



**Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO DE TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO  
ALTERNATIVO DE EFLUENTES OLEOSOS ORIUNDOS DA  
INDUSTRIALIZAÇÃO DA CASTANHA DE CAJU**

**CARLOS ENRIQUE DE MEDEIROS JERÔNIMO**

**Natal - RN**

Catálogo da publicação.  
UFRN/Bibliotecas do Centro de Tecnologia.  
Bibliotecária: Cecília Isabel dos Santos – CRB-4/1077.

**Jerônimo, C. E. de M.**

Estudo de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos da industrialização da castanha de caju / Carlos Enrique de Medeiros Jerônimo. \_\_\_\_ Natal, 2010.

XXXp.:il.

Orientador: João Fernandes de Souza

Co-Orientador: Henio Normando de S. Melo

Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

1. efluentes oleosos – Tese. 2. tratamento – Tese. 3. processos oxidativos avançados – Tese. 4. fotoquímica – Tese. I. Souza, João Fernandes. II. Título.

RN/UF/BSECT

CDU: xxx.xxx.x (xxx.x)

**Carlos Enrique de Medeiros Jerônimo**

**ESTUDO DE TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO  
ALTERNATIVO DE EFLUENTES OLEOSOS ORIUNDOS DA  
INDUSTRIALIZAÇÃO DA CASTANHA DE CAJU**

**Orientadores: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa  
Prof. Dr. Henio N. de S. Melo**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de Concentração:** Engenharia de Processos.

Natal, Maio de 2010

**JERÔNIMO, Carlos Enrique de Medeiros** - Estudo de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos da industrialização da castanha de caju. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Co-Orientador: Prof. Dr. Henio Normando de S. Melo

---

**RESUMO.** Neste trabalho foram avaliadas técnicas de tratamento para os efluentes oleosos oriundos do processo de beneficiamento da castanha de caju. As técnicas avaliadas foram: processos de oxidação úmida, processos oxidativos avançados, processos de tratamento biológico e processos de adsorção. Os ensaios foram realizados com propostas de modelos cinéticos, com monitoramento da qualidade dos processos por meio da determinação da demanda química de oxigênio (definida como técnica de controle por meio de estudo comparativo entre as técnicas disponíveis). Os resultados demonstram que a biodegradação natural dos efluentes é limitada, e os resultados utilizando da flora natural presente no efluente mostrou-se inviável para aplicação em sistemas industriais, independente do ambiente de avaliação (com ou sem a presença de oxigênio). O emprego de microorganismos específicos para a degradação de compostos oleosos incrementou a viabilidade técnica dessa rota, em níveis adequados para aplicação em sistemas de tratamento de efluentes do beneficiamento da castanha, tendo-se uma boa expressividade, com remoção da DQO. Porém, o uso combinado com outras técnicas de pré-tratamento para esses efluentes mostrou-se ainda mais eficiente para o contexto do tratamento de efluentes e descarte em corpos receptores dentro dos padrões preconizados pela resolução CONAMA 357/2005. Apesar da geração significativa de resíduos sólidos, o emprego do processo de adsorção com resíduos agroindustriais (em especial a quitosana) é uma alternativa tecnicamente viável, porém, quando aplicada apenas para o tratamento dos efluentes para o descarte em corpos d'água, a viabilidade econômica é prejudicada e os ganhos ambientais minimizados. Porém, foi comprovado que se utilizado para fins de reuso, a viabilidade é equiparada e justifica os investimentos. Os processos fotoquímicos são aplicáveis ao tratamento dos efluentes estudados, tendo-se como resultados mais satisfatórios aqueles obtidos para as técnicas de UV-Peróxido. Sendo o resultado diferente do esperado pela utilização de catalisadores usados no processo de Foto-Fenton. Os catalisadores a base de óxido misto de Cério e Manganês, incorporado de promotores de Potássio, apresentaram os melhores resultados na decomposição dos poluentes envolvidos. Os resultados obtidos de forma combinada ao pré-tratamento fotoquímico, após desinfecção com cloro, garantem características próximas a potabilidade da água. O emprego da oxidação úmida apresenta resultados muito significativos na remoção de poluentes, entretanto, o seu alto custo só é viabilizado para emprego em projetos de reuso, em áreas de baixa escassez e de elevados custos com a captação/aquisição da água, em especial, para utilização para uso industrial e potável. A rota com melhores condições econômicas e técnicas para o emprego no tratamento dos efluentes do beneficiamento da castanha de caju, possui a seqüência a seguir: processo convencional de separação água-óleo, processo fotoquímico e por fim, o tratamento biológico complementar.

---

**Palavras chaves:** efluentes oleosos, processos oxidativos avançados, fotoquímica, cinética e reatores.

---

**JERÔNIMO, Carlos Enrique de Medeiros.** Doctrine Degree Thesis, UFRN (Federal University of Rio Grande do Norte – Brazil), Chemical Engineering Pos Graduation Program.  
Tutor: Dr. João Fernandes de Sousa  
Co-Tutor: Dr. Henio Normando de S. Melo

---

**SUMMARY.** An evaluation project was conducted on the technique of treatment for effluent oil which is the deriving process to improve cashews. During the evaluation the following techniques were developed: advanced processes of humid oxidation, oxidative processes, processes of biological treatment and processes of adsorption. The assays had been carried through in kinetic models, with an evaluation of the quality of the process by means of determining the chemical demand of oxygen (defined as a technique of control by means of comparative study between the available techniques). The results demonstrated that the natural biodegradation of the effluent ones is limited, as result using the present natural flora in the effluent one revealed impracticable for an application in the industrial systems, independent of the evaluation environment (with or without the oxygen presence). The job of specific microorganisms for the oily composite degradation developed the viability technique of this route, the acceptable levels of inclusion in effluent system of treatment of the improvement of the cashew being highly good with reasonable levels of removal of CDO. However, the use combined with other techniques of daily pay-treatment for these effluent ones revealed to still be more efficient for the context of the treatment of effluent and discarding in receiving bodies in acceptable standards for resolution CONAMA 357/2005. While the significant generation of solid residues the process of adsorption with agro-industrial residues (in special the chitosan) is a technical viable alternative, however, when applied only for the treatment of the effluent ones for discarding in bodies of water, the economic viability is harmed and minimized ambient profits. Though, it was proven that if used for ends of I reuse, the viability is equalized and justifies the investments. There was a study of the photochemistry process which have are applicable to the treatment of the effluent ones, having resulted more satisfactory than those gotten for the UV-Peroxide techniques. There was different result on the one waited for the use of catalyses used in the process of Photo. The catalyses contained the mixing oxide base of Cerium and Manganese; incorporated of Potassium promoters this had presented the best results in the decomposition of the involved pollutants. Having itself an agreed form the gotten photochemistry daily pay-treatment resulted, then after disinfection with chlorine the characteristics next the portability to the water were guarantee. The job of the humid oxidation presented significant results in the removal of pollutants; however, its high cost alone is made possible for job in projects of reuses, areas of low scarcity and of raised costs with the capitation/acquisition of the water, in special, for use for industrial and potable use. The route with better economic conditions and techniques for the job in the treatment of the effluent ones of the improvement of the cashew possesses the sequence to follow: conventional process of separation water-oil, photochemistry process and finally, the complementary biological treatment.

---

**Keys Words:** effluent oily, advanced treatment, oxidation processes and photochemistry..

---

## AGRADECIMENTOS

*Após esses anos de desenvolvimento do presente trabalho muitas dúvidas, alguns problemas experimentais, inúmeras sugestões etc; foram facilitadas por alguns, que indiretamente ou mesmo diretamente contribuíram para a realização e finalização da minha tese de doutorado. Sendo assim, nessas resumidas frases, expresso meus sinceros agradecimentos:*

*À **Presença Divina** durante todo o andamento dos trabalhos.*

*Aos bolsistas: **Hermano Gomes, Rodrigo Caetano, Ives Pacelli, Louise, Indira Carla, Hermano, Iane e Thiago Negreiros**, pelo auxílio imprescindível nos ensaios experimentais, principalmente pela abdicação do descanso semanal e semestral, e pela amizade construída, ao longo destes anos de experimentos.*

*À minha base de apoio, com a experiência das inúmeras teses (práticas e decisivas): **Neusa (mãe) e Ana**.*

*À minha irmã **Dynara**, pelos empréstimos e outros favores mais.*

*Ao **Luiz Cláudio**, pelo apoio nas artes-finais das apresentações, e pela ajuda incondicional e incalculável nos mais diversos momentos.*

*À Engenheira **Anita Lima**, pela atenção e pronto-atendimento dos inúmeros empréstimos e dúvidas nas determinações analíticas.*

*Aos professores **Josette Lourdes, João Fernandes e Henio Normando**, pela disponibilização do espaço físico do laboratório de engenharia ambiental do DEQ-UFRN e pelo apoio demonstrado ao longo do desenvolvimento da pesquisa e orientação necessária.*

*Ao **Mateus Coelho** pelo apoio na fase final da redação do trabalho.*

*Ao **CNPq** pelo apoio financeiro.*

*A empresa **PETROBRAS** pelo apoio concedido, nas análises e apoio logístico.*

*À empresa **OLAM BRASIL** pela doação das amostras.*

*Muito Obrigado!!!*

*"Um elogio é sempre algo agradável de se receber, mas que nunca lhe ensina nada de novo".*

*H. Jackson Brown Jr.*

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>19</b>
1.1 - Hipóteses.....	20
1.2 - Estrutura da Tese.....	21
1.3 - Objetivos .....	22
1.3.1 - Geral.....	22
1.3.2 - Específicos.....	22
<b>2. Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura .....</b>	<b>25</b>
2.1 - A Industrialização da Castanha.....	25
2.2 - Aspectos Gerais sobre Tratamento de Efluentes.....	29
2.3 - Tratamento Biológico - Bioaugmentação.....	31
2.4 - Processos Oxidativos Avançados e Fotoquímicos .....	34
2.4.1 - O processo Fenton .....	35
3.4.1.1 O processo foto-Fenton.....	38
3.4.1.2 Efeito da fonte de irradiação de UV .....	39
3.4.1.3 Efeito do pH.....	39
3.4.1.4 Efeito do peróxido .....	40
3.4.1.5 Efeito dos íons de ferro adicionados .....	41
2.5 - Oxidação Úmida Catalítica .....	42
2.6 - Adsorção .....	43
2.7 - Estado da Arte.....	50
<b>3. Materiais e Metodologia Experimental.....</b>	<b>54</b>
3.1 - Materiais.....	54
3.1.1 - Agentes coagulantes e adsorventes.....	54
3.1.2 - Outros Materiais .....	54
3.1.3 - Equipamentos .....	55
3.2 - Metodologia experimental .....	55
3.2.1 - Etapas do trabalho.....	55
3.2.2 - Efluentes real/sintético e caracterização .....	56
3.2.3 - Caracterização dos efluentes .....	57
3.2.3.1. Determinação do pH.....	58

3.2.3.2.	Determinação da acidez total (titulável) .....	58
3.2.3.3.	Teor de Sólidos Totais .....	59
3.2.3.4.	Alcalinidade .....	59
3.2.3.5.	Cloretos .....	59
3.2.3.6.	Turbidez .....	59
3.2.3.7.	Teor de Sólidos Suspensos.....	59
3.2.3.8.	Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	60
3.2.3.9.	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	60
3.2.3.10.	Nitrato .....	60
3.2.3.11.	Carbono Orgânico Total (COT) .....	60
3.2.3.12.	Condutividade .....	61
3.2.3.13.	Óleos e Graxas .....	61
3.2.3.14.	Curvas de Acidificação e Basicidade .....	61
3.2.3.15.	Análise dos Resultados .....	61
3.2.4 -	Síntese dos catalisadores .....	61
3.2.5 -	Inoculação com esgoto sanitário.....	62
3.2.6 -	Avaliação de Técnicas de Determinação de Matéria Orgânica.....	62
3.2.7 -	Estudo de tratabilidade.....	64
3.2.8 -	Tratamento biológico .....	64
3.2.8.1.	Anaeróbico .....	64
3.2.8.2.	Aeróbico.....	66
3.2.9 -	Oxidação Úmida .....	67
3.2.9.1.	Escolha do Catalisador .....	67
3.2.9.2.	Avaliação catalítica com efluentes .....	69
3.2.9.3.	Estudo cinético:.....	70
3.2.10 -	Oxidação Avançada .....	71
3.2.10.1.	Reagente de Fenton .....	71
3.2.10.2.	Ensaio de Foto-Fenton .....	72
3.2.10.3.	Ensaio de UV-Peróxido.....	75
3.2.11 -	Adsorção de Contaminantes .....	75
3.2.11.1.	Cinética de Flocculação.....	76
3.2.12 -	Combinação de técnicas .....	76
3.3 -	Ensaio Ecotoxicológicos .....	77
3.4 -	Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica.....	77

<b>4. Resultados e Discussões.....</b>	<b>79</b>
4.1 - Avaliação de Técnicas de Determinação de Matéria Orgânica.....	79
4.2 - Caracterização dos efluentes.....	87
4.3 - Ensaio de Tratamentos Biológicos.....	93
4.3.1 - Anaeróbico.....	93
4.3.2 - Aeróbico.....	100
4.4 - Oxidação Úmida.....	107
4.4.1 - Escolha do Catalisador.....	107
4.4.2 - Testes com Efluentes da Industrialização da Castanha.....	111
4.5 - Oxidação Avançada.....	119
4.6 - Adsorção de Contaminantes.....	124
4.7 - Combinação de técnicas.....	126
4.8 - Ensaio Ecotoxicológicos.....	129
4.9 - Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica.....	130
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>132</b>
5.1 - Sugestões e Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	134
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>136</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

Símbolo	Descrição	Unidade
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária	-
AT	Açúcares Total	-
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno	-
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno	-
C <sub>AD</sub>	Concentração de DQO na fração decantada	g/L
C <sub>AO</sub>	Concentração de DQO no instante t = 0	mmol/L
C <sub>AS</sub>	Concentração de DQO	g/L
CE	Ceará	-
C <sub>L</sub> e C <sub>A</sub>	Concentração de DQO no instante t	mmol/L
CLD	Concentração de DQO na Fase Decantada	g/L
CLS	Concentração de DQO na Fase Sobrenadante	g/L
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	-
COT	Carbono Orgânico Total	-
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	-
DQO	Demanda Química de Oxigênio	mg/L
E	Energia de ativação da reação de hidrogenação da DQO	kJ/mol
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	-
HPAs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos	-
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho	-
IC	Carbono Inorgânico	-
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada	-
K <sub>0</sub>	Velocidade específica da cinética de Oxidação	Min <sup>-1</sup>
k <sub>0</sub> , k <sub>L0</sub>	Fator pré-exponencial	-
KL	Velocidade específica da adsorção	L/g
KMC	Catalisador a base de Cério, Manganês e Potássio	-
LCC	Líquido da Castanha de Caju	-
M	Massa de catalisador	g
m <sub>cat</sub>	Massa de catalisador	g
NDIR	Não-Dispersivo	-
P	Pressão de Oxigênio no Reator	Psi
POA	Processo Oxidativo Avançado	-

r	Coeficiente de correlação	-
R	Constante dos Gases	J/mol.K
S	Variância amostral	nd
SAO	Separador de Água-Óleo	-
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio as Micros e Pequenas Empresas	-
SF	Sólidos Fixos	mg/L
SSF	Sólidos Suspensos Fixos	mg/L
SST	Sólidos Suspensos Totais	mg/L
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L
ST	Sólidos Totais	mg/L
SV	Sólidos Voláteis	mg/L
t	Tempo	min
T	Temperatura	°C
TC	Carbono Total	mg/L
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica	h-1
TOC	Teor de Carbono Orgânico Total	mg/L
UV	Ultravioleta	-
V	Volume	mL
VD	Volume da fração decantada	L
VL	Volume de solução oxidada	L
VLD	Volume da Fase Decantada	g/L
VPL	Valor Presente Líquido	R\$
VS	Volume de efluente	L
VSD	Volume de sobrenadante	L
XDQO	Conversão ou eficiência	%
$\Delta H_{ads}$	Calor de Adsorção	kJ/mol

## SUMÁRIO DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Classificação de Brunauer das Isotermas.....	47
<b>Figura 2:</b> Vazões horárias dos efluentes industriais e esgotos sanitários da indústria de beneficiamento de castanha de caju utilizada para coleta de dados e efluentes. ....	65
<b>Figura 3:</b> Esquema do reator biológico facultativo. ....	66
<b>Figura 4:</b> Módulo Experimental dos Ensaios de Oxidação Úmida Catalítica.....	67
<b>Figura 5:</b> Equipamento utilizado .....	73
<b>Figura 6:</b> Esquema do reator fotoquímico anular nacional .....	74
<b>Figura 7:</b> Esquema de corte da lâmpada .....	74
<b>Figura 8:</b> Comparação entre os valores experimentais e previstos para a DBO em efluentes sintéticos. ....	80
<b>Figura 9:</b> Comparação entre os valores experimentais e previstos para a DQO em efluentes sintéticos. ....	82
<b>Figura 10:</b> Comparação entre os valores experimentais e previstos para a SV em efluentes sintéticos. ....	83
<b>Figura 11:</b> Comparação entre os valores experimentais e previstos para a ST em efluentes sintéticos. ....	84
<b>Figura 12:</b> Comparação entre os valores experimentais e previstos para as técnicas do HPLC e COT em efluentes sintéticos. ....	85
<b>Figura 13:</b> Comparação entre os valores experimentais e previstos para as técnicas diretas de determinação de fenóis e açúcares em efluentes sintéticos. ....	86
<b>Figura 14:</b> Valores do pH ao longo do processo de geração.....	88
<b>Figura 15:</b> Perfil da alcalinidade ao longo do processo de geração dos efluentes. ....	89
<b>Figura 16:</b> Perfil da concentração da DQO ao longo do processo de produção da batelada dos efluentes. ....	90
<b>Figura 17:</b> Cinética de contribuição da DBO nos efluentes formados. ....	91
<b>Figura 18:</b> Perfil da condutividade ao longo da produção do efluente final. ....	91
<b>Figura 19:</b> Perfil da turbidez ao longo da produção do efluente final. ....	92
<b>Figura 20:</b> Perfil da contribuição de óleos e graxas no efluente final. ....	93
<b>Figura 21:</b> Variação do pH do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia. ....	94
<b>Figura 22:</b> Variação do pH do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia. ....	95

<b>Figura 23:</b> Variação da acidez do meio do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.....	96
<b>Figura 24:</b> Variação dos sólidos totais do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.....	97
<b>Figura 25:</b> Variação dos sólidos voláteis do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.....	97
<b>Figura 26:</b> Variação da DQO remanescente no efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia. ....	98
<b>Figura 27:</b> Ajuste linear de uma equação de primeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente bruto, e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia. ....	99
<b>Figura 28:</b> Variação do pH do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	101
<b>Figura 29:</b> Variação da condutividade elétrica do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	101
<b>Figura 30:</b> Variação da Turbidez do efluente, inoculado com a cepa específica de (Gorduraklin®), ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	102
<b>Figura 31:</b> Variação do percentual de DQO remanescente do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	104
<b>Figura 32:</b> Ajuste linear de uma equação de primeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	105
<b>Figura 33:</b> Ajuste linear de uma equação de segunda ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	106
<b>Figura 34:</b> Ajuste linear de uma equação de segunda ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, inoculado com a cepa específica de	

gorduraklin, nas primeiras horas de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos. ....	107
<b>Figura 35:</b> Conversão da DQO em função do tempo da reação. ....	108
<b>Figura 36:</b> Grau comparativo entre o modelo cinético e experimental em função do tempo de reação.....	110
<b>Figura 37:</b> Frações residuais de LCC em oxidação catalisada por KMC a temperatura de (♦) 80°C, (■) 100°C, (▲) 110°C, (X) 130°C; $C_i = 0,8$ g/L, $C_{KMC} = 5,0$ g/L e $P = 300$ psi..	111
<b>Figura 38:</b> Frações residuais de LCC em oxidação catalisada por KMC a pressão de (■) 200 psi, (♦) 300 psi, (▲) 600 psi e (X) 900 psi; $C_i = 0,8$ g/L, $T = 130$ °C e $C_{KMC} = 5,0$ g/L. ....	112
<b>Figura 39:</b> Frações residuais de LCC em quatro experimentos catalisados por K-MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> a concentrações de (♦) 4,0 g/L, (■) 5,0 g/L; $C_i = 0,8$ g/L, $T = 80$ °C e 130°C e $P = 300$ psi. ....	113
<b>Figura 40:</b> Ajuste linear de uma equação de pseudoprimeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em oxidação úmida catalítica em quatro diferentes níveis de temperatura. ....	115
<b>Figura 41:</b> Representação dos parâmetros obtidos na forma de logaritmo natural da constante de velocidade da reação em função do inverso da temperatura.....	116
<b>Figura 42:</b> Ajuste linear de uma equação de primeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em oxidação úmida catalítica em quatro diferentes níveis de pressão. ....	117
<b>Figura 43:</b> Velocidade Específica de Reação para a degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em oxidação úmida catalítica em função da pressão. ....	118
<b>Figura 44:</b> Resultados comparativos das frações residuais de LCC nos processos de Adsorção a 25°C, degradação térmica a 130 e 200°C e no processo de oxidação catalítica a 130°C. ....	119
<b>Figura 45:</b> Frações residuais de LCC em UV-Peróxido nos ensaios (♦) 1, (▲) 3, (■) 5, $C_0=0,8$ g/L, de acordo com o planejamento fatorial. ....	120
<b>Figura 46:</b> Frações residuais de LCC em Fenton nos ensaios (♦) 1, (▲) 3, (■) 5, $C_0 = 0,8$ g/L, de acordo com o planejamento. ....	121
<b>Figura 47:</b> Frações residuais de LCC em foto-Fenton nos ensaios (♦) 1, (■) 3, (▲) 5, $C_0 = 0,8$ g/L, de acordo com o planejamento da tabela 1.....	123
<b>Figura 48:</b> Frações residuais de LCC em UV-peróxido (♦), (▲) foto-Fenton e (■) Fenton, $C_0=0,8$ g/L, de acordo com o planejamento. ....	124

<b>Figura 49:</b> Avaliação dos diferentes adsorventes frente a cinética de remoção de DQO dos efluentes.....	125
<b>Figura 50:</b> Resultados da eficiência de remoção da DQO nos ensaios combinados, nas condições experimentais otimizadas. ....	127
<b>Figura 51:</b> Resultados da toxicidade aguda do efluente tratado sem diluições.....	129

## SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1: Valores típicos dos efluentes da industrialização da castanha de caju, SANTAELLA (2004). .....	28
Tabela 2: Processos de oxidação avançada iniciados por radicais OH.....	35
Tabela 3: Potencial de oxidação de alguns oxidantes .....	36
Tabela 4: Compostos que podem ser oxidados pela reação Fenton. ....	37
Tabela 5: Níveis operacionais do planejamento experimental para avaliação da coagulação-floculação utilizando a quitosana, carvão ativado e resíduo de coco verde. ....	75
Tabela 6: Repetibilidade e Reprodutibilidade Obtida entre as Técnicas Analisadas. ....	86
Tabela 7. Valores das constantes de reação da degradação do fenol.....	109
Tabela 8: Seletividade dos Catalisadores frente a produção de CO <sub>2</sub> e intermediários. ....	110
Tabela 9: Valores das constantes cinéticas do modelo agrupado .....	116
Tabela 10: Valor presente líquido, em 10 anos, para retorno dos investimentos .....	130

---

**CAPÍTULO 1:**  
**INTRODUÇÃO**

---

# 1. Introdução

As preocupações com a temática dos recursos hídricos vêm nos últimos anos se potencializando como foco de inúmeras pesquisas científicas, sobretudo para a identificação de técnicas adequadas para o enquadramento às legislações vigentes, e necessárias para o licenciamento ambiental junto aos órgãos reguladores.

Nesse conjunto, as atividades produtivas cujos efluentes são contaminados basicamente por óleos e graxas tem recebido uma atenção redobrada, pela visualização fácil dos impactos e por se constituírem de complexas estruturas tóxicas, em sua composição. Essas estruturas quase sempre remetem à presença de substâncias derivadas de benzeno ou mesmo de fenóis.

Nesse contexto, no cenário econômico brasileiro as indústrias que mais se destacam na produção de efluentes oleosos são: as indústrias petroquímicas, empresas de extração de óleo vegetal (soja, milho etc) e empresas de beneficiamento de castanha de caju, estas últimas bastante desenvolvida e predominante no Nordeste brasileiro.

Neste trabalho, as pesquisas utilizaram como base os efluentes oriundos das indústrias de beneficiamento da castanha de caju, principalmente por serem empreendimentos pouco pesquisados pelos grandes centros e que causam sérios impactos no contexto nordestino, pela correlação do alto grau de complexidade do tratamento de efluentes e a baixa disponibilidade hídrica nos corpos receptores.

Os efluentes em questão apresentam uma baixa biodegradabilidade natural, haja visto a grande concentração de fenóis, cianetos e outros inibidores. Além disso, a emulsão é bastante estável, tendo-se remanescentes de óleos em grande concentração, mesmo após o emprego de técnicas físicas e físico-químicas de separação. Sendo assim, faz-se necessário o estudo de técnicas alternativas, de forma a representar um baixo custo no tratamento (já que a atividade tem estruturas e investimentos limitados).

Diante do exposto, os estudos consistiram na avaliação de 5 (cinco) processos de tratamento de forma isolada, para então se obter possíveis arranjos para incorporação de um sistema único de tratamento. As técnicas empregadas foram:

- Tratamento biológico, por vias aeróbias e anaeróbias, com a inclusão de cepas específicas de microorganismos, comercialmente disponíveis;

- Adsorção com materiais provenientes de resíduos agroindustriais (casca de coco verde, carvão ativado obtido do processamento de resíduos de coqueiros e a quitosana obtida a partir de resíduos de crustáceos);
- Técnicas oxidativas de tratamento de efluentes, utilizando os reagentes de Fenton, a derivação para o modelo de Foto-Fenton e o tratamento utilizando peróxido de hidrogênio e radiação Ultra-Violeta (UV-peróxido);
- A utilização de processos de oxidação úmida catalítica, com o emprego de diversos catalisadores em soluções sintéticas (para a escolha do mais adequado), e tendo-se a aplicação direta no efluente para o modelo de catalisador mais adequado;
- E por fim, para consolidar as possíveis rotas de reuso para o referido efluente, foram investigados os desdobramentos da desinfecção do efluente com hipoclorito de sódio.

## 1.1 - Hipóteses

O presente trabalho visa definir a veracidade de algumas hipóteses levantadas para o emprego das técnicas estudadas, sobretudo, com relação a viabilidade econômica e operacional dos sistemas. Para tal, as principais hipóteses a serem avaliadas são:

1. A biodegradação natural dos efluentes é limitada, tendo-se resultados inexpressivos e inaplicáveis para o contexto do tratamento de efluentes;
2. O emprego de microorganismos específicos para a degradação de compostos oleosos incrementa a viabilidade técnica dessa rota, em níveis aceitáveis de inclusão em sistemas de tratamento de efluentes do beneficiamento da castanha;
3. As técnicas utilizadas para quantificação da matéria orgânica via Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) apresentam resultados inexpressivos para efluentes com a presença de fenóis, tendo-se a Demanda Química de Oxigênio (DQO) resultados satisfatórios;
4. Apesar da geração significativa de resíduos sólidos, o emprego do processo de adsorção com resíduos agroindustriais é uma alternativa tecnicamente viável, porém economicamente inexecutável;
5. Os processos fotoquímicos são aplicáveis ao tratamento dos efluentes estudados, com resultados mais satisfatórios para as técnicas de Foto-Fenton;

6. Os catalisadores à base de óxido misto de cério e manganês, incorporado de promotores de potássio, apresentam os melhores resultados na decomposição dos poluentes envolvidos;
7. O emprego da oxidação úmida apresenta resultados muito significativos na remoção de poluentes; entretanto, o seu alto custo só é viabilizado para emprego em projetos de reuso, em áreas de baixa escassez e de elevados custos com a captação/aquisição da água;
8. A rota com melhores condições econômicas e técnicas para o emprego no tratamento dos efluentes do beneficiamento da castanha de caju possui a sequência a seguir: processo convencional de separação água-óleo, processo fotoquímico e, por fim, o tratamento biológico complementar.

## 1.2 - Estrutura da Tese

O presente documento foi estruturado em diversos capítulos, a fim de facilitar o entendimento e inserir uma cronologia para os estudos e fatos levantados com o desenvolvimento da pesquisa.

No Capítulo 1, no qual este tópico encontra-se inserido, tem-se uma introdução para a temática envolvida, com a descrição dos objetivos a serem atendidos, para avaliar as hipóteses levantadas em relação a cada tema a ser abordado na presente tese.

No Capítulo 2, são apresentados a síntese da revisão na literatura sobre os conceitos e teorias dos diversos temas a serem abordados, a saber:

- a. A industrialização da castanha de caju;
- b. Os aspectos ambientais da industrialização da castanha;
- c. Aspectos gerais sobre o tratamento de efluentes;
- d. Tratamento biológico e as técnicas de bioacumulação;
- e. Processos oxidativos avançados (Fenton, Foto-Fenton e UV-peróxido);
- f. Oxidação úmida catalítica;
- g. Adsorção;
- h. Ecotoxicidade;
- i. Planejamento fatorial;
- j. Técnicas de análises de efluentes;
- k. Estudo de viabilidade econômica;

1. O estado da arte para o emprego das técnicas estudadas (e os efluentes da industrialização da castanha) é apresentado sobre os referidos temas.

No Capítulo 3, são apresentados os métodos e materiais utilizados para obtenção dos dados experimentais utilizados para desenvolvimento da análise dos processos, bem como todo o detalhamento acerca dos aspectos construtivos dos equipamentos, técnicas de análises empregadas, rotas de obtenção de materiais e fornecedores dos reagentes e demais produtos.

Dando seguimento, no Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos com os experimentos e as discussões sobre suas interrelações e correlações. São apresentados de forma detalhada: o tratamento estatístico dado aos resultados, a aplicação de modelos matemáticos teóricos aos dados obtidos experimentalmente, a validação de técnicas de análises empregadas, as eficiências dos processos, a importância de certas variáveis operacionais para os processos, a correlação com medidas de cunho econômico frente aos aspectos operacionais e as definições conclusivas sobre as técnicas e rotas estudadas.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões frente aos objetivos propostos e as hipóteses a serem validadas com o referido estudo experimental e teórico.

## **1.3 - Objetivos**

### **1.3.1 - Geral**

Estudar a viabilidade técnica e as condições operacionais com as diversas técnicas de tratamento supracitadas e suas combinações, de forma a enquadrar os efluentes para o lançamento em corpos receptores (conforme CONAMA 357/2005) ou mesmo empregá-lo como fonte de reuso interno ou externo.

### **1.3.2 - Específicos**

- Caracterizar os efluentes líquidos provenientes do beneficiamento da castanha de caju, em função das etapas do processo que geram efluentes, frente aos parâmetros principais de qualificação desses;
- Estudar, dentre as técnicas de quantificação de matéria orgânica (direta ou indireta), quais os parâmetros que melhor representarão os resultados do monitoramento, frente as condições cinéticas e em relação a eficiência dos testes (devido a inibidores e toxicidade do meio);

- Avaliar a biodegradação natural dos efluentes, a fim de qualificar o emprego de processos biológicos no seu tratamento;
- Definir o incremento na biodegradação dos efluentes, com a inclusão de cepas específicas para a decomposição de óleos e graxas, usualmente comercializadas para tal fim;
- Estudar as condições operacionais e os parâmetros de projeto (mediante modelagem matemática) dos sistemas de adsorção de poluentes, utilizando os resíduos agroindustriais (casca de coco verde, carvão ativado e quitosana);
- Avaliação da cinética de degradação dos poluentes dos efluentes, com o emprego de técnicas fotoquímicas (Fenton, Foto-Fenton e UV-Peróxido);
- Estudo para definição do melhor sistema catalítico para degradação de substâncias fenólicas, em efluentes industriais;
- Definição das condições operacionais otimizadas da oxidação úmida catalítica dos efluentes, utilizando os catalisadores definidos para o modelo padrão com fenóis, a fim de validar a cinética de decomposição e os níveis de eficiência do sistema;
- Agrupamento de técnicas, dentre as estudadas, para identificação das melhores rotas de emprego em projetos de tratamento desses efluentes, com a avaliação econômica, técnica (eficiência), oportunidades de ganho (reuso) e da ecotoxicidade do sistema (para o descarte em corpos hídricos);
- Levantamento da matriz de aspectos e impactos das técnicas utilizadas, gerando uma escala de priorização dentre as rotas estudadas;
- Estudo de viabilidade econômica do projeto considerado como ótimo, em relação comparativa a sistemas usuais.

---

**CAPÍTULO 2:**  
**ASPECTOS TEÓRICOS E**  
**REVISÃO DA LITERATURA**

---

---

## 2. Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

### 2.1 - A Industrialização da Castanha

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é considerado uma das fruteiras mais importantes e de ampla distribuição nos trópicos. Sua origem é bastante discutida, mas as provas indicam, de forma convincente, serem: o Brasil ou todo o Norte da América do Sul e parte da América Central, os centros de procedência dessa espécie. O fruto proveniente dessa árvore se divide em um pseudofruto (ou pedúnculo) e a castanha (o fruto propriamente dito).

Além das qualidades nutritivas e medicinais contidas na castanha originária do caju, seu sabor exótico tornou-a popular ao longo dos anos. Hoje, é largamente apreciada em todos os países do mundo, para o acompanhamento de *drinks* ou na composição de aperitivos sofisticados.

A Índia e Moçambique, juntamente com o Brasil, são responsáveis por 80% da produção mundial de castanha de caju. O Brasil participa com 35% desse total e exporta 90% de sua produção. A região nordeste é responsável por 99%, com 680 mil hectares plantados, da produção nacional de castanha de caju (proporcionando 30 mil toneladas de amêndoas e divisas em torno de 140 milhões de dólares), que chega a 1,2 milhões de toneladas por ano, e o estado do Ceará responde por 48% desse total (EMBRAPA, 2007).

A produção de castanha tem apresentado oscilações a cada ano, isto está relacionado à quantidade de chuvas no período. Há uma tendência de estabilização em curto prazo e aumento a médio e longo prazo, pela incorporação de novos plantios com materiais selecionados. Porém, isto depende do comportamento do mercado externo da amêndoa e, sobretudo do maior aproveitamento do pedúnculo, entre outros fatores, que podem estimular os produtores.

O processo produtivo de beneficiamento da castanha de caju segue um fluxograma padrão composto da seguinte seqüência e respectivas características de cada etapa:

- a. O processo produtivo de beneficiamento da castanha de caju inicia com a etapa de recepção e secagem da castanha, onde contempla a chegada da castanha em sacos de rafia e em seguida dispostos em um secador solar até que se consiga a secagem ideal para armazenamento da castanha.
- b. Após a secagem a castanha é encaminhada para etapa de seleção e ensacamento, onde na a seleção as castanhas já estão secas e prontas para serem armazenadas. Dando

---

continuidade ao processo passam por uma máquina seletiva, selecionando as castanhas pelo tamanho, e imediatamente ensacando-as em sacos de rafia.

c. Quando a castanha já selecionada, é encaminhada ao armazém compondo a etapa de armazenamento que possui tempo indeterminado, sendo variável dependente da capacidade física e produtiva e da empresa.

d. Quando chegada a hora do início real do beneficiamento da castanha, tem-se a etapa de lavagem da castanha seca proveniente da etapa de armazenamento, que consiste na entrada da castanha suja juntamente com a água e então se processa a lavagem.

e. Logo em seguida processa-se a etapa de umidificação que como o próprio nome diz, consiste no “encharcamento” da castanha com água como pré-condicionamento para que a mesma chegue à etapa seguinte, de cozimento, nas condições desejáveis de umidade de maneira a não queimar.

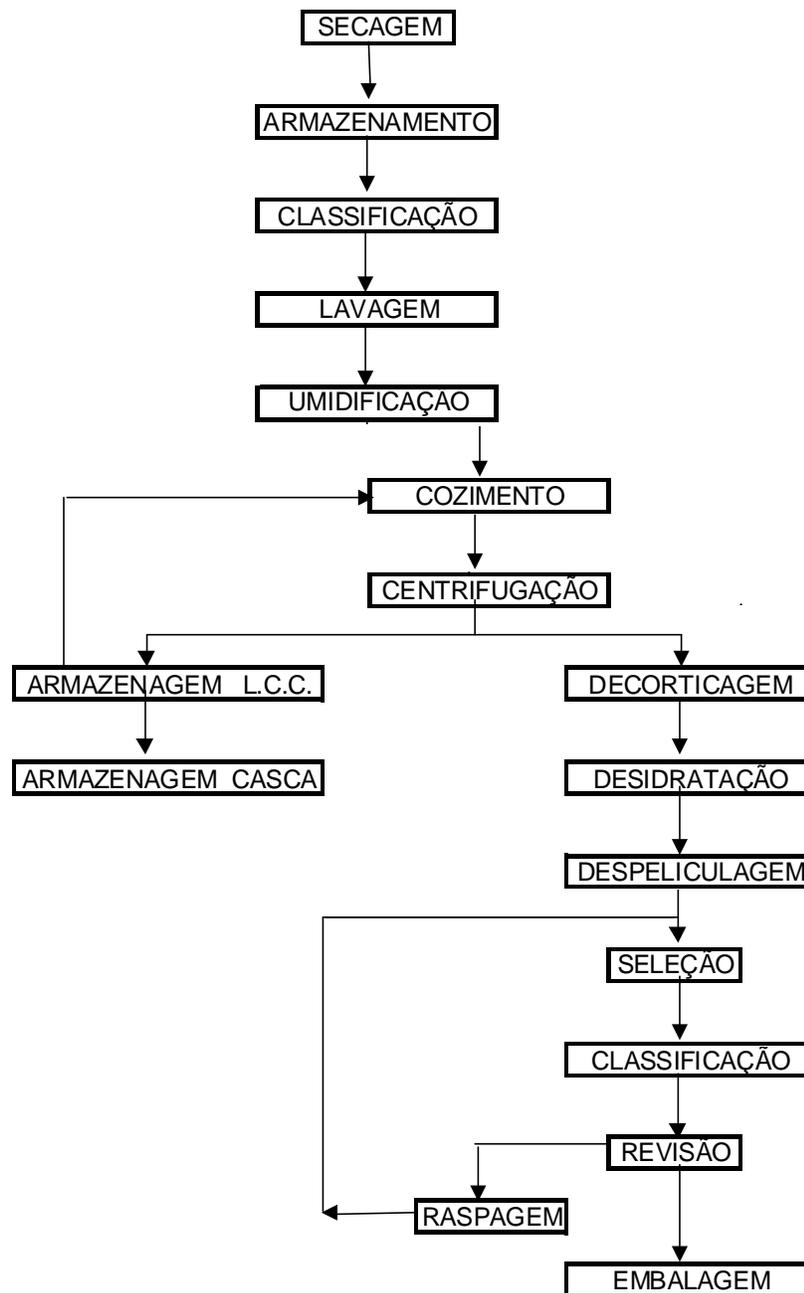
f. O cozimento da castanha ocorre em um equipamento contendo LCC (Líquido de Castanha de Caju) bruto, onde a castanha é imersa para a cocção. Ao fim do cozimento a castanha é retirada do LCC e encaminhada à etapa onde serão descascadas.

g. A etapa de descasque da castanha recebe o nome de decorticagem, onde se encontra a maior geração de resíduos sólidos do processo produtivo sendo composto por cascas de castanha.

h. Depois de descascadas as castanhas passam por uma seleção preliminar para em seguida serem encaminhadas a estufa com circulação de ar, por um tempo médio de aproximadamente duas horas, para a desidratação e torne fácil o desprendimento da película que envolve a amêndoa, concluindo a etapa denominada estufagem.

i. Nas condições próximas da ideal para despeliculagem tem-se início a etapa onde é desprendida a película da amêndoa por meio de máquinas específicas, que mesmo assim não consegue um total desprendimento da película de todas as amêndoas.

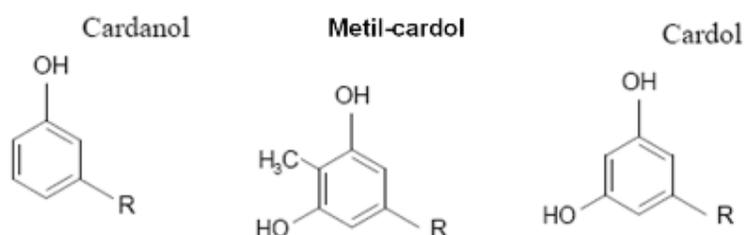
j. Seguidamente as amêndoas entram na etapa de seleção, que é caracterizada pela geração de alguns subprodutos como castanhas que não atendem aos padrões requisitados (castanhas quebras, estragadas, e castanhas ao qual não houve desprendimento completo da película).



Como toda atividade produtiva, proveniente de recursos naturais de grande respaldo econômico, tem-se o entrelaçamento com vários aspectos ambientais, como ‘barreiras’ ao desenvolvimento sustentável. Em grande parte a existência de ‘indigestos’ subprodutos nas características de resíduos sólidos e efluentes líquidos que precisam ser submetidos a sistemas de tratamento antes de disposto ao meio ambiente é uma dessas barreiras.

Os principais efluentes líquidos provenientes do beneficiamento da castanha de caju são os contaminados com o LCC (Líquido de Castanha de Caju), devido a sua toxicidade e montante considerável, e a água residuária das etapas de lavagem e umidificação da castanha, tanto pela composição desse efluente quanto ao volume gerado ser grande. O que caracteriza efluentes de alto grau impactante ao meio ambiente e que requerem um tratamento específico antes do descarte.

A composição desses efluentes é majoritariamente de conteúdo fenólico (nas formas de cardol, cardanol, metilcardol e ácido anacárdico) e a estruturação polimerizada deste nos efluentes de castanha de caju lhes confere características tóxicas e recalcitrantes. É necessário, portanto, um estudo mais crítico sobre tecnologias de tratamento eficazes para este tipo de resíduo líquido. A estrutura química dos principais componentes do LCC é mostrada abaixo:



Embora a composição química do LCC natural seja praticamente constante, contendo pouca quantidade de material polimérico, o mesmo não acontece com o produto industrial, onde o óleo é aquecido a temperaturas que variam de 180 a 240 °C. O aquecimento provoca a descarboxilação do ácido anacárdico, transformando-o em cardanol. Também pode acarretar a formação de material polimérico, devido à polimerização térmica dos compostos insaturados. O aquecimento a temperatura acima de 200 °C por períodos prolongados de 1 a 2 horas leva à formação de 10 a 20% de polímeros.

