

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2014/2015

**Tratamento de Efluentes da Vinhaça da Cana-de-Açúcar por
Combinação de Coagulação, Foto-Fenton e Degradação Biológica**

Ana Rita Costa Neto

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Professora Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador académico: Professor Doutor Luís Miguel Palma Madeira
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Coorientador: Doutora Carmen Susana de Deus Rodrigues
(Investigadora de Pós-Doutoramento no Laboratório de Engenharia de Processos,
Ambiente, Biotecnologia e Energia da Faculdade de Engenharia da Universidade
do Porto)

junho, 2015

Agradecimentos

Uma tese de mestrado, apesar de ser o resultado de um trabalho individual, reúne sempre contributos de várias organizações e de várias pessoas, sem os quais, esta investigação não teria sido possível.

Nesse sentido, aqui deixo o meu sincero agradecimento a todos os que comigo estiveram nesta importante etapa da minha vida, que agora vê o seu término.

Ao meu orientador, Prof. Miguel Madeira, um muito obrigada pelo acolhimento, pela disponibilidade, pelos conhecimentos e conteúdos transmitidos, e muito especialmente pelo estímulo e pela confiança que me foram facultados durante a realização do trabalho, permitindo-me ambicionar sempre mais e melhor, bem como pelo auxílio e pela forma atenciosa com que comigo foi dialogando, em situações de maior tensão.

Agradeço igualmente à Carmen Rodrigues, minha coorientadora, pela entrega e pela forma dedicada que manifestou durante a realização de todo o trabalho, assim como, pela paciência e atenção que sempre manifestou comigo, na fase de investigação e avaliação de resultados, bem como, pela realização de alguns experimentos que constam na presente dissertação (como é o caso dos ensaios subordinados à degradação biológica em SBR).

Uma palavra de igual apreço ao Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE, integrado no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) por todos os meios colocados à disposição, para a realização da investigação.

Ao Doutor Rui Boaventura do Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, da FEUP, pela generosidade em ceder o Microtox para realização dos ensaios de toxicidade.

À Faculdade de Tecnologia Nilo Stéfani - Jaboticabal, Brasil, em especial à Doutora Rose Maria Duda, pela cedência das amostras de efluente.

Ao Prof. Fernando Pereira, da FEUP, por permitir o acesso aos equipamentos do Laboratório de Ciências do Ambiente, e à Engenheira Liliana Pereira pelo auxílio prestado, aquando da utilização deste laboratório.

À ETAR de Parada, em especial à Engenheira Assunção Abreu, pela cedência da biomassa.

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade - COMPETE, através do Programa Operacional do Norte (ON2) e por Fundos Nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito dos projetos PEst-C/EQB/UI0511, NORTE-07-0124-FEDER-000025 - RL2_ Environment&Health.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Jorge Neto e Fátima Costa, e ao meu padrasto, Almiro Mateus, pelo carinho imenso e, porque de forma compreensível e amorosa, sempre investiram na minha educação.

Aos meus amigos da FEUP, que sempre fizeram parte do meu percurso, e aos meus colegas de casa, pela amizade, pela paciência e pela força que me transmitiram na grande maioria das horas.

Resumo

O presente trabalho objetivou o tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar por meio de duas abordagens distintas: combinação de processos de coagulação/floculação e de foto-Fenton (abordagem 1) e combinação de processos de coagulação/floculação e degradação biológica em SBR (abordagem 2), procurando garantir a viabilidade técnica e económica do tratamento seguido.

Na abordagem 1 sujeitou-se, inicialmente, o efluente a um processo de coagulação/floculação, tendo-se verificado que este se tornaria mais biodegradável após a aplicação do processo (rácio $CBO_5:CQO$ de 0,43, sendo de 0,33 para a vinhaça inicial); atingiram-se ainda remoções de COT, CQO e CBO_5 de 41%, 44% e 25%, respetivamente, para um pH de 3 e para uma concentração de Fe^{3+} de 500 mg/L. No entanto, apesar do processo implicar um custo operatório reduzido (1,3 €/m³), os teores em matéria orgânica conseguidos apresentavam-se, ainda, bastante elevados. Nesse sentido, aplicou-se à vinhaça, após coagulação/floculação, um processo de oxidação química avançado, o foto-Fenton, usando como catalisador apenas o ferro dissolvido resultante da coagulação/floculação (258,3 mg/L). Nesta etapa, começou-se por determinar o efeito isolado das variáveis pH, temperatura, concentração de H_2O_2 e irradiância. Verificou-se que as melhores eficiências de remoção conseguidas aquando da aplicação do processo foto-Fenton seriam de 74%, 84% e 90% para a CBO_5 , CQO e COT, respetivamente. A aplicação do processo de foto-Fenton produziu um efluente biodegradável (rácio $CBO_5:CQO$ de 0,69) e não tóxico. Verificou-se, ainda, que as remoções de matéria orgânica seriam mais elevadas aquando da adição gradual de H_2O_2 (remoções de 77%, 85% e 95% de CBO_5 , CQO e COT, respetivamente); embora nesta opção o efluente se mantenha não tóxico, o rácio $CBO_5:CQO$ não é tão elevado (0,55) pelo que esta opção é mais viável para descarga final do efluente por possibilitar maiores remoções de matéria orgânica. Se o objetivo for recircular a vinhaça nos reatores anaeróbios para produção de biogás, dever-se-á ter em consideração a adição única de H_2O_2 já que possibilita um rácio $CBO_5:CQO$ mais elevado. Estes valores atingiram-se nas seguintes condições operatórias: pH do efluente a 3, temperatura de 55°C, $[H_2O_2]=9$ g/L, $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L e para uma irradiância de 500 W/m². O tratamento pela combinação dos dois processos perfaz um custo de 9,3 €/m³ com eficiências de remoção globais de 91%, 81% e 95% para a CQO, CBO_5 e COT, respetivamente, para o caso de se optar pela adição única de H_2O_2 , e com eficiências globais de 92%, 83%, 97% para a CQO, CBO_5 e COT respetivamente, para o caso de se optar pela adição gradual de H_2O_2 . No sentido de se evidenciar a importância da combinação dos dois processos, realizou-se ainda uma reação que aplicou exclusivamente o foto-Fenton à vinhaça biodigerida nas condições ótimas estipuladas para os ensaios realizados

à vinhaça após coagulação/floculação ($T=55^{\circ}\text{C}$; $\text{pH } 3$; $[\text{Fe}^{3+}] = 258,3 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg/L}$; $I=500 \text{ W/m}^2$) tendo-se verificado que a remoção de matéria orgânica ao longo do tempo foi muito pouco eficiente, atingindo-se remoções de CQO, CBO_5 e COT de 23%, 11% e 24%, respetivamente, e um rácio $\text{CBO}_5:\text{CQO}$ de 0,37 (muito semelhante ao da vinhaça biodigerida - 0,33); para além disso o efluente é tóxico (16-19% de inibição da *Vibrio fischeri*), o que permite concluir que este processo não se apresenta relevante no aumento da biodegradabilidade e redução da toxicidade do efluente; este processo implica um custo ligeiramente mais reduzido - $8,7\text{€}/\text{m}^3$ - uma vez que não inclui os custos inerentes ao processo de coagulação/floculação e integra apenas os custos relativos à energia consumida, adição de H_2O_2 e adição de Fe^{3+} como catalisador, na mesma quantidade presente na vinhaça após ensaios de coagulação/floculação.

Na abordagem 2, aplicou-se o processo de coagulação/floculação à vinhaça biodigerida nas condições ótimas obtidas (pH de 3 e concentração de Fe^{3+} de 500 mg/L) e, como este aumentou muito ligeiramente a biodegradabilidade e manteve cargas orgânicas elevadas, optou-se por submeter o efluente à degradação biológica em reator descontínuo sequencial - SBR- de modo a reduzir a carga orgânica do efluente e minimizar a dose de oxidante na etapa de oxidação química, caso viesse a ser necessário um terceiro tratamento de afinação. O SBR operou com ciclos de 24 horas e atingiu o estado pseudo-estacionário ao fim de 9 ciclos. Os valores médios de remoções, após o nono ciclo, foram de 37%, 40% e 46% para a CQO, CBO_5 e COT, respetivamente. Esta abordagem revelou-se menos eficaz, comparativamente à primeira, uma vez que as eficiências globais dos dois processos (coagulação/floculação seguido de SBR) são menores do que na abordagem 1 - atingiram-se eficiências globais de remoção de 60%, 54% e 70% para a CQO, CBO_5 e COT, respetivamente. Por outro lado, a aplicação do SBR não tornou o efluente proveniente da coagulação/floculação mais biodegradável (rácio $\text{CBO}_5:\text{CQO}$ apresentou-se constante, e igual a 0,43). No entanto, esta abordagem foi importante, na medida em que diminui a carga orgânica do efluente, podendo revelar-se importante como abordagem prévia a um tratamento subsequente, a um custo muito pouco significativo (o processo de coagulação/floculação iguala a um custo de $1,3 \text{ €}/\text{m}^3$, e degradação biológica em SBR iguala a um custo de $2,7 \text{ €}/\text{m}^3$, o que implica um custo global de tratamento de $4 \text{ €}/\text{m}^3$).

Palavras-chave: vinhaça, etanol; processos de oxidação avançados; coagulação/floculação; peróxido de hidrogénio; foto-Fenton; degradação biológica; SBR

Abstract

The aim of this study is to treat sugarcane stillage sugarcane through two distinct approaches: a combination of coagulation/flocculation and photo-Fenton processes (approach 1) and a combination of coagulation/flocculation and biological degradation in SBR (approach 2), thereby aiming ensuring the technical and economic feasibility of the chosen treatment.

