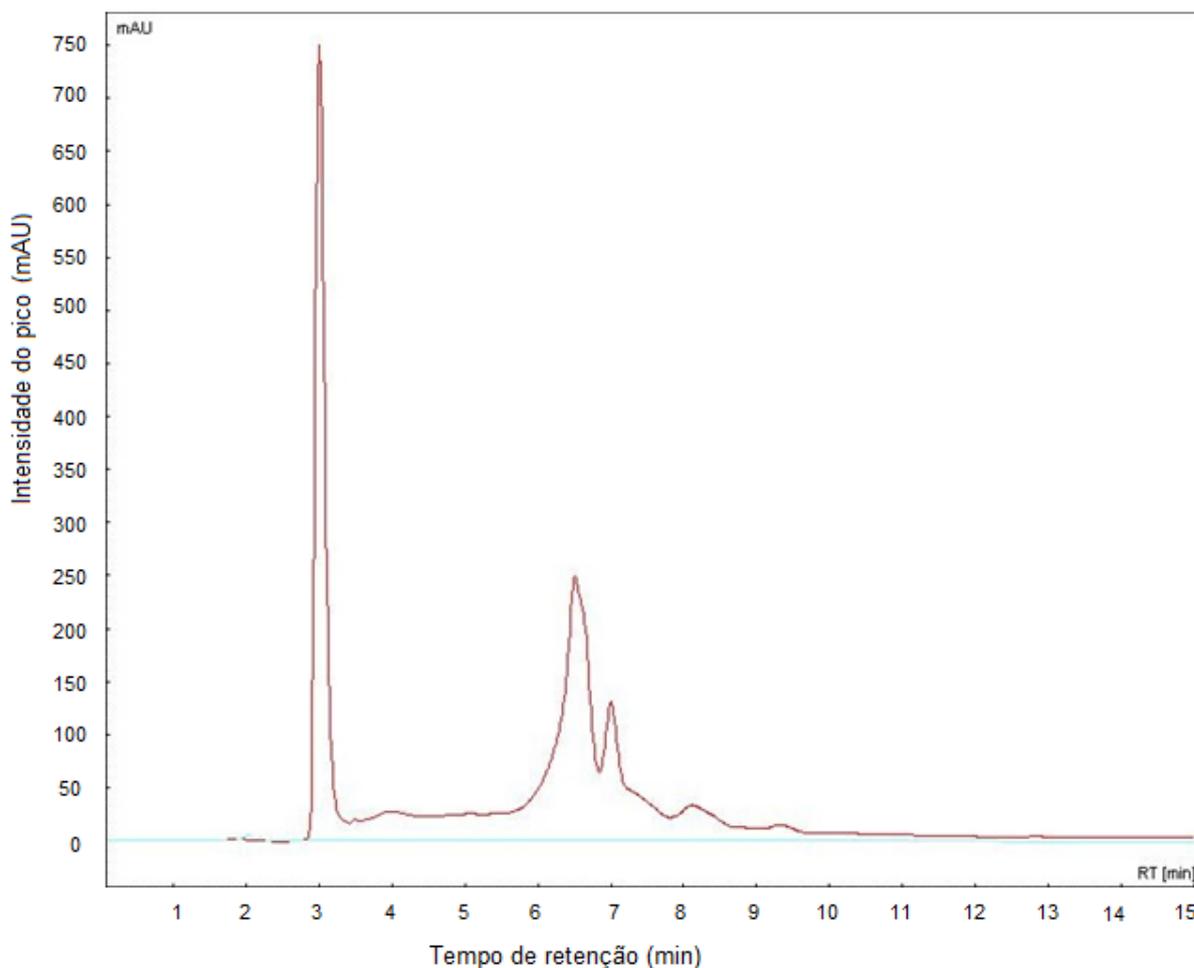


Figura 24 - Sobreposição dos cromatogramas do efluente bruto (linha bordô) e tratado via fotocatalise heterogênea (linha azul) após 360 minutos de tratamento.

5.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA VERMELHA COM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS EM REATOR *AIR LIFT*

5.3.1 Adaptação Biológica ao Efluente

Foi realizado o tratamento biológico utilizando lodo ativado, o qual foi cedido por uma empresa do ramo de laticínio, que possui lagoas de tratamento para efluente oriundo do beneficiamento do leite. O lodo utilizado foi composto basicamente por bactérias do gênero *Bacillus Lichiniformis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus polymyxa*, *Bacillus megaterium*, *Yarrowia lipolytica*, *Sacaromices Cerevisae*, as quais

possuem elevada eficiência lipolítica. Sabe-se que, o efluente água vermelha não possui gordura e sim compostos recalcitrantes, e que seria mais viável a utilização de lodo composto por microrganismos mais especializados. De qualquer forma, para fins de pesquisa e por dificuldade de se obter lodo ativado de outras origens, utilizou-se o lodo em questão.

Para a adaptação, realizou-se a preparação de um sistema utilizado como reator biológico de adaptação, ilustrado na Figura 25. Para isso, utilizou-se cone de *Inhoff*, adaptando uma tampa com entrada de ar na parte inferior. Podendo assim, realizar as análises de controle do lodo diretamente no reator de adaptação, apenas interrompendo a aeração, quando necessário.

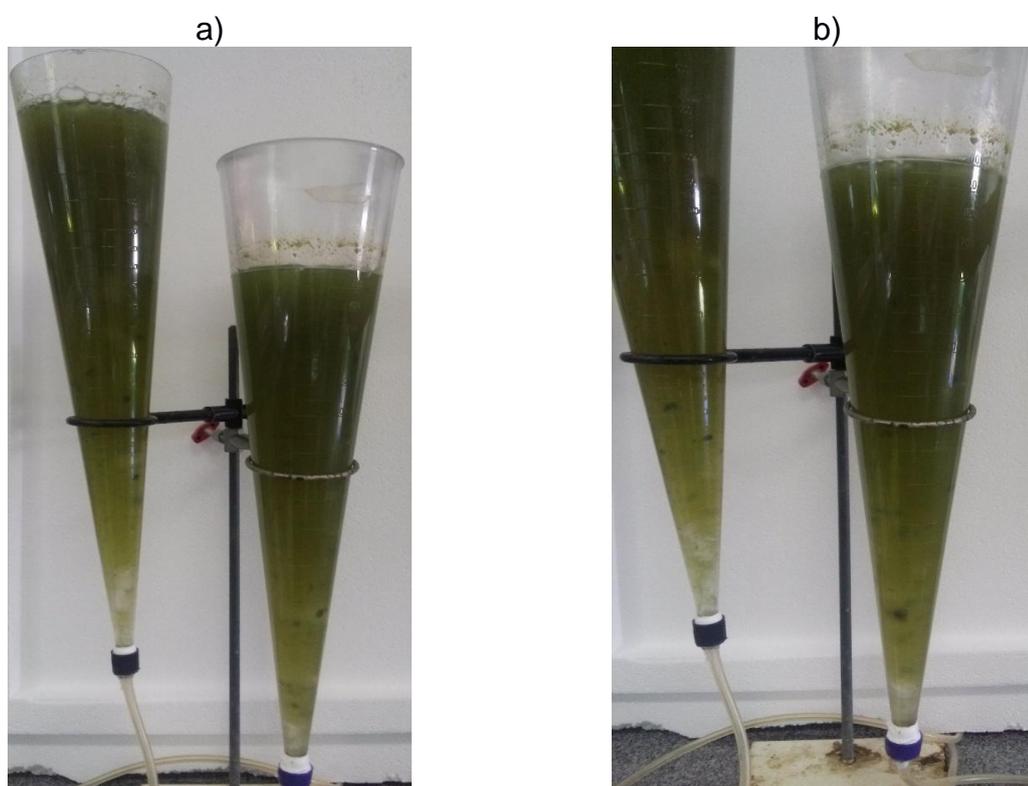


Figura 25 - Sistema utilizado como reator biológico de adaptação. a) Visão geral; b) lodo ativado circulando.

Durante a adaptação, observou-se um aumento de lodo considerável, e mesmo quando se cessou a adição de nutrientes sintéticos, apenas acrescentando o efluente, o mesmo manteve-se ativo e produtivo, sendo este comportamento identificado pela contínua elevação do Índice Volumétrico de Lodo (IVL) mesmo durante a adição de uma quantidade maior do efluente. Comportamento similar ocorreu junto ao reservatório de lodo ativado, que possuía uma cepa pura do lodo.

Ao final da adaptação, o lodo biológico apresentou as características constantes na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do lodo ativado.

	Sólidos Suspensos Totais	Razão de sedimentabilidade	Índice volumétrico
Antes da adaptação	0,2 g.L ⁻¹	135 mL.L ⁻¹	675 mL.g ⁻¹
Após adaptação	0,95 g.L ⁻¹	653,75 mL.L ⁻¹	688,2 mL.g ⁻¹

Pode-se, ao final da adaptação do lodo ativado, concluir que o mesmo adaptou-se convenientemente ao efluente, uma vez que ao longo dos três dias de adaptação, o volume de nutriente adicionado foi reduzido e o volume de efluente adicionado aumentado, não tendo sido observado colapso na flora microbiana presente, pois os microrganismos continuaram a se desenvolver ao longo dos dias.