A composição típica desses efluentes, em termos de parâmetros ambientais, é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Valores típicos dos efluentes da industrialização da castanha de caju, SANTAELLA (2004).

<i>Parâmetros</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valores Médios para os efluentes brutos</i>
pH	-	6,25
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	286
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	1921
DBO	mg O <sub>2</sub> /L	740
Nitrato	mg/L	11,3
Cloreto	mg/L	120
Condutividade	μS/cm	1400

Turbidez	NTU	2200
Sólidos Totais - ST	mg/L	1400
Sólidos Voláteis - SV	mg/L	600
Sólidos Fixos - SF	mg/L	800
Sólidos Suspensos - SS	mg/L	990
Óleos e Graxas	mg/L	100
Fenóis	mg/L	30

## 2.2 - Aspectos Gerais sobre Tratamento de Efluentes

A remoção dos poluentes constitui o objetivo do tratamento de efluentes. Entretanto, devido a sua diversidade, não existe uma fórmula pronta, adequada para utilização em qualquer situação. Para atingir o objetivo, existem vários processos de tratamento, baseados em fenômenos ou princípios físicos, químicos ou biológicos, ou ainda, em suas combinações.

O tratamento de efluentes é usualmente classificado de acordo com os seguintes níveis: preliminar; primário; secundário e terciário. O tratamento preliminar objetiva apenas a remoção dos sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Em ambos predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes. Já no tratamento secundário, no qual predominam mecanismos biológicos, o objetivo é principalmente a remoção da matéria orgânica e eventualmente predominantes, nitrogênio e fósforo. O tratamento terciário objetiva a remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis) ou ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário. O tratamento terciário é bastante raro no Brasil.

Desta forma, os processos para tratamento de efluentes podem ser físicos, químicos ou biológicos. A seguir, faremos uma descrição de cada um desses processos.

- Os processos físicos são caracterizados por operações nas quais predominam processos físicos. Removem substâncias fisicamente separáveis dos líquidos ou que não se encontram em dissolução. Exemplos de processos físicos: remoção de sólidos grosseiros; remoção de sólidos decantáveis; remoção de sólidos flutuantes; remoção da umidade do lodo; filtração dos efluentes; incineração do lodo; diluição dos efluentes; homogeneização dos efluentes e floculação.
- Processos químicos são processos nos quais ocorre adição de produtos químicos. São utilizados de forma auxiliar aos processos físicos e biológicos, ou complementando-

os. Exemplos de processos químicos: coagulação; precipitação química; elutriação (arraste diferenciado das frações separadas numa coluna cromatográfica por meio de passagens sucessivas de diferentes solventes através da coluna); oxidação química; cloração e neutralização ou correção do pH.

- Processos biológicos são aqueles que dependem da ação de microrganismos presentes nos esgotos e na alimentação dos mesmos. Os processos biológicos procuram reproduzir em dispositivos racionalmente projetados, os fenômenos biológicos observados na natureza, condicionando-se em área e tempo economicamente justificáveis. São classificados em: aeróbio (Ex: lodos ativados, filtros biológicos, valos de oxidação e lagoas de estabilização); anaeróbio (Ex: reatores anaeróbios, fossas sépticas).
- Existem ainda outros processos, os quais são chamados de processos especiais e são empregados quando o tratamento convencional não é satisfatório ou, então, após este como complemento, a saber: filtração rápida; ultrafiltração; adsorção; oxidação úmida; eletrodíálise; troca iônica e osmose reversa. Caso das técnicas estudadas para o efluente do beneficiamento da castanha de caju.

Dentre os processos de tratamento, existem as técnicas empregadas para cada um dos tipos de tratamento existentes, e assim detalhamos a seguir:

- **Tratamento preliminar:** destina-se a remover por ação física o material grosseiro (areia, detritos minerais e/ou óleos e graxas) uma parcela das partículas maiores em suspensão no esgoto. Os materiais removidos no tratamento preliminar têm como principal destino os aterros sanitários ou industriais.
- **Tratamento Primário:** A principal finalidade do tratamento primário é remover sólidos sedimentáveis, pelo abaixamento da velocidade do líquido, possível de ser realizada em decantadores. Também fazem parte do tratamento primário o processo de digestão e desaguamento do lodo. Quando se trata de esgotos industriais, pode-se incluir o resfriamento dos esgotos como uma técnica de tratamento primário. Em alguns casos pode preceder ao tratamento primário, uma coagulação química para facilitar a remoção dos sólidos. O tratamento primário geralmente precede a um posterior tratamento biológico, mas também pode ser a última etapa do tratamento.
- **Tratamento Secundário:** O tratamento secundário ou biológico de efluentes tem por objetivo principal a transformação de material orgânico complexo (energético) em compostos simples, sais minerais e CO<sub>2</sub> (pouco energéticos). É realizada por reações

---

enzimáticas promovidas por microrganismos (bactérias de modo geral, de composição média  $C_5H_7O_2N$ ) que se desenvolvem sobre condições controladas no processo. Os principais organismos envolvidos no tratamento de efluentes são as bactérias, protozoários, fungos, algas e vermes. Destes, as bactérias são as mais importantes na estabilização da matéria orgânica. A remoção da matéria orgânica ocorre pelos processos de desassimilação ou catabolismo. Os dois tipos de catabolismo de interesse em tratamento de efluentes são: catabolismo oxidativo (oxidação da matéria orgânica) e catabolismo fermentativo (fermentação da matéria orgânica). De modo geral, a oxidação implica na perda de um ou mais elétrons da substância oxidada. Esta pode ser a matéria orgânica ou compostos inorgânicos na forma reduzida (doadores de elétrons). O elétron retirado da molécula oxidada é transferido, por reações bioquímicas com o auxílio de enzimas, a um outro composto inorgânico (agente oxidante), o qual recebe a denominação genérica deceptor de elétrons. Este composto, como resultado, tem seu estado de oxidação reduzido.

- **Tratamento Terciário:** o tratamento avançado de efluentes se refere a métodos e processos que removem do efluente o que o tratamento convencional não retém nem transforma. Esse termo pode ser empregado para designar qualquer sistema que se siga ao tratamento secundário, que modifique ou que substitua um passo do processo convencional. O termo tratamento terciário também é empregado.

O tratamento de efluentes gera alguns subprodutos, na forma sólida, semi-sólida ou líquida, que devem receber um tratamento específico antes da sua disposição final. Estes subprodutos do tratamento da fase líquida são sólidos grosseiros, areia, espuma e lodo. Destes, o lodo é o que apresenta a maior parcela e importância, devendo receber atenção particular em relação ao seu tratamento (chamado o tratamento da fase sólida) e à disposição final. Por isso, a busca de técnicas que minimizem essa geração torna-se um dos principais atrativos existentes, quando de novas técnicas a serem empregadas.

### 2.3 - Tratamento Biológico - Bioaugmentação

Segundo ATLAS (1993), bioaugmentação consiste na modificação do meio ambiente visando eliminar fatores limitantes ao crescimento e desenvolvimento dos microrganismos, incrementado, desta forma, a biodegradação dos compostos orgânicos poluentes pela população nativa. Acrescenta ainda que a bioaugmentação junto com a tecnologia de

---

inoculação de microrganismos externos (seeding) constituem as técnicas mais utilizadas na bioremediação.

Já para FOSTER & WHITEMAN (1998), biorremediação foi definida como sendo o uso de microrganismos selecionados para aplicação em áreas contaminadas com poluentes específicos, e Bioaugmentação como sendo a aplicação de microrganismos selecionados para incrementar a população microbiana, melhorando a qualidade da água ou abaixando os custos operacionais em estações de tratamento. Esta definição coincide com a de GERALDI et al. (1994) os quais definem bioaugmentação como o processo de adição de produtos contendo microrganismos em águas servidas visando aumentar a eficiência dos processos biológicos.

No presente trabalho, bioaugmentação será definida como sendo a suplementação de microrganismos externos, principalmente bactérias, de ocorrência natural, não patogênicos nem alterados geneticamente, à estações de tratamento, objetivando aumentar a eficiência dos processos biológicos e conseqüentemente melhorando as características do efluente final.

A tecnologia de bioaugmentação não é nova, vem sendo praticada nos EUA desde os anos 60. No Brasil, esta tecnologia teve maior incremento nos anos 90 com a chegada ao país de empresas que comercializam os aditivos bioquímicos para esta finalidade.

A adição de microrganismos selecionados e multiplicados em laboratório, à estações de tratamento de efluentes, vem beneficiar o processo de tratamento de efluentes principalmente porque a população nativa, normalmente formada por microrganismos presentes no efluente ou trazidos por água de chuva, poeira, ventos ou mesmo inoculados de outra fonte; como esgoto sanitário, nem sempre são os mais efetivos na biodegradação dos compostos orgânicos presentes. Deve considerar-se ainda que os mesmos encontram-se no ambiente em homeostase, ou seja, em equilíbrio. Dentro desta população nativa encontram-se microrganismos desejáveis, que são os que têm capacidade metabólica de biodegradar os compostos orgânicos poluentes, e a população não desejável, que não tem a capacidade de biodegradação e ainda competem com aqueles por fatores de crescimento e oxigênio.

Quando se adiciona uma alta população microbiana selecionada para degradação de altas taxas orgânicas, como os produtos para bioaugmentação, a homeostase se rompe permitindo uma maior degradação dos compostos orgânicos poluentes pelos microrganismos introduzidos e pelos nativos que estavam sendo impedidos de degradarem em todo seu potencial, devido ao equilíbrio entre as populações presentes no meio.

Um exemplo pode ser ilustrado como sendo: as populações nativas A (desejável) e B (indesejável), encontram-se em equilíbrio, degradando os compostos no limite permitido pelo

meio. Ao aplicar a bioaugmentação, a população A, efetiva na biodegradação de compostos orgânicos, é incrementada enquanto a população B, devido à competição por fatores de crescimento, diminui. Soma-se ainda a população selecionada C, introduzida, a qual eleva a taxa de biodegradação dos compostos poluentes. Esta alteração na microbiota propicia melhora na qualidade final do efluente.

Como a tendência natural é que os microrganismos nativos voltem a dominar, entrando novamente em equilíbrio, faz-se necessário a aplicação continuada dos aditivos bioquímicos para evitar que a eficiência na remoção da carga orgânica seja prejudicada e volte aos patamares anteriores à aplicação. Outra possibilidade de aplicação da bioaugmentação é nos casos em que a microbiota nativa, presente em um sistema e que vinha propiciando bons resultados na degradação dos compostos orgânicos, é eliminada ou diminuída devido ao choque de carga orgânica ou adição de produtos tóxicos, com conseqüente redução na remoção da carga orgânica do efluente, ficando a empresa sujeita a fiscalização e multas pelos órgãos competentes.

Nestas situações a bioaugmentação pode ser empregada de duas formas. A primeira quando já ocorreu a desestabilização no sistema e a segunda quando se sabe, *a priori*, que haverá eventuais choques de carga orgânica ou descarga de produtos tóxicos. No primeiro caso a bioaugmentação acelera a recuperação da estação através do rápido aumento da microbiota, o que de forma natural levaria dias ou semanas para atingir o patamar inicial. No segundo caso a aplicação dos aditivos bioquímicos alguns dias antes ou mesmo concomitante ao choque orgânico, reduz o impacto que a microbiota sofreria sem a adição dos mesmos, impedindo a queda acentuada na eficiência de remoção.

Entre os benefícios propiciados pela tecnologia de bioaumento podemos citar:

- a) Redução da carga de lançamento de DBO, DQO e sólidos em suspensão;
- b) Recuperação e reaclimação mais rápida da microbiota, em conseqüência de choques de carga tóxica, orgânica e de partidas de operação;
- c) Aumento da digestão de sólidos, eliminando depósitos e assoreamento;
- d) Redução das bactérias filamentosas;
- e) Controle dos níveis de nitrificação;
- f) Maior clarificação da água residuária;
- g) Aumento da diversidade de microrganismos presentes na biomassa;
- h) Elevação da degradação de compostos recalcitrantes;

- i) Redução nos gastos de energia elétrica para aeração;
- j) Redução do mau cheiro; e
- k) Eliminação das camadas e acúmulos de gordura

Para um efetivo benefício desta tecnologia contudo, condições mínimas devem ser fornecidas aos microrganismos adicionados, como a manutenção do pH na faixa entre 5,0 e 9,0, temperatura entre 20 e 35° C, fornecimento de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, e oxigênio.

O ponto crítico para implantação da tecnologia de bioaumentação, definido em alguns relatos técnicos e na literatura, é a escolha correta do produto e a quantidade e a forma de aplicação, uma vez que cada sistema apresenta características próprias necessitando, por parte dos técnicos envolvidos no processo, bons conhecimentos do efluente a ser tratado, bem como do processo biológico que ocorre no sistema. A correta recomendação e o acompanhamento do processo é a chave do sucesso desta tecnologia, a qual se apresenta como um meio barato de aumentar a eficiência de tratamentos biológicos.

Dada a elevada preocupação com o meio ambiente e os problemas causados por deficiências nos sistemas de tratamento de efluentes, certamente no Brasil, como já ocorre em outros países, a bioaumentação deverá assumir um lugar de maior destaque nos sistemas de tratamento de resíduos orgânicos, passando a ser uma comprovada e eficiente tecnologia de nosso cotidiano. Para o tratamento dos efluentes oleosos o mercado já disponibiliza alguns produtos, que neste trabalho terão sua eficácia testada e aplicabilidade definida.

## 2.4 - Processos Oxidativos Avançados e Fotoquímicos

Os processos de oxidação avançada (POA) são de grande interesse para o tratamento de efluentes, águas superficiais e subterrâneas contaminadas e para a produção com elevado grau de pureza. Os resultados de trabalhos experimentais com diferentes substratos e amostras de águas contaminadas foram tão interessantes que parcerias foram estabelecidas com indústrias em projetos de ampliação de escala. Porém, para o desenvolvimento de tais técnicas, é muito importante à escolha do processo, a construção e modelo da unidade fotoquímica, bem como a sua otimização (BRAUN e OLIVEROS, 1997).

Apesar dos processos de oxidação avançada serem constituídos por diferentes sistemas reativos, todos têm a mesma característica química: a produção de radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ) por um oxidante, com exceção da fotólise da água com UV (BRAUN e OLIVEROS, 1997).

Os radicais OH são espécies muito reativas que atacam a maior parte das moléculas orgânicas com uma taxa de choques constante da ordem de  $10^6$ - $10^9$   $M^{-1}s^{-1}$ . Estes processos também são caracterizados pela baixa seletividade do ataque, o que é uma característica muito importante para um oxidante utilizado no tratamento de efluentes. A versatilidade dos POAs é realçada pelo fato de existirem diversas possibilidades para a produção dos radicais hidroxilas, conforme mostrado na Tabela 2, o que permite a escolha do método mais adequado de acordo com o tratamento necessário (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

**Tabela 2:** Processos de oxidação avançada iniciados por radicais OH

Reagentes envolvidos	Processo
$H_2O_2/Fe^{2+}$	Fenton
$H_2O_2/Fe^{3+}$	Tipo-Fenton
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{+3})/UV$	Foto-Fenton
$H_2O_2/Fe^{3+}/oxalato$	Fenton
$Mn^{2+}/ácido Oxálico/O_3$	Fenton
$TiO_2/ hv /O_2$	Fotocatálise
$O_3/H_2O_2$	Fotocatálise
$O_3/UV$	Fotocatálise
$H_2O_2/UV$	Fotólise

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

A aplicação adequada de um POA deve considerar o uso de reagentes caros, como, por exemplo,  $H_2O_2$  e/ou  $O_3$ , e, por isso, fica claro que nunca deveria substituir os tratamentos biológicos, quando estes forem possíveis, que são muito mais econômicos. Os POAs podem complementar os tratamentos biológicos na degradação oxidativa de substâncias tóxicas que entram ou deixam o estágio biológico (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Outro aspecto que deve ser considerado é a concentração de contaminantes nos efluentes. Quando suas quantidades forem muito elevadas, grandes quantidades de reagentes caros seriam necessárias em POAs.

#### 2.4.1 - O processo Fenton

Há aproximadamente cem anos, H. J. H. Fenton descobriu que usando peróxido de hidrogênio e ferro, dissolvido como catalisador, era possível oxidar facilmente moléculas orgânicas. Não eram necessários equipamentos complicados, pressões altas ou temperaturas elevadas (BIGDA, 1995).

A combinação do íon Fe (II) com o  $H_2O_2$  é uma forma muito simples de se produzirem radicais hidroxila, não sendo necessários nem reagentes nem equipamentos especiais. Este

processo é muito interessante no tratamento de efluentes, pois o ferro é um elemento abundante e não tóxico e o peróxido de hidrogênio é fácil de manusear e não agride o meio ambiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).



O segredo do processo é a alta reatividade do radical hidroxila, ele é duas vezes mais reativo do que o cloro, com o potencial de oxidação entre o oxigênio atômico e o flúor, conforme mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3:** Potencial de oxidação de alguns oxidantes

Espécie	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridroxila	1,7
Permanganato	1,68
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

(Fonte: LEGRINI *et al.*, 1993).

Os radicais hidroxila produzidos pela reação (1) pode reagir com outros íons  $Fe^{2+}$ , segundo a reação (2):



Os íons  $Fe^{3+}$  decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio seguindo um mecanismo de radicais que envolvem os radicais hidroxilas e hidroperoxila (CHAMARRO *et al.*, 2001):



Existem três fatores importantes que afetam a velocidade da reação Fenton:

- A concentração de peróxido;
- A concentração de ferro;
- O pH.

A concentração de peróxido é importante para se obter uma maior eficiência na degradação enquanto que a concentração de ferro é importante na cinética da reação (KANG e HWANG, 2000; CHAMARRO et al., 2001).

A extensão da oxidação é determinada pela quantidade de peróxido presente no sistema. A eliminação total do carbono orgânico requer grandes quantidades de oxidante e/ou grandes tempos de residência. A oxidação parcial dos compostos tóxicos pode aumentar a biodegradabilidade (CHAMARRO et al., 2001).

A reação Fenton só é eficiente para valores de pH em torno de 3. Seu desempenho diminui rapidamente, à medida que o pH aumenta (KANG e HWANG, 2000; HU et al., 2001). Como o pH da maioria dos efluentes está entre 6 e 8, é necessário acidificar o meio antes da reação. Uma outra possibilidade seria trocar o metal catalisador por um outro capaz de gerar radicais hidroxila com  $H_2O_2$  em meio praticamente neutro. Um metal que tem este comportamento é o cobre (II) na presença da luz UV (HU et al., 2001).

De acordo com BIGDA (1995), o processo Fenton é utilizado em diversos ramos da indústria de processos químicos, conforme mostrado a seguir:

- Águas de processo da manufatura ou processamento de produtos químicos, farmacêuticos, fotoquímicos, inseticidas, corantes e tintas, explosivos (TNT, RDX);
- Resíduos de refinarias de petróleo e 'terminais de combustível', como o fundo de tanques, correntes diluídas de BTX, correntes de fenol;
- Resíduos de especialidades químicas, como na manufatura de plásticos e adesivos (fenol, formaldeído), tratamento de madeira (creosote, cobre), tintas (fenol, ácido fórmico);
- Tratamento de efluentes tóxicos (perigosos) e
- Tratamento da água subterrânea e do solo.

O reagente Fenton é capaz de destruir compostos tóxicos de efluentes como os mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Compostos que podem ser oxidados pela reação Fenton.

Fórmico	Benzeno
Glucônico	Clorobenzeno

Láctico	Clorofenol
Málico	Diclorofenol
Propiônico	Hidroquinona
Tartárico	p-nitrofenol
Benzil	Fenol
Terc-butil	Tolueno
Etanol	Triclorofenol
Etilenoglicol	Xileno
Glicerol	Trinitrotolueno
Isopropanol	Anilina
Metanol	Aminas Cíclicas
Propenol	Dietamina
Acetaldeido	Dimetilformamida
Benzaldeido	EDTA
Formaldeido	n-propilamina
Tricloroacetaldeido	Explosivos
Glioxal	Tetrahidrofurano
Isobutilaldeido	Metil-etil-cetona
Antraquinona	Dihidroxiacetona
Diazo	Monoazo

(Fonte: BIGDA, 1995).

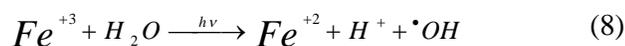
Nem todas as espécies químicas são oxidadas pelo processo Fenton. Podemos citar alguma dessas substâncias: acetona, ácido acético, ácido maléico, ácido malônico, ácido oxálico, clorofórmio, n-parafinas, tetraclorocarbono, tetracloroetano, tricloroetano (BIGDA, 1995; CHAMARRO *et al.*, 2001).

### 3.4.1.1 O processo foto-Fenton

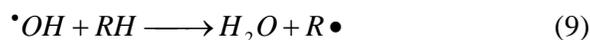
A velocidade de degradação da substância orgânica poluente com reagentes Fenton é fortemente acelerada pela irradiação de luz UV-VIS (KIM *et al.*, 1997, ANDREOZZI *et al.* 1999). Isto é uma extensão do processo Fenton, no qual é aproveitada irradiação UV-VIS com comprimento de onda superior a 300 nm.

O processo foto-Fenton pode ser descrito como uma combinação de  $H_2O_2$  com íons  $Fe^{2+}$ , em presença de radiação UV. De acordo com KRUTZLER *et al.* (1999) e KIM e VOGELPOHL (1998), a primeira etapa do processo consiste na reação de Fenton (1).

Os complexos íons  $Fe^{3+}$  pela ação da radiação UV (8), sofrem reações fotoquímicas, reduzindo-se ao seu número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o  $H_2O_2$ , conforme a reação (1), promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxilas.



Os radicais hidroxila formados reagem com as espécies orgânicas presentes no meio (RH), promovendo a oxidação das mesmas, conforme pode ser observado na reação (9).



Existem diversos fatores que afetam a reação foto-Fenton, como a fonte de irradiação, o pH do meio, a quantidade de peróxido e de íons ferro adicionados, conforme explicado nas subseções seguintes.

### 3.4.1.2 Efeito da fonte de irradiação de UV

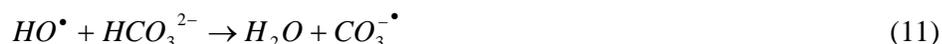
Os radicais  $\cdot OH$  podem ser obtidos tanto pela reação catalítica com o íon ferro quanto pela luz UV. A degradação na presença da luz UV é até três vezes maiores do que na reação Fenton tradicional. A irradiação UV contribui na fotólise dos íons complexos ferro (III) e na formação de radicais  $\cdot OH$ . Na presença de peróxido, os íons Fe (II) regenerados da fotólise dos íons Fe (III) são reoxidados pelo peróxido e produzem novos radicais OH, de modo que a oxidação dos compostos orgânicos é acelerada (KIM *et al.*, 1997).

### 3.4.1.3 Efeito do pH

O valor do pH tem um efeito muito importante no potencial padrão de redução dos radicais  $\cdot OH$ , além de sua grande influência na concentração de carbono inorgânico (Kim *et al.*, 1997).

Segundo BUXTON *et al* (1984), o potencial padrão de redução do radical hidroxila é 2,7v em pH ácido e 1,8v em pH alcalino. Assim sendo, em pH alcalino a taxa de reação da oxidação total dos orgânicos contidos no meio reacional pode ser prejudicada em comparação com a mesma reação realizada em meio ácido no qual o potencial de oxi-redução é maior.

Os radicais OH são consumidos a uma alta velocidade na reação secundária pelos íons carbonato ou bicarbonato (reações 10 e 11):



Para garantir uma grande disponibilidade de radicais OH para a destruição dos poluentes orgânicos, é muito vantajosa a remoção de carbonatos dos efluentes a serem tratados. O carbono inorgânico pode ser facilmente removido controlando o pH. Quanto menor o pH, menor a quantidade de carbono inorgânico.



Para valores baixos de pH, a degradação dos efluentes é maior. Em meios ácidos, a decomposição do peróxido de hidrogênio para a produção de radicais OH tem a mesma tendência da degradação do carbono orgânico, ou seja, quanto mais ácido o meio, maior a degradação. Se o meio se tornar básico, a decomposição do peróxido aumenta bruscamente, enquanto a degradação do carbono orgânico continua diminuindo. Este aumento ocorre devido à auto-decomposição do peróxido e não devido a degradação do efluente em si.

Com valores de pH superiores a 3, ocorre a precipitação do Fe (III) a oxihidróxidos de ferro ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ). Em meios com pH igual a 5,5, ocorrem incrustações no tubo, diminuindo drasticamente a taxa de degradação, pois estas incrustações prejudicam a transmissão da luz UV à água, não ocorrendo assim a reação foto-Fenton (KIM *et al.*, 1997).

#### 3.4.1.4 Efeito do peróxido

Adicionando-se ao sistema de 0 a 50% de peróxido acima da quantidade estequiométrica com relação ao produto orgânico que se deseja degradar. Isto ocorre devido ao efeito dos radicais  $\bullet OH$  adicionais produzidos tanto pela reação dos complexos do íon Fe (III) quanto pelo efeito direto da irradiação UV nas moléculas dos poluentes. Mesmo sem a adição de peróxido, a degradação é superior à quantidade teórica, o que mostra o efeito dos íons Fe (II). Os íons Fe (II) adicionados são oxidados pelo oxigênio dissolvido e produzem íons Fe (III) e ânions superóxido, o qual produz peróxido de hidrogênio na reação com o  $H^+$  (reações 13 e 14), KIM *et al.*, (1997).



Os íons Fe (III) formados sofrem hidrólise, formando complexos do hidróxido de ferro (III) que produzem radicais OH pela reação de fotólise. A degeneração sem adição de peróxido

pode ser atribuída à fotólise do complexo de hidróxido de ferro (III) e à fotólise direta dos compostos orgânicos.

A adição de peróxido excedendo a quantidade estequiométrica não aumenta a degradação, provavelmente devido à autodecomposição do peróxido em oxigênio e água e à recombinação dos radicais OH (reações 15 e 16):



Uma vez que o radical  $HO^\bullet$  reage com o peróxido, este mesmo contribui para a diminuição dos radicais  $HO^\bullet$ . O peróxido, dessa forma, deveria ser adicionado à concentração ótima, que fornece a maior degeneração.

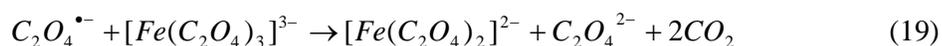
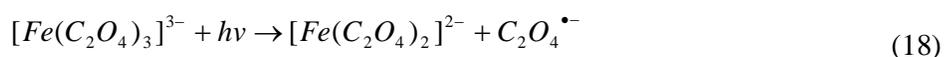
### 3.4.1.5 Efeito dos íons de ferro adicionados

O aumento da relação entre a quantidade de ferro e de peróxido adicionados aumenta a taxa de degradação até um ponto máximo, permanecendo constante posteriormente. A adição de quantidades muito grandes de ferro resulta em uma turbidez marrom que dificulta a absorção da luz UV, requerida na fotólise, e causa a recombinação dos radicais OH, segundo a reação (17):



É desejável que a relação entre as concentrações  $H_2O_2:Fe(II)$  seja a menor possível a fim de se evitar a recombinação e de se diminuir a formação de precipitados pelo complexo de ferro. Mesmo sem a adição de Fe (II) ocorre a degradação dos efluentes devido à fotólise do peróxido e à fotólise direta dos poluentes orgânicos (KIM *et al.*, 1997).

Uma melhoria dos processos Fenton foto assistidos é o sistema UV-VIS/ferrixalato/ $H_2O_2$  que tem se mostrado mais eficiente do que o sistema Foto-Fenton na degradação de poluentes orgânicos (ANDREOZZI, 1999):



A adição de ferroxalato a soluções ácidas gera dióxido de carbono e íons  $\text{Fe}^{2+}$  livres ou complexados com oxalato, que em combinação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fornece uma fonte contínua de reagente Fenton. A energia necessária para tratar o mesmo volume de um determinado efluente por este processo é cerca de 30% da energia requerida por um sistema foto-Fenton. A alta eficiência deste sistema deve-se ao fato do ferroxalato absorver radiação em uma faixa maior de comprimentos de onda (200-400nm), utilizando, desta forma, a radiação UV-VIS mais eficientemente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

## 2.5 - Oxidação Úmida Catalítica

Uma larga porção de resíduos gerados por indústrias químicas e relacionados está na forma de corrente aquosa. Em muitos casos, essas correntes aquosas contêm componentes orgânicos em concentrações tão pequenas que a recuperação econômica não é possível, já as concentrações são bastante altas para poluir o meio ambiente, se eles são liberados sem tratamento. Nesses casos, é necessário usar técnicas menos convencionais como oxidação química para remover os poluentes. Porém, essas técnicas podem ser proibitivamente caras quando usadas para alcançar completa oxidação de todos os orgânicos presentes na corrente residual. Uma alternativa possível e menos cara é a oxidação parcial dos orgânicos para componentes intermediários os quais são agradáveis para o tratamento biológico (JERONIMO, 2003).

A fase líquida térmica ou oxidação úmida de ar tem sido demonstrada como sendo uma tecnologia eficiente para tratar uma variedade de correntes aquosas diluídas. Porém, as condições de reação requeridas para alcançar a oxidação são severas, estando tipicamente na extensão de 200-300 °C e 70-130 bar. A oxidação de soluções aquosas diluídas de poluentes orgânicos utilizando oxigênio sobre um catalisador sólido oferece uma alternativa para a oxidação úmida não catalítica como um meio de purificação de águas residuais. Nestes processos orgânicos são oxidados a gás carbônico e água em um reator trifásico em temperaturas e pressões mais baixas que nos processos térmicos não catalisados (SANTIAGO, 2004).

A rigor, é uma combustão onde a matéria orgânica presente é transformada em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sendo ocorrida em fase líquida à temperatura e pressão controladas.

A técnica da oxidação úmida envolve o contato dos poluentes com o oxigênio do ar dissolvido no líquido, cuja elevação de temperatura o torna mais eficiente. A oxidação úmida

também é conhecida como degradação térmica, quando a reação não é impulsionada pela presença de um elemento catalisador.

Para incrementar essas reações faz-se uso de catalisadores metálicos a fim de aumentar a velocidade de reação, pela redução da energia de ativação do sistema. Os catalisadores para oxidação úmida deverão apresentar as seguintes propriedades:

- Exibir alta velocidade de oxidação; em muitos casos, a reação é limitada pela difusão e assim a velocidade será aumentada pelo melhor contato entre as fases;
- Ser não seletivo e exibir oxidação completa;
- Ser químico e fisicamente estável em solução aquosa quente;
- Manter uma alta atividade para um uso prolongado em temperaturas elevadas;
- Ser mecanicamente forte e resistente ao atrito.

A atividade do catalisador pode exprimir-se pela velocidade da reação que ele catalisa, embora outras medidas de atividade relativa sejam por vezes usadas:

- A temperatura necessária para atingir uma conversão fixada;
- A temperatura necessária para obter uma dada especificação do produto;
- A conversão obtida em condições pré-fixadas das variáveis processuais;
- O tempo de contato para o qual se obtém, com um dado reator, uma conversão pré-fixada;
- Constantes cinéticas.

Em geral, os catalisadores sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil pelo que pode ser conveniente exprimir a atividade pelo quociente  $r/r_0$ , em que  $r$  é a velocidade da reação nas condições atuais, e  $r_0$  é a velocidade obtida com a carga de catalisador novo, medida nas mesmas condições operacionais. Neste trabalho, as condições operacionais envolvidas no emprego dessa técnica serão otimizadas para o sistema estudado.

## 2.6 - Adsorção

O fenômeno da adsorção, conforme relata a literatura específica, é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes

---

quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento – em observações experimentais.

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento da indústria, em especial, registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, como de domínio público, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos, inclusive no tratamento de águas e efluentes.

Exemplos, dentre os mais comuns, de tais processos são os chamados processos de purificação, onde se utiliza geralmente uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida, como por exemplo, de um efluente industrial. Quando os componentes a serem adsorvidos estão presentes em baixas concentrações e possuem baixo valor agregado geralmente não são recuperados, tais cenários amplificam a utilização desta técnica.

A separação de misturas em duas ou mais correntes, enriquecidas com espécies as quais se deseja recuperar é uma aplicação mais recente dos processos adsorptivos e que vem desenvolvendo-se muito nos últimos anos devido à capacidade destes processos realizarem separações importantes em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente ou onerosa.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

A adsorção é um dos fenômenos de transporte e a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um gás ou um líquido e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido são maiores nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido.

Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e a concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorptivo).

Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução. Quanto maior a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na superfície da solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Desta forma, quanto maior for a tendência de um soluto em diminuir a tensão superficial, maior será a tendência do mesmo em se dirigir a superfície da solução.

Na prática, porém, não se faz necessária a presença de um sólido adsorvente para que se possa dizer que está havendo adsorção. O fato do soluto ter a capacidade de diminuir a tensão superficial da solução em relação à do solvente puro já faz com que ele possua tendência espontânea de dirigir-se para a superfície da solução, e só esse simples fato já caracteriza o fenômeno de adsorção. Diz-se então que o soluto está sendo adsorvido pela superfície da solução.

Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes.

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio.

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial

específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsorptivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares.

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativado, sílica-gel e alumina – apresentam áreas específicas entre 200-1000 m<sup>2</sup>/g, e uma faixa de distribuição de tamanho de poros bem ampla, enquanto que as peneiras moleculares, por serem materiais cristalinos apresentam um tamanho de poro de ordem de grandeza molecular definido pela estrutura cristalina, e que praticamente não varia. Quanto ao tamanho dos poros, estes podem classificar-se em três categorias, conforme sugere a IUPAC:

- Microporos: diâmetro < 2nm
- Mesoporos: diâmetro 2- 50nm
- Macroporos: diâmetro > 50nm

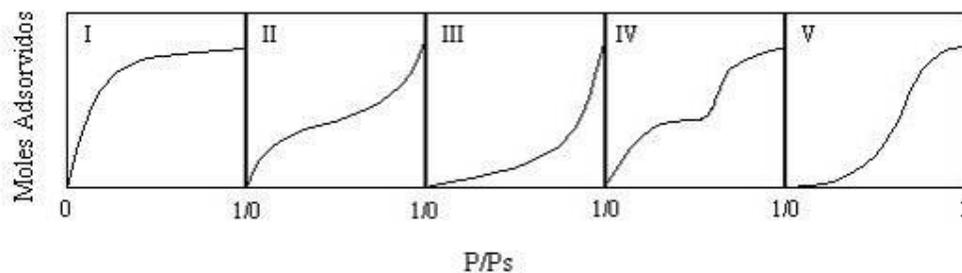
A sílica-gel é formada quando um silicato solúvel é neutralizado por ácido sulfúrico, retirando-se a água um sólido poroso é obtido. Sua composição química pode ser expressa como SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. Sua principal aplicação industrial como adsorvente é a retirada de umidade de correntes gasosas, mas também foi utilizada na separação de compostos aromáticos de parafínicos e naftênicos no processo Arosorb (patente específica).

A alumina ativada é constituída de óxido de alumínio e é comumente obtida da bauxita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O). Sua aplicação industrial mais importante também é na desidratação de correntes gasosas e em algumas purificações específicas de correntes líquidas.

O carvão ativado é um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados atualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação. Geralmente é produzido pela decomposição térmica de material carbonáceo seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono em temperaturas elevadas. Sua superfície possui afinidade com substâncias de caráter orgânico, conferindo-lhe sua principal aplicação atualmente, a descontaminação de água destinada ao consumo humano. Utilizando-se de técnicas modernas de ativação é possível produzir um novo material chamado peneira molecular de carvão – um carvão ativado com estreita distribuição de tamanho de poros, na faixa observada nas peneiras moleculares. Uma utilização em larga escala destas peneiras moleculares de carvão é na separação de gases.

A distribuição do sorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente. A informação daí retirada é importante na estimação da quantidade total de adsorvente necessária para certo processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo.

A Lei de Henry é bastante útil para baixas concentrações de sorbato, mas ao aumentar-se gradativamente esta concentração, aumentam as interações entre as moléculas adsorvidas e ocorre uma saturação na fase adsorvida. Logo, com o aumento das concentrações as isotermas podem tomar formas mais complexas. Uma classificação dos diferentes tipos de isotermas universalmente empregada é a classificação de Brunauer, que as divide em cinco diferentes tipos (Figura 1). Adsorção em sólidos microporos geralmente apresenta isotermas do tipo I; as formas mais complexas estão associados com adsorção multicamada e/ou com variações do tamanho dos poros. Muitos modelos matemáticos de isotermas de adsorção encontram-se reportados na literatura para correlacionar dados de equilíbrio para os vários tipos de isotermas existentes.



**Figura 1:** Classificação de Brunauer das Isotermas

As isotermas do tipo I, que são as mais comuns, são geralmente representadas pelo modelo de Langmuir:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bp}{1+bp} \quad (24)$$

onde  $q_s$  é o limite de saturação e  $b$  uma constante de equilíbrio que está diretamente relacionada com a constante de Henry ( $K^1 - bq_s$ ). Este modelo foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde o calor de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida. Entretanto, por sua simplicidade e versatilidade, este modelo é amplamente empregado para representar isotermas do tipo I, com bons resultados, mesmo quando tais condições não são satisfeitas.

O modelo de Langmuir pode ser estendido para a adsorção em sistemas binários ou multicomponentes:

$$\frac{q_1}{q_{s,1}} = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \dots}; \quad \frac{q_2}{q_{s,2}} = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \dots} \quad (25)$$

A equação (25) mostra que a adsorção do componente 1 na pressão parcial  $p_1$  é reduzida na presença do componente 2 devido à competição entre as duas substâncias. Para que esta expressão seja consistente termodinamicamente, as concentrações de saturação da monocamada para os dois componentes devem ser iguais, condição que geralmente não é satisfeita para sistemas reais. Devido à dificuldade de se obter dados experimentais para sistemas multicomponentes, muitas vezes estes são estimados a partir de isotermas monocomponentes.

Depois de conhecido o equilíbrio de adsorção entre os componentes da mistura a ser separado, o próximo passo para a modelagem e projeto de tal processo é conhecer as resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente.

Um adsorvente poroso em contato com uma fase fluida pode apresentar três diferentes resistências a transferência de massa: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos e resistência à difusão nos microporos. Dependendo das características de cada sistema particular, uma destas resistências pode ser dominante, sendo as demais desprezíveis, ou pode ter-se a necessidade de considerar uma combinação de tais fatores.

A resistência à transferência de massa no fluido externo relaciona-se com as características hidrodinâmicas do sistema, que determinam a camada laminar que envolve a partícula sólida. Na região dos macroporos os mecanismos de difusão podem ser diversos, entre os quais: difusão molecular, difusão Knudsen, difusão na superfície e fluxo Poiseulle. Em fase gasosa a difusão Knudsen e a difusão na superfície são os mecanismos dominantes, enquanto que em fase líquida a difusão molecular parece ser a mais importante (RUTHVEN,

1994). A difusão nos microporos está associada com efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos que tomam a mesma ordem de grandeza.

Ao considerar-se a adsorção em colunas recheadas com adsorvente pelos quais está escoando um fluido, o efeito da resistência à transferência de massa pode ser expresso de três maneiras (CAVALCANTE, 1998):

Modelos de força motriz linear:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = a_p k_L (C - C^*) \quad (26)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = a_p k_L (q^* - q) \quad (27)$$

Onde  $k_L$  é o coeficiente global de transferência de massa,  $a_p$  é a superfície específica do pellet adsorvente e  $q^*$  e  $C^*$  são as concentrações de equilíbrio com  $q$  e  $C$ , respectivamente.

**Modelos de difusão no macroporo:**

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left( D_p r_p^2 \frac{\partial C}{\partial r_p} \right) \quad (28)$$

onde  $D_p$  representa a difusividade no macroporo e  $R_p$  a coordenada radial na partícula do adsorvente.

**Modelos de difusão no microporo:**

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r_m} \left( D_c r_m^2 \frac{\partial q}{\partial r_m} \right) \quad (29)$$

onde  $D_c$  representa a difusão intracristalina no interior dos microporos e  $r_m$  a coordenada radial no cristal microporoso.

Muitos métodos experimentais e/ou correlações existem na literatura para estimar parâmetros de transporte de massa. Deve-se ter um conhecimento prévio das características do sistema que se está trabalhando para que tais efeitos de resistência a transferência de massa possam ser avaliados. É comum em sistemas reais agrupar os efeitos acima em uma única constante de transferência de massa, considerando-se resistências em série.

Neste trabalho será feito o emprego de diferentes adsorventes, avaliando sua eficiência na remoção dos poluentes dos efluentes estudados.

## 2.7 - Estado da Arte

Há praticamente vinte anos, as reações fotocatalíticas apareceram na literatura científica, quando elas foram propostas como uma via para promover a separação do hidrogênio molecular do oxigênio molecular da água, utilizando a radiação solar. Na década de 80 alguns autores propuseram uma possível degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes por via fotoquímica (GALVÃO, 2003).

O estudo de tratamentos para efluentes industriais tem ganhado bastante força nos últimos anos. Um dos fatores que mais impulsionam este tipo de estudo reside na escassez crescente de água potável existente no globo terrestre, fato este que motiva o surgimento de novas leis ambientais, contendo padrões para a emissão de poluentes, cada vez mais rigorosos (NOGUEIRA *et al*, 1997).

SERRANO e LASA (1997) comprovaram que os reatores com lâmpadas artificiais, estes devem ser anulares, pois recebem a radiação, imprescindível para o processo foto-Fenton, por igual em todos os pontos do reator.

O processo foto-Fenton é bastante adequado a reações homogêneas, tendo como maior problema a necessidade de se processar a reação em meio ácido (CHEN *et al*, 1997), trazendo custo de acidificação antes do processo e posterior neutralização do meio.

CHEN, RULKENS e BRUNING (1997) encontraram, para a degradação do fenol, como pH ótimo, o valor de 3,5. A um pH superior a 4 os íons de ferro começam a precipitar, na forma de hidróxidos (MARTYANOV *et al*, 1997; PEREZ, 2002).