In approach 1, the effluent was firstly subjected to a process of coagulation/flocculation, which made it more biodegradable (BOD₅: COD of 0.43 VS.0.33 for the initial stillage). Removals of TOC, COD and BOD₅, respectively of 41%, 44% and 25% were reached at a pH of 3 and to a concentration of Fe³⁺ to 500 mg/L. However, despite the low costs involved in this process (1,3 €/m³), the organic matter content in the final wastewater was still quite high. In this respect, an advanced chemical oxidation process, photo-Fenton, was applied to the vinasse after the coagulation/flocculation, in which only the remaining dissolved from that treatment was used as catalyst. It was determined the isolated effect of the main operating conditions: pH, temperature, concentration of H₂O₂ and irradiance. It was found that the best removal efficiencies when applying the photo-Fenton process were 90%, 84% and 74% for TOC, COD and BOD₅, respectively. The implementation of the photo-Fenton process produced a biodegradable (BOD₅:COD of 0.69) and non-toxic effluent. In addition, it was found that the organic matter removals would be higher when H₂O₂ would be added gradually (removals of 77%, 85% and 95% for BOD₅, COD and TOC, respectively); despite the effluent remained non-toxic with this option, the BOD₅:COD ratio was not as high (0,55), which makes this option more viable for the final discharge, as it enables higher organic matter removals. If the goal is to recirculate the stillage into the anaerobic reactors for the production of biogas, it should be taken into consideration the unique (single) addition of H₂O₂ since it allows reaching a higher BOD₅:COD ratio. The above-mentioned performances were reached at the following operating conditions: effluent pH of 3, T= 55 °C, [H₂O₂] = 9 g/L, [Fe³⁺] = 258.3 mg/L and an irradiance of 500 W/m². The treatment with the two combined processes has a cost of 9.3 €/m³ with overall removal efficiencies of 91%, 81% and 95% for COD, BOD₅ and COT, respectively, for the single addition of H₂O₂; removal efficiencies are 92%, 83%, 97% for COD, BOD₅ and TOC, respectively, in case one chooses to add H₂O₂ gradually. In order to demonstrate the importance of the combination of both processes, the photo-Fenton process was also applied per se to the initial vinasse in the best conditions found for the vinasse after coagulation/flocculation; it was demonstrated the inefficiency of the organic matter removal - COD, BOD₅ and TOC of 23%, 11% and 24%, respectively - and BOD₅:COD of 0,37 (very similar to the initial vinasse - 0,33); in addition, the effluent is toxic (16-19% of *Vibrio fischeri* inhibition), which leads to the conclusion that this process is not

relevant for increasing the biodegradability and for reducing the toxicity of the effluent. This process is also slightly cheaper - 8.7€/m³ - since it integrates only the costs of the consumed energy, and of the addition of H₂O₂ and Fe³⁺, in the same amount as in the vinasse after the coagulation/flocculation stage.

In approach 2, it was used biological degradation (SBR) after the coagulation/flocculation stage under optimal conditions (pH 3; [Fe³⁺]=500 mg/L). The effluent submitted to biological degradation in SBR in order to reduce the organic load of the wastewater and aiming minimizing the amount of oxidant in the chemical oxidation stage, in case a third treatment would be needed. The biological reactor was operated during 24 h per cycle and pseudo steady-state was reached after the ninth cycle, where the removal efficiencies were 37%, 40% and 46% for COD, BOD₅ and TOC, respectively. In addition to, the application of the SBR not becomes the effluent from the coagulation / flocculation more biodegradable (ratio BOD₅:COD presented constant and equal to 0.43). However, this approach is relevant as it reduces the organic content of the effluent after coagulation / flocculation, and may be important as a prior stage to a subsequent treatment, at a very insignificant cost - cost relating to the use of SBR is 2.7 €/m³, and cost relative to the coagulation / flocculation is 1.3 €/m³, which implies an overall treatment cost of 4 €/m³.

Keywords: vinasse; ethanol; advanced oxidation processes; coagulation/flocculation; hydrogen peroxide; photo-Fenton; biological degradation; SBR

Nomenclatura

CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigênio ao fim de 5 dias (mg O₂/L)

COT - Carbono Orgânico Total (mg C/L)

CQO - Carência Química de Oxigênio (mg O₂/L)

I - Irradiância (W/m²)

IVL 30 - Índice volumétrico de lamas, após 30 minutos de sedimentação (mL/L)

OD - Oxigênio Dissolvido (mg O₂/L)

POA - Processos de Oxidação Avançados

SBR - *Sequencing Batch Reactor* (mg/L)

SST - Sólidos Suspensos Totais (mg/L)

SSV - Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)

T - Temperatura (°C)

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanked Digestion*

UV - Ultravioleta

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Motivação	1
1.2	Produção e caracterização físico-química da vinhaça	2
1.3	Problemática Ambiental	3
1.4	Legislação aplicável	4
1.5	Objetivos da Dissertação	8
2	Estado da Arte	9
2.1	Introdução	9
2.2	Aplicações/Tratamento da vinhaça	9
2.2.1	Processo de Coagulação/Floculação	11
2.2.1.1	Aplicações do Processo de Coagulação/Floculação ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar	12
2.2.2	Processo de Oxidação Química Avançado do tipo foto-Fenton ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar	14
2.2.2.1	Aplicações do Processo de Oxidação Química Avançado do tipo foto-Fenton ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar	16
2.2.3	Degradação biológica em SBR.....	16
2.2.3.1	Aplicações do SBR ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar.....	17
3	Materiais e métodos	19
3.1	Introdução	19
3.2	Vinhaça Bruta	20
3.3	Métodos Analíticos.....	21
3.3.1	Carbono Orgânico Total (COT).....	21
3.3.2	Carência Química de Oxigénio (CQO).....	21
3.3.3	Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO5)	21
3.3.4	Toxicidade.....	22
3.3.5	Peróxido de Hidrogénio	22
3.3.6	Turvação.....	23

3.3.7	Sólidos Suspensos Totais (SST)	23
3.3.8	Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	23
3.3.9	Azoto total	23
3.3.10	Fósforo total	24
3.3.11	Índice Volumétrico de Lamas (IVL)	24
3.3.12	pH	24
3.3.13	Ferro dissolvido	24
3.4	Coagulação/Floculação	24
3.5	Processo Foto-Fenton	25
3.6	Degradação Biológica em SBR.....	27
4	Resultados e discussão	29
4.1	Introdução	29
4.2	Caraterização da vinhaça.....	29
4.3	Abordagem 1: Combinação dos processos de Coagulação/Floculação e de foto-Fenton 30	
4.3.1	Coagulação/Floculação	30
4.3.2	Foto-Fenton após Coagulação/Floculação	34
4.3.3	Foto-Fenton aplicado à Vinhaça Biodigerida	47
4.3.4	Análise Sumária	48
4.4	Abordagem 2: Combinação dos processos de Coagulação/Floculação e Degradação Biológica em SBR.....	50
4.4.1	Coagulação/Floculação	50
4.4.2	Degradação biológica em SBR.....	50
4.4.3	Análise Sumária	53
5	Conclusões	53
6	Propostas para trabalhos futuros	57
	Referências	59
	Anexo I.....	65

Índice de Tabelas e Figuras

<i>Tabela 1.1 - Composição Físico-Química média da vinhaça (adaptado de Prada et al., 1998).....</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 1.2 - Padrões de lançamento de efluentes previstos pela Resolução CONAMA 430/2011 presentes no artº 16, Seção II</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 1.3 - Valores limite de emissão de descarga para águas residuais previstos pelo DL 236/98, anexo XVIII, para alguns parâmetros.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2.1 - Processos de coagulação/floculação aplicados à vinhaça da cana-de-açúcar.</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 4.1 - Principais características da vinhaça biodigerida utilizada nos ensaios.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4.2 - Quadro resumo dos resultados obtidos, na Abordagem 1.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 1.1 -Produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar ((A) - Vinhaça de mosto de caldo; (B) - Vinhaça de mosto de melaço; (C) - Vinhaça de mosto misto) (adaptado de Rego e Hernández, 2006).....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2.1- Operação esquemática de um SBR.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3.1- Esquema processual de tratamento e abordagens seguidas.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3.2 - Esquema do Jar-Teste utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.3 - Esquema representativo da instalação de foto-Fenton.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.4 - Esquema do SBR.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4.1-Combinação dos Porcessos de Coagulação/Floculação e de foto-Fenton(abordagem 1).....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.2 - Efeito do pH na coagulação/floculação na remoção de COT e na turvação (a) e na remoção de CQO e de CBO₅ e no rácio CBO₅:CQO (b) (Fe³⁺ = 500 mg/L)</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.3 - Inibição da Vibrio fischeri (%) após coagulação/floculação para os diferentes valores de pH testados</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.4-Efeito da dose de Fe³ na coagulação/floculação na remoção de COT e na turvação (a) e na remoção de CQO e de CBO₅ e rácio CBO₅:CQO (b)(pH=3).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.5-Inibição da Vibrio fischeri (%) após coagulação/floculação para as diferentes concentrações de [Fe³⁺] testadas.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.6 - Efeito da temperatura na remoção de COT pelo processo foto-Fenton, ao longo do tempo de reação, para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺] =258,3 mg/L; pH 3; I=500 W/m²).</i>	<i>35</i>

Figura 4.7 - Efeito da temperatura nas remoções finais de CBO₅, CQO e de COT, e no rácio CBO₅:CQO pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; pH 3; I=500 W/m²)..... 35

Figura 4.8 - Efeito da temperatura no rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; pH 3; I=500 W/m²)..... 36

Figura 4.9 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação da temperatura pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; pH 3; I=500 W/m²). 37

Figura 4. 10 - Efeito do pH na remoção de COT, ao longo do tempo de reação, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²). 37

Figura 4. 11 - Efeito do pH nas remoções finais de CBO₅, CQO e de COT, e no rácio CBO₅:CQO, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²). 38

Figura 4. 12 - Efeito do pH no rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²)..... 38

Figura 4. 13 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação do pH pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²)..... 39

Figura 4. 14 -Efeito do H₂O₂ na percentagem de remoção de COT, em função do tempo pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([Fe³⁺]=258,3 mg/L; T=55°C; pH=3; I=500 W/m²). 40

Figura 4. 15 -Efeito da dosagem de H₂O₂ na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO₅ e no rácio CBO₅:CQO pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([Fe³⁺]=258,3 mg/L; T=55°C; pH=3; I=500 W/m²). 41

Figura 4. 16 -Efeito do H₂O₂ no rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([Fe³⁺]=258,3 mg/L; T=55°C; pH=3; I=500 W/m²) 41

Figura 4. 17 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação do H₂O₂ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([Fe³⁺]=258,3 mg/L; T=55°C; pH=3; I=500 W/m²) 42