5.3.1.1 Análise Microscópica

Com a intenção de verificar a vitalidade dos microrganismos, analisou-se, através de análise microscópica, a mobilidade dos mesmos após o período de adaptação e início do tratamento biológico (Figura 26).



Figura 26 - a) Lodo adaptado ZOOM de 20x. b) Lodo adaptado ZOOM de 10x.

Através da análise microscópica foi possível identificar bactérias filamentosas, rotíferos e até alguns protozoários (Figura 26), os quais mantiveram uma diversidade na microbiota assegurando qualidade do lodo para o tratamento biológico. Neste contexto, Zhang et al., (2015) identificou microrganismos como *Hydrogenophaga sp.*, *Exiguobacterium sp.*, *Azospirillum zeae* e *Rhizobium sp* após 110 dias de aclimação biológica de amostras de água vermelha.

Além disso, foi possível observar que, embora a quantidade de microrganismos presentes fosse pequena, os mesmos se encontravam ativos, pois quando verificado o desenvolvimento destes microrganismos em meio de cultivo (ágar), com 24 horas em temperatura de 30 °C, foi possível observar um número considerável de colônias, como ilustrado na Figura 27.

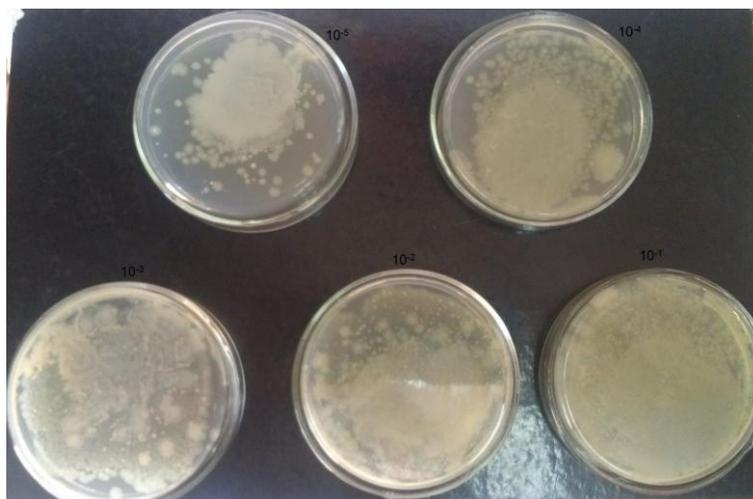


Figura 27 - Cultivo em meio de cultura (ágar) do lodo ativado adaptado.

5.3.2 Análises Físico-químicas do Tratamento Biológico

A Tabela 10 apresenta os valores, iniciais efluente 0,1% e finais após o tratamento biológico, de parâmetros como o pH, DQO e fenóis totais.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento biológico.

Parâmetros	Inicial	Intermediário (3 dias)	Final (48 dias)
pH	8,0	8,0	7,4
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	85,63 ± 0,015	77,07 ± 0,08	77,07 ± 0,06
Fenóis totais (mgL ⁻¹)	3,06 ± 0,0005	1,96 ± 0,005	3,56 ± 0,01

Ao analisar a redução da DQO após o tratamento, constatou-se nas primeiras 24 horas, uma elevação, chegando a 110,02 mg O₂L⁻¹, fato explicado devido a adição de pequena quantidade de nutriente no início do tratamento. Contudo, no terceiro dia de tratamento, observou-se uma estabilização da DQO, mantendo-se invariável até o 48º dia. Ao concluir o processo, observou-se uma redução de 10%, fato explicado em função da dificuldade de degradação dos compostos, presentes neste efluente, pelos microrganismos empregado neste tratamento.

Ao analisar a concentração de fenóis totais, observou-se redução nos primeiros dias de tratamento, chegando a uma porcentagem de redução igual a 36,0%. Ao analisar o tratado obtido após 48 dias, observou-se uma elevação na concentração de fenóis igual a 16,2%. Possivelmente, este fato está associado a transformação dos compostos nitroaromáticos em compostos fenólicos, podendo também ser visualizado com a alteração de coloração e a elevação da absorbância do tratado.

Tong et al. (2013), observou redução de 64,0% da DQO utilizando processo convencional de lodo ativado acoplado a um filtro biológico aerado imobilizado com 18 horas de tratamento, obtendo degradação total de compostos fenólicos, alcenos, alcanos, aldeídos e grupos de ácidos orgânicos. Fato este que corrobora com as observações iniciais do tratamento realizado, uma redução de compostos fenólicos, contudo ao passar dos dias ocorreu um processo inverso.

5.3.3 Redução de Absorbância por Espectrofotometria Uv-Vis

Ao analisar as medidas espectrofotométricas, observou-se significativa redução da absorbância do efluente água vermelha. A Figura 28 apresenta o espectro de varredura Uv-Vis para o efluente bruto e após tratamento biológico.

Nota-se redução de absorvância igual a 54,8% durante o período de tratamento correspondente a 3 dias.

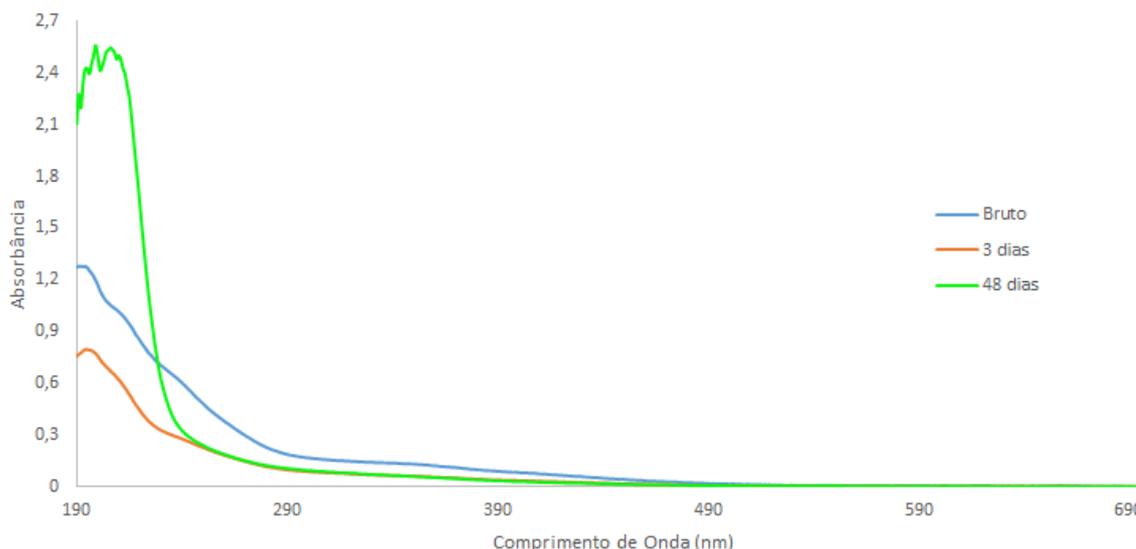


Figura 28 - Espectro de varredura UV-Vis do efluente bruto e após tratamento biológico.

Buscou-se analisar o tratamento biológico com tempos mais elevados, para isto, realizou-se a degradação até o período de 48 dias. A intenção inicial seria deixar 60 dias, contudo, nos cuidados diários que se tinha com o processo, observou-se que do 47º para o 48º dia ocorreu a oxidação total do lodo, entrando em colapso e não suportando períodos maiores. A Figura 29 representa a diferença de coloração do efluente inicial e final após tratamento biológico com 48 dias.

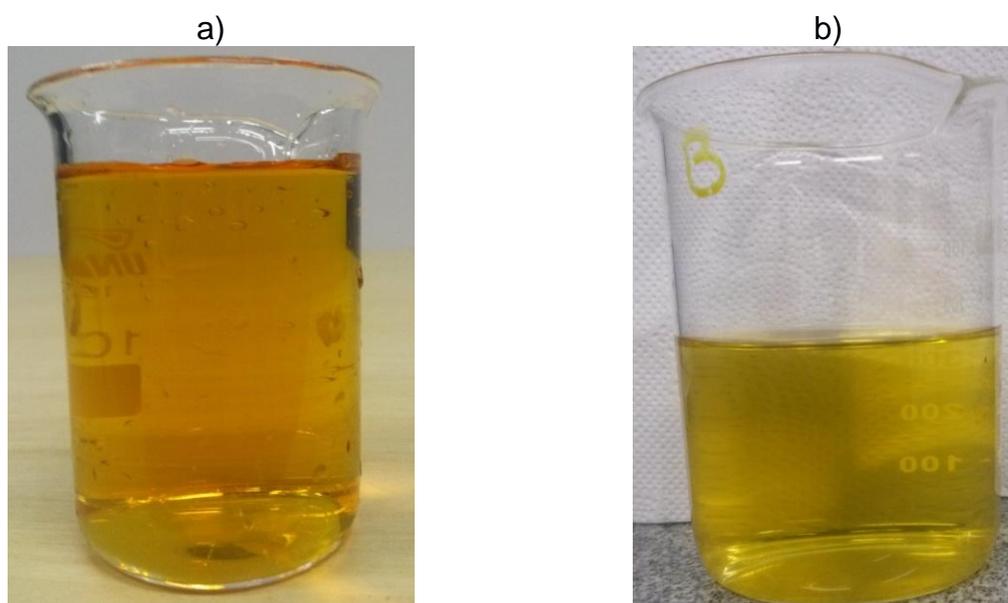


Figura 29 - Tratamento biológico: a) efluente inicial; b) efluente final.