CORSEUIL e MARINS (1998) estudaram os efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas e constataram que a gravidade dessas contaminações depende do risco da mesma atingir uma fonte receptora como, por exemplo, um poço de abastecimento de água. No entanto, a prevenção de vazamentos por falhas na estrutura, corrosão, derramamentos e transbordamentos, sempre será mais adequada e economicamente mais viável do que a remediação.

SILVA (2001) estudou a aplicação do processo Foto-Fenton para degradação de gasolina de refinaria em reator com lâmpada UV e em reator solar tipo filme. Os resultados mostraram que o processo é viável para o tratamento de efluentes contendo hidrocarbonetos alifáticos, inclusive na presença de sais.

GALVÃO (2003) estudou a contaminação de águas subterrâneas por vazamentos de óleo diesel em postos de combustíveis, onde relata que este tema vem merecendo cada vez

mais atenção tanto da população em geral como dos órgãos estaduais de controle ambiental. O processo Foto-Fenton tem sido bastante investigado, como via de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, presentes em efluentes industriais. O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do diesel por processo Foto-Fenton. Os experimentos foram realizados num reator fotoquímico, utilizando como fonte de luz uma lâmpada de mercúrio de média pressão (importada e nacional). Para este fim foi realizado um planejamento experimental com 2 variáveis, concentração de  $H_2O_2$  (5 – 50 mM) e concentração de Fe (0,01 – 0,1 mM) e 2 níveis, no qual a variável resposta foi a redução do carbono orgânico total, através de medidas de TOC (TOC 5000, Shimadzu, Japan). Os resultados experimentais demonstram que o processo Foto-Fenton é viável para o tratamento de efluentes aquosos contendo diesel, obtendo-se uma remoção do carbono total em torno de 95%. Um modelo baseado em redes neurais artificiais foi aplicado para a representação dos dados obtidos experimentalmente.

BARRETO *et al* (2004) de posse dos resultados e interpretação dos dados obtidos para o estudo de viabilidade de tratamento biológico de efluente de indústria de beneficiamento da castanha de caju pela ação fúngica, concluiu que as espécies fúngicas utilizadas nessa pesquisa foram capazes de realizar tratamento eficiente de efluentes industriais oriundos dos processos de beneficiamento da castanha de caju, uma vez que todos os fungos mostraram-se igualmente hábeis no tratamento das águas residuárias estudadas, além de terem sido atingidos níveis de remoção de 98% para os compostos causadores de DQO. A relação  $DQO/DBO \gg 2$  (maior que 2) mostrou que o efluente estudado pode ser tratado por processos biológicos, desde que em sistemas adaptados biologicamente.

Considerando os estudos para utilização de processos oxidativos avançados a principal referência se torna SOUZA (2005) que estudou a degradação Foto-Fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju. Nesse estudo foi considerado um reator com refluxo aberto, onde as propriedades de análise da cinética foram prejudicadas. De toda forma, o autor concluiu alguns cenários positivos quanto ao uso dessa técnica, a saber:

- a) Os resultados experimentais indicaram um ótimo desempenho do processo foto-Fenton em relação da degradação do Carbono Orgânico Total (TOC);
- b) A metodologia usada forneceu um bom desempenho, porém, o autor não se referiu a nenhuma aplicação prática para definir tais níveis;
- c) Os níveis de degradação foram de 80 a 95%;
- d) Foi verificado o nível de irradiação necessário para remover 30% do COT inicial como sendo de 49 minutos;

- e) Os níveis ótimos de pH foram de 3 e 3,4;
- f) O reator de Quartzo favoreceu a penetração da radiação e melhor desempenho do processo;
- g) O sistema foto-Fenton pode ser aplicado antes do tratamento biológico para remoção de substâncias refratárias, tóxicas que possam inibir as culturas biológicas. Essa é o apontamento final do estudo.

Com base em SOUZA (2005) a metodologia de utilização das técnicas de Fenton, Foto-Fenton e UV-peróxido foram dimensionadas, em termos de equipamentos, condições operacionais e uso de reagentes.

SILVA *et al* (2006) estudaram o uso de reator aeróbio sequencial em batelada (RSB) para tratamento de efluente da indústria de castanha de caju. O lodo aclimatado do RSB apresentou relação DQO/DBO igual a 14,1 ( $\pm 1,4$ ), com DBO média de 1.469 mg/L ( $\pm 558$ ) e DQO de 20.227 mg/L ( $\pm 6.840$ ). Houve remoção bem definida de DQO (81%),  $\text{NO}_2^-$  (20%),  $\text{NO}_3^-$  (45%) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (41%). A constante de velocidade de remoção de DQO foi de 0,46/hora, considerando cinética de 1ª ordem. Em estudos futuros, foi sugerido ser investigada a influência do tempo de detenção hidráulico (TDH) sobre a cinética de degradação. Enquanto a remoção de nitrogênio ocorreu por nitrificação seguida de desnitrificação, a de sulfato ocorreu provavelmente por dissimilação, resultante do metabolismo microbiano. Houve conservação de ortofosfato e CE, de maneira que os resultados nos afluentes foram praticamente os mesmos que no efluente tratado. O emprego de RSB é uma alternativa promissora no tratamento de efluente de indústria de castanha de caju. É possível obter elevada remoção de matéria orgânica. Entretanto, são necessários estudos mais aprofundados sobre a remoção de nutrientes e a otimização de parâmetros operacionais, especialmente o TDH.

VIDAL *et al* (2009) estudou a influência do “tamanho do inóculo” na eficiência do tratamento de água residuária da indústria da castanha de caju por fungos em reatores em batelada. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que, apesar do reator RFII ter sido inoculado com uma maior concentração de esporos, aparentemente, houve eficiência similar quanto ao tratamento da água residuária em questão pelo reator RFI, particularmente, na redução da concentração de fenóis. Isto mostra a viabilidade do emprego da concentração menor de esporos como inóculo, representando uma economia do material utilizado como inóculo, o que em escala real é de grande importância para viabilização de futuros tratamentos biológicos. O que aponta a inoculação como uma alternativa ao tratamento desses efluentes, sendo essa técnica aderida a proposta dessa tese.

---

**CAPÍTULO 3:**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**

---

## 3. Materiais e Metodologia Experimental

### 3.1 - Materiais

#### 3.1.1 - Agentes coagulantes e adsorventes

Foram utilizados nos testes de coagulação e adsorção materiais oriundos de resíduos agroindustriais, a saber: carvão ativado oriundo de resíduos de coco, fibras de coco verde tratada e quitosana obtida a partir de carapaças de crustáceos.

No caso da quitosana, utilizou-se também, a do tipo comercial, com características “para análise” (PA), fornecida pelo laboratório Sigma-Aldrich. Sua utilização foi feita mediante solução aquosa previamente acidificada com ácido acético (PA) fornecido pela MERCK do Brasil. A solução padrão utilizada consistia em uma concentração de 1000 mg de quitosana por litro de solução acidificada.

#### 3.1.2 - Outros Materiais

As curvas de calibração dos métodos de determinação de açúcares foram levantadas com sacarose comercial P.A. (VETEC). Para as curvas de calibração da cromatografia líquida, utilizou-se o Fenol da marca Sigma-Aldrich.

Os reagentes utilizados para a realização dos ensaios experimentais foram adquiridos junto ao laboratório Sigma-Aldrich, a saber: sulfato ferroso heptahidratado 99% ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30% e para a acidificação, ácido sulfúrico 98% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A solução inibidora da reação Foto-Fenton consistiu numa mistura soluções de iodeto de potássio (KI; 99%), sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 97,5%) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Os catalisadores  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{O-TiO}_2$ ,  $\text{MnO-TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{CuO-TiO}_2$  foram fornecidos pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Roraima. O catalisador  $\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$  foi fornecido pelo Departamento de Engenharia Química, oriundo do trabalho de pesquisa de SANTIAGO Jr (2004). Todos os reagentes empregados foram de classe analítica do laboratório Sigma-Aldrich® e foram usados sem purificação adicional.

### 3.1.3 - Equipamentos

Para os ensaios de adsorção e coagulação, utilizou-se um *Jartest*, composto por 6 jarros de 1,5 litros cada. Com sistema de controle de rotação e iluminação para evidenciar os processos de reação. O sistema permite a coleta de material sobrenadante.

Para o processamento da reação de oxidação úmida, foi utilizado um reator de leito de lama com controles de temperatura, agitação e pressão.

Os ensaios fotoquímicos foram realizados em reator idealizado para esta pesquisa, cujo esquema será mostrado a seguir, em conjunto com os procedimentos adotados nos testes.

Os ensaios de Fenton foram realizados em becker de 1,5 litro, com agitação eletromagnética.

Para os experimentos de ensaios de tratamento biológico, utilizou-se um sistema de recipientes de 300 mL isolados para os testes anaeróbicos (de forma que, para cada caracterização descarta-se um dos recipientes do teste) e um reator com agitação e aeração mecanizada para os testes aeróbicos, neste caso com um sistema para amostragem contínua.

Os ensaios agudos e crônicos de ecotoxicologia foram realizados com a utilização dos microcrústaceos *Ceriodaphnia silvestrii* e *Daphnia similis*.

Para a realização das determinações analíticas, foram utilizados:

- Cromatógrafo – HPLC (LSP2 da SHIMATZU);
- Granulômetro a laser (CILAS 1180);
- Espectrofotômetro digital (PHARMACIA LKB – ULTROSPEC III).

## 3.2 - Metodologia experimental

### 3.2.1 - Etapas do trabalho

Para desenvolver o estudo de tratabilidade dos efluentes oleosos, alvos deste trabalho, foram executadas as seguintes etapas:

- a) Realização de testes entre as técnicas disponíveis para monitoramento dos níveis de matéria orgânica presentes num determinado efluente, de forma a definir qual o melhor parâmetro para acompanhamento das cinéticas de degradação e padronização dos monitoramentos realizados;

- b) Caracterização dos efluentes mediante a concentração dos principais poluentes envolvidos, fazendo correlação direta aos pontos de geração na atividade industrial de referência do estudo;
- c) Ensaios para avaliação da tratabilidade por métodos biológicos, tanto em ambiente anaeróbico quanto no aeróbico, avaliando-se o efeito da inoculação com esgoto sanitário, a utilização de bioaditivos comerciais e as cinéticas de biodegradação individuais desses processos;
- d) Avaliação da aplicabilidade das técnicas de oxidação úmida por meio da utilização de um reator de leito de lama, avaliando-se o efeito de diversos catalisadores e do processo natural de oxidação em altas pressões e temperaturas;
- e) Avaliação de técnicas fotoquímicas aplicadas ao tratamento dos efluentes, mediante o acompanhamento cinético e variáveis de controle. O estudo foi focado para as técnicas com a aplicação direta do reagente de Fenton, sua variação frente ao uso da técnica de Foto-Fenton e o método de junção do peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, denominado de UV-Peróxido;
- f) Aplicação de resíduos agroindustriais processados aplicados ao tratamento físico, por meio da adsorção (ou coagulação) dos contaminantes dos efluentes;
- g) Otimização das condições operacionais de cada técnica e a correlação com a aplicabilidade para o tratamento dos efluentes pesquisados;
- h) Estudo de rotas de tratamento combinadas, entre as técnicas avaliadas, de forma a simular de forma prática a inter-relação de pré e pós-tratamentos – em especial, para a alimentação de parâmetros para os estudos de viabilidade técnica e econômica;
- i) Definição dos níveis de Ecotoxicidade das rotas combinadas que apresentaram viabilidade na remoção dos principais contaminantes;
- j) Estudo de viabilidade técnica e econômica para definição da matriz de decisões sobre as melhores aplicações a serem consideradas para esse tipo de efluente, considerando as destinações finais desses. Em especial, definindo os possíveis reusos, reciclados e destinação final.

### **3.2.2 - Efluentes real/sintético e caracterização**

Os efluentes foram coletados em uma indústria de beneficiamento de castanha de caju localizada no município de São Paulo do Potengi-RN, com capacidade de processamento de

20 toneladas/dia e com uma força de trabalho de 400 pessoas, operando em 24 horas por dia, 7 dias por semana.

O ponto de coleta consistiu da saída do sistema de tratamento primário, separador água-óleo (SAO), onde, daí, os efluentes seguem para o tratamento biológico complementar. Esses efluentes foram devidamente caracterizados, quando do seu ponto de geração nos processos existentes na indústria.

Para um melhor conhecimento do processo produtivo e das fontes de geração dos efluentes foram coletadas amostras compostas, distribuídas em diferentes intervalos regulares de tempo, dos efluentes gerados nos processos de umidificação e lavagem das castanhas. Como tais processos são conduzidos em bateladas, os descartes instantâneos forneceram dados para as modelagens e controles operacionais sugeridos para estudos futuros.

Para composição complementar dos testes de otimização foram coletadas amostras de LCC (líquido da castanha de caju) e os efluentes foram sinteticamente preparados, para simular as características dos efluentes reais. Essa ação foi necessária para parametrizar as características dos efluentes, sem comprometer a análise das variáveis de processos, as quais se submeteram as amostras.

O preparo padrão para os efluentes segue dos seguintes passos:

- A amostra consistia em efluente sintetizado obtido pela mistura de LCC e água destilada, formando um volume pré-definido de efluente sintético contendo cerca de 10.000 mg/L de DQO (valor obtido após caracterização inicial);
- Esta mistura era mantida sob agitação por 1 h, e corrigido o pH inicial para os níveis requeridos nos estudos, mediante a adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, em seguida, procedido os ensaios;
- Após a separação das fases, e a conseqüente acomodação dos hidrocarbonetos no interior da solução, a fase aquosa era removida com uma pipeta e filtrada, por duas vezes, com papel de filtro quantitativo (2,0  $\mu$ m), obtendo-se finalmente o efluente sintetizado. Esse método segue de uma adaptação das técnicas utilizadas por Galvão (2003).

### **3.2.3 - Caracterização dos efluentes**

Como procedimento metodológico para a execução desta etapa, as seguintes ações foram executadas: visitas técnicas para apontar e direcionar no fluxograma do processo, conhecimento das variáveis formadoras de efluentes e definição do balanço hídrico da

unidade de processamento de castanhas, seguindo ponto por ponto o processo produtivo. Com isso, obteve-se o conhecimento das variáveis e/ou das interferências nos parâmetros a serem estudados no efluente.

Definido o balanço do processo, foram feitas coletas das amostras das saídas da lavagem e umidificação das castanhas (principais geradores de efluentes), seguindo as normas técnicas para coleta, acondicionamento e transporte das amostras, evitando ao máximo a interferência, nos resultados analíticos.

As amostras nas saídas da lavagem foram coletadas apenas depois do uso, durante o período do descarte. Já as amostras de umidificação foram perfiladas, em amostragem seqüencial com intervalo de tempo constante, para definição da cinética da formação da constituição final dos efluentes (a formação do efluente se dá em 6 a 8 horas de processo).

As amostras da umidificação foram coletadas em intervalos regulares de tempo, que variaram entre a primeira metade da hora à sétima hora do processamento.

Nos dois processos, as amostras foram coletadas em triplicata em 6 amostragens em dias diferentes, assim como a realização dos ensaios analíticos.

A caracterização dos efluentes foi realizada conforme os seguintes parâmetros: DQO (demanda química de oxigênio), acidez, DBO (demanda bioquímica de oxigênio), carbono orgânico total (COT), condutividade, pH, alcalinidade, turbidez, sólidos totais, teor de óleos e graxas, suspensos (fixos e voláteis), nitratos e cloretos, conforme a metodologia preconizada pela APHA (1998).

### **3.2.3.1. Determinação do pH**

O pH foi medido diretamente em potenciômetro DIGIMED modelo DMPH-2, previamente calibrado, segundo as recomendações da APHA (1998).

### **3.2.3.2. Determinação da acidez total (titulável)**

As análises de acidez das amostras foram realizadas segundo segundo as normas da APHA (1998). As amostras foram diluídas e tituladas com solução de NaOH 0,01 N, usando como indicador uma solução alcoólica de fenolftaleína a 1%.

### **3.2.3.3. Teor de Sólidos Totais**

As análises de sólidos totais das amostras foram realizadas por evaporação em estufa modelo 52100-00, marca Coler-Parmer, segundo APHA (1998). Os resíduos obtidos foram calcinados a 550°C e os resultados desdobrados em voláteis e fixos.

### **3.2.3.4. Alcalinidade**

Indica a presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de elementos como cálcio, magnésio, potássio ou amônia. O método utilizado na determinação foi o da titulação potenciométrica, por ser especialmente indicado para efluentes de coloração intensa. A alcalinidade será expressa em termos de mg CaCO<sub>3</sub>/L. O ácido padrão utilizado foi o HCl. O pH para determinação da alcalinidade foi de 4,5.

### **3.2.3.5. Cloretos**

Para determinação da concentração de cloretos presente no efluente, foi utilizado o método de Mohr. A titulação foi realizada com nitrato de prata (0,05 N), indicado pelo cromato de potássio. Os resultados foram expressos em mg Cl/L.

### **3.2.3.6. Turbidez**

Os valores foram medidos, diretamente em um turbidímetro digital modelo HACH DR/2000, previamente calibrado. A diluição utilizada foi padronizada em 5% v/v de efluente.

### **3.2.3.7. Teor de Sólidos Suspensos**

Determinado pelo método gravimétrico, por meio da filtração em Milipore, sucedido de secagem total em estufa. Com a complementação de calcinação a 550 °C por um período de 4 horas obtém-se o resíduo corresponde à fração de sólidos fixos (minerais), e a fração evaporada corresponde ao teor de sólidos voláteis.

### 3.2.3.8. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Determinada pelo método colorimétrico com microdigestão, precedido pela diluição da amostra e método da digestão com dicromato de potássio em meio ácido e titulação com sulfato ferroso amoniacal, segundo APHA (1998).

### 3.2.3.9. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Determinada pelo método manométrico, Oxitop<sup>®</sup>, com apoio do método da diluição e incubação a 20°C - 5 dias.

### 3.2.3.10. Nitrato

Determinado utilizando um espectrofotômetro UV-visível La Motte modelo Smart Spectr e cubetas com 2,5 cm de caminho óptico, para medidas no comprimento de onda de 420 nm.

### 3.2.3.11. Carbono Orgânico Total (COT)

Foi determinada utilizando o analisador TOC (TOC-5000A, Shimadzu). O equipamento de análise do carbono orgânico total (TOC) tem como característica a realização de duas medidas: a medida do teor de carbono total e a medida do teor de carbono inorgânico. O teor de carbono total (TC) corresponde à soma das frações inorgânica e orgânica presentes em uma dada amostra. Esta medida é realizada em um reator de oxidação catalítica (reator TC), presente no analisador de TOC, o qual é percorrido por um gás de arraste (ar sintético de alta pureza com uma vazão de 150 mL/min). Este reator atinge uma temperatura de 680°C, promovendo uma oxidação total, convertendo todo o carbono, presente na amostra, em CO<sub>2</sub>. O gás formado segue então para um detector de infravermelho não-dispersivo (NDIR). O princípio da aplicação deste detector está baseado na propriedade de que moléculas de gases monoatômicos (O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, por exemplo) não absorvem no infravermelho, o que não ocorre para os gases poliatômicos, como é o caso do CO<sub>2</sub>. O teor de carbono inorgânico (IC) corresponde à totalidade de carbono presente na forma de carbonatos e bicarbonatos. Sua medida é realizada em um vaso reacional (reator IC), presente no analisador de TOC, contendo ácido

fosfórico (25%), Este reator é percorrido pelo mesmo gás de arraste anterior. A amostra é injetada neste vaso reacional, ocorrendo a conversão dos carbonatos e bicarbonatos em CO<sub>2</sub>, e segue para o detector de infravermelho não-dispersivo.

A medida do teor de carbono orgânico total (TOC) é simplesmente a diferença entre as duas medidas anteriores:  $TOC = TC - IC$ .

#### **3.2.3.12. Condutividade**

Determinado pela medida direta utilizando condutímetro digital DIGIMED modelo DM-2.

#### **3.2.3.13. Óleos e Graxas**

Determinado pelo método gravimétrico utilizando extrator Soxlet.

#### **3.2.3.14. Curvas de Acidificação e Basicidade**

Uma amostra representativa de efluente foi acrescida de frações de volume de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, mediante acompanhamento das alterações do pH. Com isso, foram obtidas as curvas gerais para determinação das dosagens específicas para correção em um determinado nível de pH.

#### **3.2.3.15. Análise dos Resultados**

A série temporal obtida, com as diversas amostras, foi estatisticamente analisada, visando uma definição da composição e caracterização média do efluente, sendo empregadas análises de frequência, variâncias e testes de médias.

### **3.2.4 - Síntese dos catalisadores**

Para a síntese dos catalisadores K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> e K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>, as quantidades estequiométricas de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e K<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub>, respectivamente, foram calcinadas a 800 °C por 1 h e então a 1200 °C por 30 min.

Os catalisadores MnO-TiO<sub>2</sub> foram preparados por 10 cm<sup>3</sup> do tetrabutox de titânio e 10<sup>-3</sup> mol de MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O dissolvidos previamente em 40 cm<sup>3</sup> da água bidestilada e misturados mecanicamente.

O CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> foi preparado com 10 cm<sup>3</sup> do tetrabutox de titânio e 10<sup>-3</sup> mol do Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

O CuO-TiO<sub>2</sub> preparado com 10 cm<sup>3</sup> do tetrabutox de titânio e 10<sup>-3</sup> mol do Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O), sendo o produto obtido secados no vácuo em 8 h e e então calcinados a 800°C por uma hora.

O catalisador K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> foi sintetizado pelo método da co-precipitação dos óxidos do manganês (iv) e do cério (iv) que segue por calcinações e por oxidação do catalisador na temperatura de 623 K por 3 horas na presença do fluxo de ar (5 mL/min). A impregnação do potássio ao catalisador foi feita com uma solução do precursor (hidróxido de potássio) pelo método úmido durante 24 horas. Após este período, foi realizada desidratação lenta na estufa a 333 K em 24 horas.

### 3.2.5 - Inoculação com esgoto sanitário

Para inoculação dos testes biológicos utilizou-se de esgoto sanitário tratado por sistema de filtro anaeróbio da estação experimental do PROSAB na UFRN. Os níveis de DBO presentes foram de 100 mg/L e um teor de SSV de 250 mg/L.

### 3.2.6 - Avaliação de Técnicas de Determinação de Matéria Orgânica

Para avaliação das técnicas a serem empregadas para controle e monitoramento dos experimentos foram utilizados dois efluentes sintéticos, a saber: uma solução aquosa de sacarose e outra fenólica. As soluções foram preparadas com reagentes P.A. da empresa Merck com 98% de pureza. As soluções individuais foram preparadas em diferentes níveis de concentração, variando de 50 a 5.000 mg/L de fenol e de sacarose. A água utilizada era destilada e seqüencialmente purificada para eliminar possíveis agentes externos que pudessem influenciar nos resultados.

As técnicas analíticas avaliadas para a determinação da matéria orgânica presente nas soluções foram: teor de sólidos totais - ST (método gravimétrico por secagem em estufa a 105°C), teor de sólidos voláteis - SV (método gravimétrico por calcinação a 550°C),

determinação direta de fenóis (método descrito em Leite [1997]), determinação direta do teor de açúcares totais - AT (método colorimétrico de Somogyi [1952]), teor de carbono orgânico total - COT (leitura direta em equipamento Shimadzu 2000 e convertido pela relação molecular existente de carbonos nas moléculas do fenol e da sacarose), demanda bioquímica de oxigênio - DBO (método manométrico do Oxitop<sup>®</sup>, inoculados com amostras padrões de esgotos domésticos, referenciadas em 5 dias de incubação), demanda química de oxigênio - DQO (método colorimétrico por leitura em espectrofotômetro UV) e a cromatografia líquida de alta eficiência - (HPLC).

Os resultados obtidos foram comparados aos valores estabelecidos pela relação, de massa e volume, determinada no ato da confecção das soluções. Para as medidas indiretas da DBO e DQO a conversão em mg de oxigênio foi realizada pela estequiometria da reação de combustão do fenol e da sacarose, que remetem a relação de 1000 mg de Fenol para 2.382,9 mg O<sub>2</sub> e 1000 mg de Sacarose equivalem a um consumo de 1.122,8 mg O<sub>2</sub>.

O erro experimental foi calculado como sendo:

$$ER(\%) = \frac{\text{Concentração teórica} - \text{Concentração real}}{\text{Concentração teórica}} \times 100$$

Todas as análises foram realizadas em quadruplicatas, ou melhor, duplicata de duas soluções preparadas de forma isolada. Do desvio obtido com os resultados obtidos foi calculada a precisão, ou também chamada de repetibilidade, de cada procedimento.

As soluções foram preparadas por um técnico químico devidamente capacitado, pesando-se alíquotas dos reagentes em balança analítica de 0.0001 g de precisão. As amostras das soluções eram entregues a outros analistas (3 profissionais diferentes), sem que esses conheçam: a real concentração e características dos componentes envolvidos. As amostras recebiam identificações aleatórias, e ficava a cargo do analista: as diluições e adaptações necessárias para que os resultados analíticos pudessem ser obtidos, sem interferência do conhecimento dos patamares envolvidos e nem de pré-definições para o protocolo analítico. Entre os erros comparativos entre os analistas foi possível determinar a exatidão ou reprodutibilidade de cada técnica analisada.

### 3.2.7 - Estudo de tratabilidade

Os seguintes ensaios de avaliação aplicados ao tratamento dos efluentes (sintético e real) foram:

- Biológico anaeróbico e aeróbico;
- Oxidação úmida;
- Oxidação avançada: reagente de Fenton, Foto-Feton e UV – peróxido;
- Adsorção;
- Combinação das técnicas de tratamento.

### 3.2.8 - Tratamento biológico

#### 3.2.8.1. Anaeróbico

Para os ensaios de biodigestão foram transferidos 330 mL do efluente padrão sintético homogeneizado para garrafas de polietileno (especialmente preparadas com tampa e mangueira para saída de gases).

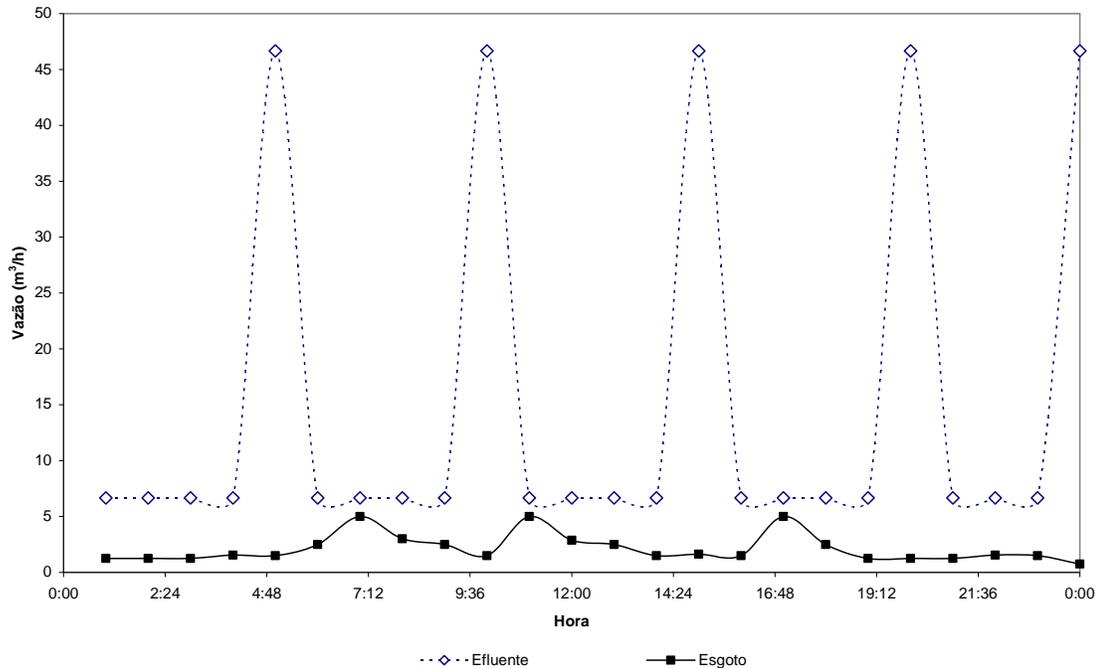
Utilizara 30 garrafas para acompanhamento em cerca de 50 dias, sem periodicidade definida para a realização das análises, para cada experimento.

A mangueira de contrapressão era submersa em água de recipientes auxiliares contendo solução de NaOH em concentração determinada (essa medida visou bloquear o contra fluxo de gases, e com isso garantir o ambiente anaeróbio ao longo do experimento, bem como, avaliar a produção dos gases). Os ensaios foram realizados em laboratório com temperatura estabilizada em cerca de 25°C e com ausência de insolação direta.

As determinações analíticas ao longo dos experimentos foram: DQO, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), SF, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), SSF, pH, acidez, turbidez e aspectos organolépticos.

Os dados obtidos foram ajustados a uma cinética de primeira ordem, detalhando o consumo da matéria carbonácea e nitrogenada. A avaliação dos modelos foi realizada pelo coeficiente de correlação da regressão linear efetuada, e pela análise de variância entre os valores preditos pelos modelos e os dados experimentais.

Os ensaios foram realizados em sextuplicata, visando a constatação da reprodutibilidade dos dados.



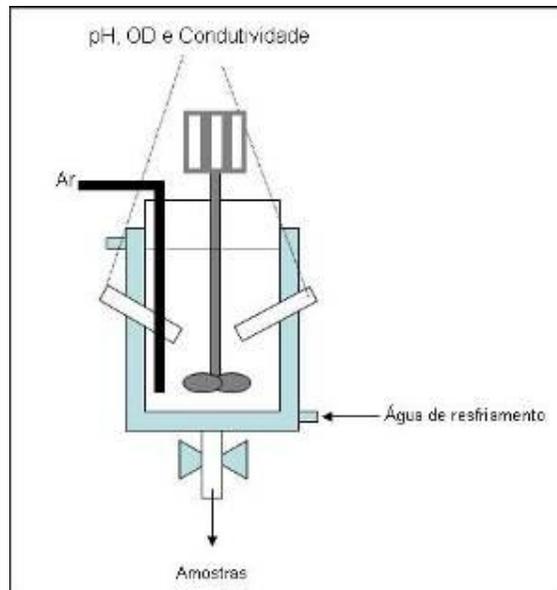
**Figura 2:** Vazões horárias dos efluentes industriais e esgotos sanitários da indústria de beneficiamento de castanha de caju utilizada para coleta de dados e efluentes.

De forma complementar, foi avaliado o efeito da mistura do efluente industrial com esgotos domésticos da estação experimental do PROSAB da UFRN, visando com isso, aperfeiçoar o processo de tratamento com a inclusão de microorganismos digestores e regular o meio de cultura para esses. Foram investigados os efeitos operacionais e os fatores de mistura. Além disso, foram testados inóculos com o produto comercial *GorduraKlin*<sup>®</sup>, utilizando em caixas de gorduras e fossas sépticas, ambiente bastante similar aos testes. O aditivo é composto por enzimas e bactérias viáveis, possui uma solubilidade em água moderada. É um produto que não polimeriza, tem uma aparência rosada, com odor semelhante a uma levedura, uma densidade de 0,6 a 0,8 e quando solubilizado tende a um pH de 6,0 a 8,0.

Os efeitos e relações para diluição entre o esgoto sanitário foram embasados na curva de vazões dos efluentes e esgotos sanitários apresentados na Figura 2, onde se tem uma relação máxima de inoculação de 14% com esgotos sanitários. Para o uso do *GorduraKlin*<sup>®</sup> utilizou-se a referência de emprego de 50 mg/L de efluente, recomendada pelo fabricante. Diante disso, os ensaios foram parametrizados em 5% de diluição dos esgotos e 50 mg/L de *GorduraKlin*<sup>®</sup>.

### 3.2.8.2. Aeróbico

Os efluentes sintetizados foram acondicionados num reator, de capacidade de 2,5 L, dotado de um sistema de agitação mecânica e um soprador de ar, com vazão de 2 L/min. O esquema do equipamento utilizado é mostrado na Figura 3. O reator possibilita o processamento em um meio anaeróbico ou aeróbico, pelo acionamento ou não do soprador. Porém, optou-se apenas para condução de testes aeróbicos.



**Figura 3:** Esquema do reator biológico facultativo.

Os ensaios foram parametrizados com a utilização de 5% de diluição dos efluentes sanitários ou com 50 mg/L de *GorduraKlin*<sup>®</sup>. De forma a obter-se resultados comparativos com os testes anaeróbios.

O monitoramento dos experimentos foi estabelecido por meio de coleta de alíquotas de 50 mL de amostras pelo dispositivo existente no reator, com a medição da Demanda Química de Oxigênio (DQO), mediante a técnica de refluxo-espectrofotométrico. Além disso, a turbidez do sistema também foi registrada em intervalos regulares de tempo. Os experimentos foram realizados em até 120 horas de operação contínua. O monitoramento do nível de oxigênio dissolvido, a condutividade e o pH foram realizados com a inclusão de sondas no reator, tendo-se o monitoramento on-line. Entretanto, apenas duas sondas por vez eram possíveis de imersão. Sendo assim, combinaram-se as variáveis durante os ensaios.

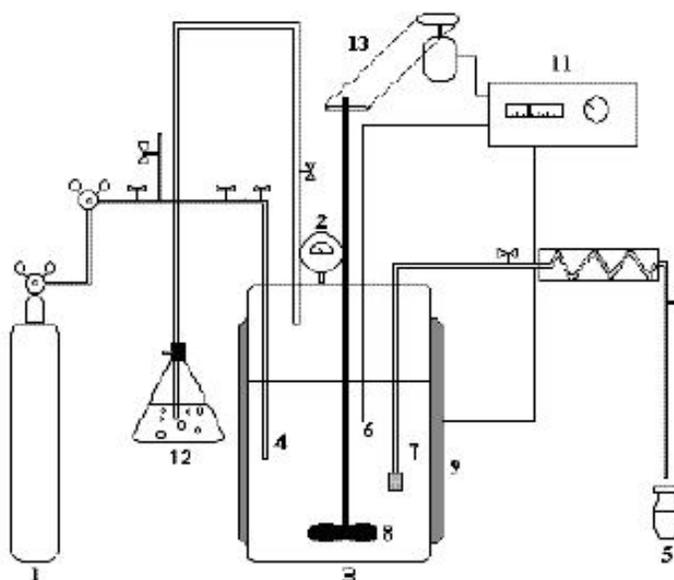
### 3.2.9 - Oxidação Úmida

#### 3.2.9.1. Escolha do Catalisador

A fim de definir o melhor catalisador, entre a série definida para testes, ( $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $K_2O-TiO_2$ ,  $MnO-TiO_2$ ,  $CeO_2-TiO_2$ ,  $CuO-TiO_2$  ou  $K-MnO_2/CeO_2$ ) para utilização na degradação de compostos fenólicos foram realizados testes com diferentes materiais, utilizando-se como referência soluções padrões de fenol (principal contaminante e de difícil degradação dos efluentes oleosos da indústria da castanha) em níveis de concentração próximos aos encontrados nos efluentes da industrialização da castanha, ou seja, a 0,5 g/L.

Os ensaios foram realizados em um reator do tipo *slurry* (leito de lama), de 0,5 L de capacidade, conectado a um sistema de controle de temperatura, pressão e velocidade de agitação, conforme figura abaixo:

1. Cilindro de oxigênio
2. Manômetro
3. Reator slurry
4. Distribuidor de oxigênio
5. Recipiente para coleta de amostra
6. Termopar
7. Coletor de amostra líquida
8. Agitador mecânico
9. Camisa aquecedora
11. Controlador de temperatura
12. Frasco de recuperação de sólidos
13. Sistema de agitação



**Figura 4:** Módulo Experimental dos Ensaios de Oxidação Úmida Catalítica.

O reator é acoplado a um forno cilíndrico, cuja finalidade é aquecer o meio reacional.

A reação é processada em sistema fechado para as fases líquida (solução) e sólida (partículas catalíticas) e semi-aberto para a fase gasosa. A alimentação do gás oxigênio (de alta pureza) é feita continuamente por um cilindro à medida que o oxigênio é consumido pela reação, mantendo constante a pressão total no reator.

Um tubo coletor de amostra da fase líquida, fixado na parte superior do reator, possibilita a tomada das amostras em períodos pré-estabelecidos (20 a 30 minutos). Este

dispositivo é constituído de um filtro poroso para impedir a passagem do catalisador e de um sistema de válvulas que permite a coleta da fase líquida de maneira satisfatória.

O procedimento empregado para realização dos experimentos consiste essencialmente dos seguintes passos:

- 1) Inicialmente o reator é preenchido com 300 mL da solução de fenol a 0,5 g/L, juntamente com a massa do catalisador devidamente ajustado para a realização da reação;
- 2) O reator é fechado e submetido a agitação mecânica de 900 rpm.
- 3) Purga de 10 minutos com oxigênio puro deve ser realizada para garantir que a fase gasosa seja composta exclusivamente por oxigênio;
- 4) O reator é submetido a uma pressão desejada e aquecido até a temperatura de operação;
- 5) No momento da inserção da solução, considerado como tempo zero da reação e, após conduzir rapidamente o reator à pressão desejada, inicia-se o procedimento da coleta das amostras. Um volume aproximado de 10 mL é coletado durante a reação em intervalos consecutivos;
- 6) No final da reação, o sistema de aquecimento e de agitação do reator é desligado, a válvula de alimentação da fase gasosa é fechada e o reator é rapidamente resfriado através de serpentina até atingir a temperatura ambiente. Neste instante, o reator é descarregado e a mistura reacional é separada do catalisador por filtração. O catalisador não foi reutilizado para uma nova etapa de oxidação.

É importante ressaltar que o volume de líquido presente no tubo de coleta das amostras não participa da reação. Por esta razão, ele foi descartado, e somente a segunda coleta foi conservada para análise.

Os níveis operacionais foram definidos com base em estudos anteriores (SANTIAGO Jr 2004). Os ensaios foram realizados em duplicata, nos seguintes níveis:

Temperatura (°C)	130
Pressão (atm)	20,4
Velocidade de agitação (rpm)	900
Concentração de Fenol (g/L)	0,5
Concentração de catalisador (g/L)	5,0
pH inicial	8,5

O monitoramento dos índices de oxidação do efluente foi obtido mediante análises da DQO do efluente. Essa concentração foi utilizada nas equações diferenciais, que representam o modelo cinético, e no cálculo da constante cinética da reação. Além disso, o pH e a acidez do meio foram registrados em intervalos consecutivos de tempo.

A fim de acompanhar a cinética de degradação do efluente sintético pela oxidação úmida sem a presença do catalisador (degradação térmica), foram acompanhados ensaios cinéticos nas temperaturas de 80 °C, 130 °C e 200 °C no mesmo módulo experimental da Figura 4. Ensaios de adsorção também foram realizados a temperatura ambiente no reator “slurry” com os controles de temperatura e pressão desligados.

### 3.2.9.2. Avaliação catalítica com efluentes

Após avaliar os catalisadores com o efluente sintético, conduziram-se os ensaios para aplicabilidade ao efluente da indústria da castanha.

O procedimento empregado para realização dos experimentos consiste essencialmente dos passos demonstrados no item anterior.

Os ensaios foram realizados em diferentes níveis de operação, por meio da utilização de um planejamento fatorial do tipo  $2^3$  com três repetições no ponto central, conforme quadro abaixo:

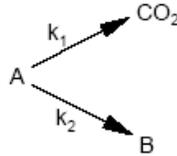
Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (psi)	Concentração Catalisador (g/L)
1	80	300	4
2	130	300	4
3	80	900	4
4	130	900	4
5	80	300	5
6	130	300	5
7	80	900	5
8	130	900	5
9	105	600	4,5
10	105	600	4,5
11	105	600	4,5

Os ensaios foram realizados em duplicatas e os resultados submetidos ao tratamento estatístico dos efeitos e definidos as rotas básicas para os níveis ótimos de operação, depois do que foram realizados ensaios comparativos foram realizados (na mesma metodologia citada anteriormente) nas condições de melhores resultados.

Para o estudo cinético, foram empregados os modelos descritos na literatura, atestados pela predição estatística, definida pela análise de variância dos resíduos obtidos.

### 3.2.9.3. Estudo cinético:

Na tentativa de ajustar o modelo heterogêneo aos dados experimentais, é proposto um modelo homogêneo com uma cinética com representação em paralelo conforme apresentado abaixo. ZHANG E CHUANG (1999) e mais recentemente LUNA (2000) elaboraram um modelo cinético intitulado de “lumped kinetic model” ou modelo cinético agrupado. Os autores consideraram a oxidação úmida catalítica de componentes orgânicos ocorrendo em duas etapas paralelas, segundo o esquema seguinte:



A partir do modelo proposto acima, as Equações 6 e 7 foram geradas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot C_A \quad \text{e} \quad (8)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_A \quad (9)$$

As Equações 8 e 9 foram integradas e em seguida, foram obtidas as equações que descrevem o perfil de concentração de  $C_A$  e  $C_B$  respectivamente:

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (10)$$

e

$$C_B - C_{B0} = \frac{C_{A0} \cdot k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\} \quad (11)$$

As Equações 10 e 11 foram combinadas considerando que  $\frac{C_r}{C_{A0}} = \frac{C_A + C_B}{C_{A0}}$  e que

em  $t = 0$ ,  $\frac{C_{A0}}{C_{A0}} = 1$  e  $C_{B0} = 0$  então:

$$\frac{DQO}{DQO_0} = C_r = \frac{k_2}{k_1+k_2} + \frac{k_1}{k_1+k_2} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (12)$$

A Equação 12 representa o perfil da DQO presente na fase líquida em função do tempo de reação, segundo modelo considerado.

O modelo foi testado através do *Mathcad* 2000 Professional. Este software é capaz de fazer uma regressão para uma função generalizada qualquer. Através da função *genfit*, que emprega o método não-linear de Newton, os dados são ajustados à equação integrada do modelo retornando os parâmetros que correspondem as constantes cinéticas, quando o modelo considerado representa de forma correta a reação.