Figura 4. 18 -Efeito da irradiância na percentagem de remoção de COT, em função do tempo, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=9 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T=55°C; pH=3, I=500 W/m²) 43

Figura 4. 19 -Efeito da irradiância na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO₅ em função do tempo, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=9 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T=55°C; pH=3, I=500 W/m²) 43

Figura 4. 20- Efeito da irradiância no rácio $X_{COT}:X_{H_2O_2}$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²).....	44
Figura 4. 21- Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação da irradiância pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²).	45
Figura 4. 22- Efeito da adição gradual de H_2O_2 versus adição total (para $t=0$) na percentagem de remoção de COT, em função do tempo pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²).....	45
Figura 4. 23- Efeito da adição gradual de H_2O_2 versus adição total (para $t=0$) na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO_5 e no rácio $CBO_5:CQO$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²).	46
Figura 4. 24- Efeito da adição gradual de H_2O_2 versus adição total (para $t=0$) no rácio $X_{COT}:X_{H_2O_2}$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²)..	46
Figura 4. 25- Efeito da aplicação do foto-Fenton à vinhaça biodigerida na percentagem de remoção de COT, em função do tempo pelo processo foto-Fenton para a vinhaça biodigerida ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²).	47
Figura 4. 26- Efeito da aplicação do foto-Fenton à vinhaça biodigerida na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO_5 e no rácio $CBO_5:CQO$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça biodigerida ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T= 55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m ²).	47
Figura 4. 27- Combinação dos Processos de Coagulação/Floculação e Degradação Biológica em SBR (Abordagem 2)	49
Figura 4. 28- Percentagem de remoção de CBO_5 , CQO, COT, azoto total e fósforo total, em cada ciclo do SBR.	50
Figura 4. 29- SST (a) no efluente descarregado e SSB (b) no interior do SBR em cada ciclo	51
Figura 4. 30- IVL 30 min (mL/L), ao longo dos ciclos	51

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

A cana-de-açúcar constitui uma cultura renovável que poderá ser utilizada como fonte de energia limpa (uma vez que possibilita a produção de etanol) e apresenta-se também como uma matéria-prima importante de vários produtos, como é o caso do açúcar. Nesse sentido, constitui igualmente uma produção agrícola mundial de relevo sendo cultivada em mais de cem países (NovaCana, 2015). Contudo, apesar desta difusão mundial, 80% da produção está concentrada em apenas dez países, nomeadamente Brasil, Índia, China, México, Tailândia, Paquistão, Colômbia, Austrália, Indonésia e Estados Unidos da América (NovaCana, 2015).

O Brasil encontra-se na primeira posição do *ranking* mundial da produção da cana-de-açúcar. Por outro lado, a Índia em conjunto com o Brasil produzem mais de metade da quantidade produzida mundialmente (NovaCana, 2015). Em contraste, a produção da cana-de-açúcar em Portugal é de pequena escala e concentra-se essencialmente no Arquipélago da Madeira.

O cultivo da cana-de-açúcar tem sido largamente potenciado para a produção de energia, uma vez que a grande maioria das plantas converte menos de 1% da luz solar em energia química; pelo contrário, a cana-de-açúcar é capaz de converter cerca de 2% (Rodrigues, 2010). Por essa razão, quando se trata da obtenção de energia através da biomassa, se os organismos vivos são plantas, a cana-de-açúcar ficará colocada em primeiro lugar, face às restantes (Rodrigues, 2010).

No Brasil, o Governo tem incentivado largamente o cultivo da cana-de-açúcar pelo que em 1975 foi instaurado o Programa PROÁLCOOL - Programa Nacional do Álcool - que pretendeu substituir a utilização de parte do combustível proveniente do petróleo pelo derivado do álcool, gerado pela cana-de-açúcar, em veículos, fornecendo igualmente incentivos à implantação de novas destilarias, tendo em vista a modernização do sector (Guerreiro, 2015).

O processamento industrial da cana-de-açúcar, por destilarias de aguardente e de álcool origina, por outro lado, um efluente líquido, a vinhaça (Rego e Hernández, 2006) que constitui uma fonte de grande preocupação ambiental (Andrade e Diniz, 2007).

1.2 Produção e caracterização físico-química da Vinhaça

Como anteriormente referido, a vinhaça é um efluente líquido, produzido sobretudo nas destilarias de aguardente e de álcool (autónomas ou anexas às destilarias de cana-de-açúcar) quando se efetua a separação do etanol do mosto fermentado (Rego e Hernández, 2006).

A Figura 1.1 procura evidenciar alguns fluxos de matéria e energia no processo, sendo de realçar a existência de três origens distintas de vinhaça no processo: vinhaça de mosto de caldo (A); vinhaça de mosto de melação (B) e vinhaça de mosto misto (C) (Rego e Hernández, 2006). A sua composição química é bastante variável e depende, em grande parte, da natureza e da composição da matéria-prima, do sistema utilizado na preparação do mosto, do método de fermentação adotado, do tipo de levedura utilizada e do tipo de equipamento empregue na destilação (Rego e Hernández, 2006). Destaca-se, contudo, a quantidade de matéria orgânica e do ião potássio, podendo observar-se as quantidades presentes para cada mosto na Tabela 1.1.

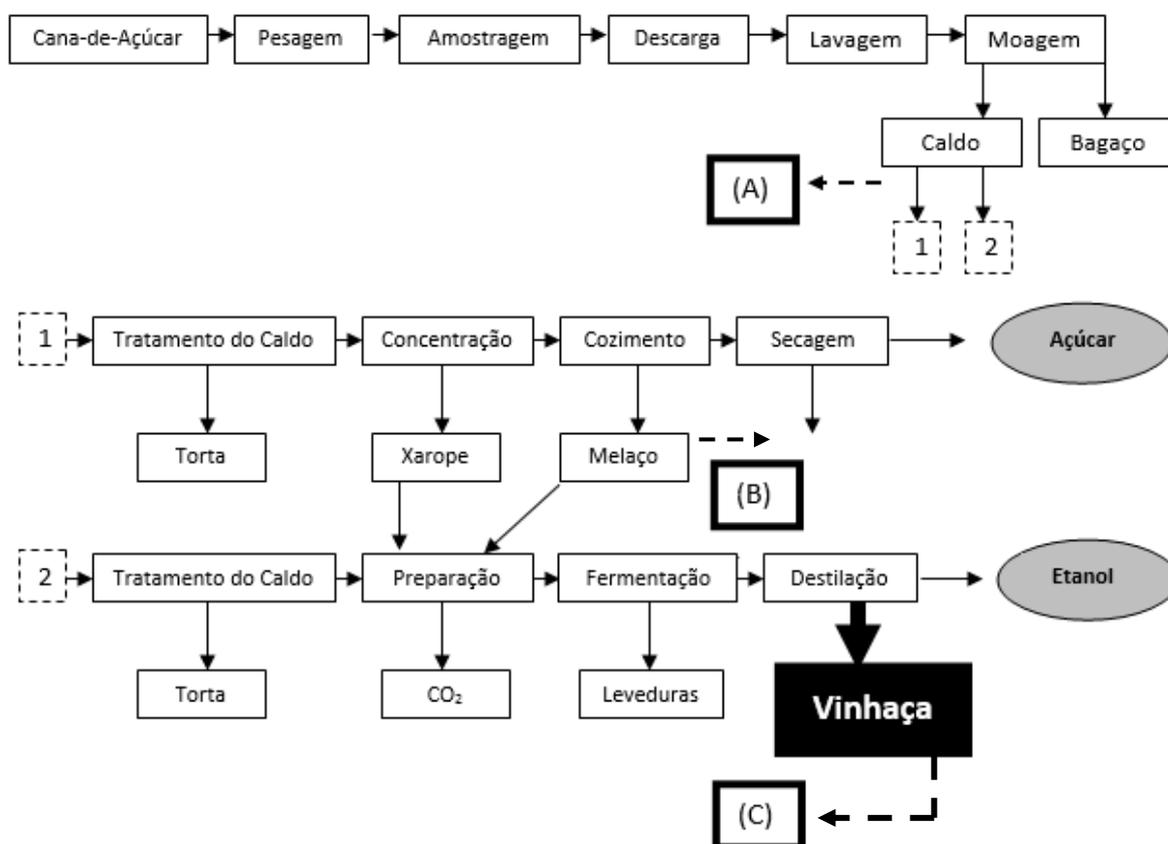


Figura 1.1 - Produção de açúcar e etanol a partir da cana do açúcar ((A) - Vinhaça de mosto de caldo; (B) - Vinhaça de mosto de melação; (C) - Vinhaça de mosto misto) (adaptado de Rego e Hernández, 2006).

Tabela 1.1- Composição Físico-Química média da vinhaça (adaptado de Prada et al., 1998)

<i>Parâmetro</i>	<i>Vinhaça</i>		
	<i>Mosto de melação</i>	<i>Mosto de Caldo</i>	<i>Mosto Misto</i>
<i>pH</i>	4,2 - 5,0	3,7-4,6	4,4-4,6
<i>Temperatura</i>	80-100	80-100	80-100
<i>CBO (mg O₂ L⁻¹)</i>	25000	6000-16500	19800
<i>CQO (mg O₂ L⁻¹)</i>	65000	15000-33000	45000
<i>Sólidos Totais (mg L⁻¹)</i>	81500	23700	52700
<i>Sólidos voláteis (mg L⁻¹)</i>	60000	20000	40000
<i>Sólidos fixos (mg L⁻¹)</i>	21500	3700	12700
<i>N (mg L⁻¹)</i>	450-1610	150-700	480-710
<i>P₂O₅ (mg L⁻¹)</i>	100-290	10-210	9-200
<i>K₂O (mg L⁻¹)</i>	3740-7830	1200-2100	3340-4600
<i>CaO (mg L⁻¹)</i>	450-5180	130-1540	1330-4570
<i>MgO (mg L⁻¹)</i>	420-1520	200-490	580700
<i>SO₄ (mg L⁻¹)</i>	6400	600-760	3700-3730
<i>C (mg L⁻¹)</i>	11200-22900	5700-13400	8700-12100
<i>Relação C/N</i>	16-16,27	19,7-21,07	16,4-16,43

Atendendo às características da vinhaça, é evidente que se esta for descarregada ou depositada sem qualquer tratamento irá gerar impactos ambientais negativos que serão descritos sumariamente na seção que se segue.