Observando-se o espectro de varredura UV-Vis (Figura 28), ocorreu grande elevação na absorbância nos comprimentos de onda iniciais (195 nm) supondo um aumento do conteúdo fenólico após o tratamento, provavelmente em função da liberação de compostos orgânicos, eventualmente adsorvidos devido ao processo de lise celular do lodo. Analisando em 275 nm, comprimento de onda característico para compostos nitroaromáticos, observou-se redução de 53,4% da absorbância após 48 dias em relação ao efluente bruto.

5.3.4 Degradação de ArNO₂ via Análise de no Infravermelho

A Figura 30 apresenta os espectros no infravermelho para a amostra bruta e o tratado coletado ao término do tratamento em 48 dias. Nesta, fica evidenciado uma redução das absorções provenientes das deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo NO₂, sugerindo relativa degradação dos compostos nitroaromáticos.

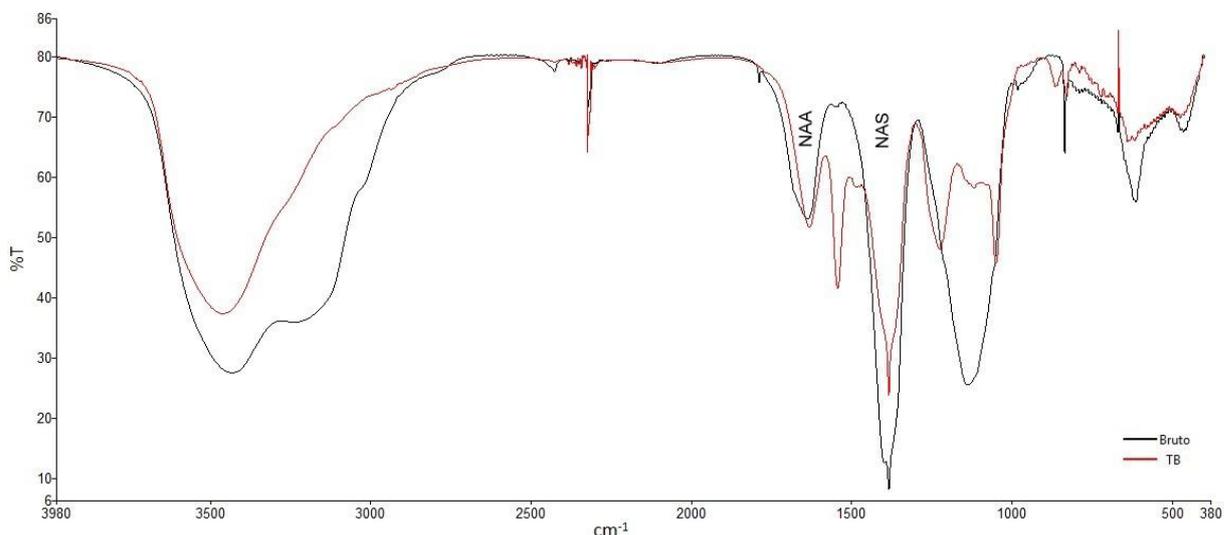


Figura 30 - Espectro no Infravermelho para o efluente bruto e após tratamento biológico.
NAA = Nitroaromáticos assimétricos; NAS = Nitroaromáticos simétricos.

Neste caso, pela visualização dos picos com frequências em 1389 e 1259 cm⁻¹, fica evidente a redução típica do processo de degradação, porém com menor intensidade se comparada aos resultados obtidos no tratamento fotocatalítico.

5.3.5 Análise da Degradação de ArNO₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Ao realizar a análise por cromatografia líquida comparando o efluente bruto com o efluente tratado biologicamente, verificou-se redução nos picos, conforme Figura 31.

Ao término do tratamento, observou-se grande alteração na coloração do efluente. Em uma primeira hipótese, imaginava-se a degradação dos compostos da matriz gerando novas substâncias, contudo ao observar o cromatograma presente na Figura 31, notou-se que não houve o surgimento de novos picos, e sim a redução de picos já existentes no efluente bruto, constatando assim, a degradação dessas substâncias presentes no efluente inicial, devido a diminuição de suas concentrações.

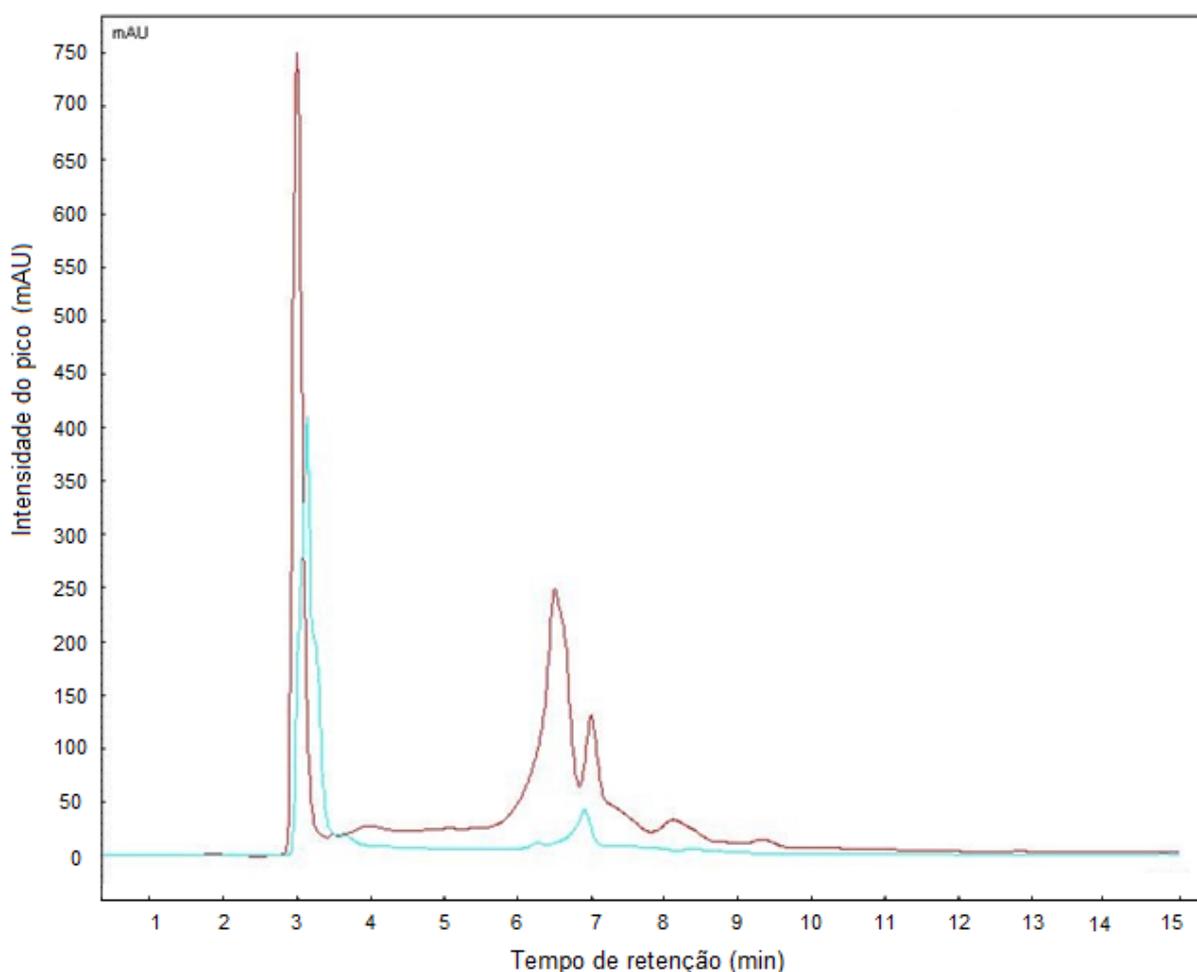


Figura 31 - Comparação dos cromatogramas por CLAE do efluente bruto (linha bordô) e tratado biológico (linha azul) após 48 dias de tratamento.