Após identificar e determinar a concentração de todos os constituintes presentes na fase líquida foi proposto um mecanismo reacional. Um balanço de massa aplicado à fase líquida interagindo com os sítios catalíticos, para cada constituinte, permitiu encontrar as equações diferenciais cuja resolução indicou as constantes de velocidade de cada etapa da reação. A utilização da equação de Arrhenius para quatro diferentes valores de temperatura permitiu conhecer a energia de ativação da reação.

### 3.2.10 - Oxidação Avançada

#### 3.2.10.1. Reagente de Fenton

As reações eram iniciadas após a mistura dos efluentes sintetizados e o reagente de Fenton. Para esses ensaios foram utilizados os seguintes níveis operacionais:

Nível	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mol/L	[Fe <sup>+2</sup> ] mmol/L
-1	4,00	0,90
0	4,50	1,00
+1	5,00	1,10

Ao longo de cada experimento, algumas amostras (25 mL por amostra) são coletadas, utilizando pipetas, em diferentes intervalos de tempo. A amostra, adicionam-se 2mL de solução inibidora (KI, 0,1 M; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 0,1 M e Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 0,1M ou NaOH; 0,1 M).

O KI e o Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> têm a finalidade de decompor o peróxido de hidrogênio residual na amostra (reações 18, 19 e 20):





Enquanto o uso do NaOH ou do  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  teve como objetivo precipitar os íons ferro presentes na amostra (reações 21 e 22):



Estas reações inibem uma possível decomposição posterior à retirada da amostra. Inicialmente, para a remoção dos íons ferro sendo substituído pelo NaOH, por este último apresentar um melhor desempenho quanto à precipitação. A amostra é filtrada com um filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  (membrana Durapore, Millipore) para remover os precipitados, sendo então analisada quanto a DQO, cor e residual de peróxido de hidrogênio (método sugerido por Galvão, 2003). Essas amostras também são mantidas resfriadas em banho de gelo.

Os ensaios foram realizados em duplicata sendo realizados em 240 minutos de reação, tendo-se a coleta de alíquotas em intervalos regulares de tempo.

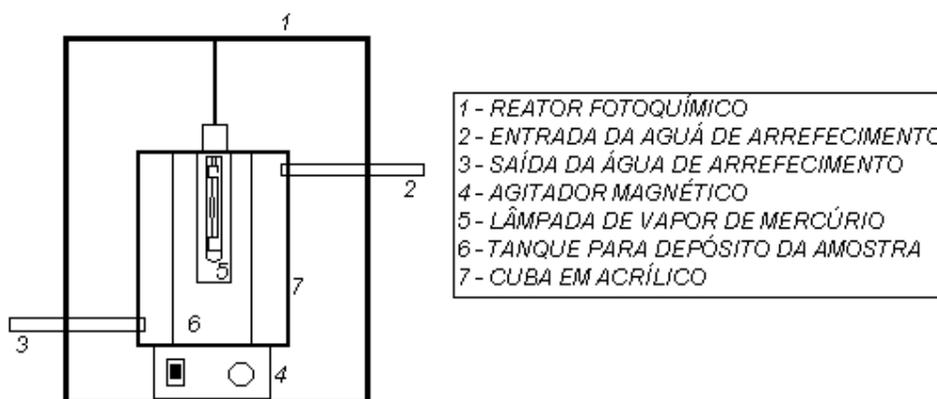
### 3.2.10.2. Ensaios de Foto-Fenton

Os testes consistem na aplicação do efluente sintetizado aos procedimentos de reação com o reagente de Fenton submetido a uma radiação de ultravioleta.

A montagem experimental total, apresentada na Figura 5, consiste de um reator fotoquímico anular (desenvolvido para realização desta pesquisa) com um volume líquido de 4L. A fonte de radiação usada é uma lâmpada de vapor de mercúrio (450 Watts) de média pressão, a qual é posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa de borossilicato ou quartzo, por onde circula água com a finalidade de resfriar a lâmpada. O tipo do material utilizado determina a faixa de comprimento de onda. No caso do quartzo, a radiação UV, de comprimento mais baixo (200–400 nm), atravessa este material sem muito obstáculo. Já no caso do borossilicato, só atravessam os comprimentos de onda do UV mais próximo do visível (400–700 nm), o que pode ser importante na verificação de um possível uso da radiação natural (proveniente do sol) como fonte de fótons para o processo foto-Fenton. A escolha deste sistema se deu de forma a eliminar as falhas dos processos que utilizam da recirculação para redução da temperatura do meio reacional, neste caso utilizou-se de uma forte corrente de água de resfriamento.

Nos ensaios de oxidação, os experimentos foram realizados com um volume de 4L de solução resultante da primeira etapa (preparadas especificamente para esse fim, em condições otimizadas em termos de pH e dosagem). As amostras foram retiradas pelo septo do tanque do reator, utilizando-se uma pipeta. O passo a passo da metodologia empregada segue abaixo:

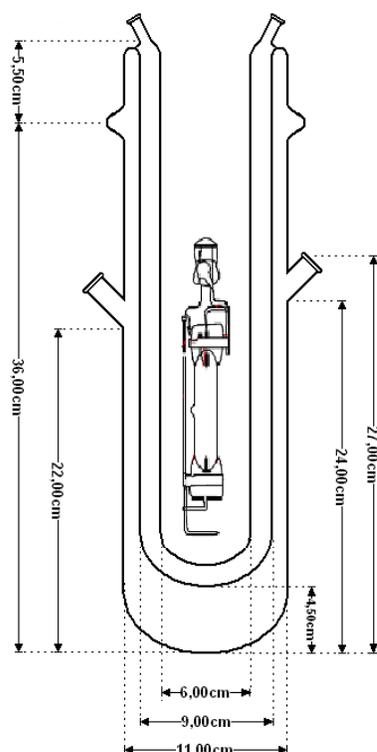
- Preparava-se um volume de 4L do efluente sintético;
- Transferiu-se a solução para o tanque do reator;
- Estabelecia-se o fluxo contínuo de água de arrefecimento no reator, para o controle da temperatura estabelecida para o ensaio;
- Ligava-se o agitador magnético;
- Fechava-se a caixa do reator e acionava-se a lâmpada; simultaneamente: acionava-se o cronômetro e adicionava-se a solução de Fenton (peróxido de hidrogênio e íons de ferro).
- Retirava-se a primeira amostra, 100 mL para análise titulométrica da DQO e análise da Turbidez através do turbidímetro digital e em intervalos regulares de tempo repetia-se o mesmo procedimento de análise. A inibição das reações eram feitas seguindo mesmo mecanismo anterior para os ensaios com o reagente de Fenton. Os ensaios eram realizados em 240 minutos.



**Figura 5:** Equipamento utilizado

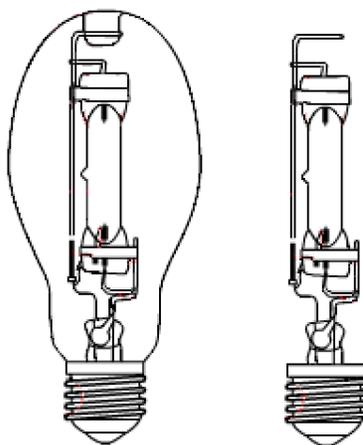
O reator fotoquímico anular nacional (REFAN) foi projetado seguindo as características de um modelo similar importado, com algumas modificações na sua abertura superior, conforme mostra a Figura 6.

A camisa do reator foi confeccionada em quartzo e também em borossilicato.



**Figura 6:** Esquema do reator fotoquímico anular nacional

As lâmpadas passaram por um processo de corte, onde foi retirado o invólucro, a parte de vidro que protege o bulbo (Figura 7). Em seguida esta lâmpada foi acoplada ao soquete e adicionada ao reator.



**Figura 7:** Esquema de corte da lâmpada

Os níveis experimentais pesquisados seguem de um planejamento fatorial  $2^2$  com repetições no ponto central. Os níveis adotados foram os mesmos considerados nos ensaios para os experimentos com o reagente de Fenton:

Nível	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mol/L	[Fe <sup>+2</sup> ] mmol/L
-1	4,00	0,90
0	4,50	1,00
+1	5,00	1,10

### 3.2.10.3. Ensaios de UV-Peróxido

Os ensaios seguem a mesma metodologia dos testes de Foto-Fenton, com a ausência da presença dos íons de ferro. Os experimentos foram realizados considerando cinco níveis de concentração de peróxido: 1, 2, 3, 4 e 5 mol/L.

### 3.2.11 - Adsorção de Contaminantes

Os ensaios utilizando a quitosana, o carvão ativado e o resíduo de coco verde (seco, moído e neutralizado em solução de 20g/L de albumina) como agentes adsorventes foram realizados mediante um planejamento estatístico dos experimentos, de acordo com as principais variáveis envolvidas. Deste modo, foram estudados as dosagens de adsorventes e o pH do efluente. Os níveis a serem estudados foram equiparados em ensaios preliminares, mediante dados obtidos por VOGELAAR (1996) para outros tipos de efluentes.

O planejamento utilizado foi do tipo 3<sup>2</sup>. A Tabela 5 apresenta os níveis experimentais estudados.

**Tabela 5:** Níveis operacionais do planejamento experimental para avaliação da coagulação-floculação utilizando a quitosana, carvão ativado e resíduo de coco verde.

Nível	pH	Dosagem (mg/L efluente)
-1	4,50	100,0
0	5,25	250,0
1	6,00	400,0

O tempo de contato entre a solução de adsorvente e o efluente foi padronizado na primeira etapa como sendo de 120 minutos. As variáveis monitoradas nos ensaios, ou melhor, o parâmetro de respostas obtido foi a porcentagem de extração (E.P.).

A metodologia aplicada aos ensaios consistiu das seguintes etapas:

1. Disposição do efluente sintetizado em copo de Becker de 1000 mL, numa quantidade de aproximadamente 800 g (pesados em balança semi-analítica, com precisão de 0,01 g).

2. Correção do pH do efluente, para o nível operacional a ser estudado (mediante acréscimo de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, em quantidade estimada pelas curvas de acidificação do efluente).
3. Aplicação da dosagem de adsorvente, mediante relação com a massa de efluente pesada.
4. Homogeneização da amostra, com posterior repouso. Na primeira etapa do trabalho, padronizou-se como sendo de 120 minutos o tempo do ensaio. Entretanto, determinada a condição ótima do ensaio, procedeu-se uma avaliação cinética com intervalos regulares de tempo de 20 minutos, a fim de avaliar o comportamento da segregação das fases envolvidas no processo.
5. Ao final do tempo do ensaio, procedia-se a sucção do material com o uso de pipetas de vidro, sendo este filtrado em papel de filtro qualitativo. Fazia-se a medição dos volumes obtidos nas duas obtidas do processo (sobrenadante e lama floculada).
6. Das duas fases obtidas, realizavam-se as determinações analíticas para determinação da DQO, turbidez etc.
7. Por fim, obtidos os dados, procedia-se o cálculo da porcentagem de extração mediante as equações a seguir:

$$E.P. = [(V_{SD} * C_{PSD}) / (V_S * C_{PS})] * 100 \quad (18)$$

#### 3.2.11.1. Cinética de Flocculação

A cinética foi obtida utilizando-se a metodologia pontual referida no item anterior. A diferença é que foram avaliadas, em intervalos regulares de tempo, as partições da separação do material coagulável. Foram avaliadas as condições de partição em intervalos regulares de 20 minutos, num total de 360 minutos. Cada dado cinético foi obtido em ensaio individual. Os dados obtidos foram tratados mediante ajuste as isotermas de Langmuir e Freundlich.

#### 3.2.12 - Combinação de técnicas

Após definição das condições ótimas, foram realizados ensaios para obtenção dos volumes necessários para a combinação das técnicas. O efluente sintético era processado e o residual armazenado para os testes conjuntos.

As técnicas combinadas serão apresentadas no capítulo de resultados. Entretanto, em cada processo individual os ensaios combinados seguiram da mesma metodologia já apresentada, tendo-se apenas a substituição do efluente sintético por um efluente pré-tratado em algumas das técnicas supracitadas.

### **3.3 - Ensaios Ecotoxicológicos**

Os ensaios foram realizados conforme normas ABNT NBR-13373 e NBR-12713, nas dependências do laboratório da empresa *Analytical Solutions*.

### **3.4 - Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica**

Com base nas condições ótimas dos ensaios para os processos combinados foram consideradas para cada um dos cenários estudados as variáveis que compõe os seus custos fixos e variáveis, bem como, as potencialidades de receitas oriundas de possíveis ciclos com a qualidade atingida no tratamento.

Sendo assim, realizou-se a simulação para determinação da taxa interna de retorno e o tempo de retorno de cada um dos cenários. Para tal, o estudo foi padronizado em dólar (US\$), considerando um valor base de R\$ 1,80/US\$.

Ensaios complementares das características de potabilidade das águas obtidas após os tratamentos combinados foram realizados, a fim de embasar as definições econômicas.

---

## **CAPÍTULO 4:**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

---

## 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, são mostrados e discutidos os resultados, com fundamentação nos aspectos teóricos envolvidos e tratamento segundo um respaldo estatístico, para validação e enquadramento da significância científica embutida em tais dados.

Na primeira parte, são apresentados os resultados frente à avaliação da aplicabilidade das técnicas de análise de matéria orgânica nos efluentes sintéticos e reais a serem utilizados nos testes de tratabilidade. Na sequência, são apresentados os resultados com a caracterização ambiental dos efluentes analisados, qualificando o potencial poluidor desse resíduo e a respectiva potencialidade de aplicação das diferentes técnicas de tratamento.

Em seguida, são apresentados os resultados obtidos com os ensaios de tratamento biológico, com a aplicação de ajustes de modelos matemáticos para qualificar estatisticamente os resultados.

Na quarta parte, dá-se destaque ao estudo reacional, por meio de oxidação úmida, submetidos a reações catalíticas no reator de leito de lama, avaliando os principais efeitos operacionais envolvidos e propondo tendências de otimização para essa segmentação e aplicação com os diferentes catalisadores testados.

Na quinta parte deste capítulo, são apresentados os resultados dos diferentes processos oxidativos avançados, com a devida aplicação dos modelos matemáticos aplicáveis à cinética reacional envolvida.

Na sequência são apresentados os resultados com os agentes adsorventes utilizados.

Na sétima fase, os efeitos dos diferentes tratamentos combinados são destacados, com ênfase nos resultados do tratamento final frente à qualidade dos materiais obtidos. Os ensaios ecotoxicológicos são também apresentados.

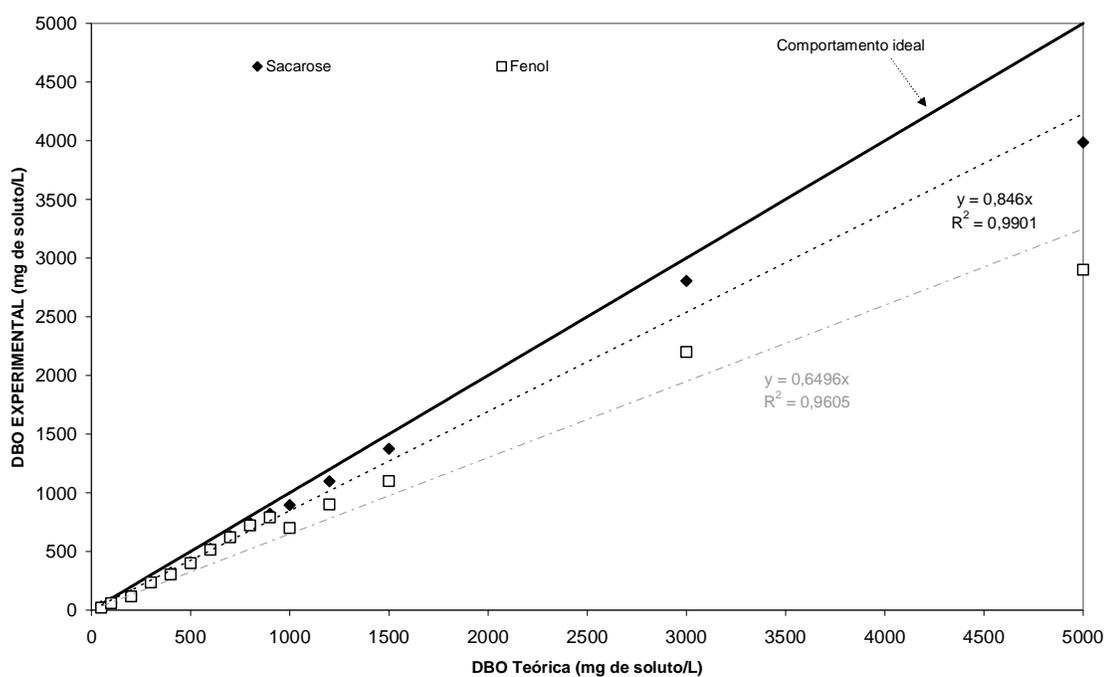
Por fim, são apresentados os resultados dos estudos de viabilidade técnica e econômica dos diferentes processos combinados e os resultados da economicidade envolvida, de forma comparativa.

### 4.1 - Avaliação de Técnicas de Determinação de Matéria Orgânica

Entre os objetivos deste trabalho, tem-se a verificação da melhor aplicação, entre as técnicas analíticas disponíveis, para o monitoramento de sistemas de tratamento na quantificação dos constituintes orgânicos de efluentes industriais. Para tal, os resultados médios obtidos nos testes de qualificação com as amostras sintéticas foram dispostos de forma

gráfica para uma melhor compreensão de suas implicações. Sendo assim, neste tópico são apresentados os resultados com as soluções de sacarose (biodegradável) e fenol.

Na Figura 8 são apresentados os resultados para a determinação da demanda bioquímica de oxigênio, convertidos em função dos solutos das soluções, para a quantificação da concentração orgânica presente nas amostras. Neste caso, observa-se um desvio acentuado para as duas situações (fenol e sacarose), com erros substanciais, da ordem de 58% para determinações envolvendo o fenol. Uma explicação prática para o ocorrido está na aclimação necessária com inóculos (que na maioria dos laboratórios não é padronizada), ficando a mercê de fatores externos e maturação de tais cepas, frente ao conforto do meio. Observa-se que os erros são menores para a sacarose, pela própria biodegradabilidade agregada a tal componente; tendo-se erros médios de 16,4%.



**Figura 8:** Comparação entre os valores experimentais e previstos para a DBO em efluentes sintéticos.

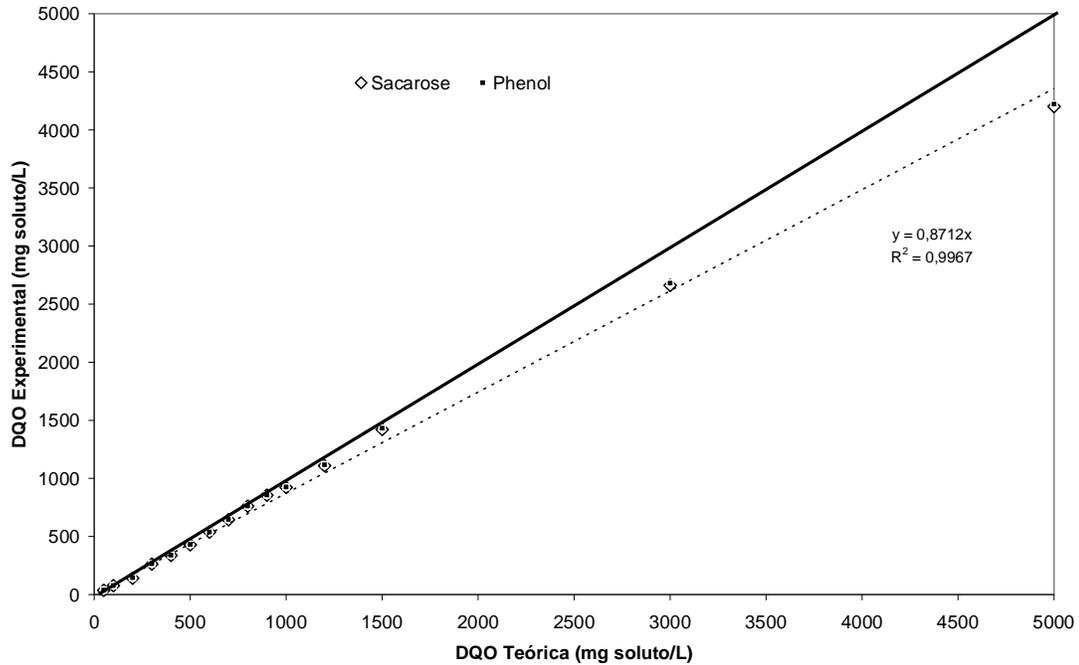
Para o caso do fenol, os efeitos tóxicos, potencializados pelo aumento da concentração desse constituinte, repercutem numa maior mortandade dos microorganismos, e num menor consumo de oxigênio, que favorece a indicação de menores índices de DBO. Com tal evidência, comprova-se que o monitoramento deste parâmetro não indica com propriedade o real risco ambiental inerente ao efluente, tendo-se camuflada a concentração orgânica, ou seja, limitada unicamente à fração biodegradável, e que, para amostras com inibidores biológicos

como o fenol, representam erros bastante consideráveis. Entretanto, mesmo para o caso de efluentes orgânicos biodegradáveis como a sacarose, estando esses, em baixa concentração, a indicação da DBO também não é satisfatória, tendo-se erros experimentais da ordem de 30%, o que, para uma técnica analítica, é um erro bastante elevado.

Isso limita, ainda, o emprego desta técnica no monitoramento de efluentes oriundos de estações de tratamento, que possuem geralmente baixo teor de matéria orgânica e oferecem um alto risco a impactos e, principalmente, ao não cumprimento dos padrões de lançamentos impostos pelas legislações pertinentes. Entretanto, a aplicabilidade da técnica de DBO não é de todo descartada, mediante sua validade na tomada de decisões frente ao emprego de formas específicas de tratamento, sobretudo, na escolha de processos biológicos. Porém, considerando as características do efluente alvo desse estudo, essa técnica não será considerada.

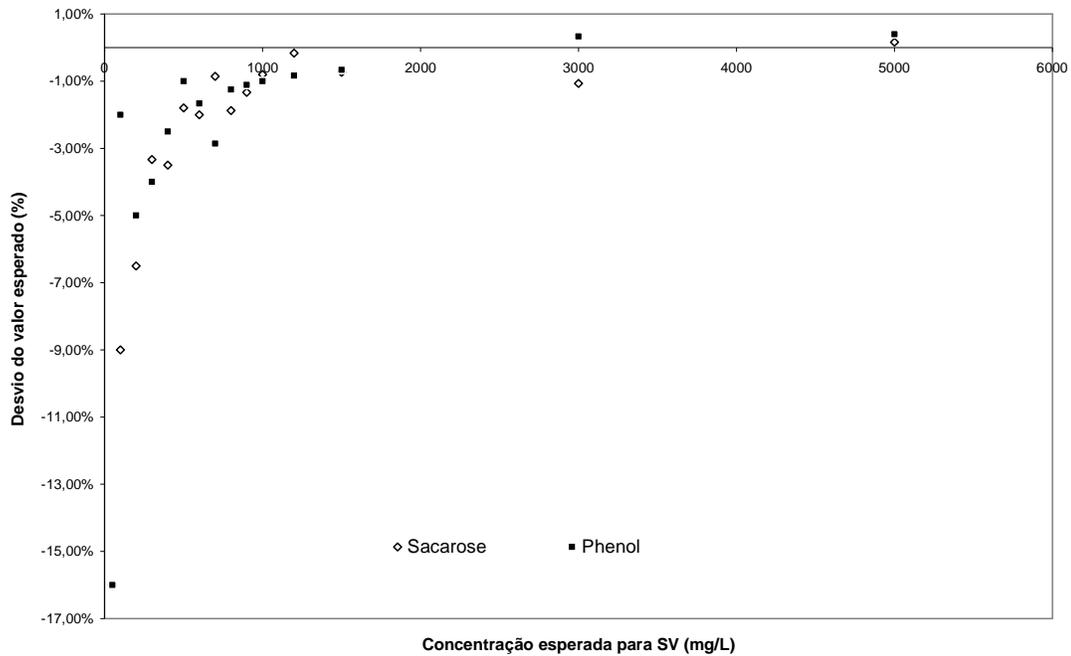
Para o caso da demanda química de oxigênio, que engloba toda a matéria quimicamente oxidável pelo dicromato de potássio, a tendência é que a complexidade das moléculas tivesse uma repercussão direta nos valores evidenciados com as técnicas analíticas. Para os dois casos, as ressonâncias da molécula do fenol e a fragilidade do rompimento da molécula da sacarose não se pronunciaram em efeitos diretos nos valores das respostas dos testes. Pelo contrário, apresentaram uma tendência equivalente aos mesmos patamares de erros. Para esses casos, o aumento da concentração do meio remete de forma prática os maiores níveis de diluição requeridos, que conseqüentemente, correspondem a um aumento da probabilidade de erros e contaminações. Essas evidências foram comprovadas e apresentadas nas Figuras 8 e 9.

Para o caso da DQO, na faixa estudada, os erros médios foram da ordem de 13%. Em termos práticos, o emprego da técnica da DQO para contabilização dos teores de matéria orgânica presentes nos efluentes, em diferentes faixas de concentração, torna-se mais atrativa que a DBO, principalmente por burlar o efeito crítico da aclimação biológica do meio. Entretanto, em termos de análise da viabilidade de processos, em especial em tratamentos biológicos para os efluentes, esta técnica pode apresentar resultados de difícil interpretação.



**Figura 9:** Comparação entre os valores experimentais e previstos para a DQO em efluentes sintéticos.

Em relação às técnicas gravimétricas de determinação dos teores de sólidos voláteis e totais, os resultados são apresentados nas Figuras 10 e 11, tendo-se para o caso dos sólidos voláteis, resultados expressivos e interessantes sob o ponto de vista de precisão da técnica analítica, mediante a simplicidade da técnica, com erros próximos a 3%, para faixas de concentração superiores a 200 mg/L. Isto concede a esta análise uma faixa de aplicabilidade extensa e interessante para o monitoramento de efluentes brutos, visto que a não necessidade de processos de diluição não mascara a amostra e nem requer manuseios complementares frente aos já comumente do protocolo analítico, como no caso da DBO e DQO, que necessitam de diluições ou alterações nas concentrações dos reagentes envolvidos.

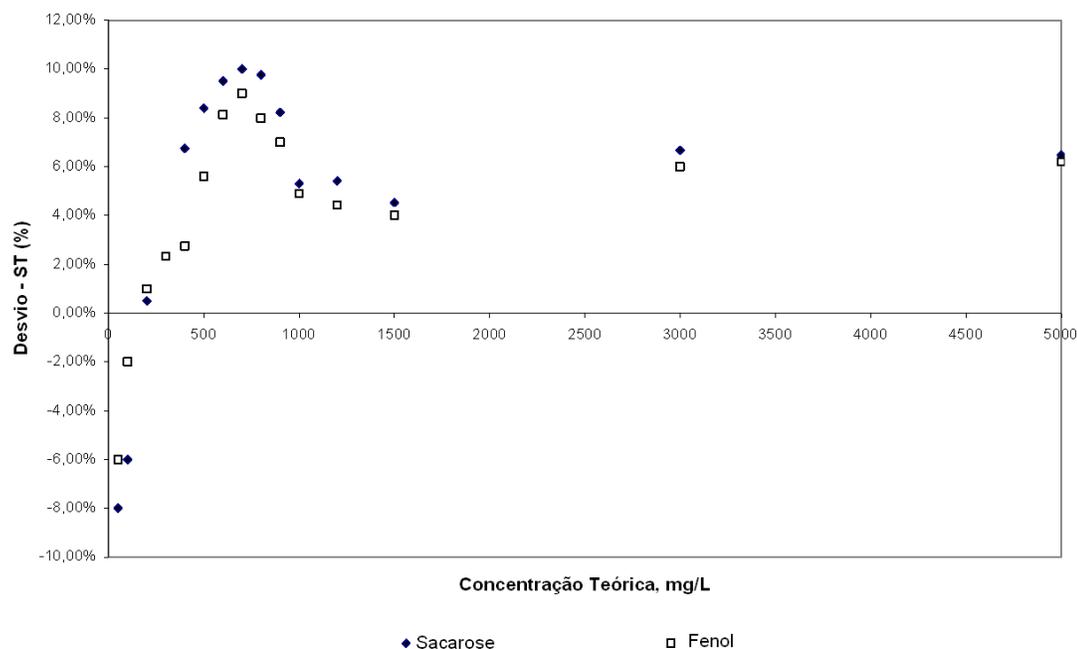


**Figura 10:** Comparação entre os valores experimentais e previstos para a SV em efluentes sintéticos.

Para o caso dos sólidos totais, os erros foram mais pronunciados e com um perfil parabólico de disposição estatística dos erros, o que é representativo dos efeitos advindos de três situações:

- i. Erros negativos: em baixas concentrações, a submissão a altas temperaturas (105 °C) favorece, pela baixa disponibilidade de material, uma maior concentração do calor e o aumento da velocidade das reações de decomposição térmica desses componentes, sendo mais acentuada para o caso da sacarose, que, a partir dos 70 °C, tem as reações de hidrólise e oxidação favorecidas, tendo-se perdas de massa na forma gasosa (gás carbônico e vapores de água) – a faixa desse limite é próximo aos 300 mg/L;
- ii. Erros positivos em fase crescente: acima da concentração dos 300 mg/L, ocorre o regime de crescimento do erro, favorecido pela incorporação de sujidades e pelo aumento do nível de manuseio existente para que a amostra estabilize sua massa;
- iii. Erros positivos em fase decrescente: a partir do pico de 800 mg/L, ocorre a redução dos erros, pela redução da representatividade de pequenas contaminações frente à quantidade de sólidos presentes nas cápsulas utilizadas para as análises. Além disso, com a maior disponibilidade de material, algumas reações de decomposição térmica são inibidas pela melhor distribuição térmica existente frente aos particulados da amostra.

Em relação a tais resultados, um fator bastante positivo deve ser evidenciado para a boa empregabilidade do teor de sólidos voláteis, por ser este método um procedimento de baixo custo e de fácil adequação e emprego frente aos procedimentos operacionais de qualquer laboratório de análises ambientais.

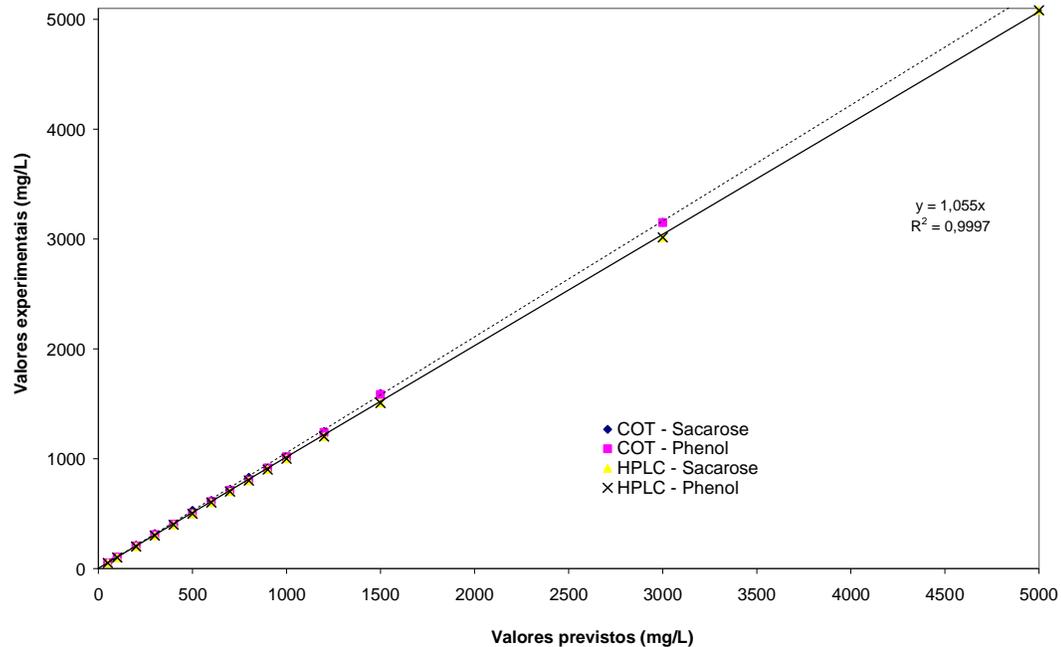


**Figura 11:** Comparação entre os valores experimentais e previstos para a ST em efluentes sintéticos.

Na Figura 12, é feita uma representação gráfica comparativa entre as técnicas do HPLC e o carbono orgânico total. Apesar de testada neste trabalho, a técnica do HPLC não consiste numa técnica de boa aplicação na análise de efluentes (pelo alto custo de investimento e manutenção para um processo desassociado do objeto principal da indústria, bem como por ser uma técnica de determinação específica para cada substância), já que quase nunca é factível a existência de efluentes com composições pouco variáveis em relação a seus constituintes, pelo contrário, é comumente encontrada mistura complexa de substâncias químicas.

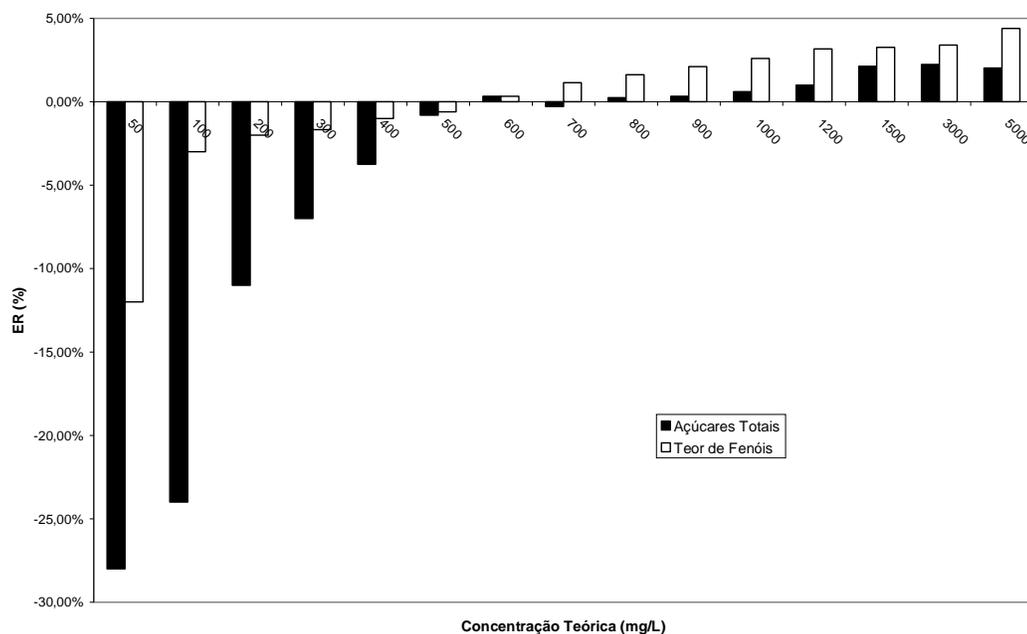
Entretanto, no caso do COT, tem-se uma técnica que generaliza toda a constituição carbonácea em um parâmetro seguro e com boa referência frente à concentração global. Portanto, o objetivo desta apresentação e verificação é comprovar que a técnica do carbono orgânico total é tão seletiva e precisa quanto o HPLC, porém, tendo-se uma maior praticidade na interpretação dos resultados e na própria técnica analítica, na medida em que a

cromatografia líquida requer colunas específicas para substâncias chaves. Entretanto, as duas técnicas requerem investimentos de alto valor agregado, e nem sempre as rotinas de monitoramento em estações de tratamento justificam tal investimento, frente ao faturamento, em especial de pequenas indústrias.



**Figura 12:** Comparação entre os valores experimentais e previstos para as técnicas do HPLC e COT em efluentes sintéticos.

Por fim, foi feita uma inspeção frente às técnicas usuais de determinação específica de fenóis e açúcares, para verificação do emprego do monitoramento de componentes específicos. Observam-se, entretanto, erros significativos para baixas concentrações dos poluentes, o que foi observado em quase todas as técnicas investigadas. Entretanto, o limiar de 5% de erro, aceitável, para os desvios envolvidos confirma a boa representatividade de tal monitoramento, sobretudo, pela técnica de determinação de fenóis. Porém, o monitoramento de açúcares totais possibilitaria uma maneira mais confiável de contabilizar a matéria orgânica em efluentes oriundos de indústrias alimentícias. Esses resultados são apresentados na Figura 13.



**Figura 13:** Comparação entre os valores experimentais e previstos para as técnicas diretas de determinação de fenóis e açúcares em efluentes sintéticos.

Na Tabela 6, é apresentada uma síntese para os valores das reprodutibilidades e repetibilidades entre as técnicas avaliadas, sendo a reprodutibilidade um indicativo de que a intervenção entre os analistas não repercute em efeitos significativos, do mesmo modo que a repetibilidade entre as amostras. Sendo de fato, constatado que os erros são advindos da própria fundamentação das técnicas e de efeitos cinéticos envolvidos nas reações intermediárias das determinações químicas envolvidas.

**Tabela 6:** Repetibilidade e Reprodutibilidade Obtida entre as Técnicas Analisadas.

<i>TÉCNICA</i>	<i>REPETIBILIDADE (%)</i>	<i>REPRODUTIBILIDADE (%)</i>
DQO	± 2,0	± 2,2
DBO	± 3,6	± 4,6
SV	± 1,8	± 2,8
ST	± 2,1	± 2,6
Açúcares Totais	± 2,0	± 2,5
Fenóis	± 2,0	± 2,2
COT	± 1,6	± 1,9
HPLC – Sacarose	± 0,9	± 0,9
HPLC - Fenóis	± 0,8	± 0,9

Para o desdobramento dos estudos optou-se pela priorização da DQO como principal variável resposta aos tratamentos testados, principalmente pela praticidade e confiabilidade necessárias para a definição dos níveis de tratabilidade avaliadas. Em linhas gerais, puderam-se definir os seguintes critérios:

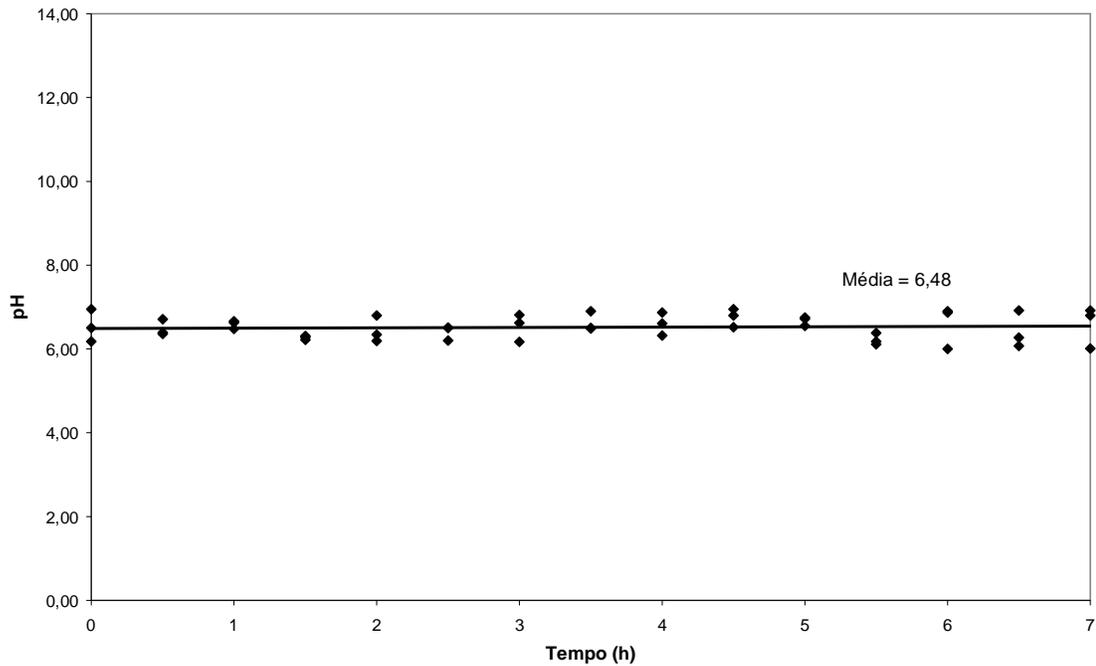
- ✓ A técnica de DBO, para o monitoramento de efluentes industriais independentemente da sua composição, apresenta erros percentuais significativos (visto quando empregado, soluções de sacarose), o que propicia a interpretação de resultados errôneos, priorizando impactos ao meio ambiente, na medida em que os erros tendem a mostrar resultados abaixo da real concentração dos efluentes, frente ao teor de matéria orgânica, tendo-se um alto tempo de resposta, inviabilizando os estudos aqui definidos;
- ✓ A DQO apresentou resultados satisfatórios para amostras na faixa de 200 a 1000 mg/L, com erros inferiores a 3%. Nesse caso, optou-se por tal método, aplicando-se às amostras níveis de diluição para obtenção de resultados na média da faixa acima (500 mg/L);
- ✓ A técnica de determinação do teor de sólidos voláteis apresentou a melhor exatidão para representar a composição orgânica de efluentes, frente aos aspectos custo e benefícios envolvidos, independentemente da natureza química de sua constituição. Entretanto, pelas limitações de equipamentos no laboratório esse parâmetro não foi escolhido para o monitoramento;
- ✓ Em termos das demais técnicas, os custos envolvidos e a grande fragilidade dos equipamentos fez a sua utilização declinar.

## 4.2 - Caracterização dos efluentes

Como procedimento metodológico para a execução desta etapa, as seguintes ações foram executadas: visitas técnicas para apontar e direcionar o fluxograma do processo, conhecimento das variáveis formadoras de efluentes e definição do balanço hídrico da unidade de processamento de castanhas, seguindo ponto por ponto o processo produtivo. Com isso, obteve-se o conhecimento das variáveis e/ou das interferências nos parâmetros a serem estudados no efluente.