1.3 Problemática Ambiental

Até aos anos 70, volumes consideráveis de vinhaça eram descarregados diretamente nos cursos de água, sobretudo nos rios localizados nas proximidades das culturas de cana-de-açúcar e das destilarias. A vinhaça é considerada altamente tóxica para os organismos vivos, bem como para os microrganismos e para a microflora presente na água doce, os quais são essenciais para a reprodução e desenvolvimento de animais marinhos que se instalam nas águas da costa brasileira com esse propósito (Christofolletti et.al, 2013).

Este efluente é cerca de cem vezes mais poluente do que o esgoto doméstico, devido ao elevado teor de matéria orgânica (valores elevados de CBO e de CQO) que provoca depleção do OD da água, faz baixar o pH, implicando ainda elevada corrosividade; provoca também a morte da fauna e da flora aquática, introduzindo contaminantes que impedem a utilização da água para uso humano; proporciona ainda cheiros desagradáveis (Christofolletti et.al, 2013).

Porém, devido às suas características, essencialmente o seu elevado teor em água, a cor intensa castanho-escura e a grande quantidade de elementos minerais, é utilizada no setor agrícola, na aplicação direta no solo - esta prática denomina-se fertirrigação (Christofolletti et.al, 2013).

Todavia, estudos recentes revelaram que a fertirrigação de plantações de cana-de-açúcar leva por um lado à colmatagem dos solos por nutrientes e compostos orgânicos e, por outro, é uma das principais fontes de contaminação dos rios, causando os impactos ambientais mencionados anteriormente (Christofolletti et.al, 2013). Por essa razão, é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de tratar os efluentes produzidos, ainda que tendo em linha de conta a possibilidade de reutilização da água.

A vinhaça a cana-de-açúcar poderá ser também uma fonte significativa de emissão de gases com efeito de estufa (GEE), como o CO₂, CH₄ e óxidos de azoto, especialmente N₂O, para a atmosfera. As emissões podem resultar da decomposição aeróbia e anaeróbia da matéria orgânica presente na vinhaça que ocorre durante o transporte, armazenamento ou após aplicação no solo (Christofolletti et.al, 2013).

1.4 Legislação aplicável

A Vinhaça, alvo do presente estudo, provém de uma destilaria localizada no Brasil, mais concretamente de uma destilaria situada em Ribeirão Preto, Estado de São Paulo. Nesse sentido, nesta seção será abordada primeiramente, a legislação aplicável ao Brasil e, especificamente, ao Estado de São Paulo que apresenta padrões legais que divergem dos restantes estados brasileiros. Posteriormente, a presente seção faz também alusão à legislação existente, em Portugal.

A Resolução CONAMA, nº 357 de 18/03/2005, refere que os efluentes de qualquer fonte poluidora apenas poderão ser lançados de forma direta ou indireta nos cursos de água. Esta Resolução foi, entretanto, revogada pela Resolução CONAMA nº430 de 13/05/2011, que complementa a primeira e refere igualmente as condições e padrões de lançamento de

efluentes. Nesta última, as condições e padrões de lançamento de efluentes de uma qualquer fonte poluidora estão previstos na Seção II, artigo 16º, com as seguintes restrições:

I - Condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) Temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo recetor não deverá exceder 3 °C no limite da zona de mistura;
- c) Materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. No caso do lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) Óleos e gorduras: óleos minerais até 20 mg/L e óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L;
- f) Ausência de materiais flutuantes;
- g) Remoção mínima de 60% da CBO₅;

II - Padrões de lançamento de efluentes:

Tabela 1.2 - Padrões de lançamento de efluentes previstos pela Resolução CONAMA 430/2011 presentes no artº 16, Seção II

<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valores máximos</i>
<i>Arsénio total</i>	<i>0,5 mg/L As</i>
<i>Bário total</i>	<i>5,0 mg/L Ba</i>
<i>Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)</i>	<i>5,0 mg/L B</i>
<i>Cádmio total</i>	<i>0,2 mg/L Cd</i>
<i>Chumbo total</i>	<i>0,5 mg/L Pb</i>
<i>Cianeto total</i>	<i>1,0 mg/L CN</i>
<i>Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)</i>	<i>0,2 mg/L CN</i>
<i>Cobre dissolvido</i>	<i>1,0 mg/L Cu</i>
<i>Crómio hexavalente</i>	<i>0,1 mg/L Cr⁶⁺</i>
<i>Crómio trivalente</i>	<i>1,0 mg/L Cr³⁺</i>

<i>Estanho total</i>	<i>4,0 mg/L Sn</i>
<i>Ferro dissolvido</i>	<i>15,0 mg/L Fe</i>
<i>Fluoreto total</i>	<i>10,0 mg/L F</i>
<i>Manganês dissolvido</i>	<i>1,0 mg/L Mn</i>
<i>Mercúrio total</i>	<i>0,01 mg/L Hg</i>
<i>Níquel total</i>	<i>2,0 mg/L Ni</i>
<i>Nitrogênio amoniacal total</i>	<i>20,0 mg/L N</i>
<i>Prata total</i>	<i>0,1 mg/L Ag</i>
<i>Selênio total</i>	<i>0,30 mg/L Se</i>
<i>Sulfureto</i>	<i>1,0 mg/L S</i>
<i>Zinco total</i>	<i>5,0 mg/L Zn</i>
<i>Parâmetros orgânicos</i>	<i>Valores máximos</i>
<i>Benzeno</i>	<i>1,2 mg/L</i>
<i>Clorofórmio</i>	<i>1,0 mg/L</i>
<i>Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)</i>	<i>1,0 mg/L</i>
<i>Estireno</i>	<i>0,07 mg/L</i>
<i>Etilbenzeno</i>	<i>0,84 mg/L</i>
<i>Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)</i>	<i>0,5 mg/L C₆H₅OH</i>
<i>Tetracloroeto de carbono</i>	<i>1,0 mg/L</i>
<i>Tricloroetano</i>	<i>1,0 mg/L</i>
<i>Tolueno</i>	<i>1,2 mg/L</i>
<i>Xileno</i>	<i>1,6 mg/L</i>

Destaca-se o fato de que os efluentes provenientes de sistemas de tratamento de águas residuais devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução, que estabelece o limite máximo de 120 mg/L para a CBO₅ que preconiza igualmente um sistema de tratamento capaz de reduzir em 60% o valor inicial de CBO₅. Estabelecem ainda os valores de pH, os quais devem estar compreendidos entre 5 e 9 e de temperatura, que não deverá exceder os 40 °C. Ambas as resoluções constam deste limite máximo estabelecido para a CBO₅.

No que concerne à legislação aplicável ao Estado de São Paulo destaca-se a norma técnica P4.231 criada em 2005 pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB),

no sentido de evitar modificações na estrutura física e química do solo. Por outro lado, destaca-se igualmente o Decreto Estadual de São Paulo, Decreto N. 8.468 de 8 de Setembro de 97 que também estabelece um limite máximo para a CBO_5 , sendo este de 60 mg/L ou então para o caso de efluentes de sistema de tratamento de águas residuais, que este parâmetro seja reduzido a, pelo menos, 80%.

Em Portugal, o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus princípios e usos. O diploma referido estabelece ainda normas de descarga das águas residuais nos cursos hídricos e a deposição no solo, visando a promoção da qualidade do ambiente e a proteção da saúde pública. Os valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais para os diversos parâmetros encontram-se resumidos na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Valores limite de emissão de descarga para águas residuais previstos pelo DL 236/98, anexo XVIII, para alguns parâmetros.

<i>Parâmetros</i>	<i>Expressão de resultados</i>	<i>VLE ⁽¹⁾</i>
<i>pH</i>	<i>Escala de Sorensen</i>	<i>6,0-9,0 ⁽²⁾</i>
<i>Temperatura</i>	<i>°C</i>	<i>Aumento de 3° C ⁽³⁾</i>
<i>CBO₅</i>	<i>mg/l O₂</i>	<i>40</i>
<i>CQO</i>	<i>mg/l O₂</i>	<i>150</i>
<i>SST</i>	<i>mg/l</i>	<i>60</i>
<i>Ferro total</i>	<i>mg/l Fe</i>	<i>2,0</i>
<i>Cor</i>	<i>-</i>	<i>Não detectável na diluição 1:20</i>
<i>Fósforo total</i>	<i>mg/l P</i>	<i>10</i> <i>3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras)</i> <i>0,5 (em lagoas ou albufeiras)</i>
<i>Azoto amoniacal</i>	<i>mg/l NH₄</i>	<i>10</i>
<i>Azoto total</i>	<i>mg/l N</i>	<i>15</i>
<i>Nitratos</i>	<i>mg/l NO₃²⁻</i>	<i>50</i>

Desta forma, e de modo a minimizar os impactes ambientais da vinhaça e cumprir os limites legislados é necessário aplicar um tratamento prévio antes da sua descarga ou deposição.

1.5 Objetivos da Dissertação

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo o estudo da aplicação da coagulação/floculação, de Processos Oxidativos Avançados (POA) do tipo foto-Fenton e a degradação biológica num SBR - *Sequencing Batch Reactor* - por si só, bem como a combinação dos processos para o tratamento da vinhaça previamente biodigerida anaerobiamente, com a finalidade de:

1. Melhorar a sua biodegradabilidade e reduzir a toxicidade, de modo a que a vinhaça tratada possa ser recirculada aos reatores anaeróbios sem reduzir as eficiências de produção de biogás para aproveitamento energético - a recirculação da vinhaça aos digestores é feita com o objetivo de reduzir a utilização de produtos químicos na correção do pH na corrente de alimentação;
2. Maximizar a redução do teor nos compostos orgânicos com vista a cumprir os valores legislados para a sua descarga em meio hídrico, ao menor custo de tratamento possível.