Pode-se assim, supor que possivelmente a coloração avermelhada do efluente esteja relacionada aos compostos presentes na região referente ao pico de TR = 6,5 minutos, uma vez que este pico praticamente desaparece após o tratamento biológico, sugerindo que este composto, se comparado ao pico de TR = 7,0 minutos apresenta maior biodegradabilidade.

Gumuscu e Tekinay (2013), utilizando uma cepa de *Achromobacter spanius*, obteve remoção completa de uma solução artificial de 100 mgL⁻¹ de TNT em um sistema aeróbico, observando a formação de diversos intermediários obtidos pela degradação do poluente pela estirpe utilizada, através da desnitrificação do TNT.

Utilizando-se células imobilizadas de *Bacillus mycooides*, Lin et al. (2013), obteve uma remoção de 99,5% de TNT associando a adsorção do poluente com a biodegradação das células empregadas. Vale ressaltar que estes trabalhos utilizaram cepas puras de microrganismos, e soluções artificiais de TNT, não sendo uma matriz real, em que existe uma complexidade de compostos que podem interferir no tratamento.

5.4 TRATAMENTO ASSOCIADO FOTOCATALÍTICO X BIOLÓGICO

No intuito de verificar a influência da integração das duas formas de tratamentos, avaliadas na degradação do efluente água vermelha, realizou-se primeiramente, a associação entre o tratamento fotocatalítico e o biológico, nesta ordem. Ou seja, buscou-se verificar se a utilização de tratamentos associados pode gerar resultado acentuado na degradação da água vermelha, ou proporcionar intermediários que acabam dificultando ainda mais o tratamento posterior. Sendo assim, serão apresentados os resultados obtidos quando o efluente foi submetido a um pré-tratamento fotocatalítico, e finalizado com um pós-tratamento biológico, ambos conduzidos nas mesmas condições do tratamento realizado de modo isolado.

5.4.1 Análises Físico-químicas do Tratamento Associado Fotocatalítico X Biológico

A Tabela 11 apresenta os valores iniciais e finais de parâmetros como o pH, DQO e fenóis totais após o tratamento fotocatalítico.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento associado fotocatalítico X biológico.

Parâmetros	Inicial Ef. bruto 0,1%	Intermediário (final tratamento fotocatalítico 120 minutos)	Final (final da associação biológico 3 dias)	Prolongado (assoc. com fotoc. de 360 min. e biol. de 48 dias.
pH	6,5	6,7	8,0	5,8
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) /%red	85,63	54,65 -36,2%*	9,53 -88,9%*	67,01 -21,7%*
Fenóis (mgL ⁻¹) /%red	3,06	0,99 -67,6%*	0,91 -70,3%*	3,54 +15,7%*

* Porcentagem de redução (-) ou aumento (+) dos parâmetros em relação ao efluente bruto (0,1%).

Analisando a redução de DQO do efluente na associação de tratamentos em tempos de 120 minutos para o fotocatalítico e 3 dias para o biológico, verificou-se uma redução igual a 88,9%, que foi significativamente superior aos resultados obtidos pelos tratamentos isolados, sugerindo a ocorrência de um processo sinérgico para a combinação em estudo. Por outro lado, as eficiências de redução para a associação de tratamentos realizados em tempos prolongados (360 min./48 dias) foi relativamente inferior. Possivelmente, esta diferença percentual esteja relacionada a oxidação do lodo, pela lise celular e a consequente liberação de matéria orgânica intra e extra celular. Outra possibilidade é que, este tratamento tenha elevado a taxa de oxidação dos componentes presentes no efluente, produzindo intermediários mais refratários, durante o tratamento fotocatalítico, para o tratamento biológico.

Observou-se ao longo deste tratamento associado (120 min./3 dias), uma redução de 70,3% dos fenóis totais presentes no efluente inicial. Valor este superior aos tratamentos isolados, uma vez que o tratamento fotocatalítico reduziu em 67,7% os fenóis totais e o biológico houve redução de 36,0%. Ao analisar o tempo reacional prolongado para este parâmetro, verificou-se uma semelhança ao tratamento biológico prolongado, onde ocorreu uma elevação na concentração dos compostos fenólicos na faixa de 15,7%.

Neste contexto, Hess et al. (1998), observou em seu trabalho onde associou tratamento fotocatalítico (TiO₂) com biológico (fúngico), uma elevação na eficiência da degradação de TNT de 18%, o processo utilizado trata-se de uma associação onde a fotocatalise foi um pré-tratamento ao tratamento biológico, a associação

inversa não foi avaliada pelo autor. No intuito de degradar fenol, formaldeído e fenol-formaldeído de águas Méndez et al. (2015), avaliou processos oxidativos avançados e biológicos, sendo que a associação dos processos estudado por ele obteve resultados bastantes expressivos.

5.4.2 Redução de Absorbância por Espectrofotometria Uv-Vis

A Figura 32 apresenta a varredura de absorbância dos efluentes bruto, tratados e associação de tratamentos.

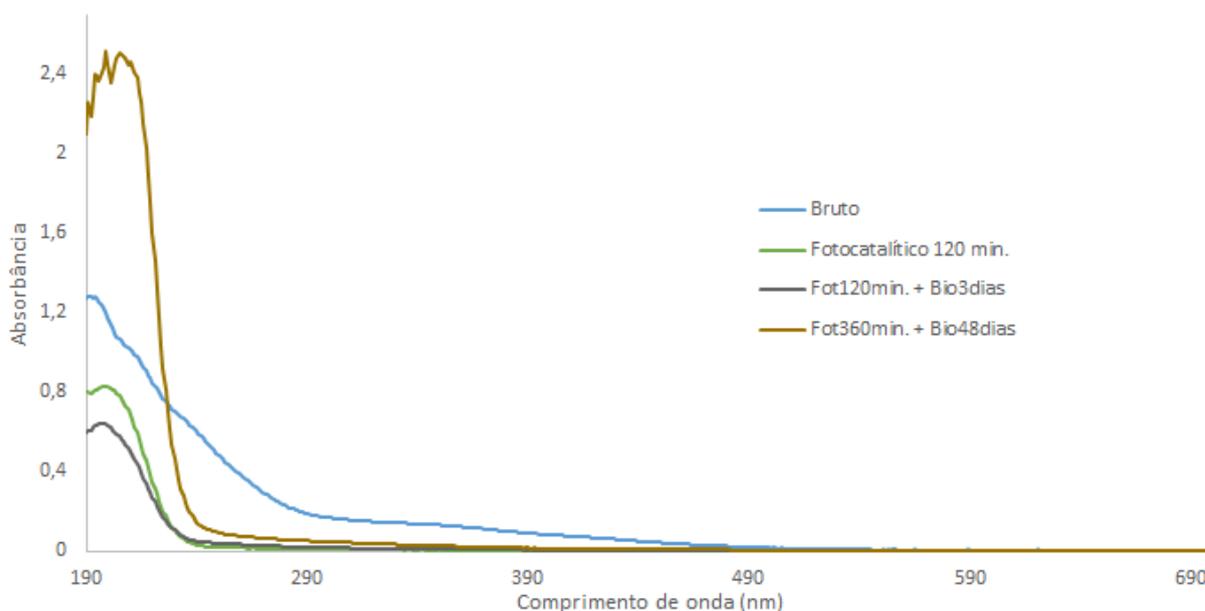


Figura 32 - Espectro UV-Vis da associação de tratamento Fotocatalítico X Biológico.

Observou-se um comportamento semelhante ao verificado nos tratamentos individuais. Considerando-se o comprimento de onda igual a 275 nm, obteve-se ao final da associação de tratamentos fotocatalítico (120 min.) X biológico (3 dias), redução de absorbância igual a 91,1%. Observando assim, uma diminuição no resultado deste parâmetro, comparando com outros tratamentos já realizados (fotocatalítico isolado).

Ao analisar esta associação, em tempos prolongados, verificou-se um efeito negativo na associação ainda mais acentuada, uma vez que a redução de

absorbância foi de apenas 76,3%, comparando com o tratamento fotocatalítico isolado, o qual obteve descoloração igual a 97,0%.

5.4.3 Degradação de ArNO₂ via Análise no Infravermelho

A Figura 33 apresenta os espectros de infravermelho para a amostra bruta e o tratado, coletado ao término da associação do tratamento fotocatalítico com tempo reacional igual a 120 minutos e biológico de 3 dias. Nesta, fica evidenciado uma pequena redução das absorções, provenientes das deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo NO₂.