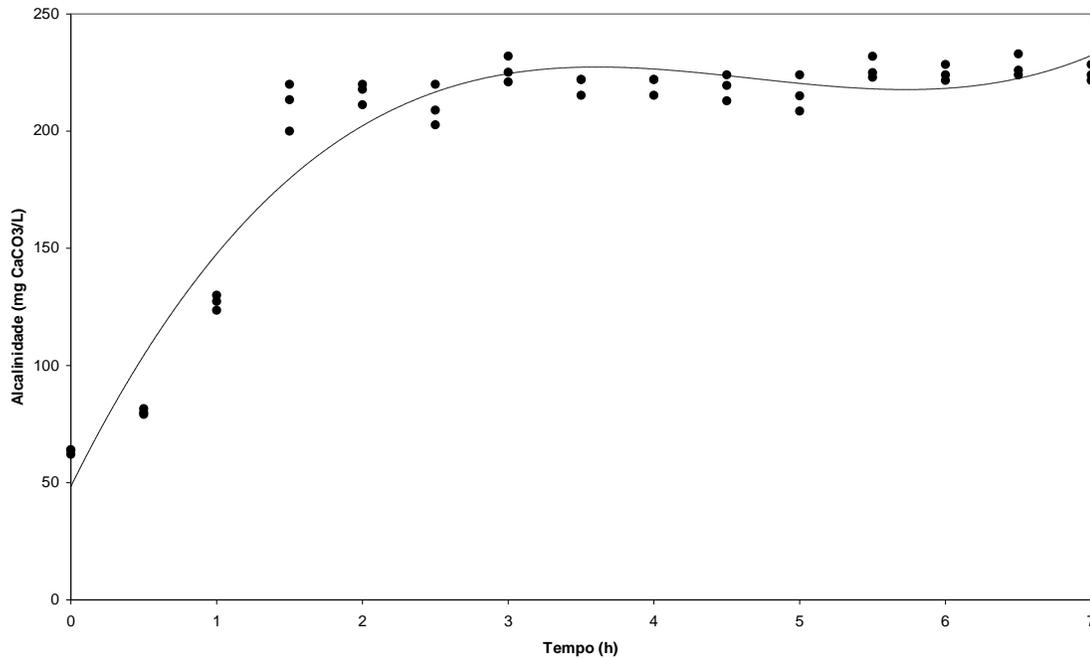
Os primeiros resultados apresentados dizem respeito à qualificação do potencial hidrogeniônico (pH), cujas variações ao longo do processo de geração dos efluentes na indústria apresentaram uma baixa variabilidade, tendo-se um resultado médio da ordem de 6,5. Tais valores representam características próprias para o emprego de processos de

degradação biológica e, para técnicas oxidativas, apontam para a necessidade do uso de substâncias ácidas, de forma complementar, para atingir os padrões de tratamento ótimos requeridos. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 14, que apresenta os diferentes valores de pH medidos em função do tempo de formação do efluente nos principais pontos de geração no processo produtivo.



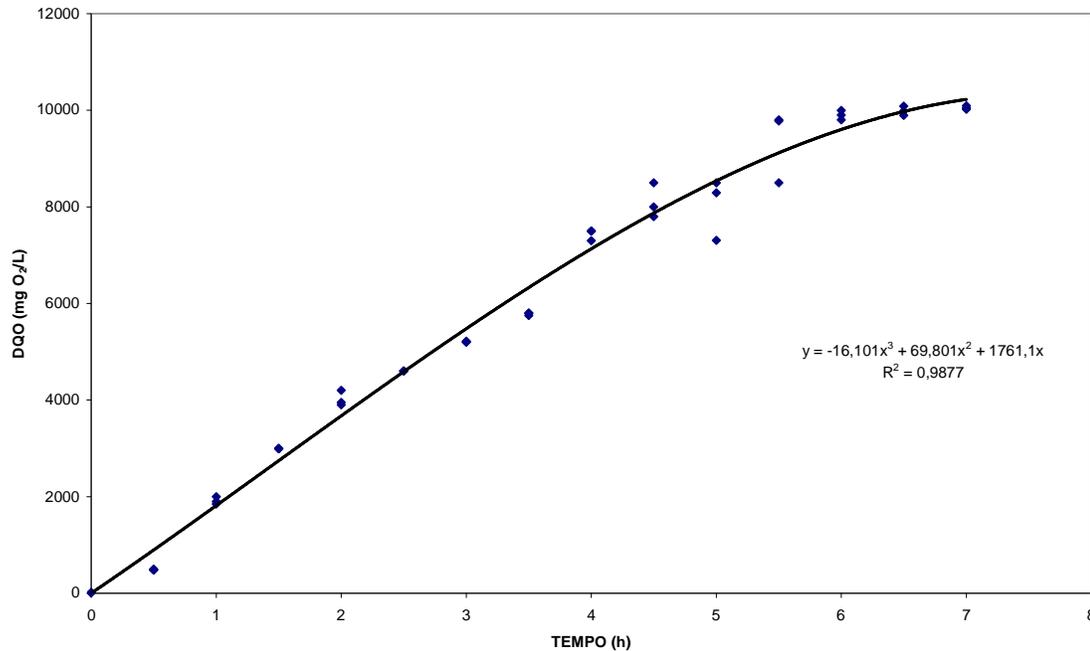
**Figura 14:** Valores do pH ao longo do processo de geração.

Em relação à incorporação de íons que oferecem caráter alcalinizante ao efluente, observou-se um aumento nas primeiras horas, acompanhados de uma estabilização em patamares próximos a 200 mg/L. Tais resultados podem ser observados na Figura 15.



**Figura 15:** Perfil da alcalinidade ao longo do processo de geração dos efluentes.

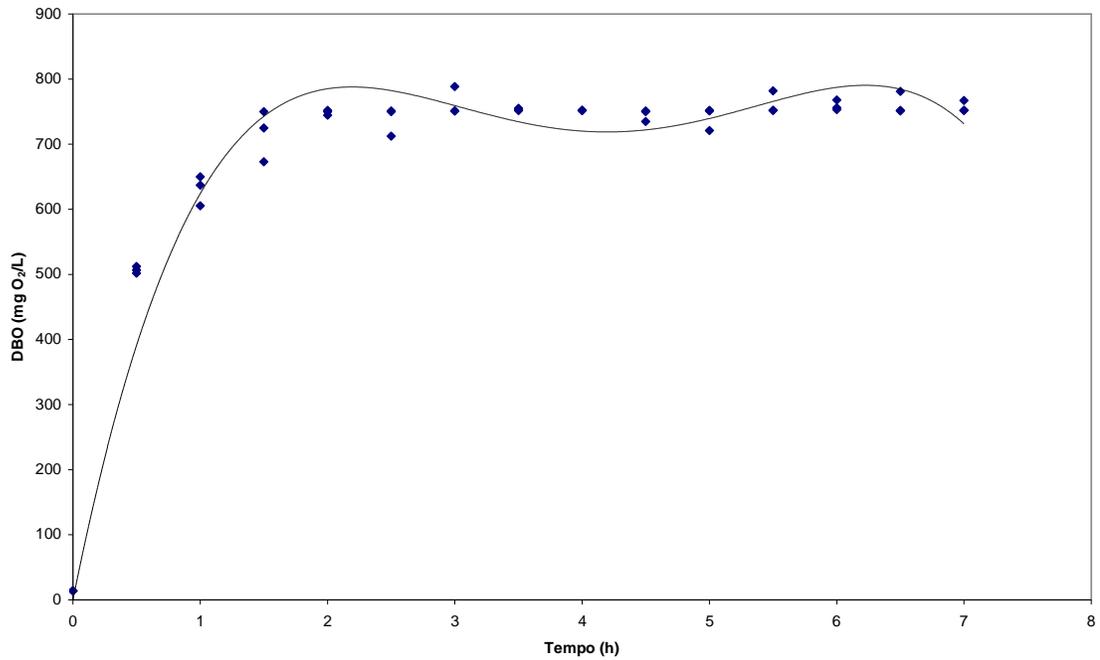
O efeito da alcalinidade, nos níveis observados, garante uma boa disponibilidade de carbono inorgânico para processos biológicos terciários e podem ser associadas ao desprendimento inicial no processo de solubilização de sais disponíveis nas superfícies das castanhas, tendo-se o efeito da migração interna pouco pronunciada na composição do efluente, neste parâmetro.



**Figura 16:** Perfil da concentração da DQO ao longo do processo de produção da batelada dos efluentes.

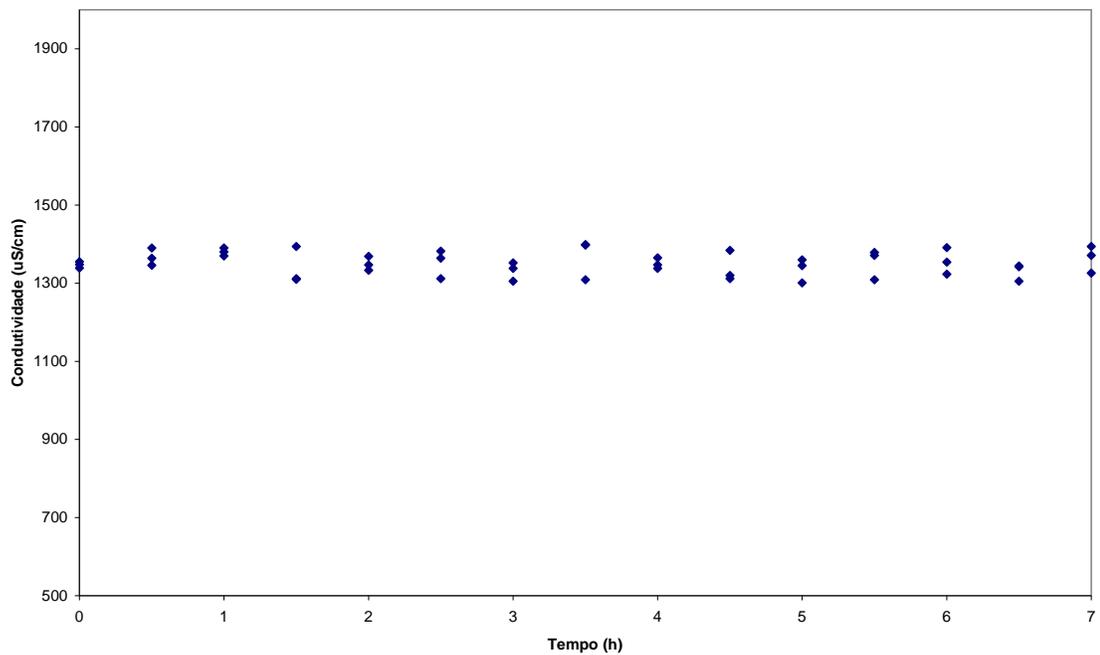
Na Figura 16, são apresentados os resultados para a DQO, cujo efeito da migração dos componentes internos é potencializado, oferecendo a maior contribuição entre os parâmetros analisados. A concentração nos momentos de descarte alcança patamares da ordem de 10.000 mg/L. Nesta mesma figura é sugerido um modelo matemático para reproduzir o efeito de produção e estimativa das homogeneidades entre os efluentes gerados. O efeito da diluição do contato é pronunciado e, para produção dos efluentes sintéticos, tal parâmetro pode ser utilizado com segurança para estabelecer a relação mais próxima das características reais.

Em relação à DBO, a fração contribuinte da matéria orgânica que confere consequências nas medidas da demanda bioquímica de oxigênio é incorporada nas primeiras horas de contato, entre a castanha e a água, em pouco menos de 2 horas. A partir de então, um patamar é atingido e se mantém até o descarte do efluente. Na Figura 17, são apresentados os resultados médios obtidos nas etapas de caracterização.



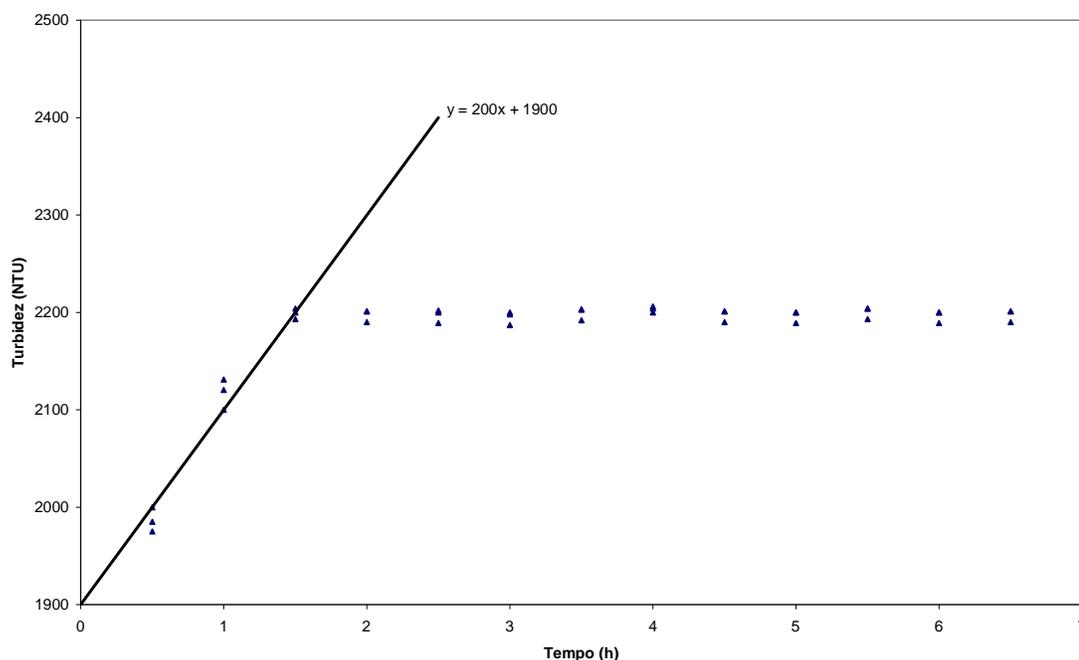
**Figura 17:** Cinética de contribuição da DBO nos efluentes formados.

Na Figura 18, são apresentados os resultados para a condutividade, onde se pode confirmar os mesmos efeitos apresentados no pH, que concedem ao efluente o pouco efeito da solubilização de sais (íons) no efluente.



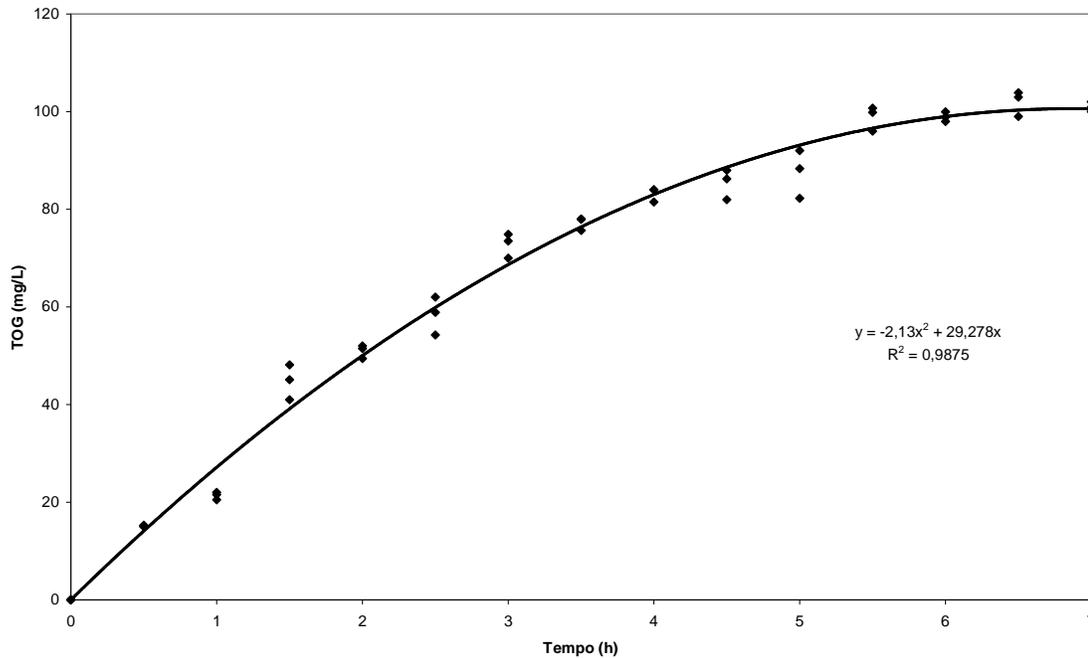
**Figura 18:** Perfil da condutividade ao longo da produção do efluente final.

Os resultados para a turbidez acompanharam a mesma tendência da DBO, o que nos faz inferir que os resquícios de matéria orgânica insolúvel, presente na área externa da castanha, também tendem a oferecer um aumento na concentração de sólidos suspensos. Entretanto, o mais importante desta análise é que, após 2 horas, praticamente não se tem alterações na turbidez do efluente – o que, pelos níveis considerados, refletem uma rápida saturação.



**Figura 19:** Perfil da turbidez ao longo da produção do efluente final.

Na Figura 20, confirma-se o efeito da migração interna do líquido da castanha de caju (LCC) para formar o efluente, por meio do monitoramento do teor de óleos e graxas, tendo-se um efeito sinérgico com a contribuição da DQO. Esse resultado respalda a possibilidade de simulações dos efluentes sintéticos, preparados pela mistura de água de qualidade controlada com o LCC, em um tempo de mistura rápida embasado pelas cinéticas obtidas. Nestes resultados, foi possível a regressão polinomial para obtenção de um modelo para estimativa da característica do efluente com o tempo de contato – visto que na indústria, eventualmente, os tempos são alterados de acordo com o perfil de produto requerido.



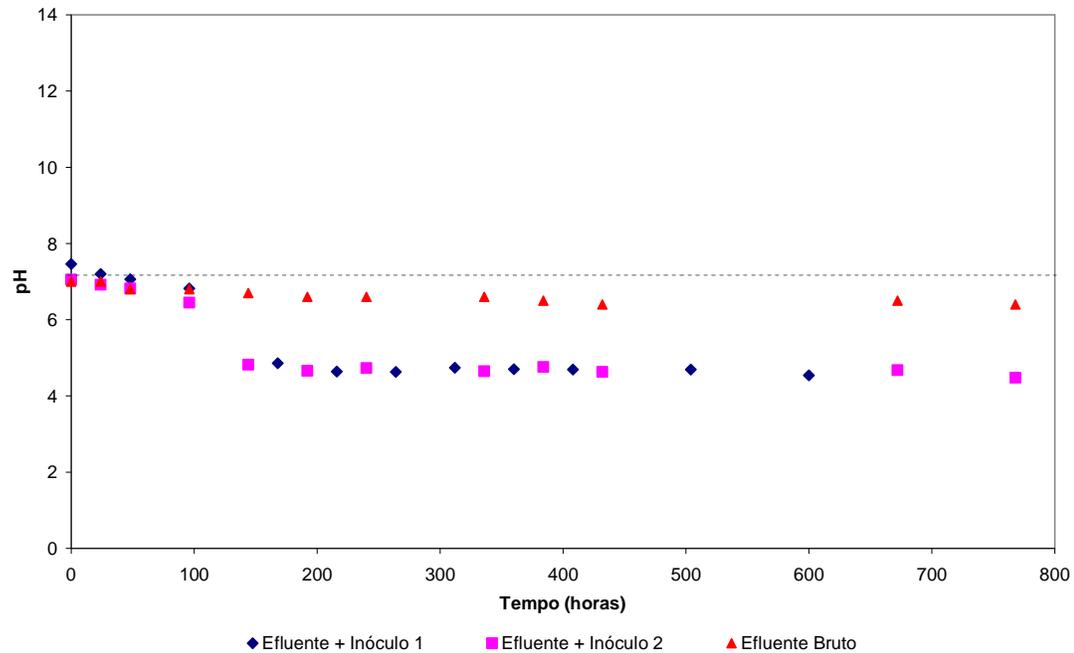
**Figura 20:** Perfil da contribuição de óleos e graxas no efluente final.

Para efeito dos ensaios de tratabilidade, considerou-se o controle da DQO, embasada pelos dois estudos iniciais, como a técnica de monitoramento e referência para produção dos efluentes sintéticos.

## 4.3 - Ensaios de Tratamentos Biológicos

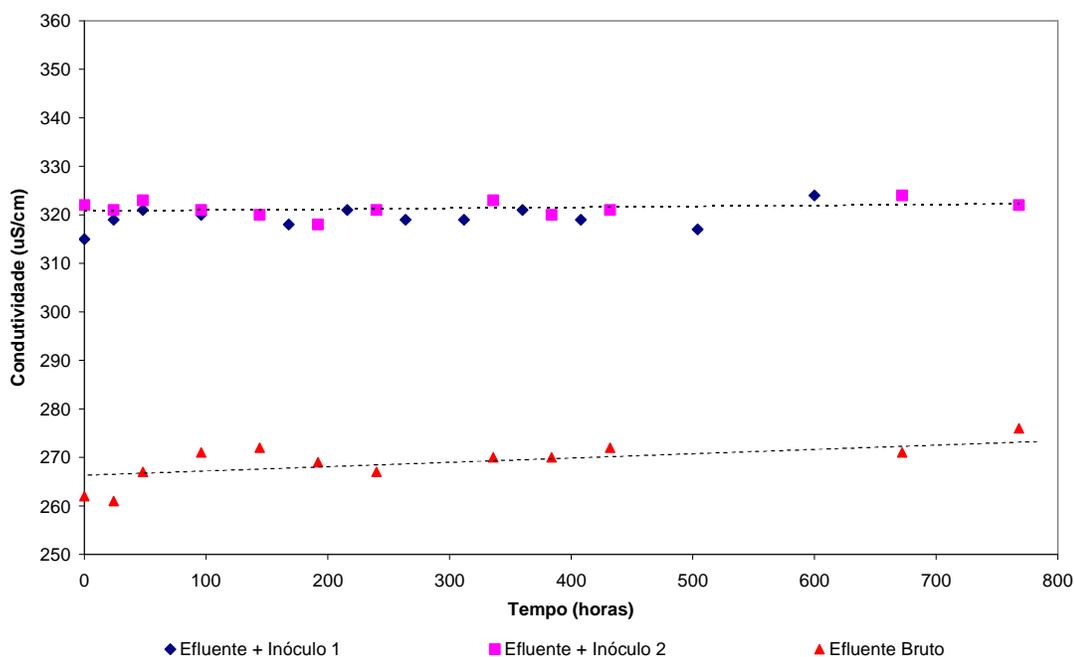
### 4.3.1 - Anaeróbico

Na Figura 21, são apresentados os resultados para a variação do pH ao longo do processo de biodigestão anaeróbia dos ensaios realizados. Nestes dados, observa-se que o processo de degradação natural, por meio do processo anaeróbio no efluente bruto puro, é praticamente inexistente, já que na medida em que o tempo é transcorrido, os valores do pH, praticamente, se mantêm invariáveis, e neste processo a quebra das moléculas no processo de acidificação deve reduzir os valores de pH. Para os efluentes inoculados com o esgoto doméstico, ocorrem variações mais pronunciáveis nos índices de pH a partir do tempo de 150 horas, essas variações são principalmente originárias da quebra da matéria orgânica, a qual é evidenciada pela acidificação do meio.



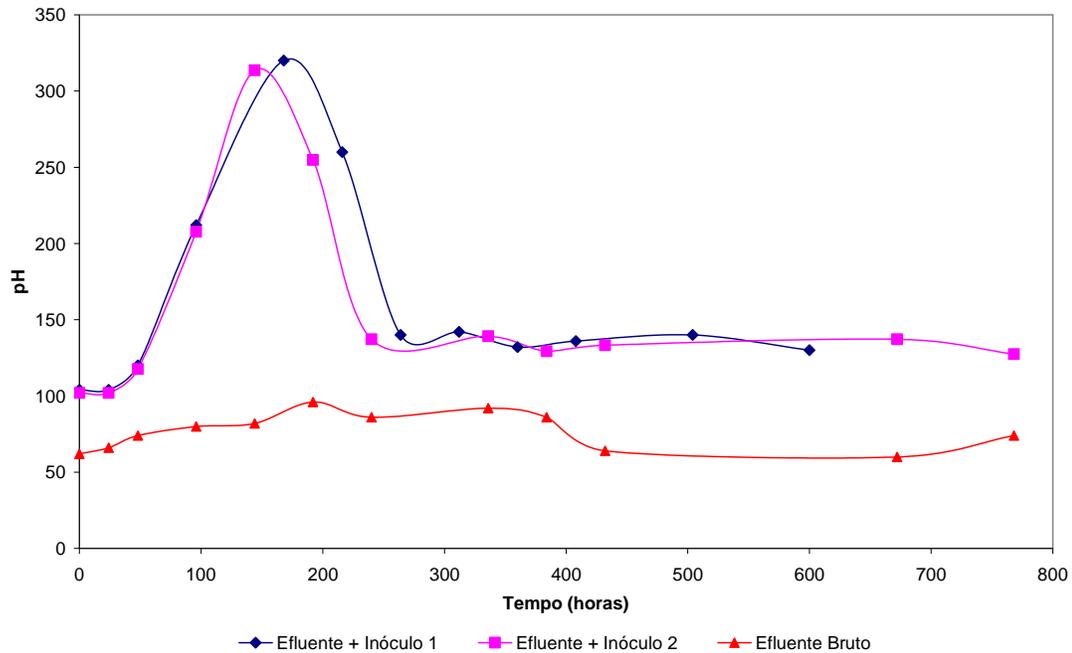
**Figura 21:** Variação do pH do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.

A variação da condutividade elétrica do meio, como variável de monitoramento do processo de biodigestão anaeróbia, pode ser observada na Figura 22. Nos resultados obtidos observa-se uma tendência de estabilidade tanto no efluente bruto quanto no efluente inoculado. Porém, são notáveis os menores níveis de condutividade em relação ao efluente bruto quando comparado com o efluente inoculado. A maior condutividade do efluente inoculado pode ser resultado de uma combinação entre o aumento da concentração de sais (resultado da mistura com o esgoto doméstico) e a redução dos componentes orgânicos (com a conversão em ácidos orgânicos), o que provavelmente reduz os coeficientes de solubilidade dos componentes que causam efeitos diretos na condução da eletricidade no meio.



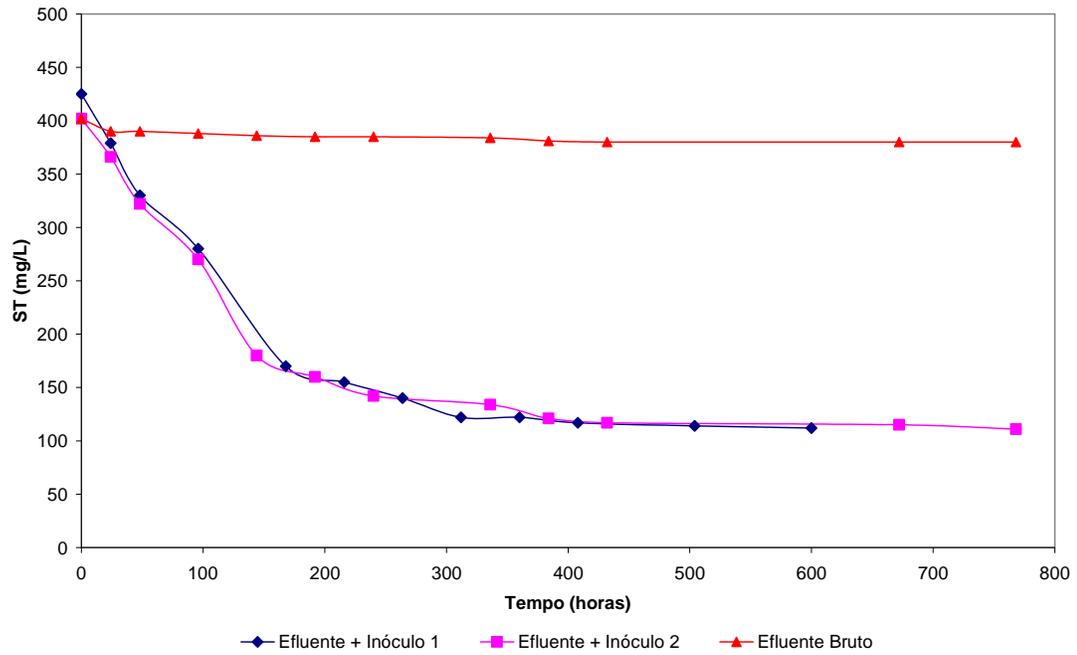
**Figura 22:** Variação do pH do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.

Outra variável estudada foi a acidez do meio, que por sua vez está ligada diretamente as reações ocorridas durante todo o processo de biodigestão anaeróbia, em etapas definidas por ZEIKUS (1982). Para o efluente inoculado com o esgoto doméstico, observou-se uma ação das bactérias hidrolíticas-fermentativas, estas são responsáveis pela a hidrólise dos açúcares, aminoácidos, ácidos graxos de cadeias longas e alcoóis que fermentados produzem ácidos orgânicos voláteis, principalmente o ácido acético, outros alcoóis, hidrogênio e dióxido de carbono contribuindo assim para um aumento na acidez do meio. A atividade bactérias hidrolíticas-fermentativas atinge o seu pico por volta de 150 horas em seguida existe um decaimento da atividade bacteriana e depois uma tendência de estabilização. Na análise do efluente bruto existe uma tendência de estabilidade de acidez do meio durante todo o processo o que pode ser resultado da pouca atividade bacteriana relacionada à etapa de hidrólise da matéria orgânica. Esses resultados são apresentados de forma gráfica na Figura 23.

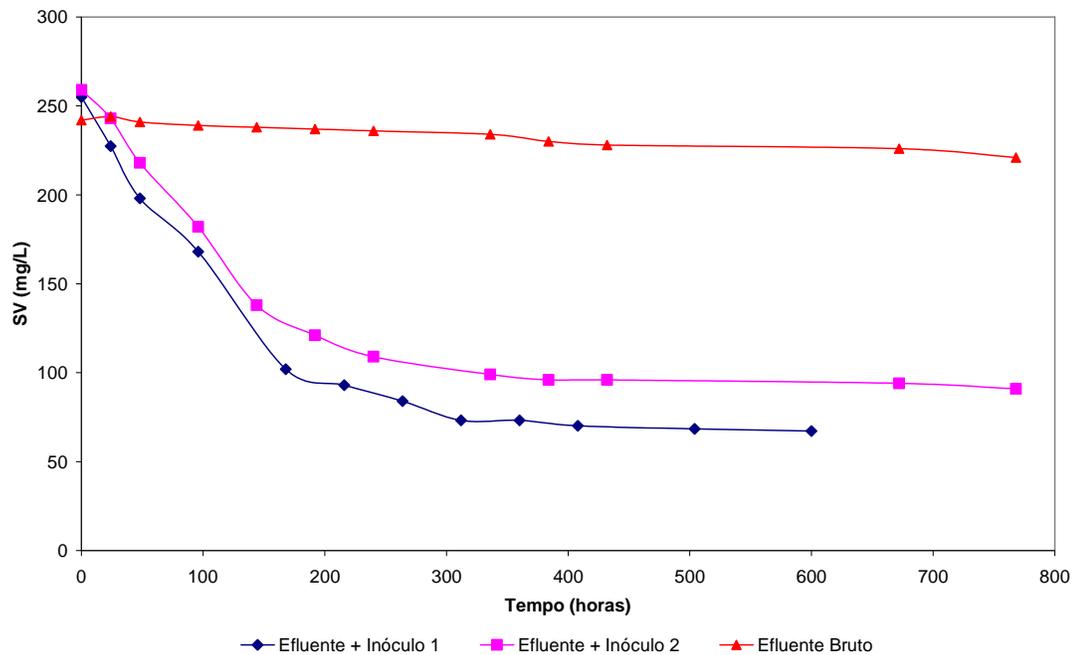


**Figura 23:** Variação da acidez do meio do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.

Outro efeito na migração entre a matéria orgânica e a sua degradação a forma gasosa, pode ser observada analisando-se o comportamento da Figura 24, onde é evidenciado que a concentração de sólidos totais sofreu mais rápida redução no efluente inoculado, comprovando a eficácia de tal mistura, isto é, em 310 horas decorridas desde o início do processo a concentração de sólidos totais atingiu o patamar de aproximadamente 130 mg/L, alcançando uma eficiência de redução na concentração de aproximadamente 70%. Tomando-se como referência o tempo de 310 horas para o efluente bruto, pode-se constatar uma redução de 2,5%, isto justifica a influência do inóculo (esgoto doméstico) utilizado no processo de biodigestão anaeróbia da matéria orgânica presente.



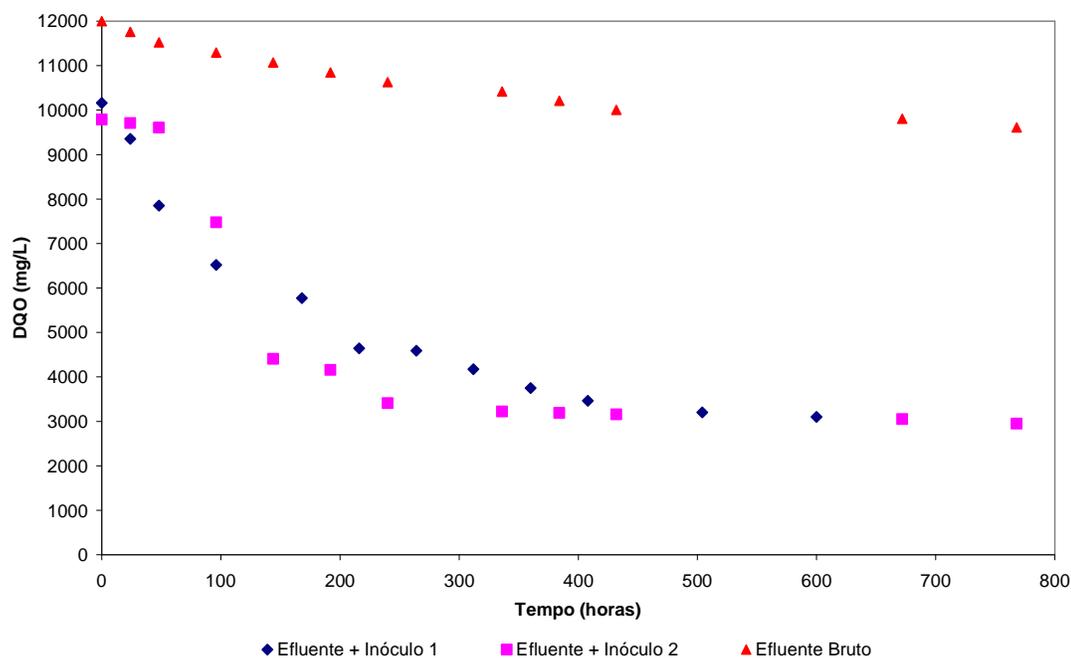
**Figura 24:** Variação dos sólidos totais do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.



**Figura 25:** Variação dos sólidos voláteis do efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.

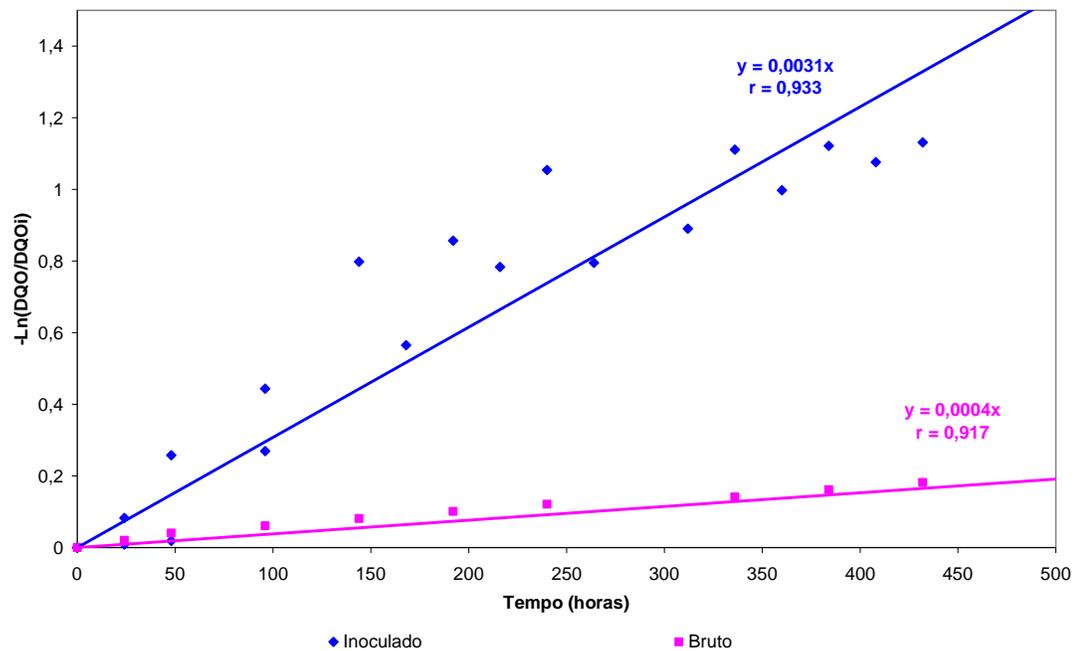
Na Figura 25 apresenta-se o comportamento da evolução temporal da concentração de sólidos voláteis (representativo dos componentes orgânicos presentes) no processo de biodigestão anaeróbia, durante o período de monitoramento do processo. Levando-se em consideração o tempo de operação de 310 horas, observa-se que a redução da concentração de sólidos voláteis no efluente com inóculo 1, foi de 73%, tendo-se uma variação significativa para o experimento 2, com eficiência da ordem de 57%, o que não compromete a metodologia visto que todos os outros parâmetros foram obtidos de forma análoga. Para os efluentes sem inóculo a remoção foi da ordem de 2%, respectivamente, para o efluente bruto.

O efeito principal para referenciar a qualidade dos processos analisados é mostrado na Figura 26, ou seja, a curva de decaimento da matéria orgânica quimicamente degradável, representada pela DQO. Tais resultados traduzem de uma forma mais contundente a eficiência do processo. Tendo-se, a comprovação de que o efluente inoculado com esgoto doméstico opera mais rapidamente ao longo do processo de biodigestão anaeróbia. Além de tudo, observa-se, ainda, que a aplicabilidade desta mistura ao tratamento de efluentes contaminados com LCC, torna-se uma alternativa viável, do ponto de vista técnico, com níveis de eficiência da ordem de 70% de remoção.



**Figura 26:** Variação da DQO remanescente no efluente bruto e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.

Para um melhor conhecimento dos fenômenos envolvidos, e para subsidiar parâmetros de projeto – mais consistentes e representativos aos fenômenos observados no processo; foram ajustados alguns modelos matemáticos, ou melhor, equações diferenciais de primeira ordem, para consolidar a interpretação das variáveis respostas aos dados experimentais obtidos – mais precisamente, definindo-se a velocidade específica de degradação. Para isso, as equações foram desenvolvidas, conceitualmente, gerando as equações base para o ajuste aos dados experimentais. Seqüencialmente, os dados foram plotados, com eixos definidos pelo formato das equações base, e ajustadas linearmente pela regressão de seus dados pelo método dos mínimos quadrados.



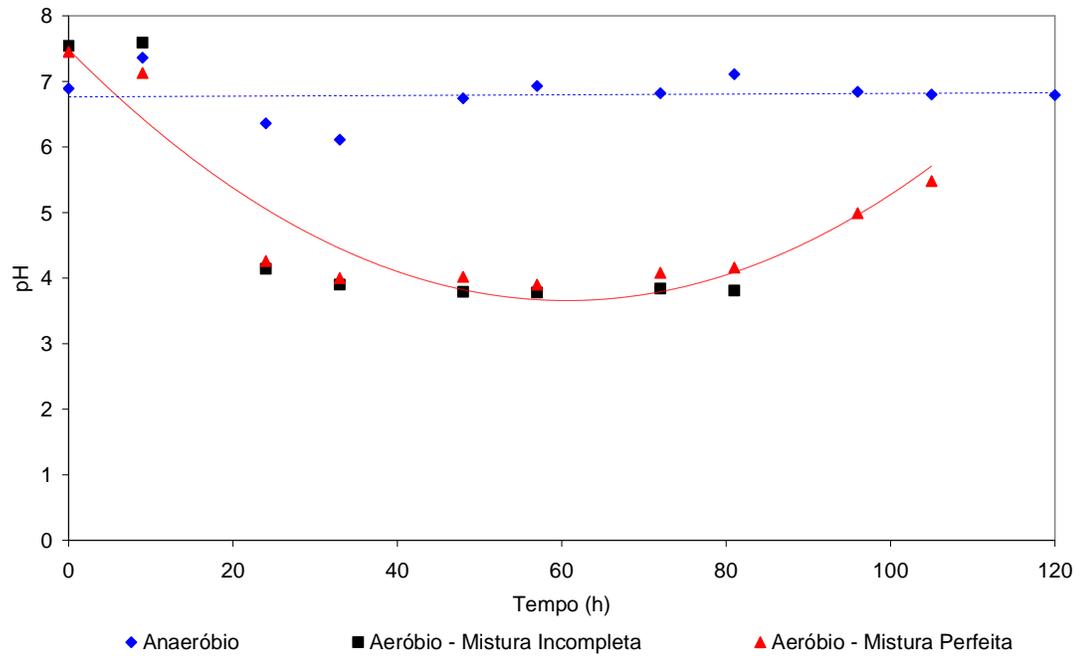
**Figura 27:** Ajuste linear de uma equação de primeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente bruto, e inoculado com esgoto doméstico, ao longo do processo de biodigestão anaeróbia.

Na Figura 27 é representado o ajuste obtido, com seus respectivos coeficientes de correlação para os diferentes variáveis estudadas, tendo-se obtido velocidades específicas da reação em  $0,0031 \text{ h}^{-1}$  para o efluente inoculado e  $0,0004 \text{ h}^{-1}$  para a amostra bruta, o que comprova o aumento substancial advindo da mistura realizada. Os ajustes para os modelos foram satisfatórios com coeficientes de correlação superiores a 91%.