A vinhaça após digestão anaeróbia é um efluente com características bastante similares a outros efluentes industriais gerados em Portugal, tais como os produzidos no fabrico da pasta de papel pelas indústrias de celulose e os efluentes de destilarias e das indústrias de curtumes e cortiça (Guerreiro, 2015). Esta semelhança torna o tratamento deste efluente uma fonte importante e bastante pertinente de investigação, não só nos países produtores de cana-de-açúcar, como noutros. Nesse sentido, este trabalho justifica-se pela:

1. Importância do estudo da degradação de compostos dificilmente tratáveis ou recalcitrantes, para que se obtenha um efluente tratado, com impactos ambientais reduzidos;
2. Relevância da possibilidade de recirculação do efluente tratado aos digestores anaeróbios, dada a importância da produção de energia;
3. Possibilidade de apresentação de uma alternativa economicamente viável aos processos atuais de tratamento, os quais ainda se apresentam muito pouco eficientes.

2 Estado da Arte

2.1 Introdução

Tal como referido no capítulo anterior, a vinhaça necessita de ser alvo de um tratamento eficiente para que atinja valores de carga orgânica aceitáveis para descarga em meio hídrico, ou valores de biodegradabilidade favoráveis à sua recirculação nos reatores biológicos anaeróbios na indústria de etanol, preponderantes na produção de biogás e, consequentemente, de energia.

No presente capítulo serão abordadas diferentes aplicações da vinhaça, bem como descritos alguns trabalhos desenvolvidos que objetivaram o tratamento da vinhaça, a partir de diferentes métodos.

2.2 Aplicações/Tratamento da vinhaça

As tecnologias para o tratamento da vinhaça já testadas tecnologicamente, incluem o tratamento biológico em aerobiose e anaerobiose (digestão anaeróbia), fertirrigação, cultivo de microalgas, combustão, ozonização, coagulação/floculação e processos de oxidação avançados com reagente de Fenton.

Os tratamentos biológicos têm sido reconhecidos como métodos eficazes de tratamento de águas residuais industriais altamente poluídas, como é o caso das águas residuais de unidades agro-industriais (cana-de-açúcar), incluindo destilarias (Pant e Adholeya, 2007).

A digestão anaeróbia constitui, normalmente, a primeira opção de tratamento para os efluentes gerados nas destilarias. Pant e Adholeya (2007) analisaram o papel da digestão anaeróbia no tratamento de vinhaça e verificaram que é possível converter uma parcela significativa (> 50%) da CQO em biogás, que pode ser usado na produção de energia. Atualmente, o tratamento biológico anaeróbio de efluentes que provêm de destilarias é usado em grande escala, uma vez que remove cerca de 90% da CBO dos efluentes, sendo que a energia bioquímica que envolve o processo é recuperada, em forma de biogás, a cerca de 85-90% (Pant e Adholeya, 2007).

Os processos por digestão anaeróbia têm apresentando igualmente bons resultados no que diz respeito à estabilização da matéria orgânica. Contudo, apesar da redução significativa da CQO e da CBO, o efluente ainda possui compostos recalcitrantes e inibidores das atividades biológicas, o que se torna bastante indesejável, pois parte da vinhaça biodigerida é

recirculada nos mesmos reatores, com a finalidade de reduzir a utilização de produtos químicos na correção do pH da vinhaça a alimentar. Desta forma, torna-se necessário um tratamento subsequente capaz de remover ou diminuir estes compostos recalcitrantes (Pant e Adholeya, 2007).

O tratamento biológico de águas residuais por processos aeróbios é aplicado, sobretudo, para remoção de cor e de substâncias tóxicas, tais como os fenóis e polifenóis. Contudo, não será o mais indicado para o caso da Vinhaça devido às elevadas concentrações de matéria orgânica que contém, uma vez que implicaria custos igualmente elevados pelas exigências energéticas que a sua remoção exigiria, pelas dificuldades em garantir uma transferência adequada de oxigénio ao sistema e pela biomassa gerada que implicaria tratamento adicional, para deposição (Pant e Adholeya, 2007).

Sangave et. al (2007) estudaram o efeito do ozono com efeito térmico (TPT-V) e de ultrassons (US), após aplicação do tratamento aeróbio à vinhaça da cana-de-açúcar e verificaram que a biodegradabilidade aumentou cerca de vinte e cinco vezes aquando da aplicação da ozonização. Todavia, quando conjugaram este processo com os ultrassons (US) não se verificaram melhorias na biodegradabilidade. A ozonização apresentou uma eficiência na redução de CQO de 45,6%, contra 13% de redução de CQO após a aplicação de US.

São também conhecidos estudos em que a vinhaça foi submetida a um pré-tratamento de ozonização bastante curto (cerca de quinze minutos) antes de ser sujeita a um tratamento anaeróbio. Foi possível concluir que a aplicação da ozonização como pré-tratamento aumenta a produção de metano, em 14%. A combinação destes processos permitiu obter remoções de 50% de fenóis e de 80% de CQO (Siles et. al, 2011).

A combustão da vinhaça é também uma das alternativas ao seu tratamento. Consiste na queima do resíduo, numa caldeira. Acarreta igualmente custos muito elevados uma vez que requer quantidades elevadas de energia para fazer evaporar a água da vinhaça (Silva, 2012).

Uma outra aplicação da vinhaça, já entretanto estudada, é a sua utilização como meio de cultura no crescimento de microalgas tendo-se verificado o crescimento de *Chlorella vulgaris* (Lóio, 2013).

O tratamento do efluente da vinhaça da cana-de-açúcar foi também testado por coagulação/floculação, tendo-se verificado reduções significativas de CQO, cor e turbidez para doses elevadas de coagulante - FeCl₃, tendo-se atingido remoções máximas de 84%, 98,4% e 99,2% para a CQO, cor e turbidez, respetivamente (Zayas et. al 2007).

Um outro estudo utilizou diferentes tipos de coagulantes (biopolímeros, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio), alcançando-se remoções de CQO superiores a 30% e de COT de 76% para o cloreto e o sulfato férrico, respetivamente (Sapla, 2012).

Rodrigues *et al.* (2014a) também utilizaram a coagulação/floculação para melhorar a qualidade final do efluente para o seu uso na fertirrigação e verificaram que os melhores desempenhos seriam estabelecidos aquando da utilização de 1,6 g de FeCl_3/L , com 65% de remoção de CQO.

Um estudo mais recente submeteu igualmente a vinhaça ao processo de coagulação/floculação tendo-se utilizado o cloreto de ferro (III) hexahidratado como coagulante; obtiveram-se remoções de COT, CBO_5 e CQO de, respetivamente, 39,7% 25,1% e 54,6%. A mesma investigação combinou o processo de coagulação com o reagente de Fenton, tendo-se verificado melhores remoções dos parâmetros referidos (53,7% de COT, 36,9% de CBO_5 e 63,2% de CQO) (Guerreiro, 2015).

Apesar da Digestão anaeróbia ser, tal como referido acima, a técnica mais utilizada nas destilarias para o tratamento da vinhaça, não manifesta ser uma tecnologia eficiente na remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes, o que leva à procura de sistemas complementares com vista a enquadrar o efluente final nos limites de descarga exigidos legalmente. Nesse contexto, e como já exposto anteriormente, a vinhaça foi já sujeita em diversos estudos a tratamentos combinados de sistemas biológicos com processos de oxidação avançados, nomeadamente a Reação de Fenton e UV/ H_2O_2 .

De todos os processos referidos anteriormente, ir-se-á descrever de forma mais pormenorizada, nas seções seguintes, a coagulação/floculação, o foto-Fenton e a degradação biológica em SBR, por serem as tecnologias aplicadas no presente estudo.

2.2.1 Processo de Coagulação/Floculação

Este processo tem por objetivo aglomerar substâncias que se encontram em suspensão (ou em estado coloidal) e algumas que se encontram dissolvidas, em partículas de maiores dimensões que possam ser removidas por decantação ou filtração. Este fenómeno de aglomeração deve-se a duas ações distintas:

1. Uma desestabilização que ocorre devido à adição de um agente químico (coagulante) que remove a carga electrostática negativa da superfície das partículas; conseqüentemente, o coagulante irá diminuir a repulsão entre elas, propiciando o choque entre si, através da agitação rápida. Os mecanismos de desestabilização são

afetados por vários parâmetros, nomeadamente: o tipo e a dose de coagulante, o pH, a velocidade de agitação e o tempo de contato (Cardoso, 2003; Alves, 2007).

2. Uma aglomeração dos colóides neutralizados até à formação de flocos mais densos que sedimentam a uma velocidade adequada. Esta aglomeração é facilitada pela agitação suave para facilitar o contato dos flocos uns com os outros sem serem quebrados. Esta fase é chamada de floculação (Cardoso, 2003).

As dosagens dos coagulantes devem ser otimizadas para maximizar a eficiência de remoção dos poluentes, usando doses mínimas no pH ótimo (Amuda e Alade, 2006). Os sais de alumínio e de ferro são coagulantes comumente usados neste processo. Contudo, atualmente, uma grande preocupação tem sido dedicada aos sais de alumínio pelo fato do alumínio ser um elemento tóxico para plantas e microrganismos e por gerar quantidades significativas de lamas químicas (Pavanelli, 2001). Os sais de ferro, pelo contrário, atuam de forma a neutralizar as cargas negativas dos colóides, proporcionando a formação de hidróxidos insolúveis de ferro. A formação de flocos é mais rápida, devido à elevada massa molar deste elemento, quando comparada à do alumínio (Pavanelli, 2001). Alguns polímeros podem ser utilizados como coadjuvantes na etapa de floculação (Sena, 2005).

Apesar da importância deste processo no tratamento de efluentes, a coagulação-floculação não degrada os compostos, apenas os transfere de fase, e por isso não deve ser utilizada como tratamento único de efluentes que contêm compostos persistentes (Genena, 2009).

O processo apresenta, porém, como principais vantagens, o fato de ser fácil de aplicar, implicar baixos custos de capital e requerer tempos reduzidos de contato e de residência (Easton, 1995).

2.2.1.1 Aplicações do Processo de Coagulação/Floculação ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar

Na literatura foram encontrados diversos estudos aplicados ao tratamento deste efluente, já enunciados anteriormente na seção 2.2, que se destacam de seguida, resumidamente, na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Processos de coagulação/floculação aplicados à vinhaça da cana-de-açúcar.