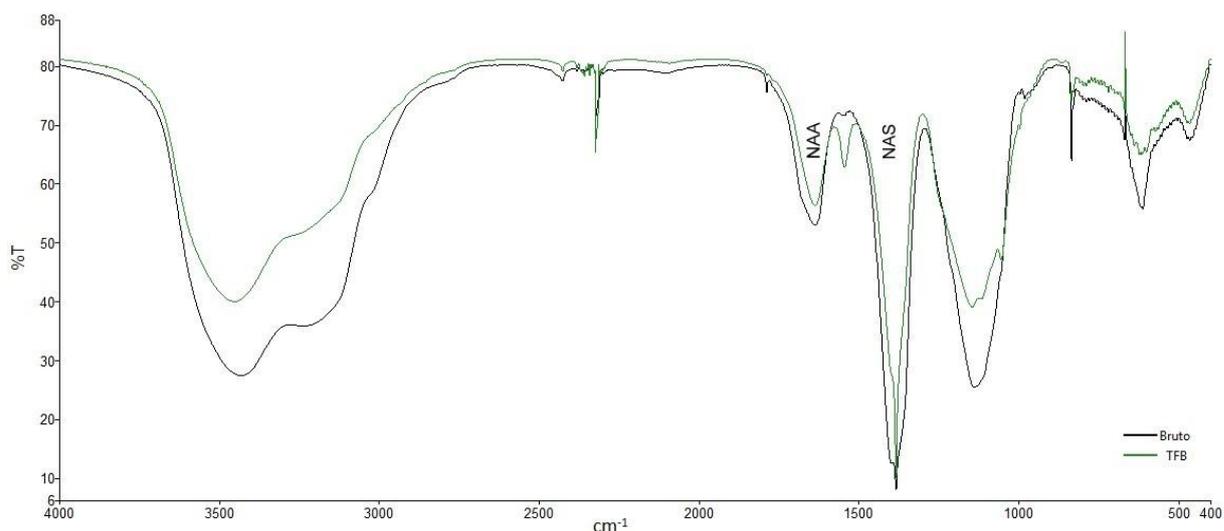


Figura 33 - Espectro no Infravermelho do efluente bruto (0,1%) e o tratamento associado fotocatalítico (120 minutos) X biológico (3 dias).

NAA = Nitroaromáticos assimétricos; NAS = Nitroaromáticos simétricos.

5.4.4 Análise da Degradação de ArNO₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Ao analisar os cromatogramas presentes na Figura 34, referentes aos efluentes bruto e tratado com a associação de tratamentos sendo pré-tratamento fotocatalítico e pós-tratamento biológico, observou-se redução muito considerável na

concentração dos compostos monitorados. Neste contexto, vale ressaltar alguns pontos críticos da associação:

- Quando analisado o tratamento fotocatalítico, observa-se uma total redução dos picos característicos do efluente, pois estes após a associação com o biológico surgem novamente em menores intensidades. Possivelmente, este fato esteja relacionado com a liberação de resíduos de natureza nitroaromática, que foram adsorvidos no lodo durante a etapa de adaptação.

- O pico observado no tratamento fotocatalítico com tempo de retenção de 2 minutos, desaparece após ser submetido ao tratamento biológico. Podendo assim, constatar que esta substância que surgiu durante a degradação fotocatalítica trata-se de uma substância relativamente biodegradável, uma vez que não se verifica a presença deste pico após o tratamento biológico.

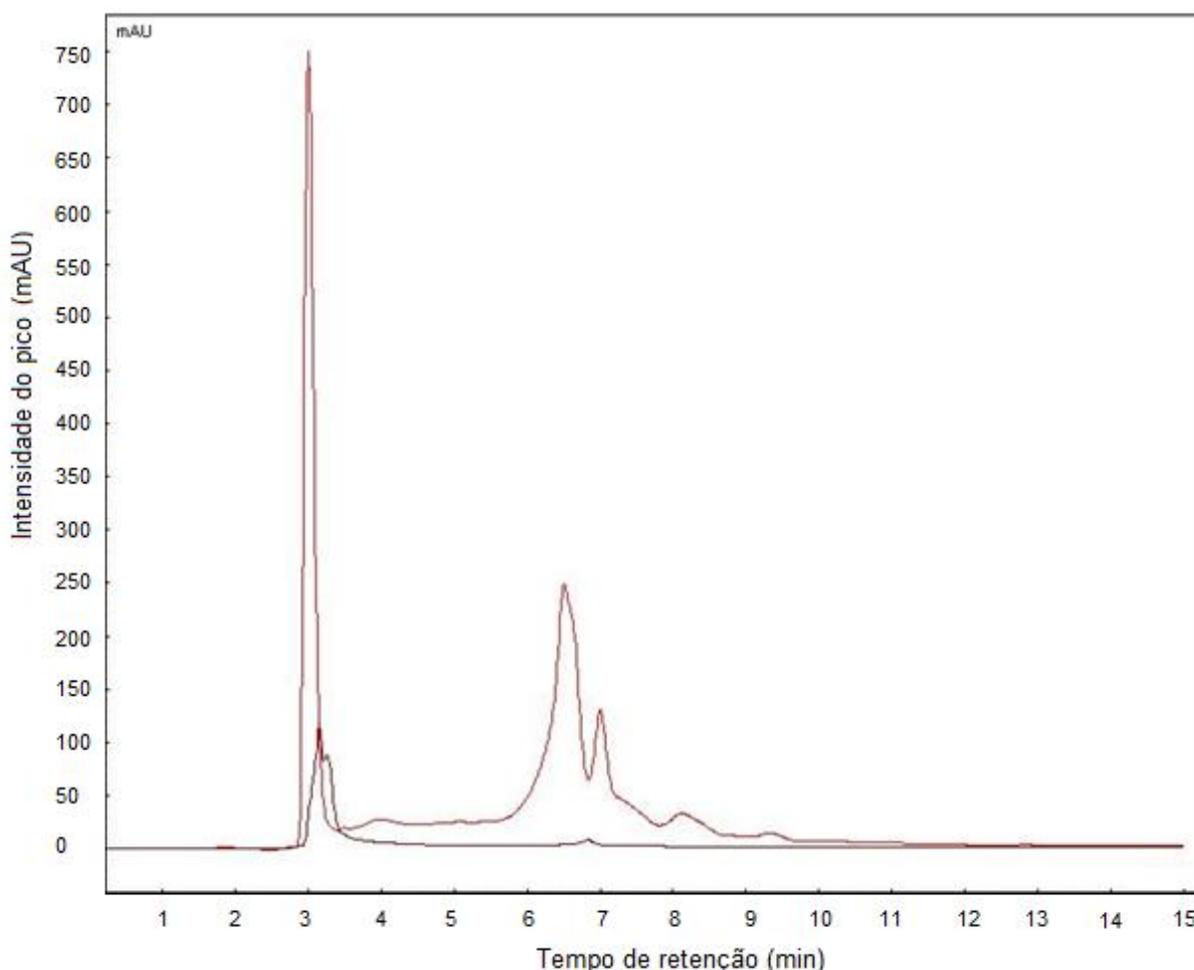


Figura 34 - Análise cromatográfica líquida do efluente bruto 0,1% (linha bordô) e tratamento associado fotocatalítico com tempo reacional de 360 minutos X biológico de 48 dias (linha marrom).

Vale ressaltar, que os picos com TR = 3,0; 6,5 e 7,0 minutos, desaparecem após o tratamento fotocatalítico isolado, e estão novamente presentes após o tratamento biológico. Constatando assim um ponto crítico do trabalho, ao não ter sido realizado uma lavagem do lodo, após adaptação e antes de ser utilizado para o tratamento associado.

5.5 TRATAMENTO ASSOCIADO BIOLÓGICO X FOTOCATALÍTICO

Nesta associação, o efluente passou primeiramente pelo tratamento biológico, e em seguida pelo tratamento fotocatalítico.

5.5.1 Análises Físico-químicas do Tratamento Associado Biológico X Fotocatalítico

A Tabela 12 apresenta os valores iniciais e finais após o tratamento fotocatalítico de parâmetros como o pH, DQO e fenóis totais.

Tabela 12 - Valores dos parâmetros físico-químicos do tratamento associado biológico X fotocatalítico.

Parâmetros	Efluente Inicial (0,1%)	Intermediário (final tratamento Biol. 3 dias)	Final (final da assoc. fotoc. 120 minutos)	Prolongado (assoc. biol. 48 dias e fotoc. 6 h.)
pH	8,0	8,0	7,4	7,0
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹) /%red	85,63	77,07 -9,9%*	11,13 -87%*	48,38 -43,5%*
Fenóis (mg.L ⁻¹) /%red	3,06	1,96 -35,9%*	1,16 -62,1%*	3,66 +19,6%*

* Porcentagem de redução (-) ou aumento (+) dos parâmetros em relação ao bruto (0,1%).

Na troca do tratamento biológico para o fotocatalítico, realiza-se a filtração para retirar o lodo que nele existe e a correção do pH para os valores compatíveis ao novo tratamento a ser realizado. Ao final deste procedimento, houve um aumento gradativo no pH inicial do último tratamento, finalizando o processo com pH igual a 7,4.

Quanto a redução da demanda química de oxigênio, observou-se uma redução de 87%. Em tempo reacional prolongado, a redução de DQO foi de 43,5%.

Possivelmente a diferença neste parâmetro em relação aos resultados apresentados nos diferentes tempos reacionais, esteja relacionado ao surgimento de compostos mais refratários a degradação fotocatalítica, após submetido o efluente ao tratamento biológico de 48 dias.