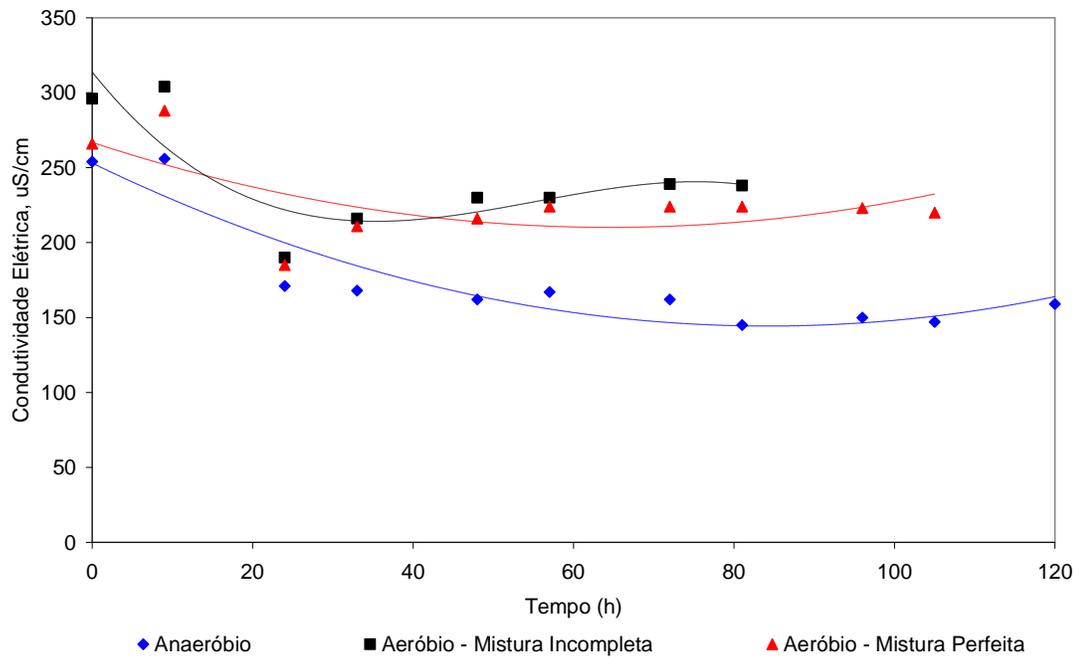
### 4.3.2 - Aeróbico

Na etapa preliminar desse estudo, foram realizados alguns testes (em duplicata) para avaliar o comportamento dos microorganismos (com características facultativas), frente às condições ambientais do meio reacional, leva em conta a fatores inerentes a disponibilidade de oxigênio e a fatores hidrodinâmicos. Para isso, três condições operacionais foram testadas, a saber: processo anaeróbico (ausência completa de oxigênio), processo aeróbico com mistura imperfeita (inserção de gás dissolvido, porém, a agitação do meio era feita unicamente pelo efeito da turbulência das bolhas de ar) e o processo aeróbico com mistura perfeita (onde a agitação era complementada, ao efeito das bolhas de ar, por hélices dispostas em sentido radial, movimentadas por meio mecânico).

Na Figura 28, são apresentados os resultados para a variação do pH ao longo do processo de biodegradação. Nestes dados, observa-se que o processo de degradação natural, por meio do processo anaeróbico, é quase inexistente, já que na medida em que o tempo do processo é aumentado, os valores do pH, praticamente, se mantêm invariáveis. Para os processos aeróbicos, ocorrem variações, principalmente originárias da quebra da matéria orgânica, bem mais pronunciada, a qual é evidenciada pela acidificação do meio, em um período transiente, tendendo ao equilíbrio neutro em termos da concentração de íons  $H^+$ . O efeito da agitação do meio não foi observado, tendo esses experimentos comportamento e ordem de grandeza análoga. Além da quebra da matéria orgânica, em componentes ácidos, outro incremento que favorece a redução do pH, é o ar dissolvido, que é levado aos níveis próximos da saturação, em cerca de 7-8 mg de  $O_2/L$ , e que auxilia na dissociação do meio, pela presença em especial do gás carbônico.



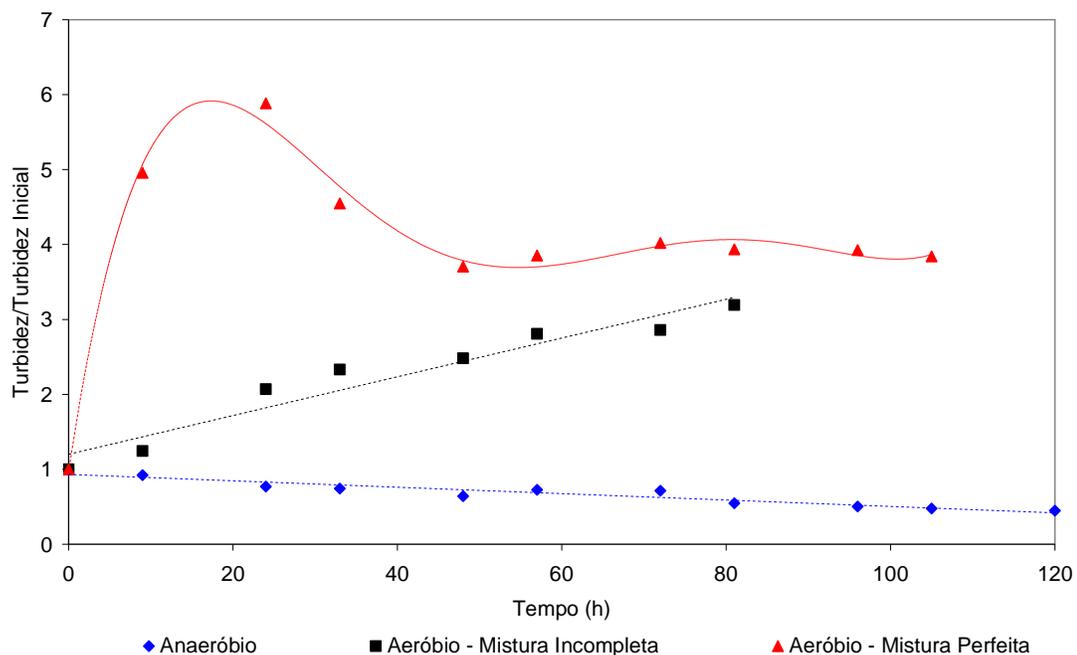
**Figura 28:** Variação do pH do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.



**Figura 29:** Variação da condutividade elétrica do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.

A variação da condutividade elétrica do meio, como variável de monitoramento do processo de biodegradação, pode ser observada na Figura 29. Nos resultados obtidos observa-se uma redução desta propriedade, porém, em níveis pouco pronunciados. Esse efeito moderado pode ser resultado de uma combinação entre o aumento da concentração de sais (resultado da evaporação de frações da água) e a redução dos componentes orgânicos (com a conversão em ácidos orgânicos), o que provavelmente reduz os coeficientes de solubilidade dos componentes que causam efeitos diretos na condução da eletricidade no meio.

Outra variável estudada foi a turbidez do meio, tendo-se os resultados representados pela Figura 30.



**Figura 30:** Variação da Turbidez do efluente, inoculado com a cepa específica de (Gorduraklin®), ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.

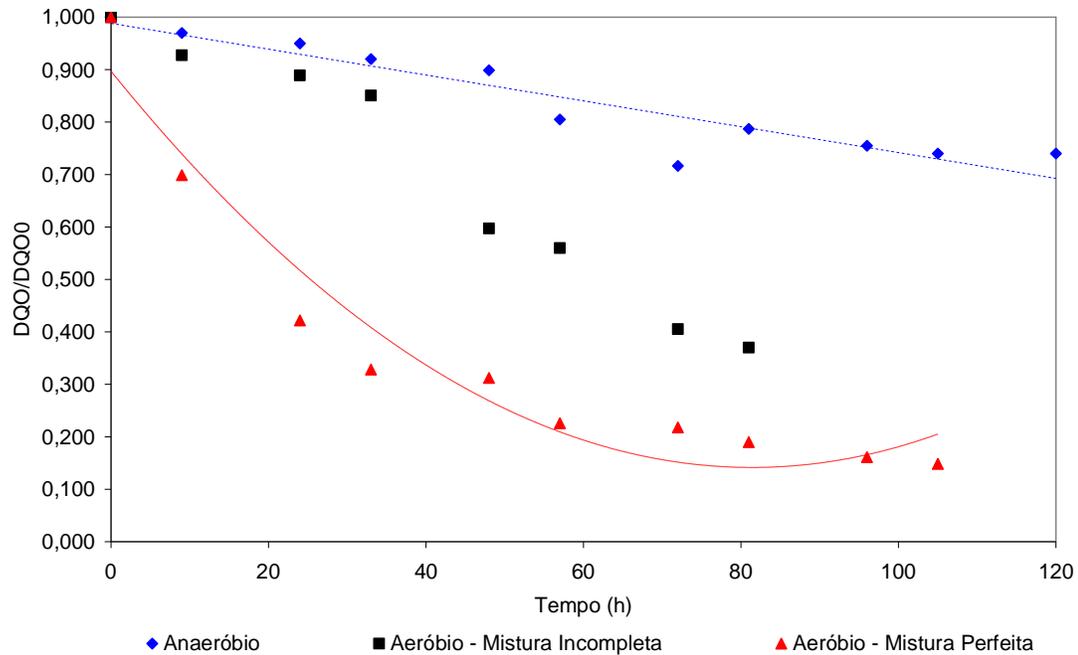
Para os resultados obtidos, os comportamentos entre os processos foram distintos, o qual cabe uma discussão própria para cada caso, então temos:

- Processo Anaeróbico: neste caso, os efeitos microbianos se direcionam para as reações anabólicas (crescimento celular), o que geram uma concentração menor de partículas coloidais no processo de conversão da matéria orgânica solúvel em matéria depurada. As partículas coloidais, geralmente, se apresentam suspensas no efluente, tendo um efeito direto no aumento da medição da turbidez. Neste caso, pela tendência à redução da matéria orgânica e a pouca conversão em biomassa (células mortas e vivas

de microorganismos), tem-se um favorecimento a redução da turbidez do efluente. O que é evidenciado pelos dados experimentais obtidos, inclusive por uma tendência linear com baixa inclinação (quase nula), para redução desse parâmetro.

- Processo Aeróbio com mistura incompleta: para o processo aeróbio, tem-se um efeito inverso ao anaeróbio, ou seja, as reações principais se direcionam a reprodução rápida e exponencial dos microorganismos presentes, ou melhor, para as reações catabólicas. Frente aos dados experimentais, observa-se um crescimento linear da turbidez com o tempo de processo, o que é efeito direto da degradação dos componentes orgânicos dissolvidos, e sua conversão em células microbianas, em suspensão. Devido aos níveis de conversão, para esse processo, atingir patamares consideráveis, na faixa estudada, pela ausência de um mecanismo de agitação satisfatória que favoreça a estabilização do meio, o efeito é sempre crescente.
- Processo Aeróbio com mistura completa: neste caso, com todos os efeitos negativos removidos, a tendência ao aumento da turbidez, pelas reações catabólicas, é evidenciado nas 20 primeiras horas de reação, tendo-se uma tendência a uma estabilização após 40 horas de processo num nível estável, porém, cerca de 3 vezes superior aos valores iniciais. O regime se torna estagnado, em termos de disponibilidade de nutrientes e número de organismos vivos, e o processo opera na faixa da curva de crescimento microbiano, descrita em WORLD HEALTH ORGANIZATION (1989).

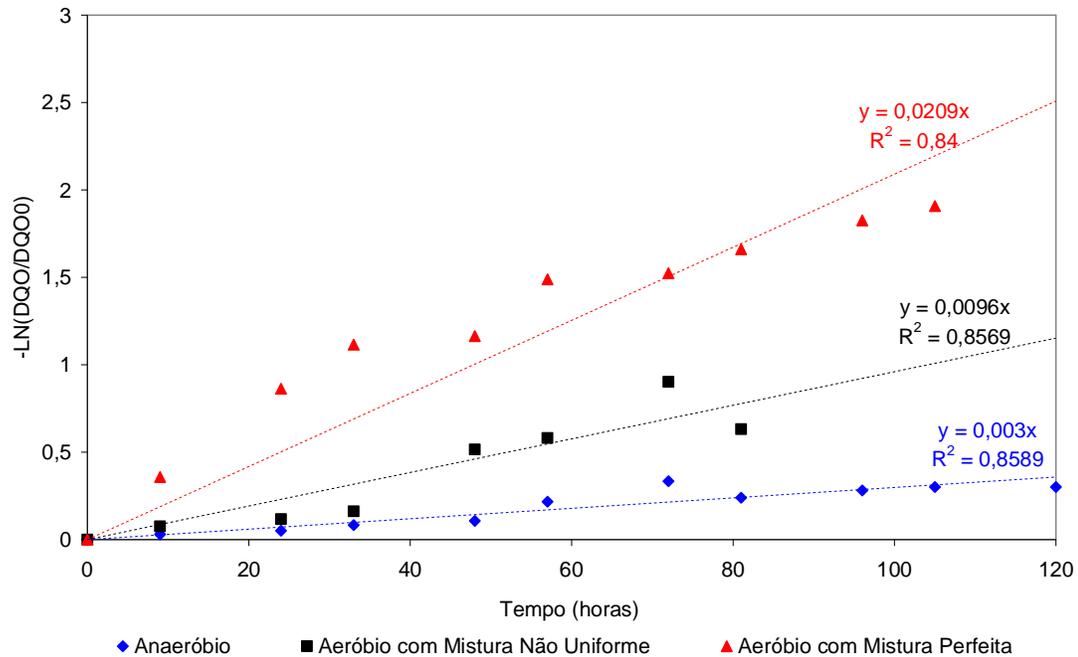
Por fim, o efeito principal para referenciar a qualidade dos processos analisados é mostrado na Figura 31, ou seja, a curva de decaimento da matéria orgânica quimicamente degradável, representada pela razão entre as concentrações da DQO pontual e a inicial. Tais resultados traduzem de uma forma mais contundente a eficiência de cada processo. Tendo-se, a comprovação de que a cepa específica contida no produto comercial Gorduraklin®, opera mais rapidamente em ambientes aeróbios e que a introdução da agitação mecânica homogeneiza o meio, ofertando de forma mais distribuída os nutrientes para o consumo pelos microorganismos, não causando mortandade desnecessária. Além de tudo, observa-se, ainda, que a aplicabilidade destas cepas ao tratamento de efluentes contaminados com LCC, torna-se uma alternativa viável, do ponto de vista técnico, com níveis de eficiência da ordem de 90% de remoção.



**Figura 31:** Variação do percentual de DQO remanescente do efluente, inoculado com a cepa específica de *gorduraklin*, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.

Para um melhor conhecimento dos fenômenos envolvidos, e para subsidiar parâmetros de projeto – mais consistentes e representativos aos fenômenos observados no processo; testaram-se alguns modelos matemáticos, equações diferenciais de primeira e segunda ordem, para consolidar qual deles oferece um melhor emprego aos dados experimentais obtidos. Para isso, as equações foram desenvolvidas conceitualmente, gerando as equações base para o ajuste aos dados experimentais. Seqüencialmente, os dados foram plotados, com eixos definidos pelo formato das equações base, e ajustadas linearmente pela regressão de seus dados pelo método dos mínimos quadrados.

Nas Figuras 32 e 33 são representados os ajustes obtidos, com seus respectivos coeficientes de correlação para os diferentes processos estudados. Os resultados não evidenciam uma ordem preponderante, dentre as estudadas, porém, pelos ótimos resultados obtidos (98% de correlação) para o modelo de segunda ordem, para o experimento de melhor nível de controle e de quase ausência de interferentes externos. Neste trabalho será considerada, então, a 2ª ordem para a modelagem e estimativa dos parâmetros cinéticos de projeto, bem como, otimização das condições operacionais.

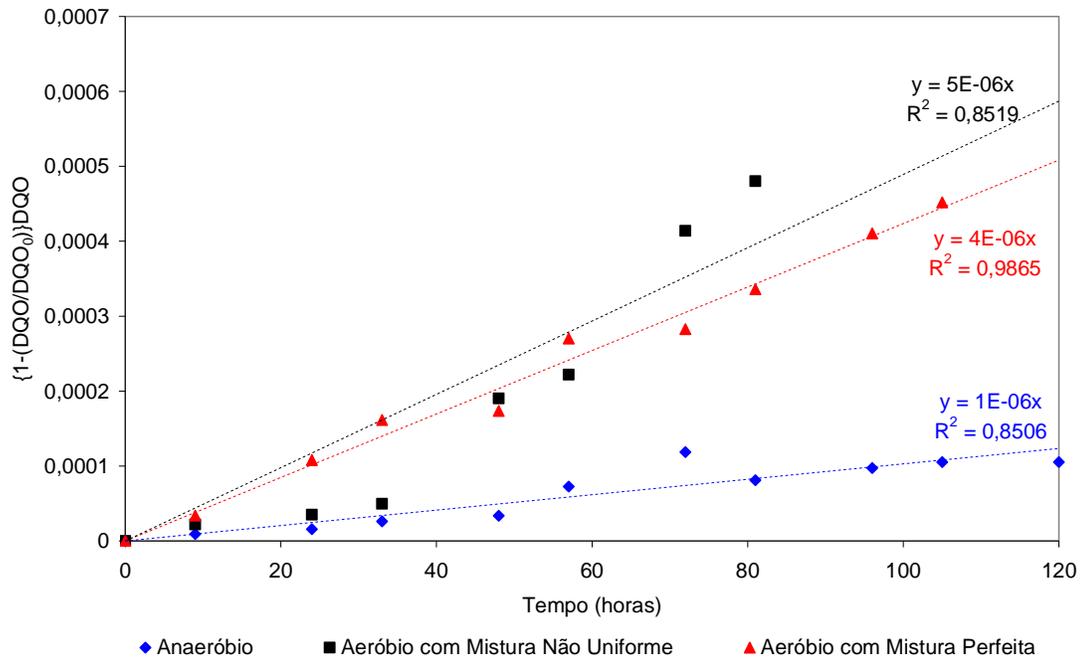


**Figura 32:** Ajuste linear de uma equação de primeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.

Um efeito anômalo pode ser observado no ajuste dos dados para a cinética de segunda ordem, onde o resultado para a reta ajustada no ensaio aeróbio sem agitação possui inclinação maior ao do ensaio com agitação, o que é plenamente aceitável na medida em que os ensaios sem agitação apresentaram erros significativos, entre os ensaios realizados nas mesmas condições operacionais, com valores percentuais superiores a 26%. Enquanto, os ensaios com agitação apresentaram percentuais da ordem de 4%. Daí, tal questão ter sido considerada para a escolha da ordem reacional.

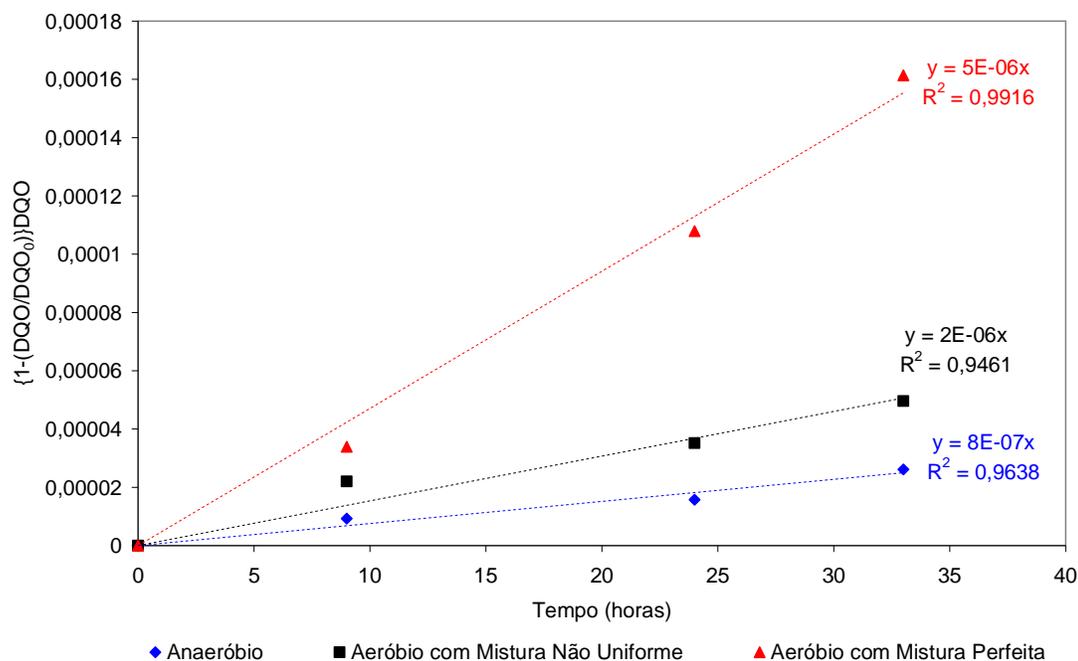
Outro fator decisivo na escolha do modelo é o fato da heterogeneidade de componentes do meio, o que se analisado de forma ponderada, nos remete ao direcionamento para a segunda ordem. Resultados similares já foram obtidos, com tais considerações, por Ribeiro *et al.* (2001) para o desenvolvimento de modelos no tratamento anaeróbio de efluentes lácticos (com alto teor de óleos e graxas).

Comparativamente, a ordem de grandeza obtida para o efluente contaminado com LCC frente a efluentes do beneficiamento do leite, descrito em Ribeiro *et al.* (2001), tem-se valores na mesma ordem de grandeza, entretanto, para taxas de degradação maiores pelo efeito direcionado da biota microbiana utilizada.



**Figura 33:** Ajuste linear de uma equação de segunda ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, ao longo do processo de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.

Para um ajuste mais significativo dos parâmetros cinéticos, utilizou-se o critério da velocidade inicial, HEREDIA et al. (2001), onde apenas os quatro pontos iniciais são levados em conta para a regressão linear dos dados experimentais. Para tal, o efeito comparativo pode ser observado na Figura 34. Os coeficientes da regressão são superiores a 94%, o que atesta uma boa observância ao modelo elaborado.



**Figura 34:** Ajuste linear de uma equação de segunda ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, inoculado com a cepa específica de gorduraklin, nas primeiras horas de biodegradação, em diferentes condições operacionais, frente à disponibilidade de oxigênio e efeitos hidrodinâmicos.

## 4.4 - Oxidação Úmida

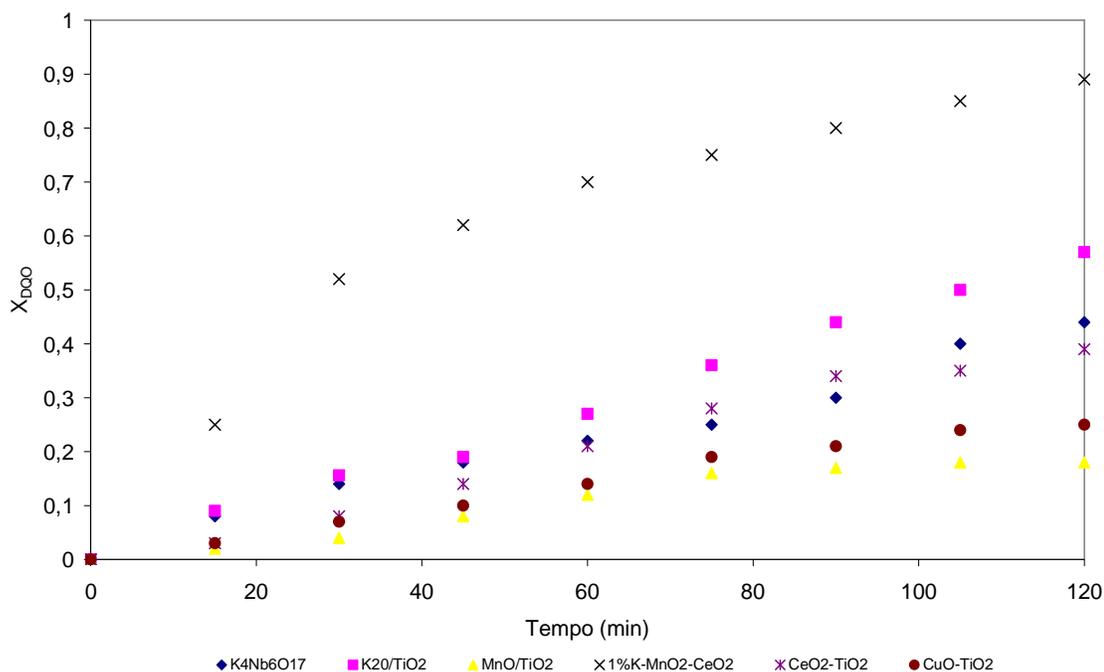
### 4.4.1 - Escolha do Catalisador

A fim de definir o melhor catalisador, entre a série de materiais testados, ( $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $K_2O-TiO_2$ ,  $MnO-TiO_2$ ,  $CeO_2-TiO_2$ ,  $CuO-TiO_2$  ou  $K-MnO_2/CeO_2$ ) para utilização na degradação de compostos fenólicos foram realizados ensaios com condições operacionais padronizadas, utilizando-se como referência soluções padrões de fenol (principal contaminante e de difícil degradação dos efluentes oleosos da indústria da castanha) em níveis de concentração próximos aos encontrados nos efluentes da industrialização da castanha, ou seja, a 0,5 g/L. Os resultados experimentais da conversão do fenol foram obtidos nas seguintes condições operacionais: temperatura de 130°C, concentração de fenol inicial de 0.5 g/l e pressão de 300 psi.

A Figura 35 mostra que os melhores resultados foram obtidos com a utilização dos catalisadores contendo potássio em sua estrutura ( $KMnO_2/CeO_2$ ,  $K_2O-TiO_2$  e  $K_4Nb_6O_{17}$ ),

independentemente da combinação. Entre esses, o catalisador K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> apresentou uma conversão superior, verificando-se que, no final dos 120 minutos da reação, a degradação da DQO foi da ordem de 89%. A baixa eficiência dos demais catalisadores e a superioridade do potássio, usados neste processo da oxidação, podem ser explicadas pelas razões abaixo:

1. Perda da atividade devido ao depósito dos polímeros na superfície de sítios ativos (LARACHI et al, 1990).
2. Adição de metais alcalinos e alcalinos terrosos, como o sódio, o potássio, nos catalisadores, que tem sido indicada por diversos investigadores (Hussain et al, 2001; Mross, 1983) como promotor para degradar seletivamente os compostos de fenol a CO<sub>2</sub> e água.
3. Minimização da produção de compostos intermediários, que envenenam os sítios ativos dos catalisadores usados convencionalmente.



**Figura 35:** Conversão da DQO em função do tempo da reação.

De acordo com LARACHI et al, (1990), HUSSAIN, (2001) e SANTIAGO (2004), a função principal do potássio é interagir com o catalisador, direta ou indiretamente, produzindo os radicais ativos na primeira etapa da reação. O potássio possui um elétron-doador no orbital s ( $K \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ), capturando o oxigênio do meio reacional, que faz com que o K<sub>2</sub>O gere os radicais peróxidos O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, tornando o ambiente rico em elétrons e tornando-o favorável para a ativação do oxigênio, contribuindo na produção de mais peróxido no

catalisador. Este mecanismo favorece um melhor desempenho da reação da oxidação, fazendo com que, em um curto período de tempo, os componentes sejam degradados, e que os níveis de formação de depósitos carbonatados e de compostos intermediários (ácido acético) sejam minimizados, evitando assim o envenenamento da superfície do catalisador.

A reação da degradação do fenol não é seletiva, onde as reações são governadas por duas constantes cinéticas  $k_1$  e  $k_2$ . Os valores destas constantes, para cada ensaio, foram calculados pelo método de mínimos quadrados usando a equação abaixo:

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

e

$$C_B - C_{B0} = \frac{C_{A0} \cdot k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

Considerando que  $C_t = C_A + C_B$  e que  $t=0$ ,  $C_{A0}=1$  e  $C_{B0}=0$ , então:

$$\frac{C}{C_0} = C_r = \frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

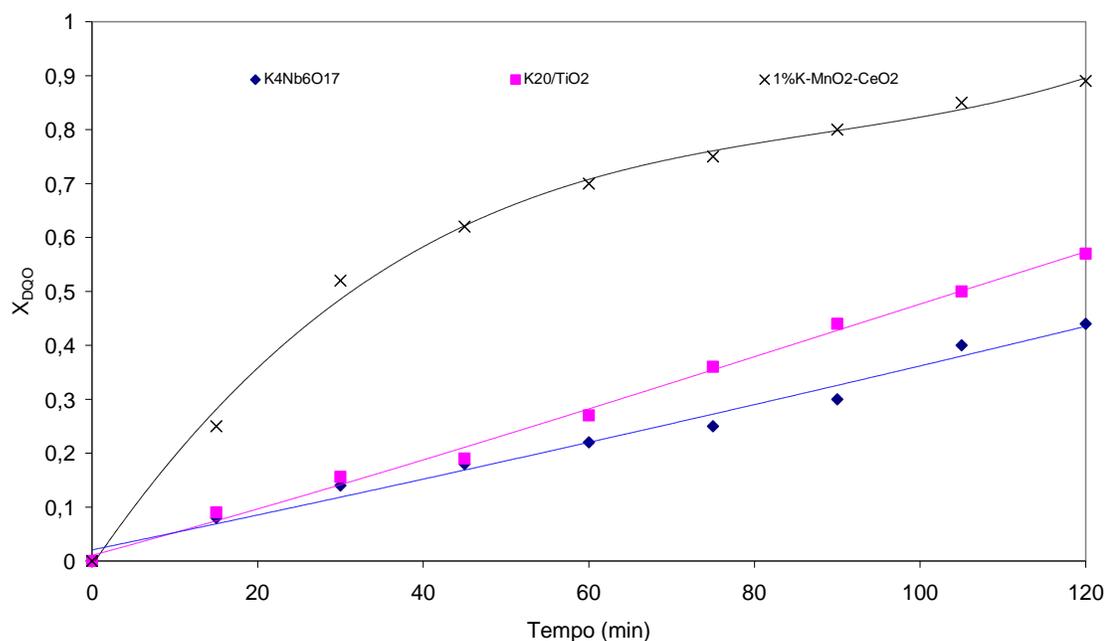
Os valores obtidos são expressos na Tabela 7. Nesta tabela, são apresentados os resultados da velocidade da formação de  $\text{CO}_2$  e dos produtos intermediários refratários, independente do tipo do catalisador, sendo o maior valor obtido para o  $\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$ . Para todos os catalisadores, a reação é limitada ligeiramente pela formação dos produtos refratários (segunda etapa).

**Tabela 7. Valores das constantes de reação da degradação do fenol.**

Experimento	Tipo	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
1	$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	0,782	0,681	0,9875
2	$\text{K}_2\text{O-TiO}_2$	0,813	0,694	0,9953
3	$\text{MnO-TiO}_2$	0,626	0,626	0,9947
4	$\text{K-MnO}_2\text{-CeO}_2$	1,028	0,789	0,9965
5	$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	0,741	0,653	0,9856
6	$\text{CuO-TiO}_2$	0,654	0,644	0,9956

A fim de validar, por meio da observação visual, o modelo cinético desenvolvido, a Figura 36 mostra os perfis dos catalisadores  $\text{K}_2\text{O-TiO}_2$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  e  $\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$  na

degradação dos componentes orgânicos residuais na fase líquida em função do tempo da reação.



**Figura 36:** Grau comparativo entre o modelo cinético e experimental em função do tempo de reação.

As curvas cinéticas para os catalisadores à base de potássio apresentaram um bom ajuste, provando a boa relação com a cinética de 1ª ordem em relação ao CO<sub>2</sub> e aos produtos refratários.

Na Tabela 8, são apresentados os resultados para as diferentes seletividades da degradação a gás carbônico, onde os melhores resultados foram obtidos para o catalisador K-MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, cujo resultado foi de  $k_1/k_2=1,3029$ .

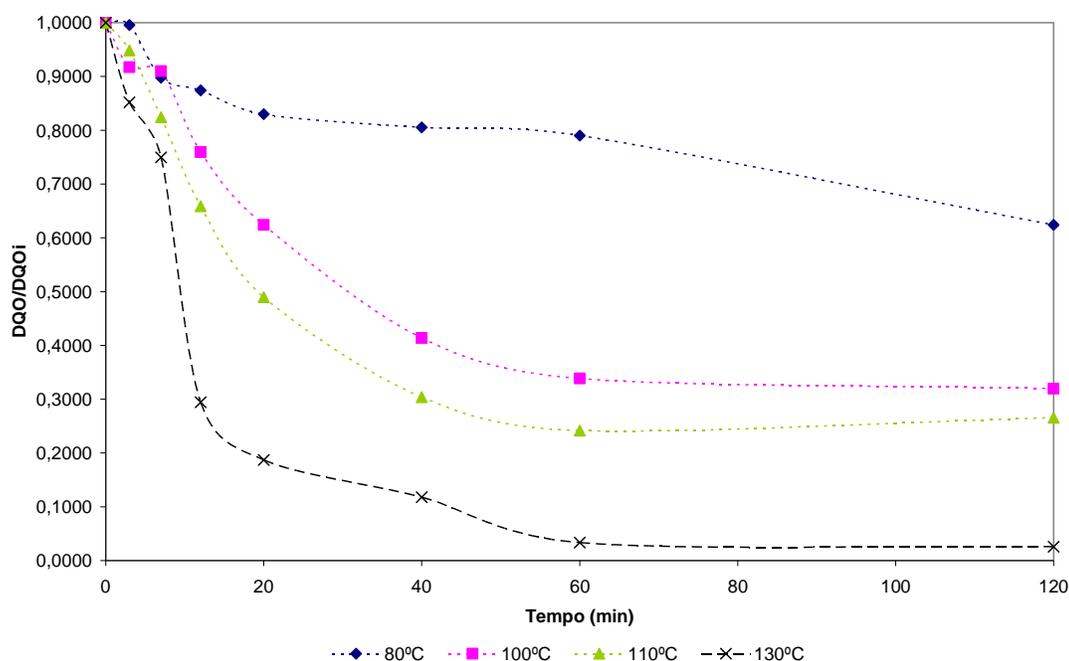
**Tabela 8: Seletividade dos Catalisadores frente a produção de CO<sub>2</sub> e intermediários.**

Experimento	Tipo	$k_1/k_2$
1	K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	1,1483
2	K <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub>	1,1715
3	MnO-TiO <sub>2</sub>	1,0000
4	K-MnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	1,3029
5	CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,1348
6	CuO-TiO <sub>2</sub>	1,0155

#### 4.4.2 - Testes com Efluentes da Industrialização da Castanha

Com base nos testes preliminares para escolha do catalisador ideal, foi escolhido o  $\text{K-MnO}_2\text{-CeO}_2$  para realização dos ensaios com os efluentes industriais. A seguir, são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos da análise dos parâmetros operacionais estudados.

Os primeiros experimentos foram realizados visando analisar o efeito da temperatura sobre a oxidação úmida do LCC em presença do catalisador  $\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$ , batizado como KMC. As curvas de degradação do substrato em função do tempo podem ser visualizadas na Figura 37.



**Figura 37:** Frações residuais de LCC em oxidação catalisada por KMC a temperatura de (◆) 80 °C, (■) 100 °C, (▲) 110 °C, (X) 130 °C;  $C_i = 0,8$  g/L,  $C_{\text{KMC}} = 5,0$  g/L e  $P = 300$  psi.

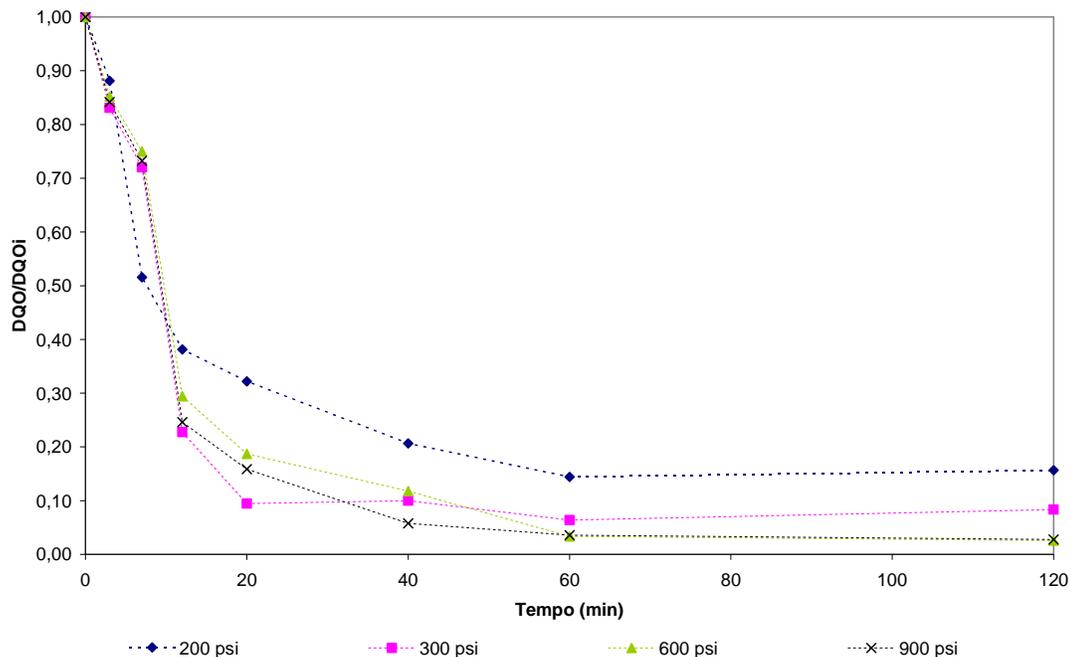
A influência da temperatura foi verificada efetuando-se a reação a temperaturas de 80 °C, 100 °C, 110 °C e 130 °C, com a pressão fixada em 300 psi e concentração inicial de LCC em 0,8 g/L. Observando-se as inclinações das curvas no tempo de 3 minutos, constata-se, como esperado, que, quanto mais alta é a temperatura, maior a taxa de consumo inicial do LCC. Todavia, observa-se também uma estabilização da fração residual do efluente em questão após um determinado tempo, sugerindo uma provável formação de depósitos carbonáceos nos sítios ativos, o que reduz a atividade catalítica do KMC. Este fenômeno se

encontra acentuado pelo aumento da temperatura da reação, haja vista que o tempo diminui quando a temperatura passa de 80 a 130 °C.

O perfil da fração residual obtido à temperatura de 80 °C, observado na Figura 37, demonstra a eficiência do composto em temperaturas inferiores a 130 °C. Vale ressaltar que, segundo LARACHI et al (1999), a temperatura de 80 °C é uma das mais baixas já utilizadas na oxidação catalítica de efluentes.

O efeito da pressão de oxigênio sobre o processo de oxidação catalítica do LCC foi determinado no intervalo de 300-900 psi, sendo mantidas a temperatura, concentração inicial do LCC e a concentração de catalisador em 130 °C, 0,8 g/L e 5,0 g/L, respectivamente.

A Figura 38 apresenta a variação da fração residual do LCC em função do tempo. Para as quatro pressões estudadas, as curvas demonstram uma influência pouco significativa sobre a taxa de consumo deste na presença do catalisador.

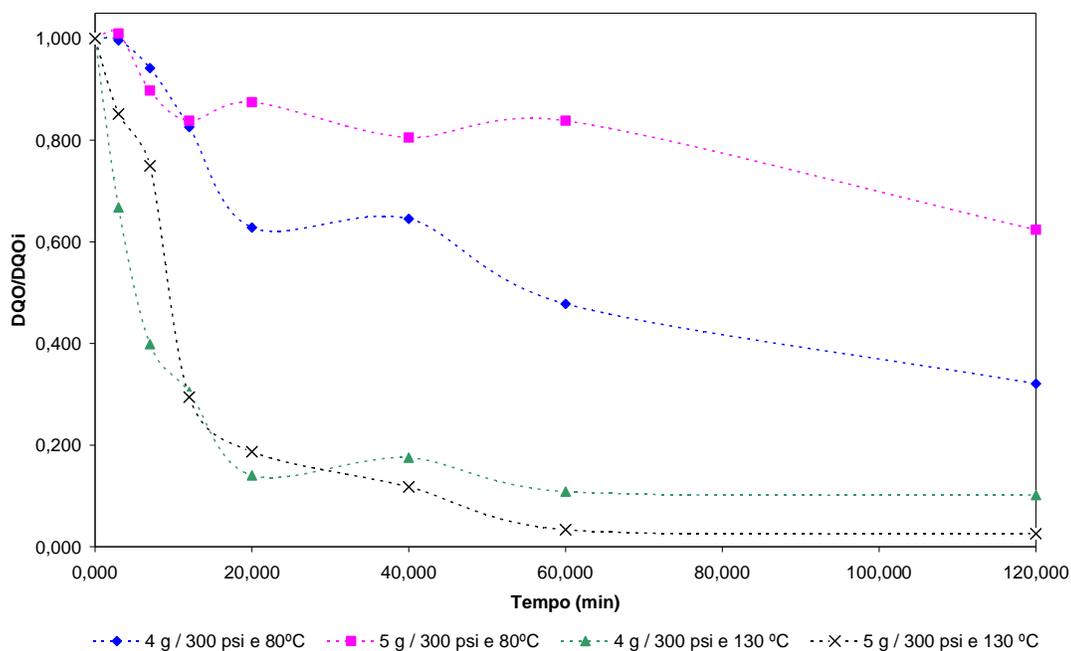


**Figura 38:** Frações residuais de LCC em oxidação catalisada por KMC a pressão de (■) 200 psi, (◆) 300 psi, (▲) 600 psi e (X) 900 psi;  $C_i = 0,8$  g/L,  $T = 130$  °C e  $C_{KMC} = 5,0$  g/L.

O efeito da pressão é pouco pronunciado, tendo como possível explicação, que, mesmo na pressão mais baixa (200 psi), a concentração de oxigênio se encontra em nível suficientemente elevado em relação à concentração do LCC presente no meio reacional. Tudo indica que a velocidade global de consumo dos poluentes do efluente não é controlada pela transferência de massa gás/líquido, e sim pela transferência de fase líquido/sólido catalítico nas mesmas condições experimentais estudadas. Observa-se, também, que as quatro curvas

são estabilizadas praticamente num mesmo valor de fração residual, evidenciando que a variação da pressão não apresenta influência significativa sobre a formação de depósitos nos sítios catalíticos.

O efeito da concentração do catalisador foi testado em duas bateladas com uma concentração de LCC inicial em 0,8 g/L, mantendo-se fixas a temperatura em 130 °C e a pressão do sistema em 300 psi. De acordo com a Figura 39, abaixo, que apresenta o perfil das frações residuais de LCC em função do tempo para as concentrações 4,0 e 5,0 g/L do composto KMC, a massa de catalisador por unidade de volume do reator tem pouca influência sobre a taxa de consumo inicial do LCC, principalmente em temperaturas mais altas. Todavia, a ação sobre a fração residual de mesmo é bastante significativa, ou seja, a conversão final, obtida após completa deposição sobre os sítios ativos, aumenta com a concentração de catalisador. Este comportamento também foi descrito por LARACHI et al (1998a), realizando estudos de oxidação total de efluentes frente ao mesmo catalisador.