<i>Parâmetros alvo de remoção</i>	<i>Tipo de efluente</i>	<i>Principais resultados obtidos</i>	<i>Referência</i>
<i>CQO, cor e turbidez</i>	<i>Vinhaça biodigerida</i>	<i>Remoções máximas de 84%, 98,4% e 99,2% de CQO, cor e turbidez, respectivamente, para uma dosagem de coagulante (FeCl₃) de 12g/L.</i>	<i>Zayas et. al 2007</i>
<i>CQO</i>	<i>Vinhaça Bruta</i>	<i>Independentemente do coagulante utilizado, foram necessárias grandes quantidades para que se atingissem remoções de CQO superiores a 10%; o cloreto férrico foi o coagulante que apresentou uma eficiência de remoção de CQO mais elevada (37%) para uma dose de 25,7 g/L.</i>	<i>Sapla, 2012</i>
<i>CQO</i>	<i>Vinhaça biodigerida</i>	<i>Remoção máxima de 65% de CQO para uma dose de coagulante (FeCl₃) de 1,6 g/L.</i>	<i>Rodrigues et al. (2014a)</i>
<i>COT, CBO₅ e, CQO e toxicidade</i>	<i>Vinhaça biodigerida</i>	<i>Remoções de COT, CBO₅ e CQO de, respectivamente, 39,7% 25,1% e 54,6% e toxicidade nula.</i>	<i>Guerreiro, 2015</i>

Pela observação da Tabela 2.1, verifica-se a existência de eficiências de remoção de matéria orgânica - nomeadamente expressas em CQO, COT e CBO₅ - distintas para os diversos estudos. Tal fato poderá ser explicado tendo em conta que um deles se refere à vinhaça bruta (Sapla, 2012) e os restantes à vinhaça previamente biodigerida. No caso de se tratar desta última, serão expectáveis maiores eficiências de remoção para os parâmetros referidos. O estudo que pretende melhorar a qualidade da vinhaça para sua utilização na fertirrigação refere que poderiam ser alcançadas eficiências mais elevadas para maiores dosagens de coagulante, no entanto, para o devido efeito não seriam pretendidas remoções de matéria orgânica mais elevadas (Rodrigues et. al, 2014a).

Guerreiro (2015) também estudou a combinação da coagulação/floculação com a oxidação com reagente de Fenton no tratamento da vinhaça biodigerida, tendo alcançado eficiências maiores de remoção de COT (53,7%) de CBO₅ (36,9%) e de CQO (63,2%) face à coagulação/floculação por si só (resultados na Tabela 2.1).

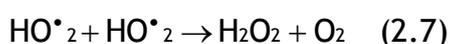
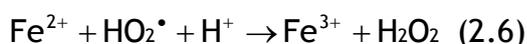
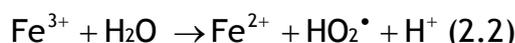
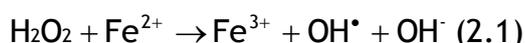
2.2.2 Processo de Oxidação Química Avançado do tipo foto-Fenton

A oxidação química é um processo de grande potencialidade no tratamento de efluentes que contêm compostos tóxicos não biodegradáveis. As reações químicas de oxidação permitem a degradação de componentes orgânicos tóxicos, a diminuição da CQO e da intensidade de cor dos efluentes, para além de melhorarem muitas outras características (Guedes, 1998).

Os processos oxidativos utilizam, geralmente, como agentes oxidantes o oxigénio, ozono, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio. Contudo, existem diversos compostos que não se degradam unicamente pela aplicação direta dos agentes oxidantes. Nesse contexto, é necessário recorrer a processos de oxidação avançados (Higarashi et. al, 2000).

Os processos de oxidação avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que, por sua vez, apresentam um potencial de oxidação bastante elevado ($E^0=2,3\text{V}$) e são capazes de reagir com praticamente todos os compostos orgânicos. A principal vantagem destes processos reside no fato dos contaminantes serem quimicamente destruídos, ao invés de serem transferidos de fase, como acontece em processos como a coagulação/floculação, filtração, entre outros (Higarashi et. al, 2000).

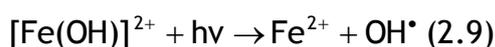
O processo foto-Fenton consiste num melhoramento do método de oxidação por reagente de Fenton (Eqs. (2.1) a (2.7) (Pignatello et . al, 2006):



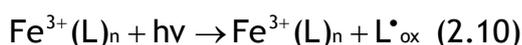
Distingue-se do processo de oxidação por reagente de Fenton essencialmente pela utilização da radiação na gama do UV/Visível (com comprimento de onda inferior a 580 nm). O processo torna-se mais eficiente sob o efeito da radiação devido a quatro grandes fatores (Malato et. al, 2009):

1. Foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} ;
2. Oxidação de ligandos, através duma reação “ligand-to-metal charge-transfer” (LMCT);
3. Foto-degradação de complexos férricos carboxílicos;
4. Fotólise de H_2O_2 .

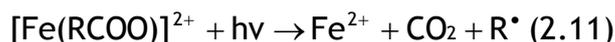
A foto-redução do ião férrico (Fe^{3+}) pode ocorrer com este na forma livre, em solução (Eq. (2.8)) ou na forma complexada (Eq. (2.9)). Geram-se radicais hidroxilo em ambas as reações e o ião ferroso (Fe^{2+}) regenera-se, podendo considerar-se, por isso, um catalisador (Malato et. al, 2009; Vilar e Boaventura, 2008).



A oxidação de ligandos não produz diretamente radicais hidroxilo, mas regenera o Fe^{3+} a Fe^{2+} . A reação LMCT dá-se de acordo com a seguinte equação (Pignatello et. al, 2006):



Esta reação apresenta diferentes propriedades de absorção da radiação e dá-se para diferentes comprimentos de onda, dependendo do ligando orgânico (p. ex.: RCOO^- , RO^- ou RNH^+) (Vilar e Boaventura, 2008). No caso específico dos complexos férricos carboxílicos, ocorre uma oxidação direta do ligando a CO_2 , como se enuncia na equação (2.11):



Por outro lado, a fotólise de H_2O_2 dá-se, de acordo com a seguinte equação:



Estas reações (Eqs. (2.10) e (2.11)) tornam-se mais eficientes, comparativamente às reações de oxidação de compostos orgânicos pelos radicais hidroxilo, pelo que a velocidade de degradação aumenta durante o processo. Inicialmente, os hidrocarbonetos mais inertes são apenas atacados pelos OH^{\bullet} , enquanto que as substâncias intermédias formadas ao longo do processo podem conter grupos hidroxilo e carboxilo, que favorecem a reação (Vilar e Boaventura, 2008).

2.2.2.1 Aplicações do Processo de Oxidação Química Avançado do tipo foto-Fenton ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar

Não foram encontrados, na literatura, estudos que apliquem o processo foto-Fenton ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar. No entanto, existe um estudo que aplicou alguns POA, nomeadamente o processo convencional de Fenton, foto-Fenton e foto catálise a um efluente da indústria de papel - tal como referido no primeiro capítulo, este apresenta-se como um efluente com características semelhantes à vinhaça, em termos de carga orgânica. Esse estudo objetivou a recuperação das águas finais residuais como água de processo através de um sistema de osmose inversa com recurso aos processos oxidativos (Hermosilla et.al, 2012). Os autores concluíram que o foto-Fenton foi o processo de tratamento mais eficaz, atingindo remoções totais de CQO e do COT. As condições ótimas de tratamento foram registadas para um pH de 2,8 (Hermosilla et.al, 2012).

2.2.3 Degradação biológica em SBR

Nos últimos anos, a degradação biológica em reator descontínuo sequencial - SBR - tem sido largamente utilizada no tratamento de águas residuais, com elevados teores em matéria orgânica e azoto.

O SBR caracteriza-se por apresentar uma operação faseada sequencial, em que periodicamente se repete o ciclo de operação. Por este motivo, os processos são intensificados num só reator, reduzindo a necessidade de espaço para instalação. Em função disso, poderão atingir-se grandes economias de capital uma vez que não há necessidade das estruturas exigidas para a sedimentação e retorno das lamas, como acontece nos processos convencionais de lamas ativadas - os quais se assemelham ao processo SBR pelo fato de conterem a biomassa aeróbia, em suspensão. Num SBR cada ciclo é composto pelas fases de enchimento, reação, sedimentação/decantação, descarga do efluente de excesso de lama (se necessário) e repouso (ver Figura 2.1 com o esquema representativo das fases de cada ciclo do SBR) (Vieira, 2009). No enchimento, o efluente é alimentado ao reator até atingir o

volume de operação. Seguidamente, o enchimento é interrompido e promove-se a reação com arejamento e agitação, no mesmo equipamento, onde agora ocorre a degradação dos compostos orgânicos pelos microrganismos gerando novas células, compostos mais reduzidos tais com amônia, dióxido de carbono e água. Após esta fase, o arejamento e a agitação são suspensos para que ocorra a clarificação do efluente através da sedimentação da biomassa. A descarga do efluente tratado e do excesso de biomassa ocorre na etapa seguinte. Por fim ocorre o repouso (esta etapa é opcional) (Vieira, 2009).

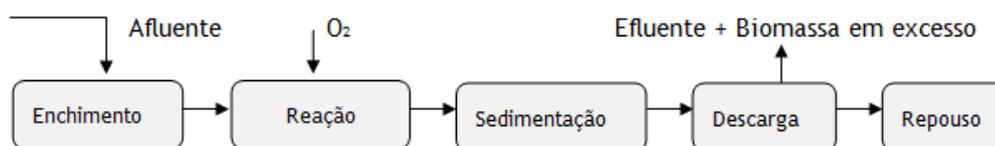


Figura 2.1- Esquema de funcionamento de um SBR.

2.2.3.1 Aplicações do SBR ao efluente da vinhaça da cana-de-açúcar

O sistema SBR, embora não tenha sido até à data testado no tratamento do efluente em estudo, foi largamente estudado no tratamento de outros efluentes, nomeadamente efluente doméstico (Fernandes et.al, 2013) que apresenta, tal como a Vinhaça, um elevado teor em matéria orgânica. Esta tecnologia de tratamento combinada com reação Fenton e ozonização foi aplicada no tratamento de águas residuais geradas pela indústria de papel e de celulose (note-se que estes efluentes têm uma carga orgânica similar à vinhaça). A aplicação do SBR possibilitou remoções médias de CQO de 68,76%, tendo sido a alternativa mais eficiente, muito embora a combinação com os outros dois processos tenha melhorado significativamente a eficiência global do tratamento (Novaes et. al, 2000). O estudo foi realizado durante um período de sessenta dias, e permitiu ainda perceber a dependência direta da degradação biológica com a temperatura uma vez que se atingiram degradações maiores nos dias em que a temperatura foi superior a 25 °C (Novaes et. al, 2000).