Na concentração de fenóis totais, verificou-se uma redução de 62,1%. Já no tratamento prolongado, observou-se uma elevação de 19,6% na concentração de fenóis. Constatações estas semelhantes as observadas no tratamento biológico de forma isolada, quando submetido a tempos reacionais diferenciados, evidenciando uma dificuldade elevada para o tratamento fotocatalítico após o tratamento biológico.

5.5.2 Redução de Absorbância na Análise de UV-Vis

Ao analisar a redução de absorbância, constatou-se redução igual a 94,3% para o tratamento biológico em 48 dias e 360 minutos para o fotocatalítico, conforme demonstrado na Figura 35, valor este 17% superior ao tratamento em tempos inferiores (3 dias para o biológico e 120 minutos para o fotocatalítico).

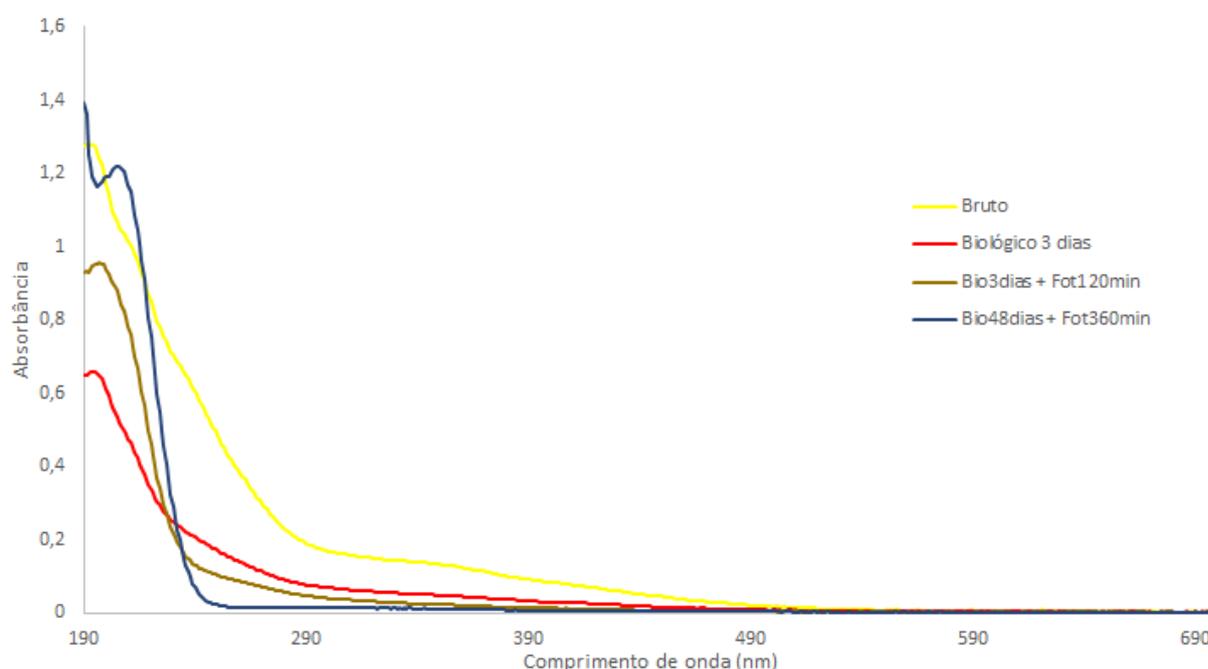


Figura 35 - Espectro UV-Vis da associação dos tratamentos Biológico X Fotocatalítico.

Verifica-se uma elevação na banda inicial, quando passou de um tratamento para outro, contudo a redução de compostos nitroaromáticos, verificado em 275 nm, foi mais acentuada após o fim da associação.

5.5.3 Degradação de ArNO₂ via Análise no Infravermelho

A Figura 36 apresenta os espectros no infravermelho para a amostra bruta e o tratado coletado ao término do último tratamento realizado nesta associação. Nesta, fica evidenciado uma pequena redução das absorções provenientes das deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo NO₂. Neste caso, foi observado pouca diferença nas degradações dos compostos constituintes do efluente após este tratamento associado.

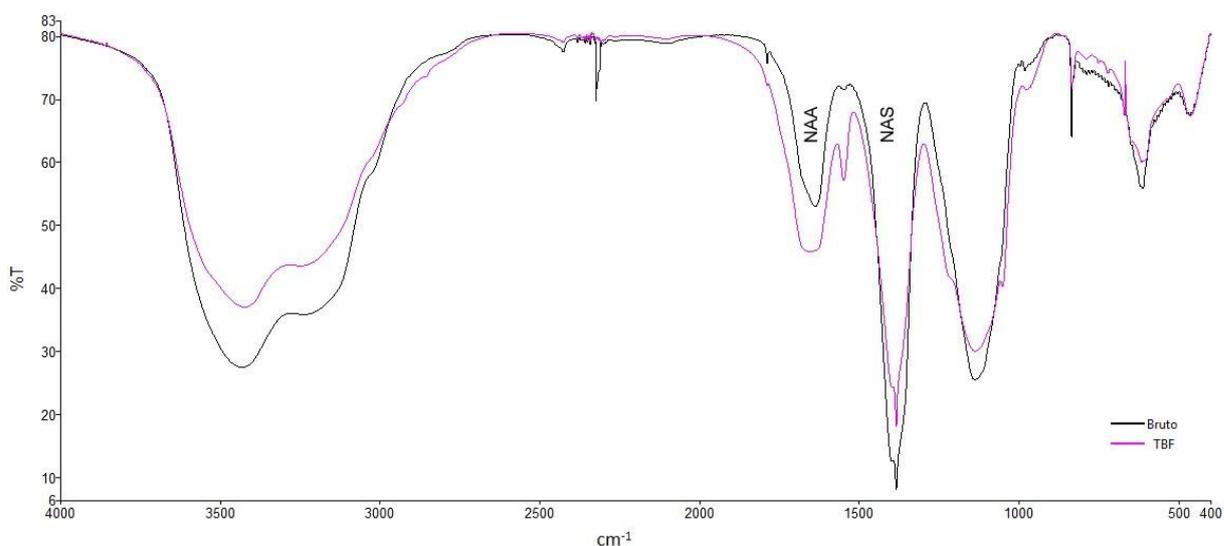


Figura 36 - Espectro no Infravermelho do efluente bruto 0,1% e tratado associado biológico (48 dias) X fotocatalítico (360 minutos).

NAA = Nitroaromáticos assimétricos; NAS = Nitroaromáticos simétricos.

5.5.4 Análise da Degradação de ArNO₂ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Após submeter o tratado biológico ao tratamento fotocatalítico, observou-se que a associação em tempos prolongados, conforme Figura 37, apresentou

resultados semelhantes aos de tempo menores, diferenciando-se na região dos picos de TR = 6,5 e 7,0 minutos, em que no período prolongado os mesmos foram totalmente removidos, sendo que o tempo prolongado (Figura 37) apresentou melhores resultados.