**Figura 39:** Frações residuais de LCC em quatro experimentos catalisados por K-MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> a concentrações de (♦) 4,0 g/L, (■) 5,0 g/L; C<sub>i</sub> = 0,8 g/L, T = 80 °C e 130 °C e P = 300 psi.

A interpretação dos resultados pode ser feita levando-se em consideração as observações feitas por SADANA & KATZER (1974):

1. Se a reação ocorresse apenas na superfície do catalisador, através de um mecanismo via radical livre ou não, a taxa de reação observada por unidade de massa de catalisador seria, conseqüentemente, independente da concentração de catalisador.
2. Se a reação envolvesse um mecanismo composto de uma etapa heterogênea com formação de radicais livres e uma etapa homogênea onde estes radicais reagiriam formando intermediários e gerando novos radicais, a taxa de consumo por unidade de massa de catalisador poderia ser função da concentração de catalisador.

A taxa de consumo inicial e a conversão final da Demanda Química de Oxigênio, observados na Figura 39, são fortemente influenciadas pela presença do potássio impregnado no catalisador. Segundo LARACHI et al. (2001), o envolvimento dos metais na oxidação úmida afeta a atividade do catalisador, sendo por isso conhecidos como modificadores ou promotores químicos, dando-lhe estabilidade e aumentando seu desempenho. A função principal do catalisador é interagir com o potássio, diretamente ou indiretamente, produzindo os radicais ativos no primeiro passo da reação. O potássio possui a habilidade de elêtron-doador, capturando o oxigênio do meio reacional e formando o  $K_2O$ , o qual se transforma subsequente em peróxido  $O_2^{2-}$ , tornando o ambiente rico em elétrons, propício para ativação do oxigênio e contribuindo na produção de mais peróxido no catalisador. Este mecanismo favorece um melhor desempenho de reação de oxidação, fazendo com que, em um tempo muito curto, haja menos formação de depósitos carbonáceos e menos formação de intermediários que venham a envenenar rapidamente a superfície do catalisador.

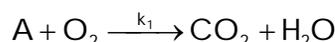
Um aumento na concentração do catalisador melhora consideravelmente a taxa de degradação do efluente, atingindo-se níveis de até 100% de remoção da DQO solúvel. O efeito prejudicial da concentração inicial do mesmo e o efeito benéfico da carga do catalisador na conversão do LCC sugerem que a reação de oxidação úmida seja altamente dependente na carga do catalisador para a razão da concentração inicial do LCC, como é o caso dos catalisadores heterogêneos que suportam a desativação.

ZANG et al. (1999) investigaram a relação composição/atividade do catalisador  $MnO_2/CeO_2$  (preparado por co-precipitação) com razões atômicas de  $MnO_2/CeO_2$  variando de 0 a 100%. Os resultados mostraram que a atividade catalítica foi grandemente influenciada pela composição do catalisador. O catalisador com razão  $Mn/Ce = 6/4$  foi o mais ativo na redução da concentração do carbono orgânico total (TOC); e exibiu uma superfície rica em elétrons, a qual pode ser muito importante na ativação do oxigênio adsorvido.

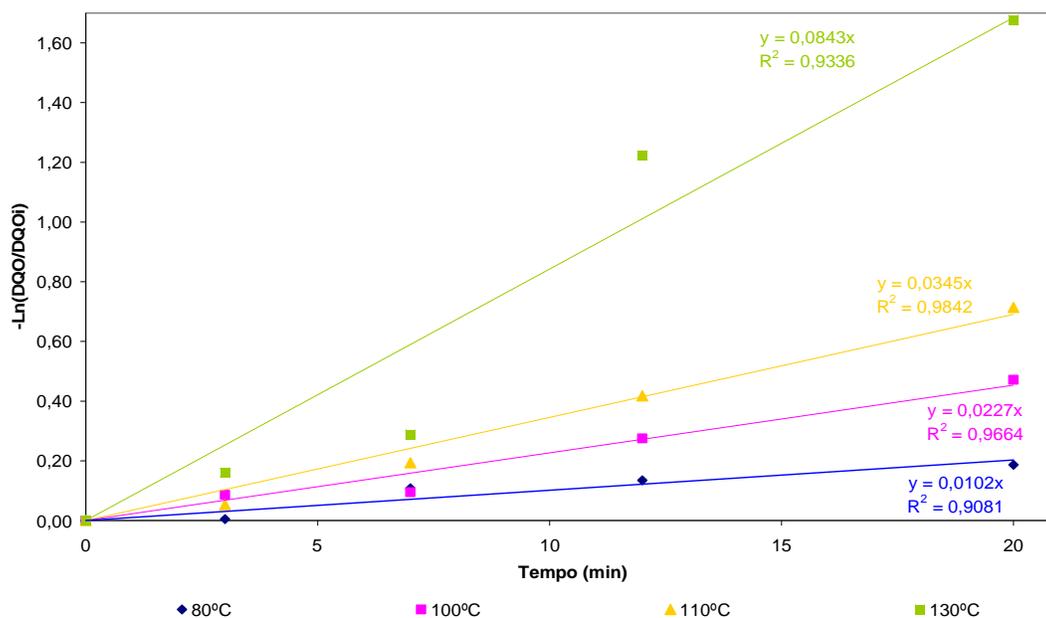
Eles mostraram também que, quando associado com óxidos de metais de transição, o óxido de cério promove liberação de oxigênio, aumenta a mobilidade do oxigênio, forma

superfícies e valências e desenvolve as propriedades de redução do catalisador do composto óxido. A adição do óxido de manganês em pequenas quantidades de óxido de cério mostrou afetar notavelmente o estado de oxidação do manganês, o que nos sugere que a concentração de 5 g/L (em termos de relação catalisador/efluente) é mais confiável, frente ao uso contínuo e em termos da cinética de desativação mais atenuada, apesar de requisitar um maior tempo de detenção hidráulica (TDH) no reator.

O mecanismo da oxidação úmida catalítica é bastante complexo. A complexidade do substrato, no caso de um efluente industrial, e as diversas etapas que ocorrem simultaneamente na superfície do catalisador e no seio do líquido, com formação de radicais livres que catalisam etapas homogêneas, dificulta a busca de um modelo cinético satisfatório que incorpore todas as etapas elementares. Neste sentido, considera-se que todo substrato seja convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  conforme o mecanismo abaixo, onde A corresponde ao substrato juntamente com os intermediários susceptíveis à oxidação:



O efeito comparativo do modelo de pseudoprimeira ordem escolhido pode ser observado na Figura 40 em que é demonstrado que o modelo cinético agrupado representa satisfatoriamente o perfil da fração residual dos orgânicos presentes na fase líquida em função do tempo.



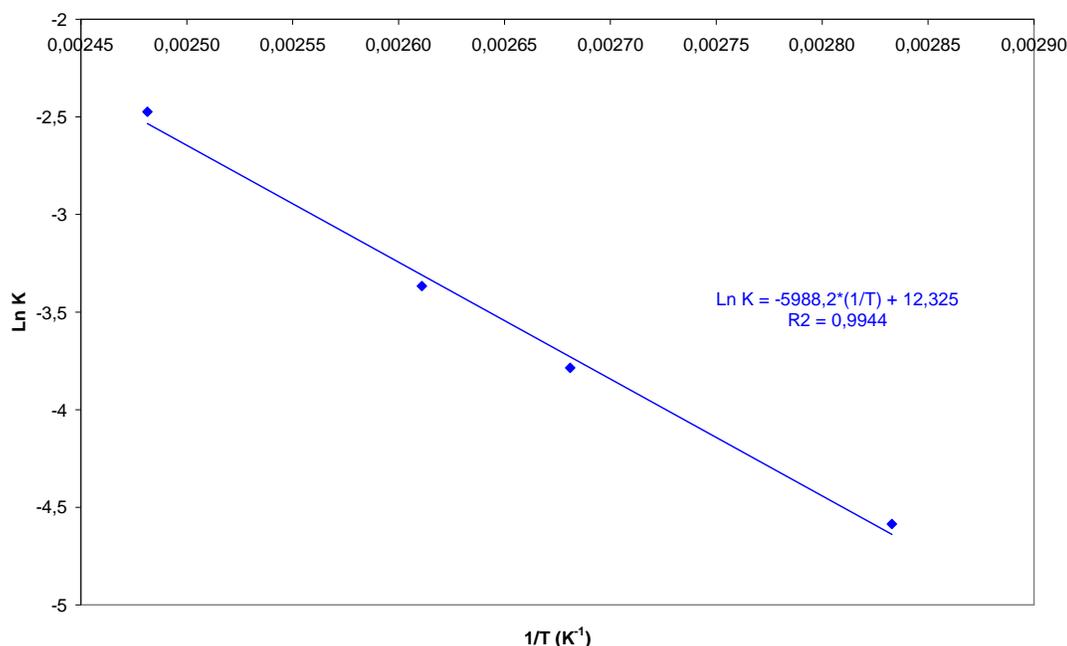
**Figura 40:** Ajuste linear de uma equação de pseudoprimeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em oxidação úmida catalítica em quatro diferentes níveis de temperatura.

Com este modelo, é possível fazer previsões confiáveis dentro da faixa de concentração estudada para a massa de catalisador especificada em 5,0 g/L. Os coeficientes da regressão são superiores a 90%, o que atesta uma boa observância ao modelo elaborado. Os parâmetros de ajuste do modelo escolhido estão listados na Tabela 9.

**Tabela 9: Valores das constantes cinéticas do modelo agrupado**

Parâmetros ajustados	80 °C	100 °C	110 °C	130 °C
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	1,60	1,78	1,87	2,06

Esses resultados, submetidos ao ajuste da lei de Arrhenius, são observados na Figura 41.



**Figura 41:** Representação dos parâmetros obtidos na forma de logaritmo natural da constante de velocidade da reação em função do inverso da temperatura.

A reta apresentada na Figura 41 demonstra obediência à lei de Arrhenius com coeficiente de correlação de 0,9944. A constante dos gases ideais ( $R$ ) considerada foi  $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para o cálculo da energia de ativação e do fator pré-exponencial, cujos valores encontrados foram, respectivamente,

$$E_a = 49,78 \text{ KJ/mol}$$

$$\ln k_{01} = 12,325$$

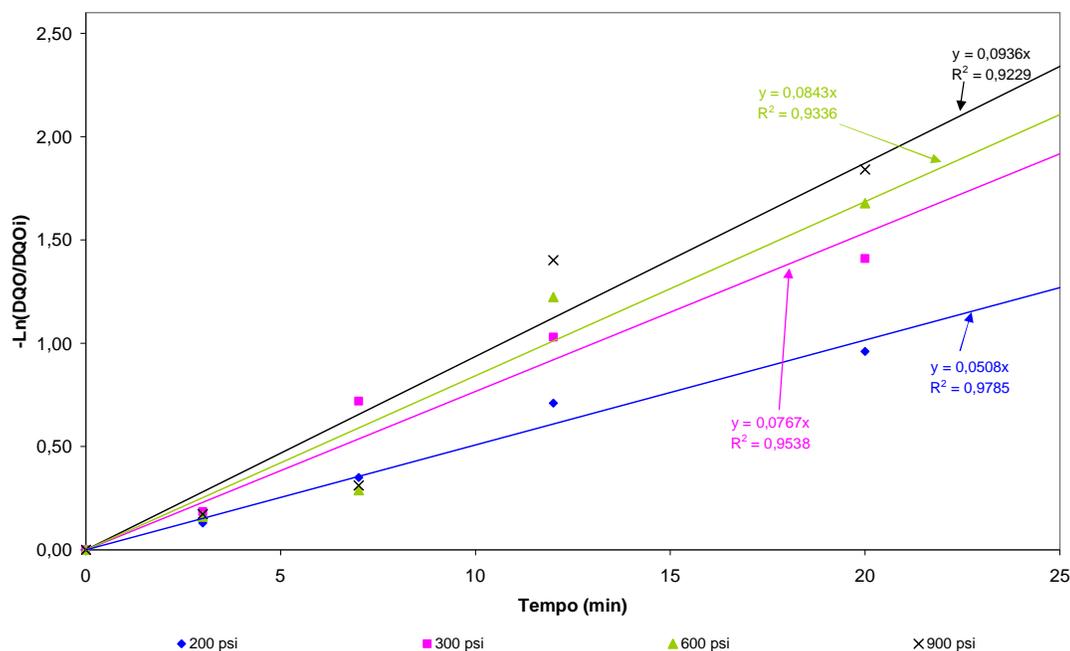
Os quais, inseridos na equação de Arrhenius determinam a dependência de  $k_1$  com a temperatura, ou seja:

$$k_1 = 225.257 \cdot \exp\left[-\left(\frac{49,78}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}\right]$$

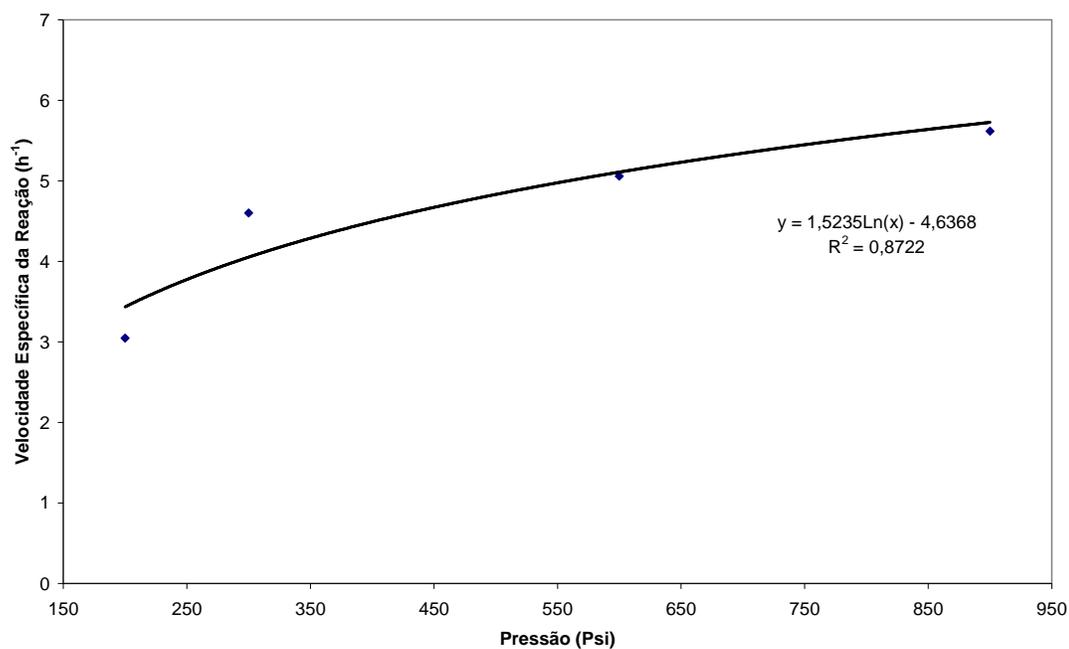
A expressão de  $k_1$  assim determinada pode ser inserida na equação do modelo de primeira ordem escolhido de forma que se possa prever a curva de decaimento da matéria orgânica quimicamente degradável, representada pela razão entre as concentrações da DQO pontual e a inicial dentro do intervalo de temperatura estudado.

Para um ajuste mais significativo dos parâmetros cinéticos, utilizou-se o critério da velocidade inicial (condição recomendada em projetos de reatores químicos; Levenspiel, 2004), onde apenas os quatro pontos iniciais são levados em conta para a regressão linear dos dados experimentais.

Pelas figuras 42 e 43, nota-se que o consumo do substrato não é afetado pela variação dos níveis de oxigênio no meio reacional, uma vez que, para os níveis de pressão estudados, o modelo de primeira ordem também se mostrou satisfatório, tanto quanto para os níveis de temperatura. Isto comprova mais uma vez que o efeito da pressão é pouco pronunciado, pois mesmo na pressão mais baixa (200 psi), a concentração de oxigênio se encontra em nível suficientemente elevado em relação à concentração do LCC presente no meio reacional.

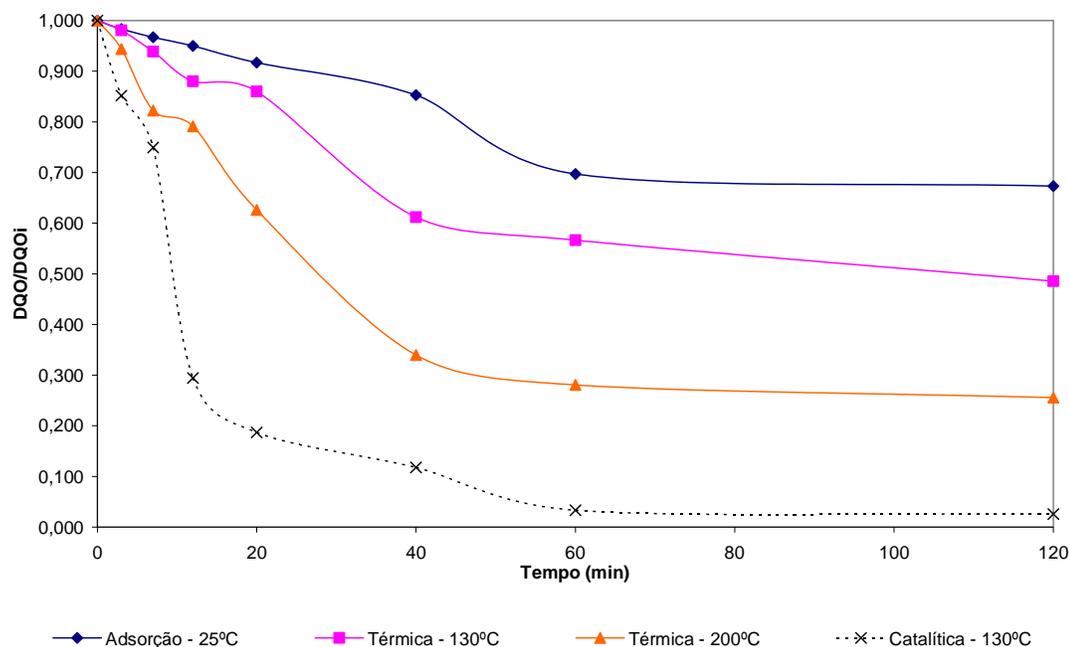


**Figura 42:** Ajuste linear de uma equação de primeira ordem para a cinética de degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em oxidação úmida catalítica em quatro diferentes níveis de pressão.



**Figura 43:** Velocidade Específica de Reação para a degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente em oxidação úmida catalítica em função da pressão.

São apresentados na Figura 44 os resultados comparativos entre o melhor resultado obtido no processo catalítico e o estudo preliminar de oxidação úmida não catalítica do efluente (degradação térmica), que foi realizado com o principal objetivo determinar os intervalos de temperatura a serem aplicados no estudo catalítico e também determinar a mais baixa temperatura a partir da qual o fluxo de eliminação do poluente apresenta valores significativos em ausência de catalisador comprovados por teste de significância F.



**Figura 44:** Resultados comparativos das frações residuais de LCC nos processos de adsorção a 25 °C, degradação térmica a 130 e 200 °C e no processo de oxidação catalítica a 130°C.

Observando-se os perfis de concentração do efluente na Figura 44 percebe-se um decréscimo da ordem de 50% da DQO na temperatura de 130 °C sem a presença do catalisador. A elevação da temperatura de operação de 130 a 200 °C, no processo de oxidação térmica, conduz a uma degradação de 70% da DQO do efluente aumentando a taxa de consumo. A presença do catalisador KMC permite baixar a temperatura de reação para 130 °C, evidenciando, assim, a alta reatividade catalítica deste compósito na oxidação úmida do LCC. Todavia, constata-se a existência de uma desativação do catalisador ao longo da reação, devido aos depósitos carbonáceos formados nos sítios ativos do compósito utilizado, que se acentua com o aumento da temperatura. Com isso, podemos dizer que o processo de degradação térmica do efluente industrial em questão sofre forte influência da temperatura, no intervalo estudado. Este efeito já era esperado haja vista que a temperatura tem influência direta sobre as constantes de velocidades.

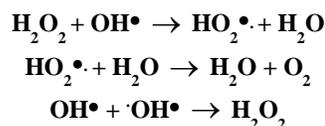
#### 4.5 - Oxidação Avançada

Preliminarmente, foram realizados os ensaios de UV-Peróxido, onde as principais variáveis envolvidas no processo foram otimizadas utilizando-se um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central. Os parâmetros avaliados foram o volume de efluente e de peróxido de

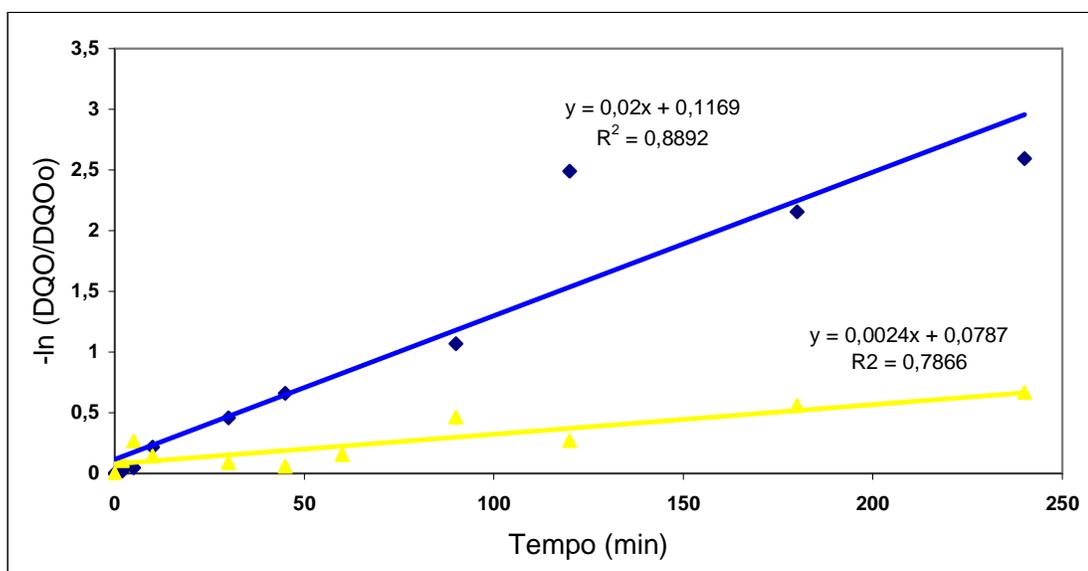
hidrogênio são apresentados no capítulo da metodologia dos ensaios. O tempo total de tratamento foi estabelecido em 240 min.

Calculando-se os efeitos, para o planejamento fatorial efetuado, de maneira tradicional obtêm-se os valores apresentados na Figura 45, que indicam um efeito insignificante da variação do volume de efluente e um efeito positivo da concentração de oxidante. Isto é, aumentando a concentração do oxidante o processo de degradação é favorecido até certo limite.

Os resultados mostrados, especificamente no que diz respeito à diminuição da eficiência do processo com o aumento da concentração de peróxido, podem ser explicados pelo caráter seqüestrante (scavenger) de radicais hidroxilas apresentado pelo peróxido e ainda pelo processo de recombinação de radicais, quando gerados em excesso. Conforme reações abaixo:



A Figura 45 indica que as melhores condições de degradação estão representadas pelo ensaio 1. Os resultados indicam que tratamentos de 120 minutos permitem uma significativa diminuição da fração residual do efluente em questão. Para os outros ensaios verificou-se uma eficiência global limitada, provavelmente por conta do rápido consumo de peróxido de hidrogênio.

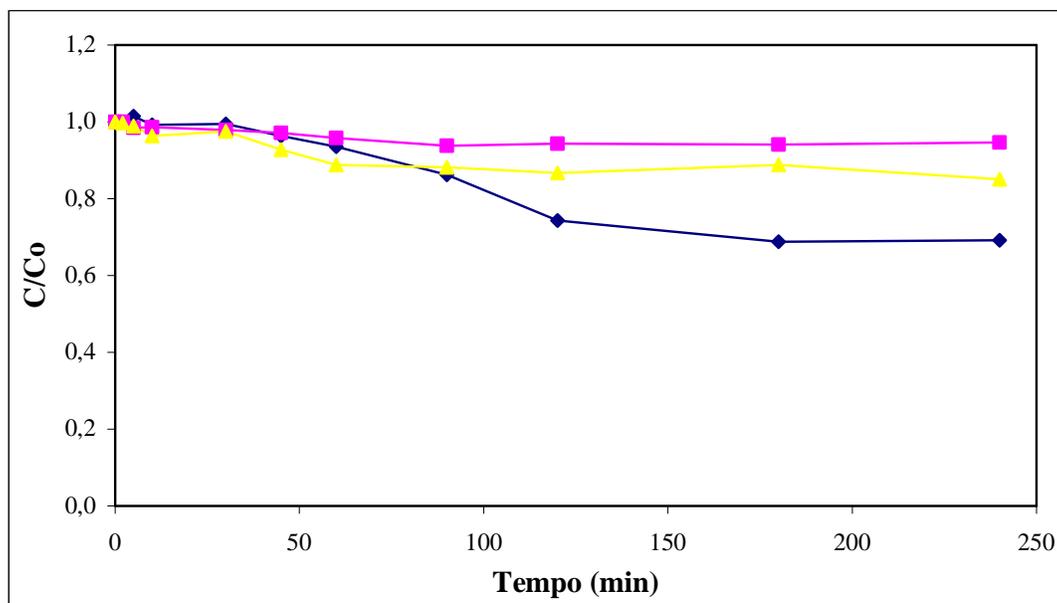


**Figura 45:** Frações residuais de LCC, ajustados a uma pseudo-primeira ordem, no tratamento UV-Peróxido nos ensaios (♦) 1, (▲) 3,  $C_0=0,8\text{g/L}$ , de acordo com o planejamento fatorial.

No processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a solução contendo o efluente e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é irradiada com luz UV de comprimento de onda menor que 280 nm, causando a homólise da molécula de peróxido e gerando radicais hidroxila que podem oxidar o composto orgânico. Uma vez que o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é reconhecidamente eficiente para degradar inúmeros substratos orgânicos, inclusive aqueles reconhecidamente recalcitrantes, como fenol, os resultados obtidos para o sistema permitem classificar o efluente de beneficiamento da castanha de caju como sendo altamente indicado para tratamento com UV-Peróxido.

Dando sequencia na avaliação da qualidade dos processos foram realizados testes com as concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, processo denominado de Fenton, onde foram otimizadas por planejamento fatorial, em tempos de reação de 240 minutos. A reação de Fenton deve ser processada em pH ácido, de maneira a se evitar a precipitação de óxidos férricos e é universalmente aceito que as formas químicas em que o ferro se encontra quando os valores de pH estão próximos de 4 favorecem o processo em questão. Por esses motivos, todos os ensaios foram realizados em pH 3.

Os resultados preliminares obtidos na Figura 46 indicam um efeito negativo da concentração do ferro e um efeito positivo da concentração de peróxido de hidrogênio, o que define o experimento 1 como a melhor condição para degradação do efluente em estudo. Observa-se também que as variáveis concentrações de ferro e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tem uma correlação baixa, pois os efeitos de segunda ordem são desprezíveis.



**Figura 46:** Frações residuais de LCC em Fenton nos ensaios (♦) 1, (▲) 3, (■) 5,  $C_0 = 0,8\text{g/L}$ , de acordo com o planejamento.

A indicação do ensaio 1 como melhor condição experimental está de acordo com a teoria, visto que o excesso de ferro costuma diminuir a eficiência do processo, em razão da captura de radicais hidroxila (íons ferrosos atuam com scavengers de radicais). Nota-se também que o excesso de ferro pode resultar na formação de complexos ferro-peróxidos, que levam à formação de radicais hidroperoxila, de reatividade menor que o radical hidroxila. O estudo cinético de degradação foi realizado na forma em que o processo Fenton pode ser aplicado. Isto é, na ausência de qualquer fonte de irradiação artificial. Se ajustados tais valores experimentais a uma cinética de pseudo-primeira ordem as constantes de velocidades específicas são inferiores a  $0,0005 \text{ min}^{-1}$ .

No processo Fenton poucas diferenças foram observadas no que diz respeito a remoção de matéria orgânica pelo que é observado na Figura 48. Reduções de DQO da ordem de 30% foram registradas, em tempos de reação de 120 minutos. É necessário destacar que a estabilização observada no processo Fenton, a partir de 80 minutos de reação, pode sugerir o esgotamento dos íons ferrosos. Na ausência de radiação, íons férricos se acumulam, cessando a atividade da reação.

O mecanismo da reação Fenton, proposto por HARBER e WEISS (1934), baseia-se numa reação de redução simples onde o  $\text{Fe}^{+2}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{+3}$  e o peróxido é reduzido ao íon hidroxila, gerando ao mesmo tempo o radical hidroxila, de acordo com a seguinte reação

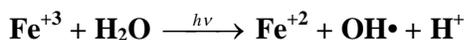


O íon férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) produzido pode ser reduzido a  $\text{Fe}^{+2}$  (GIROTO, 2002) pela seguinte reação:

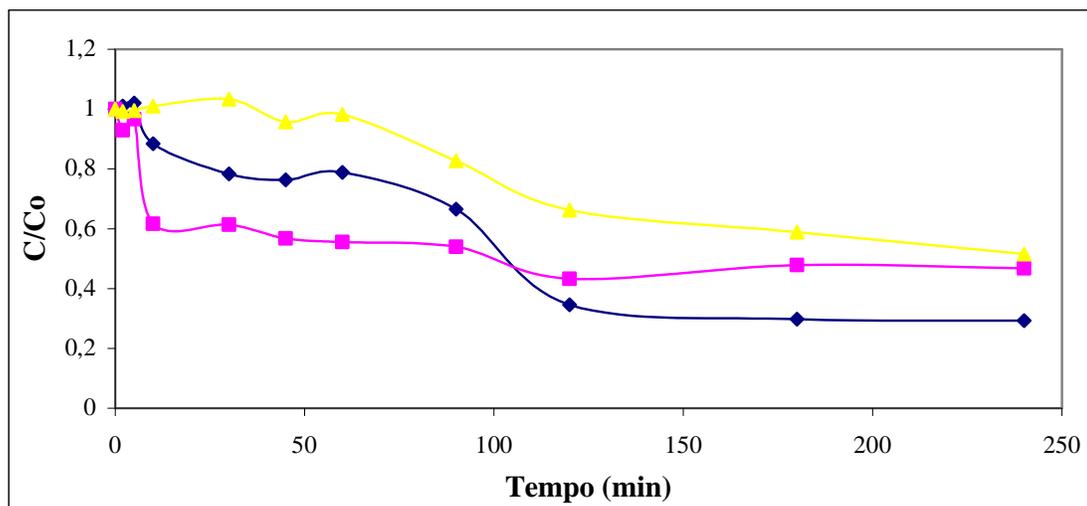


Esta etapa é mais lenta e acaba sendo o passo determinante da cinética global. A reação Fenton é eficiente para a remoção de poluentes orgânicos, mas requer quantidades estequiométricas de íon ferroso,  $\text{Fe}^{+2}$  (GIROTO, 2002). Esta reação é retardada após a conversão completa de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ .

A reação de Fenton em presença de luz UV e/ou visível aumenta a taxa de produção de radicais hidroxila, acelerando a taxa de degradação de poluentes orgânicos (ROSSETI, ALBIZZATI & ALFANO, 2002). Neste caso a reação passa a ser designada de Foto-Fenton ou Fenton fotoassistida (GIROTO, 2002), intensificando a degradação de poluentes orgânicos. Isto ocorre porque os íons férricos produzidos são reduzidos, por fotólise, a íons ferrosos, de acordo com a equação (HENLE, LUO & LINN, 1996):



Esta reação é mais rápida e a redução dos íons férricos a ferrosos passa a não ser o passo determinante da reação (NASCIMENTO, 2002), promovendo uma aceleração no processo.



**Figura 47:** Frações residuais de LCC em foto-Fenton nos ensaios (♦) 1, (■) 3, (▲) 5,  $C_0 = 0,8\text{g/L}$ , de acordo com o planejamento da tabela 1.

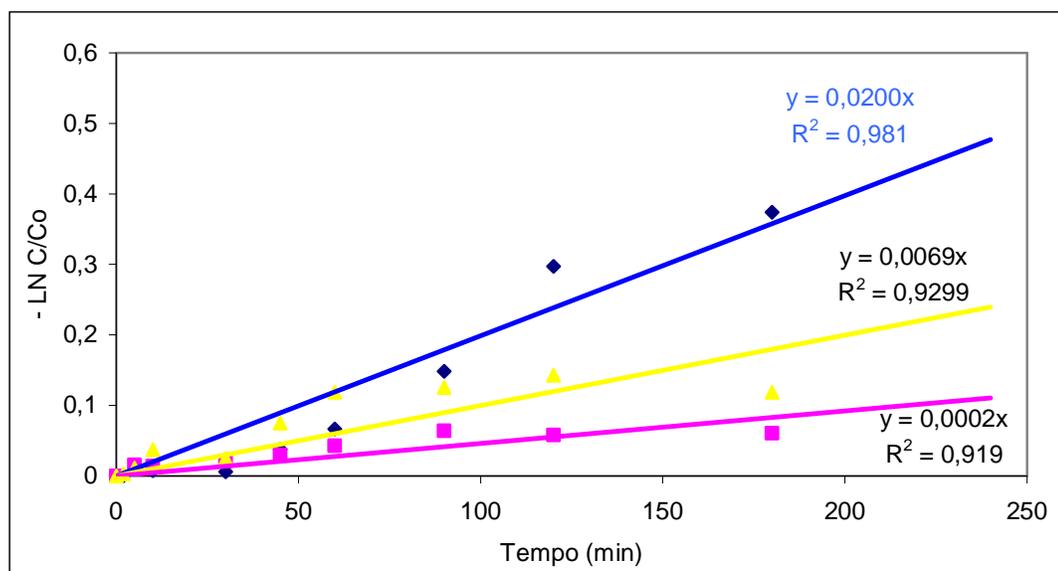
A Figura 47 acima indica que as melhores condições de degradação para o processo foto-Fenton estão representados pelo ensaio 1. Os resultados indicam que tratamentos de 120 minutos permitem uma significativa diminuição da fração residual do efluente em questão. Para os outros ensaios verifica-se uma eficiência global limitada, por razões justificadas acima. Comparando-se aos resultados obtidos por SOUZA (2005) em regime de alimentação contínua de reagente e reciclo os resultados estão nos mesmos níveis obtidos, considerando remoção obtidas por tal autor em patamares de 80-95%.

Foram realizados testes com o objetivo de comparar a cinética de degradação do POA pelos processos de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e Foto-Fenton. A Figura 48 mostra as curvas da comparação entre estes três processos.

O ensaio de Fenton foi realizado a temperatura ambiente, enquanto que o UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o Foto-Fenton foram estudados a temperatura de aproximadamente 37°C utilizando a camisa de borossilicato. As condições de estudo para os processos Fenton e Foto-Fenton foram de 4,5 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1 mmol/L de Fe<sup>+2</sup>. Observou-se que no processo Fenton a degradação atingiu 30% em 120 minutos de reação e para o processo Foto-Fenton, no mesmo período, a redução foi de 69%. Com esses resultados, verifica-se a inviabilidade de realizar a degradação

pelo processo Fenton, em que o processo Foto-Fenton mostrou um melhor resultado pela ação de luz incidente, acelerando o processo de degradação, comprovando assim, resultados na literatura.

Sobretudo, no processo UV-peróxido a taxa de degradação foi de aproximadamente 90% em 120 minutos de reação como mostrado na Figura 48. Este resultado mostra a vantagem do processo UV-peróxido sobre os demais.



**Figura 48:** Frações residuais de LCC em UV-peróxido (◆), (▲) foto-Fenton e (■) Fenton,  $C_0=0,8$  g/L, de acordo com o planejamento.

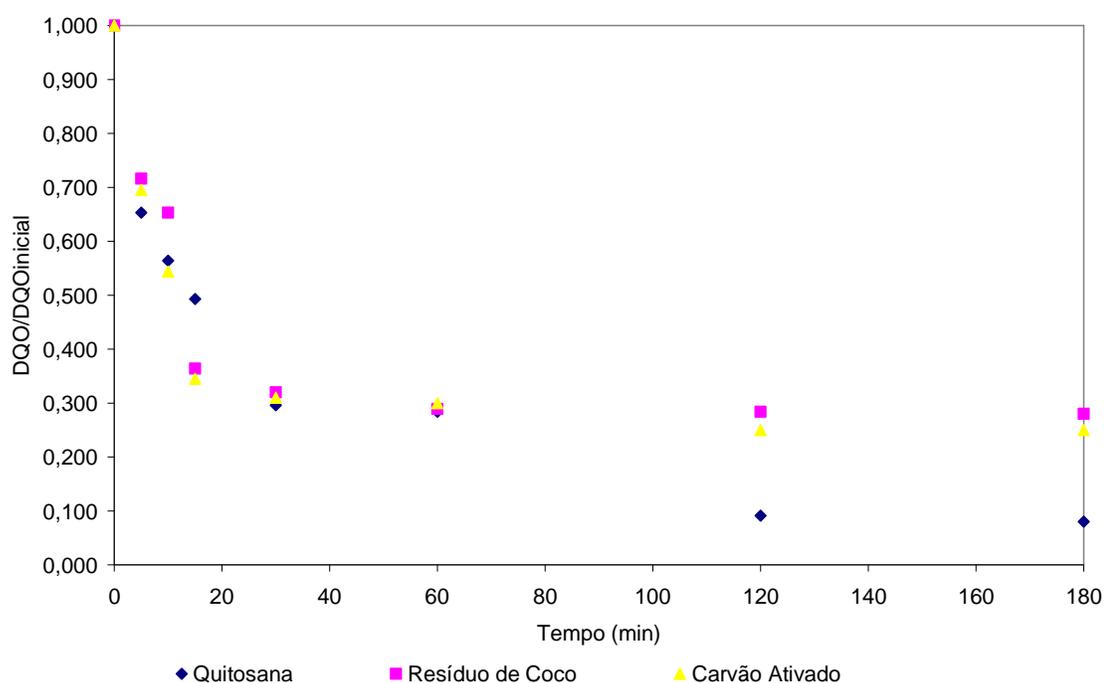
O resultado mostra que há uma diferença de 20 pontos percentuais entre os processos UV-Peróxido e Foto-Fenton em relação à degradação de matéria orgânica. Portanto, não se deve optar pelo processo Foto-Fenton devido a quantidade de ferro utilizado, pois a quantidade de descarte não deve ultrapassar 15 ppm, pois representaria um custo maior ao processo e necessitaria de um tratamento posterior para remoção de ferro. Tais resultados superam as expectativas dos ensaios realizados por SOUZA (2005), onde os patamares máximos foram da ordem de 95% com uso de catalisadores e em reciclo de reagentes e efluentes.

#### 4.6 - Adsorção de Contaminantes

Os ensaios utilizando a quitosana, o carvão ativado e o resíduo de coco verde (como agentes adsorventes) foram realizados mediante um planejamento estatístico dos experimentos, de acordo com as principais variáveis envolvidas. Deste modo, foram

estudados o pH do efluente e as dosagens de adsorventes. Entretanto, serão apresentados apenas os resultados comparativos, nos melhores níveis de desempenho para os três adsorventes testados nas cinéticas de adsorção.

Na Figura 49, são apresentados os resultados para as condições ótimas de dosagem e pH do meio para a adsorção. Nesta Figura, observa-se que os resultados com a quitosana foram mais expressivos a partir de 120 min e que não houve diferenças significativas, em tempos menores, em relação ao carvão e ao resíduo de coco verde. Para efeito dos testes para avaliação combinada, serão consideradas as aplicações para a utilização da quitosana em 1,5 mg/L e um pH inicial de 8.



**Figura 49:** Avaliação dos diferentes adsorventes frente a cinética de remoção de DQO dos efluentes.

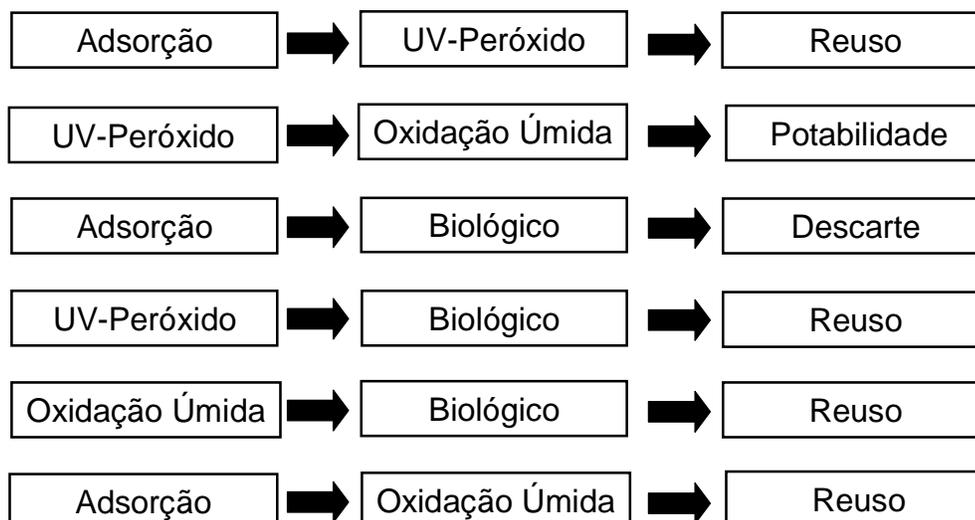
Considerando um ajuste para uma pseudo-primeira ordem os resultados apontam para uma velocidade específica de  $0,0247 \text{ min}^{-1}$  para um ajuste com 80,5% de coeficiente de correlação.