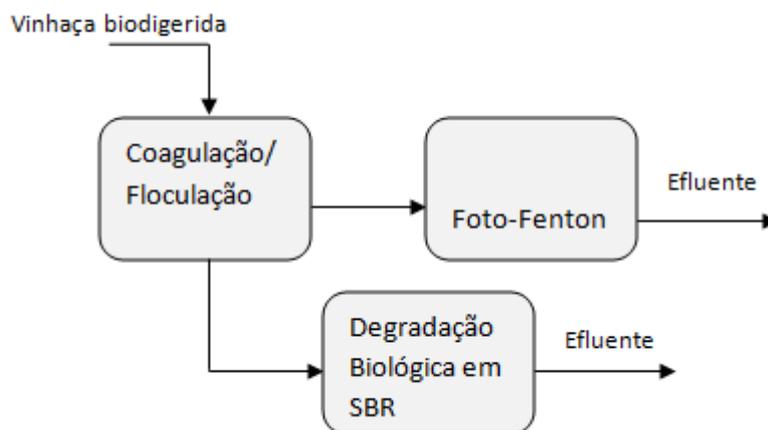
O SBR constitui, provavelmente, a tecnologia mais eficaz na remoção de carbono orgânico e de nutrientes, sendo de constituição simples e operacionalmente flexível. No entanto, a maioria dos estudos efetuados em SBR foram realizados em laboratório e à escala piloto, sendo pouco testados em grande escala (Fernandes et.al, 2013).

3 Materiais e métodos

3.1 Introdução

O presente trabalho segue duas abordagens de tratamento distintas, conforme se descreve na Figura 3.1. Numa primeira fase, realizaram-se ensaios de coagulação/floculação para otimizar os valores de pH e a dosagem de coagulante (FeCl_3). Posteriormente, aplicou-se este tratamento ao efluente para os valores ótimos obtidos. Seguidamente, otimizou-se o processo pela aplicação do foto-Fenton, avaliando-se o efeito das diversas condições operatórias, nomeadamente a temperatura, o pH, a concentração de H_2O_2 e a irradiância, no sentido de se maximizar a biodegradabilidade da vinhaça da cana-de-açúcar e maximizar a remoção de carga orgânica.

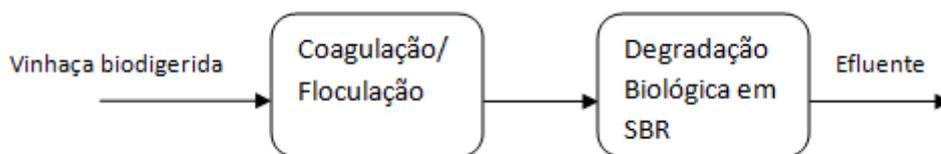
Atendendo a que após a coagulação/floculação a vinhaça apresentou um ligeiro aumento da biodegradabilidade e cargas orgânicas ainda muito elevadas, conforme se apresentará posteriormente, aplicou-se à vinhaça após coagulação/floculação um tratamento de custos muito reduzidos, por forma a otimizar as remoções de carga orgânica. Desta forma, na abordagem 2 combinou-se a coagulação/floculação com a degradação biológica em SBR.



Esquema processual de tratamento



Abordagem 1: Combinação dos Processos de Coagulação/Floculação e de Foto-Fenton



Abordagem 2: Combinação dos Processos de Coagulação/Floculação, Degradação biológica em SBR e foto-Fenton

Figura 3.1 - Esquema processual de tratamento e abordagens seguidas.

Para a seleção da melhor opção de tratamento - a que permite maximizar a biodegradabilidade, a um custo mais reduzido - foram avaliados também os custos de tratamento referentes ao consumo de químicos, tais como o peróxido de hidrogénio, cloreto de ferro, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, e de energia.

Os procedimentos experimentais adotados em cada fase do trabalho são descritos igualmente neste capítulo, assim como a metodologia analítica empregue. São também divulgadas as condições operatórias de cada ensaio, a configuração dos reatores e a preparação e caracterização do efluente.

3.2 Vinhaça Bruta

A vinhaça utilizada neste estudo foi recolhida em Abril de 2014, numa destilaria situada em Ribeirão Preto, Estado de São Paulo - Brasil; depois foi levada para o Laboratório de Saneamento Ambiental, localizado no Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Tecnologia Nilo Stéfani - Jaboticabal, onde foi submetida a digestão anaeróbia em fase termófila em dois reatores UASB em série. Após o tratamento biológico a vinhaça foi concentrada 40 vezes por evaporação e encaminhada para o LEPABE (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia) da Universidade do Porto. Após a receção da mesma, esta foi refrigerada até ao momento de se realizarem os ensaios, onde se procedeu à diluição desta com água destilada.

O procedimento de concentrar o efluente, internamente adotado na Universidade Brasileira, embora possa conduzir a perda de alguns compostos voláteis, origina uma água residual com características muito similares à não concentrada (em termos de carga orgânica e biodegradabilidade), para além de proporcionar o transporte de um volume 40 vezes menor.

3.3 Métodos Analíticos

3.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação do carbono orgânico total avalia o grau de mineralização dos compostos orgânicos, de uma forma rápida e simples, e permite determinar a quantidade de carbono total, bem como a quantidade de carbono inorgânico (a diferença destes valores resulta no carbono orgânico total expresso em mg C/L). O analisador do COT utilizado foi da marca Shimadzu®, modelo TOC-5000 CE. As amostras foram submetidas a uma combustão catalítica a temperaturas próximas de 680 °C - método 5310 D (APHA, 1998).

3.3.2 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência química de oxigênio avalia a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente, em determinadas condições, a matéria orgânica presente num efluente. Para este efeito, o oxigênio é medido pela utilização de um agente oxidante químico forte - dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Na CQO, as amostras são primeiramente digeridas a uma temperatura de 148 °C durante 2 horas, num digestor Thermoreaktor TR 300, e depois determina-se fotometricamente pela concentração dos iões $Cr_2O_7^{2-}$ de cor amarela que não foram consumidos. Para o efeito, usou-se um fotômetro Nova 60 Spectroquant Merck®. A média dos valores de absorvância foi introduzida na curva de calibração do equipamento, convertendo-os em valores de CQO expressos em quantidade equivalente em oxigênio por litro de efluente.

3.3.3 Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅)

A carência bioquímica de oxigênio quantifica o oxigênio consumido pelos microrganismos na oxidação da matéria orgânica biodegradável dum determinado efluente em condições aeróbias, habitualmente expresso em mg de oxigênio por litro da amostra considerada. Para os ensaios foi adotada a metodologia manométrica - método 5210 D (APHA, 1998) na qual a amostra é mantida num recipiente fechado equipado com um sensor de pressão da Velp Scientifica®.

As amostras foram ajustadas a pH 7 e, seguidamente, misturou-se água de diluição preparada da seguinte forma: para cada litro de água destilada, 1 mL de solução tampão de fosfato, 1 mL de cloreto férrico, 1 mL de cloreto de cálcio, 1 mL de sulfato de magnésio e 1 mL de inóculo, que no caso do presente trabalho, este foi o sobrenadante de lamas ativadas provenientes dos reatores biológicos da ETAR de Parada, após um dia em arejamento.

Posteriormente, transferiram-se as alíquotas para os frascos do sistema manométrico contendo na parte superior hidróxido de potássio (KOH) a 45% (m/v), o qual funciona como inibidor da nitrificação, pois reage com o dióxido de carbono produzido durante a degradação da matéria orgânica, evitando assim que tal pressão seja contabilizada.

A cada frasco foi acrescentada uma barra magnética e adaptado um medidor de pressão. Os recipientes foram fechados, de modo a estarem em agitação durante o período de determinação da CBO (dispostos numa placa de agitação - BOD sensor System 6 da Vep Scientifica®), permanecendo numa estufa de incubação (FOC 225 E Refrigerator Incubator da Vep Scientifica®) a 20 °C durante 5 dias. No final, fez-se a leitura dos valores de concentração de oxigénio.

3.3.4 Toxicidade

O teste de toxicidade pela inibição de *Vibrio fischeri* foi efetuado tendo em conta a norma DIN/EN/ISO 11348-3 (*Internacional Organization for Standardization*, 2005), e para o efeito utilizou-se um Microtox® modelo 500 analyzer. O protocolo estabelecido para este teste consiste na leitura da intensidade da luminescência inicial emitida pelo organismo - neste caso, a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, que possui elevada sensibilidade a agentes tóxicos, mesmo em baixas concentrações - antes do seu contato com a amostra, e da leitura da luminescência logo após a sua exposição à amostra a 15 °C por 5, 15 e 30 minutos.

3.3.5 Peróxido de Hidrogénio

A concentração de H₂O₂ (Chem-Lam NV) remanescente nos ensaios de foto-Fenton foi determinada segundo o método de espectrofotometria de absorção molecular ao comprimento de onda de 400 nm (Sellers, 1980). Este método quantifica a cor amarelo-alaranjada do complexo formado a partir da reação do peróxido de hidrogénio com o oxalato de titânio, permitindo assim que se quantifique a quantidade de H₂O₂ que permaneceu em solução e o que é efetivamente consumido na reação de foto-Fenton.

O espectrofotómetro utilizado para as leituras das amostras foi um da Thermo Electron Corporation, modelo Helios g . Denote-se que os valores obtidos são expressos em termos de absorvância sendo que, posteriormente, foi necessário convertê-los para mg/L de H₂O₂, por meio da reta de calibração previamente construída.

3.3.6 Turvação

Uma vez terminados os ensaios de coagulação/floculação e decorridas 24 horas de sedimentação, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e determinou-se a turvação, isto é, quantificou-se as partículas coloidais e/ou em suspensão presentes na amostra.