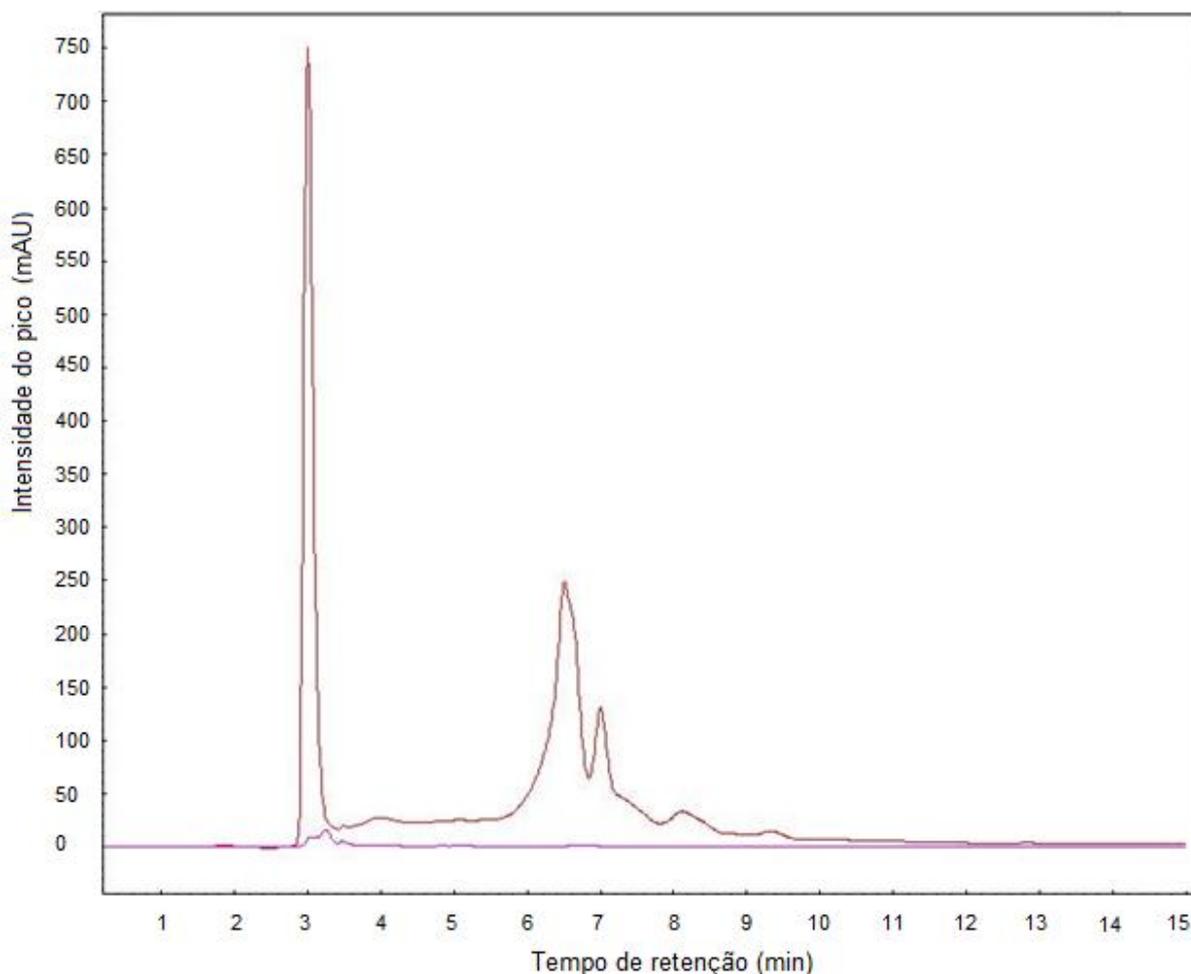


Figura 37 - Sobreposição dos cromatogramas líquidos do efluente bruto 0,1% (linha bordô) e da associação do tratamento biológico com tempo reacional de 48 dias X fotocatalítico de 360 minutos (linha roxa).

Pode-se inferir que, a descoloração existente no efluente ao final do tratamento se trata realmente da decomposição dos compostos presentes na matriz.

5.6 ANÁLISE DOS TRATADOS PERANTE A LEGISLAÇÃO

De acordo com a legislação vigente no Brasil (CONAMA 430/2011), que regulamenta as características de lançamentos de efluentes em corpos receptores, buscou-se a comparação dos valores obtidos nos tratamentos, conforme a Tabela 13, onde consta os tratamentos que obtiveram melhores resultados entre os tempos reacionais avaliados.

Tabela 13 - Resultados finais dos parâmetros avaliados e legislação.

Parâmetros	Legislação	Bruto	Tratam. Fotoc. (360 min.)	Tratam. Biol. (3 dias)	Assoc. Tratam. Fotoc. X Biol. (120minX3dias)	Assoc. Tratam. Biol. X Fotoc. (3diasX120minutos)
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	90*	85,63	4,96 54,63**	77,07	9,53	11,13
Redução de DQO (%)	60%		94,20 36,20**	10,00	88,87	87,00
Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	0,5	3,06	0,99 0,99**	1,96	0,91	1,16
Redução de fenóis totais (%)			67,65 67,65**	35,95	70,26	62,10
Redução de absorvância (%)			97 95**	54,8	91,1	77,3
pH	5 - 9	7,8	5,8 6,9**	8,0	8,0	7,4

*Ou Eficiência Mínima de remoção de 60% (COPAM).

**Valores referentes ao tratamento fotocatalítico de 120 minutos.

Em relação ao pH, os tratados obtidos estão de acordo com a legislação, a qual estipula uma faixa entre 5 a 9 para lançamento (BRASIL, 2011).

Em relação aos valores de DQO, o efluente água vermelha (0,1%) se encontra dentro do limite da legislação segundo o COPAM (2001), contudo ao avaliar o efluente em concentrações maiores (não diluído), o valor de DQO se encontra muito superior ao limite. Também de acordo com o COPAM, em valores superiores o tratamento é considerado efetivo e válido, caso ocorra uma redução de 60% da demanda química de oxigênio inicial, desta forma apenas o tratamento biológico não se enquadrava a legislação. Sendo o tratamento fotocatalítico o que

apresentou melhor resultado para este parâmetro com um tempo reacional igual a 360 minutos.

Comparando-se os valores de fenóis totais com a legislação, nenhum tratamento apresentou taxas consideravelmente inferiores aos limites previstos pela legislação. O tratamento associado fotocatalítico X biológico obteve o melhor resultado de redução deste parâmetro, chegando a níveis próximos ao aceitável.

Os valores encontrados de DQO e fenóis totais, tratam-se, na maioria, de valores superiores aos resultados verificados no trabalho realizado por Kist (2013), onde avaliou o tratamento fungíco para degradar compostos nitroaromáticos, obtendo porcentagens de redução consideráveis, porém inferiores aos observados com a associação de tratamentos fotocatalíticos e biológicos.

Analisando o trabalho desenvolvido por Ludwichk (2014), verificou-se percentuais de redução de DQO e fenóis totais inferiores ao observado neste trabalho, vale ressaltar que Ludwichk utilizou fotocatalise com TiO_2 de forma imobilizada em bastão de vidro.

Em relação aos compostos nitroaromáticos não se encontrou dados de legislação nacional vigente para estes compostos. No entanto, a EPA atribui limites máximos de $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$ para 2,4,6 – TNT. Neste contexto, as análise cromatográficas indicaram que foram integralmente removidos do efluente em estudo.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento fotocatalítico apresentou elevada eficiência para a degradação dos compostos presentes no efluente água vermelha. Através de análise cromatográfica verificou-se, praticamente, a inexistência de substâncias de natureza aromática, fenólica ou nitroaromática presentes no tratado.

Para o tratamento biológico, conclui-se que, o efluente o qual seria a princípio não biodegradável, porém, apresentou resultados com 53,40% de degradação de compostos nitroaromáticos, 35,95% de redução da concentração de fenóis e cerca de 10,00% de redução de DQO.

Embora a associação biológica x fotocatalítica tenha sido capaz de reduzir significativamente a concentração de nitroaromáticos, a associação inversa (fotocatalítica x biológica) foi relativamente mais eficiente, apresentando o melhor resultado para a redução de fenóis totais (70,26%), estando seus resultados para redução de DQO e absorvância UV-Vis muito próximos dos resultados apresentados pelo tratamento fotocatalítico (88,87% e 91,10% respectivamente). Neste caso, foi também possível verificar, após o tratamento fotocatalítico, a geração de uma espécie química transiente (TR = 2 min), a qual foi totalmente removida pelo processo biológico.

Apesar que o tratamento biológico, de forma isolada, tenha relativamente, apresentado os piores resultados, sua capacidade de promover a degradação de compostos nitroaromáticos (resultados da análise cromatográfica) sugerem que o mesmo possui potencialidade para aplicação.

De maneira geral, o tratamento fotocatalítico de forma isolada, apresentou os melhores resultados para a degradação do efluente água vermelha, possuindo potencial para aplicação no tratamento deste efluente nas condições do estudo. Porém, comparando os resultados de forma isolada com as associações estabelecidas, a associação de tratamentos biológico x fotocatalítico apresentou resultados promissores e sugerem maior viabilidade de aplicação. Contudo, para implementação deste processo, recomenda-se a condução de estudos complementares.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10561: Águas – Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) – Método do cone de Imhoff. Rio de Janeiro, 1988.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA in: Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater, 19th Ed., American Public Health Association: Washington D.C, 1995.

AYOUB, K.; HULLEBUSCH, E. D. van; CASSIR, M.; BERMOND, A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 10–28, 15 jun. 2010.

AYOUB, K.; NÉLIEU, Sylvie; HULLEBUSCH, Eric D. van; LABANOWSKI, Jérôme; SCHMITZ-AFONSO, Isabelle; BERMOND, Alain; CASSIR, Michel. Electro-Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1-2, p. 169–176, abr. 2011.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; BOUSSAOUD, A.; GALADI, A.; BAÂLALA, M.; BENSITEL, M.; SAHIBED-DINE, A.; NOHAIR, K.; SADIQ, M. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. p. 752–757, 2014.

BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Characterization of wastewater from the Brazilian TNT industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 385–388, 15 maio 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building. Nova York: Editora Wiley, 1978.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430/11. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, SEMA, 2011.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. DO C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

CAVALOTTI, Luiz Fernando Rocha. **Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de resíduos da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2008. 66 f. Dissertação em Química Analítica - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

CHEN, W.; JUAN, C.; WEI, K. Mineralization of dinitrotoluenes and trinitrotoluene of spent acid in toluene nitration process by Fenton oxidation. **Chemosphere**, v. 60, p. 1072–1079, 2005.

FERREIRA, A. P.; CUNHA, C. L. N.; ROQUE, O. C. C. Avaliação da microfauna no efluente final para monitoramento da qualidade ambiental em estações de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados. **Gaia Scientia**, v. 1, n. 2, p. 51–59, 2008.