#### 4.7 - Combinação de técnicas

Considerando os melhores resultados para as diferentes técnicas analisadas, tem-se, na Tabela a seguir um descritivo das velocidades específicas e seus coeficientes de correlação obtidos para tal estimativa:

TÉCNICA DE TRATAMENTO	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Anaeróbica	0,00005	0,933
Aeróbica	0,00340	0,840
<b>Oxidação Úmida</b>	<b>0,08430</b>	<b>0,933</b>
UV-Peróxido	0,02000	0,980
Fenton	0,00200	0,919
Foto-Fenton	0,00690	0,929
Adsorção	0,02470	0,805

Após definição das condições ótimas, foram realizados ensaios avaliação da combinação entre as técnicas avaliadas. Destas combinações foram realizados seis conjuntos de experimentos, com três finalidades: descarte em corpos d'água, utilização para consumo humano e reuso em atividades industriais de menor rigor de qualidade. Os ensaios de adsorção fizeram uso da quitosana, os ensaios de oxidação avançada utilizados basearam-se nos processos de UV-Peróxido, os ensaios biológicos utilizaram reatores aerados e a oxidação úmida foi realizada nas condições ótimas de operação para o catalisador KMC. Um quadro esquemático da avaliação combinada entre as técnicas é apresentado abaixo:

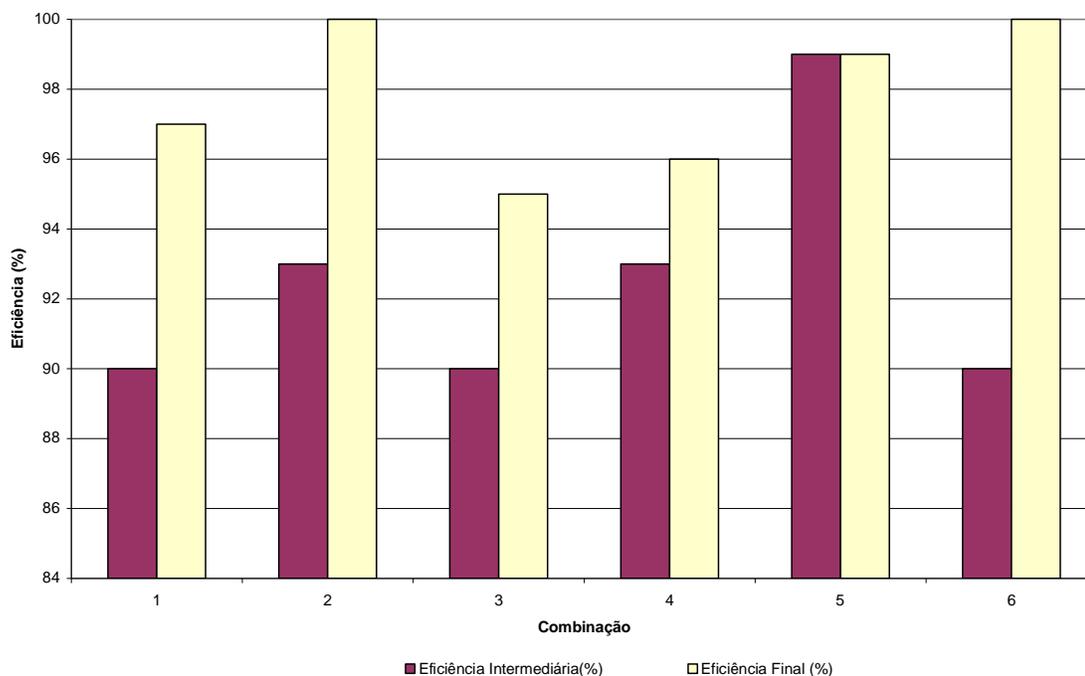


Os critérios utilizados para validar a aceitabilidade da combinação das técnicas para o uso proposto foram:

1. Reuso: a qualidade atendida possui padrões em conformidade com os padrões estabelecidos para uma água de corpo classe 3, conforme resolução CONAMA 357/2005;
2. Potabilidade: a qualidade é atendida mediante a obtenção dos parâmetros da portaria da ANVISA, MS 518/2004;
3. Descarte: consideraram-se os parâmetros da resolução CONAMA 357/2005 para lançamento de efluentes em corpos d'água.

Em relação aos resultados obtidos a seguir, serão apresentados os valores qualitativos de referência na redução da DQO, que foram considerados como ponto de corte para realização das análises completas – de forma a racionalizar os recursos com análises. Na Figura 49 são apresentados os valores das eficiências de remoção de DQO, para cada um dos casos combinados.

Os ensaios combinados foram realizados com efluentes pré-tratados, oriundos do tratamento primário, cuja caracterização apresentou valores próximos ao padrão adotado nos testes de otimização individual de cada técnica.



**Figura 50:** Resultados da eficiência de remoção da DQO nos ensaios combinados, nas condições experimentais otimizadas.

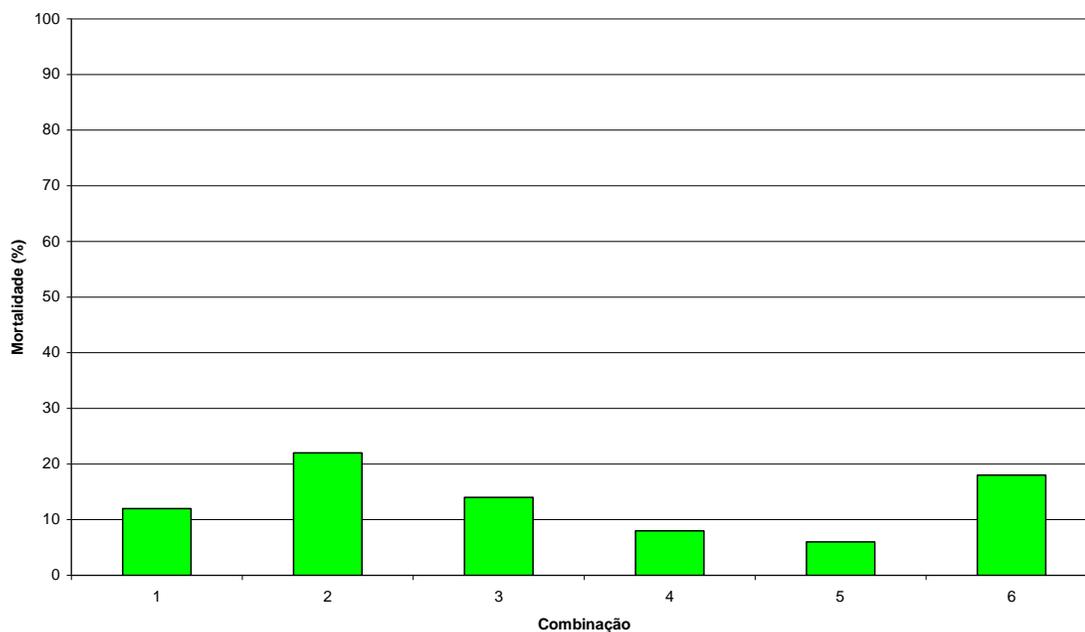
Para efeito da análise complementar foram descartados os casos combinados 1 e 5, visto que os resultados foram poucos expressivos frente a DQO, e a tendência é que os demais parâmetros, em especial os compostos Benzeno, Tolueno, Estireno e Xileno (BTEX) e Hidrocarbonetos Aromáticos de Petróleo (HPAs), tenham o mesmo comportamento. Sendo assim, os resultados abaixo apresentam as caracterizações completas para os demais casos:

<b>Combinação de Técnicas</b>	<b>Parâmetros acima do limite</b>	<b>Parecer sobre a qualidade</b>
<b>2</b>	<b>Alumínio e dureza.</b>	Os parâmetros obtidos demonstram que, após o tratamento, é possível garantir até a qualidade para consumo humano, tendo-se restrições frente aos sais, o que, pelos valores obtidos facilmente seriam complementados por um tratamento complementar com um sistema de osmose reversa ou ultrafiltração para tal adequação. De toda forma, mostrou-se que é possível, pelo uso combinado, a obtenção de tais resultados.
<b>3</b>	<b>Sólidos dissolvidos, manganês e zinco.</b>	Entre as técnicas avaliadas unicamente para descarte, observou-se que o padrão de qualidade atendem ao limite de descarte, visto que os parâmetros que excederam os limites são expressões do próprio plano de fundo do corpo d'água da região onde foram coletados os efluentes.
<b>4</b>	<b>-</b>	Os resultados não

		apresentaram nenhum variação, qualificando o efluente para reuso.
<b>6</b>	-	Os resultados não apresentaram nenhum variação, qualificando o efluente para reuso.

#### 4.8 - Ensaios Ecotoxicológicos

Para avaliar os efeitos sinérgicos que o descarte de todas as combinações testadas pode ocasionar num corpo receptor, foram realizados ensaios de *ecotoxicidade aguda*. Os resultados são apresentados na Figura 51.



**Figura 51:** Resultados da toxicidade aguda do efluente tratado sem diluições.

Os resultados para os ensaios de ecotoxicidade em função da padronização do microorganismo utilizado, não concede uma interpretação segura, em função da própria adaptação natural. MARQUES (2009) apresentam casos em que águas de rios e poços tubulares da Amazônia apresentam, na própria água natural, elevados níveis de toxicidade nesses ensaios padrões.

#### 4.9 - Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica

Para avaliação econômica dos processos envolvidos, foi estabelecida uma referência de uma estação piloto para tratamento de uma vazão horária de 50 metros cúbicos. Para efeito da avaliação dos parâmetros econômicos, escolheu-se o valor presente líquido como a referência para a avaliação dos custos evitados e retorno dos investimentos. Foi parametrizada a relação dólar e real, como sendo de 1 U\$ = R\$ 2,10. As tabelas de cálculo de viabilidade são apresentadas no Apêndice.

Para efeito das simulações, foram consideradas variáveis como: custo com consumo de produtos químicos, custo com obra civil, custos com manutenção, custos com consumo de energia elétrica, redução de custos com captação de água, redução de custos com compra de água potável de concessionária, custo com o descarte de resíduos sólidos gerados, custos com operadores, redução dos riscos da aplicação de multas, redução no custo das licenças ambientais, custos com impostos e encargos, depreciação de capital e equipamentos e custos administrativos e financeiros.

Em relação aos processos que apresentaram viabilidade técnica os casos analisados frente ao retorno econômico são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Valor presente líquido, em 10 anos, para retorno dos investimentos

<b>Combinação de Técnicas</b>	<b>VPL (U\$) – 10 anos</b>
<b>2</b>	<b>- U\$ 140.000,00</b>
<b>3</b>	<b>- U\$ 197.000,00</b>
<b>4</b>	<b>- U\$ 97.000,00</b>
<b>6</b>	<b>- U\$ 119.000,00</b>

Os resultados demonstram que nenhum dos projetos tem viabilidade econômica, entretanto, os principais impactos estão relacionados a menores valores de investimento para os casos que utilizam técnicas biológicas e a amortização mais pronunciada (porém, com maiores investimentos) para as técnicas que direcionam ao reuso nas diferentes técnicas. De toda forma, pelos valores obtidos, pode-se observar que uma avaliação correlacionada a econômica a adoção de técnicas de reuso, não elevam e nem complexam a questão econômica, sendo um ponto de referência para a tomada de decisões.

---

**CAPÍTULO 5:**  
**CONCLUSÕES**

---

---

## 5. Conclusões

A realização do presente trabalho reforça as necessidades de tratamento e desenvolvimento de técnicas economicamente viáveis para a aplicação, em especial em áreas com escassez de água (como na maioria das indústrias do segmento da castanha). E entre as principais conclusões deste trabalho pode-se observar que:

1. A biodegradação natural dos efluentes é limitada, e os resultados utilizando da flora natural presente no efluente mostrou-se inviável para aplicação em sistemas industriais, independente do ambiente de avaliação (com ou sem a presença de oxigênio);
2. O emprego de microorganismos específicos para a degradação de compostos oleosos incrementou a viabilidade técnica dessa rota, em níveis técnicos aceitáveis para seu emprego em sistemas de tratamento de efluentes do beneficiamento da castanha, tendo-se uma boa expressividade na remoção da DQO. Porém, o uso combinado com outras técnicas de pré-tratamento para esses efluentes mostrou-se ainda mais eficiente para o contexto do tratamento de efluentes e descarte em corpos receptores em padrões aceitáveis pela resolução CONAMA 357/2005;
3. As técnicas utilizadas para quantificação da matéria orgânica, via a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), apresentam resultados com elevados níveis de erros, para efluentes com a presença de fenóis, tendo-se a Demanda Química de Oxigênio (DQO) resultados satisfatórios em termos de repetibilidade e reprodutibilidade, e sendo recomendada como a principal técnica de monitoramento da qualidade dos efluentes testados;
4. Apesar da geração significativa de resíduos sólidos, o emprego do processo de adsorção com resíduos agroindustriais (em especial a quitosana) é uma alternativa tecnicamente viável, porém, quando aplicada apenas para o tratamento dos efluentes para o descarte em corpos d'água, a viabilidade econômica é prejudicada e os ganhos ambientais minimizados. Porém, foi comprovado que se utilizado para fins de reuso, a viabilidade é equiparada e justifica os investimentos;
5. Os processos fotoquímicos são aplicáveis ao tratamento dos efluentes estudados, tendo-se como resultados mais satisfatórios aqueles obtidos para as técnicas de UV-Peróxido. Sendo o resultado diferente do esperado pela utilização de catalisadores utilizados no processo de Foto-Fenton (visto que fotocátalise desempenhada pela

---

radiação UV tenderia a aumentar os níveis de dissociação, e conseqüentemente de oxidação dos radicais hidroxilas);

6. Os catalisadores a base de óxido misto de cério e manganês, incorporado de promotores de potássio, apresentaram os melhores resultados, a um nível de 5% do teste F, na decomposição dos poluentes envolvidos. Tendo-se de forma combinada ao pré-tratamento fotoquímico obtido resultados, que após desinfecção com cloro, garantem características próximas a potabilidade da água;

7. O emprego da oxidação úmida apresenta resultados muito significativos na remoção de poluentes, entretanto, o seu alto custo só é viabilizado para emprego em projetos de reuso, em áreas de baixa escassez e de elevados custos com a captação/aquisição da água, em especial, para utilização para uso industrial e potável;

8. A rota com melhores condições econômicas e técnicas para o emprego no tratamento dos efluentes do beneficiamento da castanha de caju, possui a seqüência a seguir: processo convencional de separação água-óleo, processo fotoquímico e, por fim, o tratamento biológico complementar.

## 5.1 - Sugestões e Perspectivas de Trabalhos Futuros

A realização desse trabalho possibilitou sugerir o desenvolvimento de trabalhos futuros nos seguintes itens:

- Realizar um estudo em escala piloto para associação em série para as técnicas avaliadas, ampliando-se da escala de bancada os resultados obtidos.
- Avaliar a cinética de desativação do catalisador, viabilizando meios para o reuso do material em tempos mais prolongados.
- Realizar estudos da água potável obtida e suas conseqüências para o consumo humano, em testes fisiológicos em cobaias.
- Disseminação no meio técnico os resultados obtidos para a qualificação de parâmetros de controle, descaracterizando a utilização da DBO como referência de tratabilidade e descarte.
- Otimizar os estudos do tratamento por adsorção e aplicar modelos para qualificar os resultados com os adsorventes testados.
- Desenvolver modelo de controle para as plantas idealizadas e elencar as variáveis críticas de operação.

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## Referências Bibliográficas

- ABBADI, A. e BEKKUM, H. *Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid*. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, v. 97, p.111-118, 1995.
- ABDEL-AKHER, M.; HAMILON, J.K.; SMITH, F. *The reduction of sugar with sodium borohydride*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**:4691, 1951.
- ACHWAL, S. K. e STEPANEK, J. B. *Residence time distribution in a liquid flowing cocurrently with a gas through a packed bed*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.57, p.409-415, 1979.
- ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4 ed., Wiley-Interscience, Cap. 2, 1990.
- ALBAL, R. S., SHAH, Y. T., SHUMPE, A. e CARR, N. L. *Mass transfer in multiphase agitated contactors*. *The Chemical Engineering Journal*, v.27, p.61-80, 1983.
- AL-DAHMAN, M. H. e DUDUKOVIC, M. P. *Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors*. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.24B, p.5681, 1994
- AL-DAHMAN, M. H.; LARACHI, F.; DUDUKOVIC, M. P. e LAURENT, A. *High-pressure trickle-bed reactors: a review*. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.36, n.8, p.3292-3314, 1997.
- ALFA LAVAL. *Manual de Indústrias Lácteas*. 2ª ed. Editora Iragra. 1990. Madri – Espanha.
- ALFANO, O.M., BAHNEMANN, D., CASSANO, A.E., DILLERT, R., GOSLICH, R., *“Photocatalysis in water environments using artificial and solar light”*, *Catalysis today*, v.58, p.199-230, 2000.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. *Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery*. *Catalysis today*, n.53, p.51-59, 1999.
- AQUARONE, E, *et al. Alimentos e bebidas produzidas por fermentação*. V.5. São Paulo. 1990.
- ATLAS, R. M. *Bioaugmentation to enhance microbial bioremediation*. In: levin, m. A & gealt, m. A eds. *Biotreatment of industrial and hazardous waste*. Mcgraw-hill, 1993. P.19-38.
- BRAILE, P. M. & CAVALCANTI, J. E.W. *A Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. Cetesb - São Paulo. 1993. 764.
- FOSTER, M. H. & WHITEMAN, G. R. *Bioaugmentation aids wastewater systems*. Url: <http://www.bioaugmentation.com/article.html>. Consultado em 23/set/1998.
- APHA, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Wastewater Biology: THE LIFE PROCESSES*. GERARDI, M. H. COORD. LIBRARY OF CONGRESS. CATALOG Nº ISBNI 881369-93-5, USA. 1994/1998. 184 P.

ATTOU, A., BOYER, C. e FERSCHNEIDER, G. *Modeling of hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor*. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.785-802, 1999.

AVELINO, S. *Recuperação de proteínas por precipitação e flotação: polieletrólitos e éteres de celulose como precipitantes*. 1997. Tese, Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

BABBIO, O. F.; BABBIO, A. P. *Introdução à química de alimentos*. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989.

BARONE, R. M. *Valor biológico da proteína de um produto tipo iogurte, à base de extrato aquoso de soja e soro de leite*. 1989, 73f. Dissertação, Universidade Estadual de Londrina. Londrina.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The Photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis today*, n.53, p.131-144, 1999.

BEAUDRY, E. G., DUDUKOVIC, M. P. e MILLS, P. L. *Trickle-bed reactors: liquid diffusional effects in a gas-limited reaction*. *AIChE Journal*, v.33, n.9, p.1435-1447, 1987.

BHAT, N.V.; MINDERMAN JR., P.A.; McAVOY, T.; WANG, N.S. Modeling chemical process systems via neural computation. *IEEE Control Systems Magazine*; v.4, p.24-30, 1990.

BICHARA, M, J. *Contribuição ao estudo do tratamento físico-químico da vinhaça: Coagulação, floculação e sedimentação*. 1988, 121f. Dissertação, Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

BIGDA, R.J. *Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment*. *Chemical Engineering Progress*, p.62-66, 1995.

BOX, M. J. A. *New method of constrained optimization and comparison with other methods*. *Computer Journal*, v.8, p.42-52, 1965.

BRAGA, A. P.; LUDERMIR T. B.; CARVALHO, A. C. L. F.; *Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

BRASIL, CONAMA, *Resolução 20*, junho de 1986.

BRASIL, CONAMA, *Resolução 273*, novembro de 2000.

BRASIL, CONAMA, *Resolução 357*, 2005.

BRAUN, A.M.; JAKOB, B.; OLIVEROS, E; NASCIMENTO, C.A.O., *Up-Scaling Photochemical Reactions*. *Advances in Photochemistry*, v.18, p.253-313, 1993.

BRAUN, A.M.; OLIVEROS, E. *How to evaluate photochemical methods for water treatment*. *Water Science Technology*, v.35, n.4, p.17-23, 1997.

BURGHARDT, A. e SMITH, J. M. *Dynamic response of a single catalyst pellet*. *Chemical Engineering Science*, v.34, p.267-273, 1979.

BURGHARDT, A., BARTELMUS, G., JAROSZYNSKY, M. e KOLODZIEJ, A. *Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with concurrent gas-liquid downflow*. *The Chemical Engineering Journal*, v.58, p.83-99, 1995.

CAMPOS, J. R. *Princípios fundamentais da coagulação e floculação* In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 8; 1973, Salvador. Anais. Bahia.

CÂNDIDO, P. A.. *Análise dinâmica experimental e modelagem dos processos hidrodinâmicos e de interação líquido-sólido em reator trifásico de leito gotejante*. Natal: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1994. 200p. Dissertação (Mestrado).

CAVALCANTI, M. A. *Dissertação de Mestrado (No prelo)*. PPGEQ-UFRN. Natal. 2003.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. *Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability*. *Water research*, v. 35, n. 4, p.1047-1051, 2001.

CHANG, N. S., SALVADOR, A., HOLTZAPPLE, M. T. e DAVISON, R. R. *Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst*. *Chemical Engineering Science*, v.55, p.5721-5732, 2000.

CHANG, N. S., SALVADOR, A., HOLTZAPPLE, M. T. e DAVISON, R. R. *Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst*. *Chemical Engineering Science*, v.55, p.5721-5732, 2000.

CHAVES, R. T. *Estudo de esmectita sódica para uso em coagulação e floculação no tratamento de águas residuárias*. 110f. Dissertação, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 1991.

CHEN, J., RULKENS, W. H. AND BRUNING, H. Photochemical elimination of phenols and cod in industrial wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.231-238, 1997.

CHIARADIA, A. C. N. et al. *Redução do Impacto Ambiental Causado pelo Soro de Queijo*. In: 20º Congresso da ABES. 1999. Rio de Janeiro – RJ.

COLLED,F.;CUBINA I.;BLANKERS I.W.- *Lactitol: A new low-energy sweetener, Alimentaria*, 30:39-45, n.242,1993.

COLOMBO, A. J., BALDI, G. e SICARDI, S. *Liquid-solid contacting effectiveness in trickle-bed reactors*. *Chemical Engineering Science*, v.31, p.1101–1108, 1976.

CORSEUIL, H. X, MARINS, M. D. M. *Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave?* *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p.50-54, 1994

CORSEUIL, H. X. *Biorremediação acelerada em solos contaminados, através de inoculação microbiana*. *Revista BIO Engenharia Sanitária e Ambiental*, ano 3, n.3, 1994

- COSTA, R. C. V. *Floculantes Orgânicos Naturais e Inorgânicos para a Separação de Proteínas do Soro de Queijo*. Dissertação, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2002.
- DAYHOFF, J.E., *Neural Network Architectures - An Introduction*, New York, Van Nostrand Reinhold:, 1990.
- DÉCHAMP, N., GAMEZ, A., PERRARD, A. e GALLEZOT, P. *Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor*. *Catalysis Today*, v.24, p.29-34, 1995.
- DEMETRIS, T. e PAPAYANNAKOS, N. *Axial dispersion and hold up in a bench-scale trickle-bed reactor at operating conditions*. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.4, p.523-529, 1994.
- DESCOTES, G. *Carbohydrates as organic materials*, v.II, VCH, Weinheim. 1993.
- DOMÍNGUEZ, C., GARCÍA, J., PEDRAZ, M.A., TORRES, A., GALÁN, M.A., "Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water", *Catalysis today* n.40, p.85-101, 1998.
- DOURADO, F., F., M., *Tratabilidade de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos do petróleo – Gasolina*, 1998, 122p. (Dissertação) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo.
- DUDUKOVIC, M. P. e MILLS, P. L. *Contacting and hydrodynamics in trickle-bed reactors*, Ed. N. P. Cheremisinoff, 1986. Cap. 32: *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, p.969, Gulf pub. Co., Houston, TX, U.S.A.
- EMBRAPA. *Processamento da Castanha de Caju*. Publicação Interna de Relatório de Atividades de Unidade de Pesquisa. 2007.
- ESPULGAS, S.; YUE, P.L.; PERVEZ, M. I. *Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation*. *Water Research*, v. 28, n.6, p.1323-1328, 1994.
- FERNANDES, M., CORSEUIL, H.X. *Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamento de Gasolina: Efeito Cossolvência* 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, junho 1996.
- FUKUSHIMA, S. e KUSAKA, K. *Interfacial area boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.10, n.6, p.461-467, 1977.
- FUNK, G. A., HAROLD, M. P. e NG, K. M. *A novel model for reaction in trickle-beds with flow maldistribution*. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.29, p.733-748, 1990.
- GALVAO, S. A.. *Dissertação de Mestrado*. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal-RN, 2003.
- GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S.H.; BRAUN, A.M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. *Modeling the kinetics of photochemical wastewater treatment by means of artificial neural networks*. *Chemical Engineering Process*, n.38, p. 373-382, 1999.

GOTO, S. e SMITH, J. M. *Trickle-bed reactor performance*. Part I - Holdup and mass transfer effects. *AIChE Journal*, v.21, p.706, 1975.

GRIENTHUYSE, D. et al. *Process Biochemistry*. P. 55-59. 1998.

GUARDANI, R. *Aplicação de redes neurais na medição de distribuição de tamanhos de partículas por difração laser*. 1997. Tese de Livre-Docência, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, M.L.G.; MARTINA, M.H.R.B.; ROMANO, J. *Study of Atmospheric Ozone Formation by Means of a neural Network-Based Model*, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, v.49, p.316-323, 1999.

GUIDINI, M.; PAPILO, D.; RAPHALEN D. *Processing of whey: Synthesis of lactitol*, *Laif*, 63:633-634, 443-462, 1983.

HAYASHIBARA, K. *Containing lactitol as a sweetener*, patente americana 3973050, 1976.

HAYASHIBARA, K. *Improvements in and relating to the preparation of foodstuffs*, patente britânica 1253300, 1971.

HERADIA *et al*, R. *Catalysis today*, n.34, p.58-69, 2001.

HERSKOWITZ, M. e SMITH, J. M. *Liquid distribution in trickle-bed reactors. Part I: flow measurements*. *AIChE Journal*, v.24, n.3, p.439-454, 1978.

HERSKOWITZ, M.; CARBONELL, R. G. e SMITH, J. M. *Effectiveness factors and mass transfer in trickle-bed reactors*. *AIChE Journal*, v.25, n.2, p.272-283, 1979.

HIROSE, T., MORI, Y. e SATO, Y. *Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.9, p.206, 1976.

HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M. *"Fault detection and diagnosis using artificial neural networks"*, In *Artificial Intelligence in Process Engineering*, , N.Y., Academic Press, 1990.

HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M., *"Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering"*, *Computers & Chemical Engineering*, v.12, p.881-890, 1988.

HU, M.; KURTH, M.J.; HSICH, Y. L.; KROCHITA, J.M. – *HPLC and NMR Study of the Reduction of Sweet Whey Permeate*, *J. Agric. Food Chem.*, **44**:3757-3762, 1996.

HU, X.; LAM, F.L.Y.; CHEUNG, L.M.; CHAN, K.F.; ZHAO, X.S.; LU, G.Q. *Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide*. *Catalysis today*, n.68, p.129-133, 2001.

HUSSAIN. *Advanced process and wastewater*. *Catalysis today*, 2001.

ILIUTA, I., LARACHI, F. e GRANDJEAN, B. P. A. *Residence time, mass transfer and back-mixing of the liquid in trickle flow reactors containing porous particles*. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.4099-4109, 1999

ILIUTA, I., THYRION, F. C., BOLLE, L. e GIOT, M. *Comparison of hydrodynamic parameters for countercurrent and concurrent flow through packed beds*. *Chemical Engineering Technology*, v.20, p.171-181, 1997b.

INCE, N. H. *Critical Effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation*. *Water Research*, v. 33, n. 4, p. 108-1084, 1999.

JIANG, Y., KHADILKAR, M. R., AL-DAHMAN, M. H. e DUDUKOVIC, M. P. *Two-phase flow distribution in 2D trickle-bed reactors*. *Chemical Engineering Science*, v.54, n.13-14, p.2409-2419, 1999.

KANG, Y.W.; HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v.34, n.10, p.2786-2790, 2000.

KARTALOPOULOS, S.V. *Understanding neural networks and fuzzy logic: basic concepts and applications*. New York, Academic Press, 1996.

KIERCHHEIM, R.E.; COTA, S.D.S.; CAICEDO, N.L. *Contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em tanques de combustíveis na cidade de Porto Alegre – RS: diagnóstico preliminar*. IN: II SIMP. INTERN. DE QUALIDADE AMBIENTAL, Porto Alegre,. ANAIS. p. 500-504, 1998.

KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science Technology*, v.35, n.4, p.239-248, 1997.

KOIVISTOINEU,P.; HYVONEN,L.-*Carbohydrate Sweeteners in Food and Nutrition*, Academic Press, New York, 243-257, 1980.

KONG, S., WATTS, R. J., CHOI, J. *Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide*, *Chemosphere*, v.37, p.1473-1482, 1998.

KORSTEN, H. e HOFFMANN, U. *Three-phase reactor model for hydro treating in pilot trickle-bed reactors*. *AIChE Journal*, v. 42, n.5, p.1350-1360, 1996.

KOVÁCS, Z.L. *Redes neurais artificiais*. Acadêmica São Paulo, 1996.

KRUTZLER, T.; BAUER, R. *Optimization of a Photo-Fenton prototype reactor*. *Chemosphere*, v. 38, n.11, p.2571-2532, 1999.

KRUTZLER, T.; FALLMANN, H.; MALETZKY, P.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. *Solar driven degradation of 4-chlorophenol*. *Catalysis today*, n.54, p.321-327, 1999.

LARACHI, F., MIDOUX, N. e LAURENT, A. *Hydrodynamic study of a pressure trickle-bed reactor, liquid saturation, single phase and two-phase pressure drop*. In 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH PRESSURE CHEM. ENGINEERING, Frankfurt, Germany, p.441, 1990.

- LARACHI, M. et al. *Chemical Engineering Progress*, 1999.
- LARACHI, M. et al. *Chemical Engineering Progress*, p.62-66, 1998.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews, v.93, n.2, p.671-698, 1993.
- LEME, P. F. *Teoria e técnicas de tratamento de água*. 2 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1990. p. 65-66.
- LEMLICH, R., ed. *Adsorptive Bubble Separation Techniques*. Academic Press, New York, 331, 1972.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. v.2, Ed. Edgard Blucher Ltda., 1974.
- LI, He., LI, H. e WANG, M. *Glucose hydrogenation over promoted Co-B amorphous alloy catalysts*. Applied Catalysis. A: General., v. 207, p.129-137, 2001.
- LIMA FILHO, NELSON MEDEIROS *Hydrogenolyse catalytique d'amidon de maïs en reacteur gaz-liquide-solide mecaniquement agite*. Nancy, France: Université Henri Poincare, 1996 183p. Tese (Doutorado).
- LOPES, R. L. T; FONSECA, C. B. *Aproveitamento do soro de queijo minas frescal na fabricação de salsicha tipo viena*, In: Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos 7; 1984, Fortaleza. Anais.Ceará: Associação Brasileira de Ciência e Tecnologia em Alimentos, 1984. v.2, p.81.
- LUNA, A. *Oxidação úmida de efluentes com compostos fenólicos*. Dissertação de Mestrado. Natal-RN. 20010/2001.
- LUNNE, T.; ROBERTSON, P.K.; POWELL, J.J.M. *Cone penetration testing in geotechnical practice*. Blackie Academic & Professional, 1997.
- MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry**. Water Science Technology, v.35, n.4, p.273-278, 1997.
- MANZOCHI, C. *Engenharia Ambiental: banco de dados podem orientar soluções em vazamentos de combustível*, Ciência Hoje, v.29, n.174, p.40-41, 2001.
- MARANHÃO, L. C. A. *Processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante*. Tese de Doutorado. Campinas-SP. 2001.
- MCAULIFFE, C. (1966) *Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin*, Olefin, Acetylene, Cycloolefin and Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, v.70, p.1267-1275.
- MELO, H. N. S. et al. *Proposta de um sistema integrado para gerenciamento dos resíduos do cultivo do coco*. In: VIII SILUBESA. Braga, Portugal. 2002.
- MERCER, J.W.; COHEB, R.M. *A Review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation*. *Journal of Contamin. Hydrology*, v.6, p.107-163, 1990.

- MILLS, P. L. e DUDUKOVIC, M. P. **Evaluation of liquid-solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods.** *AIChE Journal*, v.27, n.6, p.893, 1981.
- MONTERO, A. G., KIRSCHNER, T. F. e TANNER, R. D., **Bubble and Foam Concentration of Cellulase**, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 39/40, 467-475, 1993.
- MORITA, S. e SMITH, J. M. **Industrial Engineering Chemical Fundamentals**, v.17, p.113, 1978.
- MORSI, B. I., MIDOUX, N. e CHARPENTIER, J. C. **Flow patterns and some holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming, nonfoaming, and viscous organic liquids.** *AIChE Journal*, v.24, n.2, p.357-360, 1978.
- MUSZKAT L., BIR L. E FEIGELSON L., “**Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters**”, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* v.87, p.85-88, 1995.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. **Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes.** *Computer Chem. Eng.*, v.24, p.2303-2314, 2002.
- NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R., **Neural Network Based Approach for Optimization Applied to an Industrial Nylon-6,6 Polymerization Process**, *Comp. Chem. Eng.*, v.22, 595-600, 1998.
- NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R.; SCHERBAKOFF, N. **Modeling of industrial nylon-6,6 polycondensation process part 2:neural networks and hybrid models.** *J. Applied Polymer Science*, v.72, p.905-912, 1999.
- NASCIMENTO, C.A.O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. **Neural network modelling for photochemical processes**, *Chem. Eng. Processing*, v.33, p.319-324, 1994.
- NAZARÉ, R. F. R DE. **Enriquecimento do suco de maracujá com proteína de soro de queijo em pó.** 1977. 79f. Dissertação, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- NELSON, M.M; ILLINGWORTH, W.T. **A Practical Guide to Neural Nets.** Addison-Wesley Publishing Company, 1991.
- NETO, B., B.; SCARMINIO, I, S.; BRUNS, R., E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas, São Paulo: Editora da Unicamp, 2001, cap 3, P. 111.
- NOGUEIRA, R. F. P. E JARDIM, W. F. – *Solar En.* v.56, p.471, 19976.
- NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3. ed. São Paulo, 1985. v. 01.
- NYERS, E.V., **Practical Techniques for groundwater and soil remediation**, Lewis Publishers, 1993.
- ODIER, M. A. **Memoire sur la composition chimique des parties des insects.** Mem. Soc. List. Nat. Paris, v.1, p.29-42, 1921.

- OLIVEROS, E.; BENOIT-MARQUIE, F.; PUECH-COSTES, E.; MAURETTE, M.T.; NASCIMENTO, C.A.O. *Neural Network Modeling of the Photocatalytic Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution*, *Analisis*, v.26, p.326-332, 1998.
- OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. *Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction*. *Chemical Engineering and Chemical Processing*, n.36, p.397-405, 1997.
- PAWELEC, B., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., GREENWOOD, A. e VASUDEVAN, P.T. *Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulphurization and hydrogenation reactions*. *Applied Catalysis A: General*, v. 206, p. 295-307, 2001.
- PEAKE, E., HODGSON, G. W. (1967) *Alkanes in Aqueous Systems. II. The Accommodation of C<sub>12</sub>-C<sub>36</sub> n-Alkanes in Distilled Water.*, *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, n.43, p.215-222.
- PEAKE, E., HODGSON, G. W. *Alkanes in Aqueous Systems. I. Exploratory Investigations on the Accommodation of C<sub>20</sub>-C<sub>33</sub> n-Alkanes in Distilled Water and Occurrence in Natural Water Systems.*, *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, n.43, p.215-222, 1966.
- PERCHERANCIER, J. P.; CHAPELON, R.; POUYET, B. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* v.87, p.261, 1995.
- PEREIRA, A. J. G. *Ácido láctico: Uma alternativa viável para o aproveitamento do soro de queijo*. Leite & Derivados, São Paulo, 1 (6), 21-5, 1992.
- PEREIRA, G. V. *Formulação e caracterização de um produto análogo a queijo à base de extrato aquoso de soja, soro de leite e leite bovino*. 1989, 86f. Dissertação, CNPSO, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÉNECH, X., PERAL, J., Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents. *Water Research*, v.36, p.2703-2710, 2002.
- PSICHOGIOS, D.C.; UNGAR, L.H. *Direct and indirect model based control using artificial neural networks*. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.30, p.2564-2573, 1991.
- QUENEAU, Y., DESCOTES, G., GAGNAIRE, J. e BENACHOUR, M. *Aspects de cinétique heterogene de la reaction d'étherification du saccharose en milieu émulsifié*. Rapport d'activite – Le projet CAPES/COFECUB – Chimie glycoheterocyclique et sucrochimie. 1999.
- RAMACHANDRAN, P. A. e SMITH, J. M. *Dynamic behaviour of trickle-bed reactors*. *Chemical Engineering Science*, v.34, p.75-91, 1979.
- RIBEIRO, C. M. *Inoculação de Esgotos Sanitários para o Tratamento de Efluentes Industriais*. ABES. 2001.
- RUMELHART, D. ; MCCLELLAND, J. *Parallel distributed processing explorations in the microstructure of cognition*, v.1, cap.8, MIT: Cambridge, Mass., 1986.
- SANTAELLA (2004). *Redução da concentração de fenol pelo uso de reatores biológicos com fungos*. in: XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – SILUBESA. Abril, 2004

- SANTANA, R. S. *Produção de derivados da sacarose a partir do Soro de Queijo*. Dissertação de Mestrado. Recife – PE. (UFPE). 2003.
- SANTIAGO JR (SANTIAGO), A. F. *Aplicação de catalisadores a base de Cério e Manganês para tratamento de efluentes industriais*. Dissertação de Mestrado. Natal, RN. 2004.
- SAUCK, W.A. *A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs insandy sediments*. *Journal of Applied Geophysics*, 44, pp. 151-165, 20007
- SCHUHMAN, R., *Journal of Physical Chemistry*, 46, 891, 1942
- SCHULZE, H. J., *Physic-Chemical Elementary Process in Flotation*, Elsevier,1984.
- SEBRAE-RN. (OLIVEIRA, D. A. I). *Como Montar uma Queijeira PadrãoBeneficiamento da Castanha de Caju*. SEBRAE. Natal – Brasil. 20032.
- SERRANO, B., LASA, H., “*Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Kinetic Modeling and Energy Efficiency*”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.36, p.4705-4711, 1997.
- SERRANO, B., LASA, H., “*Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: pollutant reactivity and kinetic modeling*”, *Chemical Engineering Science*, v.54, p.3063-3069, 1999.
- SHIMAZU,K.; TATENO,Y.; MAGARA,M.-*Raney catalyst process for producing it and process for producing a sugar-alcohol using the same*, US6414201, Shizuoka, Japão, 2002.
- SILVA, D., N. *Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos*. *Dissertação de mestrado*, 2002, 105f. *Dissertação(mestrado)*, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal
- SILVA, I. M. F. S. *A utilização do carvão activado como suporte e como catalisador*. 10<sup>o</sup> *Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, Brasil, 1999.
- SOUZA, K. R. *Tratamento Foto-Fenton em Efluentes de LCC*. Dissertação de Mestrado. UFRN. Natal, RN. 2005.
- SPREER, E. *Lactologia Industrial*. 6<sup>a</sup>. Ed. Editora Acríbia S.A. 1991. Zaragoza – Espanha.
- SU, H.T.; MCAVOY, T.; WERBOS, P. *Long-term predictions of chemical processes using recurrent neural networks: A parallel training approach.*, *Industrial Engineering Chemical Research.*, v.31, p.1338-1352, 1992.
- SUTHERLAND, K. L., *J. Phys. Coll. Chem.*, 52, 394, 1948
- TAHRAOUI, K. *Hydrodynamique, transferts de matiere, misse en euvre et modelisation d'une reaction catalytique dans un reacteur triphase Vertilix muni d'un Venturi jet*. Ph. D. Dissertation, Institute National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1990.

THÉVENET, S., WERNICKE, A., BELNIAK, S., DESCOTES, G., BONCHU, A. e QUENEAU, Y. *Esterification of unprotected sucrose with acid chlorides in medium: kinetic reactivity versus acyl- or alkyloxycarbonyl- group migrations*. *Carbohydrate Research*, v. 318, p.52, 1999.

TUREK, F. e LANGE, R. *Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number*. *Chemical Engineering Science*, v.36, p.569-579, 1981.

TUREK, F., CHAKRABARTI, R. K., LANGE, R., GEIKE, R. e FLOCK, W. *On the experimental study and scale-up of three-phase catalytic reactors. Hydrogenation of glucose on nickel catalyst*. *Chemical Engineering Science*, v.38, n.2, p.275-283, 1983.

UNGAR, L.H.; POWELL, B.A. ; KAMENS, S.N. *Adaptative networks for fault diagnosis and process control*, *Computers & Chemical Engineering*, vol. 14, p. 651-572, 1990.

UNIÃO, D. O., Lei 9.605, *sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividade lesivas ao meio ambiente*, 12 fevereiro de 1998.

USDEC. *Manual de referência para produtos de soro dos Estados Unidos da América*. Arlington. USA, 1998.

VAN GORP, K., BOERMAN, E., CAVENAGHI, C. V. e BERBEN, P. H. *Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production*. *Catalysis Today*, v. 52, p. 349-361, 1999.

VEISSEYRE, R. *Lactologia Técnica*. 2ª. Ed. Editora Acríbia S.A. 1991. Zaragoza – Espanha.

VENKATASUBRAMANIAM, V.; VAIDYANATHAN, R.; YAMAMOTO, Y. *Process fault detection and diagnosis using neural networks - I. Steady state process*, *Computers & Chemical Engineering*, v.14, p.699-712, 1990.

VIDAL, C.M. (2009). *Artigos Científicos da Mostra de Ciência e Tecnologia da UFRN*. Natal, RN.

VOGELAAR, R. C. & PAWLOWSKY, U. **Reaproveitamento do Soro do Queijo por Coagulação com Quitosana**. In: 19º Congresso da ABES. 1997. Rio de Janeiro – RJ.

VOGELAAR, R. C. *Recuperação de Proteínas do Soro do Queijo Tipo Mussarela por Coagulação e Flocculação com Quitosana*. Dissertação de Mestrado. 1996. Curitiba – PR.

WATANABE, K.; MATSURA, I.; KUBOTA, M.; HIMMELBLAU, D. M. *Incipient fault diagnosis of chemical processes via artificial neural networks.*, *AIChE Journal*, v.35, p.1803-1812, 1989.