GUMUSCU, B.; TEKINAY, T. Effective biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene using a novel bacterial strain isolated from TNT-contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 35–41, 2013.

HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMEDA, A. J. F.; ALAMA, S. S.; HOSSAIN, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1 – 2, p. 471-477, 2007.

HELFERICH, O. K. **Estudos de Degradação de Espécies Nitroaromáticas em Efluente da Indústria de Explosivos por Processos Redutivos e Oxidativos Avançados**. 2012. 53 f. Qualificação - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Curitiba, 2012.

HESS, T. F.; LEWIS, T. A.; CRAWFORD, R. L.; KATAMNENI, S.; WELLS, J. H.; WATTS, R. J. Combined Photocatalytic and Fungal Treatment for the Destruction of 2,4,6 – Trinitrotoluene (TNT). **Water Research**, v. 32, n. 5, p. 1481–1491, 1998.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361–377, 1993.

IBARBALZ, F. M.; FIGUEROLA, E. L. M.; ERIJMAN, L. Industrial activated sludge exhibit unique bacterial community composition at high taxonomic ranks. **Water Research**, v. 47, n. 11, p. 3854–3864, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**, Versão eletrônica, 4. ed. São Paulo: IAL, 2008.

ISLAM, M. N.; SHIN, M-S; JO, Y-T; PARK, J-H. TNT and RDX degradation and extraction from contaminated soil using subcritical water. **Chemosphere**, v. 119, p. 1148–1152, jan. 2015.

JO, J-H.; ERNEST, T.; KIM, K-J. Treatment of TNT red water by layer melt crystallization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 185–190, 15 set. 2014.

JORDÃO, E. P.; BÔAS, D. V.; CONCEIÇÃO, J. R. de; SILVA, T. C. R. da; SOBRINHO, P. A. Controle microbiológico na operação de um sistema de lodos ativados - estudo em escala piloto. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 625–636, 1997.

KIST, Cristiane Patrícia. **Estudo da degradação de compostos nitroaromáticos utilizando fungos do gênero Pleurotus**. 2013. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2013.

LI, Y.; WANG, Y.; KONG, J.; WANG, J. Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes co-doped by erbium ions. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 115–119, fev. 2015.

LIN, H.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Biodegradation of TNT using *Bacillus mycoides* immobilized in PVA–sodium alginate–kaolin. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 336–342, out. 2013.

LUDWICHK, Raquel. **Síntese, preparação e caracterização de fotocatalisadores a base de TiO₂ imobilizados em vidro borossilicato**. 2014. 100f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, Paraná, 2014.

LUDWICHK, R.; HELFERICH, O. K.; KIST, C. P.; LOPES, A. C.; CAVASOTTO, T.; SILVA, D. C.; BARRETO-RODRIGUES, M. Characterization and photocatalytic treatability of red water from Brazilian TNT industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 81–86, 2015.

MÉNDEZ, J. A. O.; MELIÁN, J. A. H.; ARAÑA, J.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; DÍAZ, O. G.; PEÑA, J. P. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol – formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 63–73, 2015.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM. Deliberação Normativa COPAM nº 46, de 09 de agosto de 2001. Estabelece alteração no limite de eficiência de remoção em termos de Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio para os sistemas de tratamento de esgotos domésticos e de percolado de aterros sanitários municipais e dá outras providências. Minas Gerais, 2001.

MONTAGNER, Cassiana C.; PASCHOALINO, Matheus P.; JARDIM, Wilson F. Aplicação de Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. **Caderno temático, v. 4, p.16 - Laboratório de Química Ambiental** – LQA: 2005.

MORAIS, Josmaria Lopes De. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese de Doutorado em Química - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.

MORAIS, J. L. DE; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20–23, 2006.

NETO, Benício B.; SCARMÍNIO, Leda S.; BRUNS, Roy E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª ed. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2002. 401 p.

OLIVEIRA, G. S. S. DE; ARAÚJO, C. V. DE M.; FERNANDES, J. G. S. Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais : a experiência da Cetrel. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 183–191, 2009.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J. DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 186–190, 1997.

PODLIPNÁ, R.; POSPÍŠILOVÁ, B.; VANĚK, T. Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by different plant species. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 54–9, fev. 2015.

PUC-RIO. Microbiologia dos Lodos Ativados. n. 2003, p. 21–37, 2006.

QUEISSADA, D. D.; SILVA, F. T. DA; PAIVA, T. CR. B. DE. Tratamentos integrados em efluente metal-mecânico: precipitação química e biotratamento em reator do tipo air-lift. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 181–188, 2011.

RAMTEKE, L. P.; GOGATE, P. R. Synthesis and characterization of modified activated sludge for biological oxidation with isolation studies and performance evaluation. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 179–187, 2015.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013 / 39 / EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

RODRIGUES, Marcio Barreto. **Tratamento de Efluente Proveniente da Fabricação de TNT de uma Indústria de Explosivos Utilizando Processos Redutivos e Oxidativos Avançados**. 2005. 133 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia Industrial - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo, 2005.

ROSSETTI, S.; TOMEI, M. C.; NIELSEN, P. H.; TANDOI, V. “ Microthrix parvicella ”, a filamentous bacterium causing bulking and foaming in activated sludge systems : a review of current knowledge. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 29, p. 49–64, 2005.

SANTOS, C.; LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; BEZERRA, R. M. F.; PERES, J. A.; SAMPAIO, A. Winery wastewater treatment by combination of *Cryptococcus laurentii* and Fenton ' s reagent. **Chemosphere**, v. 117, p. 53–58, 2014.

SANTOS, Silvana Karelle dos. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. 2007. 109 f. Dissertação em Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SANTOS., R. C. O.; FILHO., O. B.; GIORDANO., G. Reatores biológicos para tratamento de esgotos: método racional de dimensionamento. **Coletânea em Saneamento Ambiental**, v. 3, p1 102. COAMB/ FEN/ UERJ: Rio de Janeiro: 2011.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. **Manual técnico da microbiologia para sistemas de lodos ativados operando com esgotos domésticos**. São Paulo, 1985. 43 p. (Norma Técnica).

SÃO PAULO. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP. **Padrões de Lançamentos para Estações de Tratamento de Esgotos Domésticos**. São Paulo, 2009.

SERRA, A.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Treatment of biorecalcitrant α -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2-3, p. 654–664, 2011.

SILVA, N. da; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. de A.; TANIWAKI, M. H.; SANTOS, R. F. S. dos; GOMES, R. A. R.; OKAZAKI, M. M. Manual de Métodos de Análise Microbiológicas de Alimentos. 3º ed. São Paulo: Logomarca Varela, 2007, 109 p.

SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. **Water Research**, v. 7, p. 3543–3557, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro – Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOHRABI, M. R.; GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1235-1239, 2008.

SON, H-S.; LEE, S-J.; CHO, I-H.; ZOH, K-D. Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis. **Chemosphere**, v. 57, n. 4, p. 309–317, out. 2004.

TAMMARO, M.; SALLUZZO, A.; PERFETTO, R.; LANCIA, A. A comparative evaluation of biological activated carbon and activated sludge processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1445–1455, 2014.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados. **Caderno temático**, v. 3, p.83 - **Laboratório de Química Ambiental – LQA**: 2004.

TONG, K.; ZHANG, Y.; LIU, G.; YE, Z.; CHU, P. K. Treatment of heavy oil wastewater by a conventional activated sludge process coupled with an immobilized biological filter. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 84, p. 65–71, 2013.

VON SPERLING, M. Lodos ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997. 416 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 4).

WANG, Z.; YE, Z.; ZHANG, M.; BAI, X. Degradation of 2,4,6 - trinitrotoluene (TNT) by immobilized microorganism-biological filter. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 6, p. 993–1001, jun. 2010.

ZHANG, M.; LIU, G-H.; SONG, K.; WANG, Z.; ZHAO, Q.; LI, S.; YE, Z. Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic–aerobic microbial filters. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 876–884, jan. 2015.

ZHANG, M.; ZHAO, Q.; YE, Z. Organic pollutants removal from 2,4,6 - trinitrotoluene (TNT) red water using low cost activated coke. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 12, p. 1962–1969, 2011.

ZHANG, X.; LIN, Y-M.; SHAN, Z-Q.; CHEN, Z-L. Degradation of 2,4,6 - trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 566–570, abr. 2010.

ZHANG, X.; LI, X.; ZHANG, Q.; PENG, Q.; ZHANG, W.; GAO, F. New insight into the biological treatment by activated sludge: The role of adsorption process. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 160–164, 2014.

ZHANG, Y.; CHENG, K.; LV, F.; HUANG, H.; FEI, B.; HE, Y.; YE, Z.; SHEN, B. Photocatalytic treatment of 2,4,6-trinitrotoluene in red water by multi-doped TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 452, p. 103–108, jun. 2014.

ZHAO, Q.; YE, Z.; ZHANG, M. Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 947–950, ago. 2010.