O método utilizado foi baseado no rácio entre as intensidades de luz transmitida e emitida através de um turbidímetro - HI88703 Turbidimeter da Hanna Instruments®. Os resultados são expressos em unidades nefelométricas de turvação (NTU).

3.3.7 Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os SST, compostos por massa microbológica ativa e não ativa, compostos orgânicos não biodegradáveis e massa inorgânica, foram determinados de acordo com a metodologia 2540 B (APHA, 1998). A amostra foi submetida a uma filtração a vácuo com um filtro de fibra de vidro de 1,2 µm de porosidade. Os sólidos retidos no filtro são posteriormente secos a 105 °C, até se atingir um peso constante.

3.3.8 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Os SSV correspondem à fração de SST que se perde após calcinação. No caso do presente trabalho, os resíduos resultantes da SST são calcinados a 550 °C por 2 horas.

3.3.9 Azoto total

O azoto total foi quantificado pelo método de persulfato de potássio de acordo com a metodologia 4500- NC (APHA, 1998). As várias formas de azoto presentes na amostra são convertidas a nitrato por digestão com persulfato de potássio a 110 °C durante 40 minutos numa autoclave (A.J. Costa) O nitrato é posteriormente quantificado utilizando-se sulfato de brucina que reage com o nitrato em meio ácido, formando um complexo de cor amarelada. A cor, por sua vez, é quantificada por espectrofotometria de absorção molecular ao comprimento de onda de 410 nm, de acordo com o método D992-71 (Annual Book of ASTM Standards, 1973).

3.3.10 Fósforo total

O fósforo total foi quantificado de acordo com a metodologia 4500-P E (APHA, 1998), que consiste na medição da intensidade de cor azul, resultante da reação de ortofosfato (fósforo dissolvido) com ácido ascórbico, após digestão ácida da amostra. A intensidade da cor azul foi lida num espectrofotômetro Unicam® ao comprimento de onda de 880 nm.

3.3.11 Índice Volumétrico de Lamas (IVL)

O IVL é o parâmetro usado para expressar a capacidade de sedimentação das lamas, e é definido como o volume em mililitros ocupado por 1 litro de lamas ativadas após 30 minutos de sedimentação. Os valores de IVL são expressos em mL/L.

3.3.12 pH

Em todas as reações foram realizadas diversas medições de pH. Para o efeito, recorreu-se a um eletrodo combinado WTW-Sentix 81® ligado a um medidor de pH WTW – Inolab pH 730®.

3.3.13 Ferro dissolvido

De modo a quantificar o ferro em solução após o processo de coagulação/floculação, determinou-se o ferro dissolvido no sobrenadante (após sedimentação das lamas) por espectrofotometria de absorção atômica de chama em conformidade com o método 3111 B (APHA, 1998). Utilizou-se para tal um espectrofotômetro da Unicam, modelo 939/959, por meio do qual o efluente é aspirado e exposto a uma chama (com temperatura entre 1727 e 2727 °C). Na chama faz-se incidir uma radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo do mesmo elemento (Fe). A variação da intensidade luminosa é captada por sensores que a convertem em valores de absorvância. Com a curva de calibração de absorvância vs. concentração é possível quantificar o ferro em solução.

3.4 Coagulação/Floculação

Os ensaios de coagulação/floculação, por serem realizados à escala laboratorial, foram efetuados num Jar-Teste, como se demonstra no esquema da Figura 3.2.

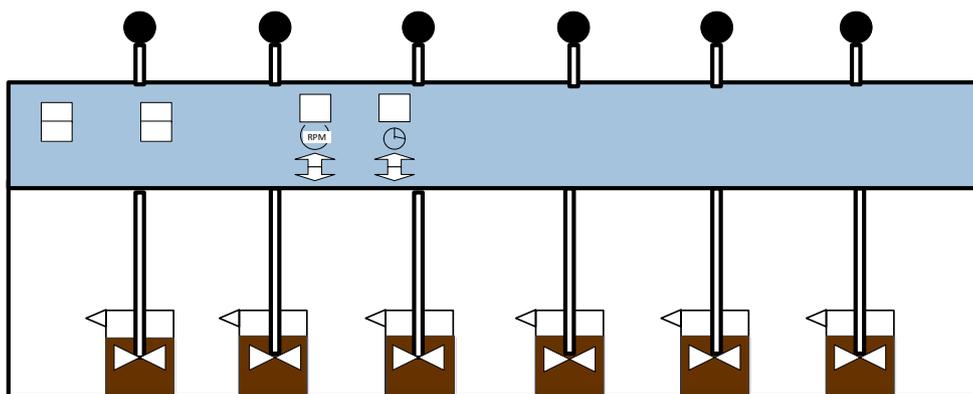


Figura 3.2 - Esquema do Jar-Teste utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.

Adicionou-se, a cada gobelé, 600 mL de vinhaça e, de seguida, o coagulante, cloreto férrico - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LABCHEM) numa dose pré-determinada. Uma vez conhecido o pH ótimo (fez-se variar o pH entre 2 e 6, para avaliação do valor ótimo que se apresentou a 3), ajustou-se o pH dos ensaios a esse valor com NaOH a 10 M e/ou H_2SO_4 a 1 M. Posteriormente, submeteu-se a mistura a uma agitação rápida (150 rpm) durante 3 minutos e, por fim, uma agitação lenta (20 rpm) durante 15 minutos. Optaram-se por estas velocidades e estes tempos uma vez que, uma agitação mais intensa desestabiliza as partículas. Por outro lado, a floculação acontece a uma velocidade de agitação relativamente lenta e em tempos mais longos, promovendo o crescimento de flocos para posterior remoção através de sedimentação, flotação ou filtração (Voltan, 2007). Quando não se verifica uma aglomeração suficiente das partículas para que possam ser posteriormente removidas, é necessário o uso de um floculante (Zimpel, 2013). No entanto, neste caso não foi necessária a sua adição pois a floculação deu-se após a agitação lenta aplicada aos ensaios. O efluente foi depois mantido em repouso durante 24 horas, tendo-se aí verificado a sedimentação dos flocos. Neste ponto deu-se a separação da fase líquida. Da fração sobrenadante retirou-se uma porção para avaliar a turvação, CBO_5 , CQO, COT e toxicidade.

3.5 Processo Foto-Fenton

A instalação experimental utilizada nos ensaios de foto-Fenton consiste num reator cilíndrico de vidro fechado com capacidade de 500 mL, equipado com uma lâmpada UV/visível (150 W de alta pressão de vapor de mercúrio - Heraeus TQ 150, correspondente a 500 W/m^2 , que emite radiação UV/visível em comprimentos de onda de 200 a 600 m), localizada axialmente dentro de um tubo de quartzo de imersão (ver Figura 3.3). Por sua vez, o tubo de quartzo está ligado a um banho termostático (Huber® polystat cc1) para controle de temperatura através de recirculação de água.

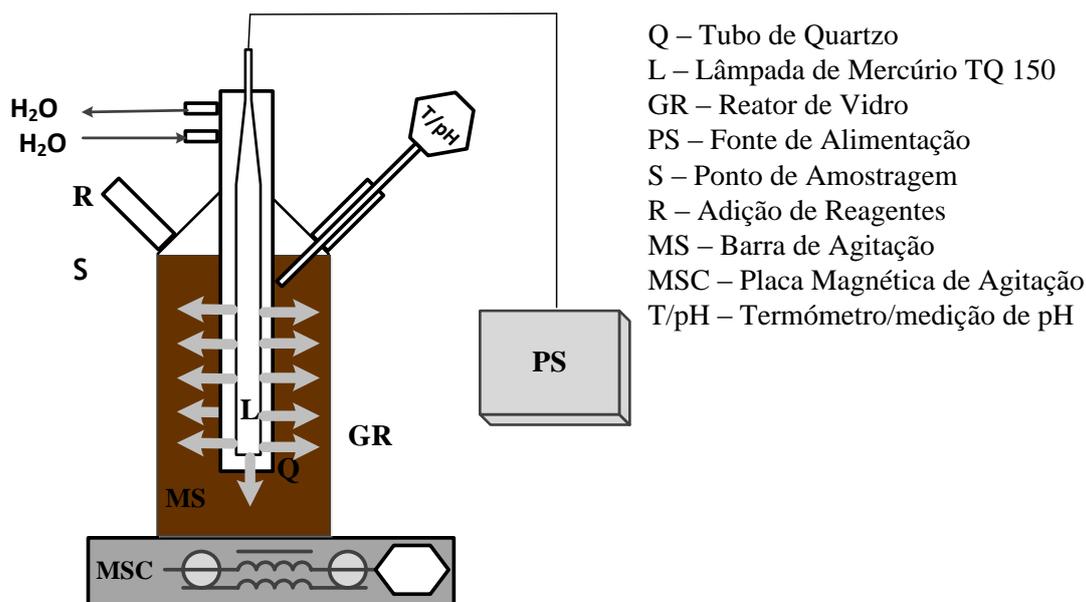


Figura 3.3 - Esquema representativo da instalação de foto-Fenton.

Para cada ensaio foram utilizados 250 mL da vinhaça biodigerida. Posteriormente, foi adicionada uma dose estabelecida de H_2O_2 a 30% (m/v) da Chem-Lab®. No caso da Abordagem 1 (ver Figura 3.1) não se adicionou nenhum catalisador porque se utilizou o ferro dissolvido resultante da coagulação/floculação - 258,3 mg/L. Nos ensaios da Abordagem 2, primeiramente adicionou-se o cloreto de ferro e só depois se adicionou o oxidante; nesse instante iniciou-se a incidência da radiação e deu-se início à contagem do tempo.

As reações tiveram a duração total de 3 horas, ao longo das quais se manteve a agitação constante a 200 rpm, através de uma barra e uma placa de agitação (Falc®). Ao fim de cada meia hora registaram-se os valores da temperatura e do pH. Também nestes intervalos retiraram-se amostras para a avaliação do Carbono Orgânico Total (COT), tendo-se acrescentado sulfito de sódio (Na_2SO_3 da Panreac®) em excesso às amostras; este reage de imediato com o H_2O_2 residual levando à interrupção da reação.

No final das reações, ajustou-se o pH através de NaOH a 10 M para valores próximos de 7,0; com este procedimento dá-se a paragem da reação uma vez que o peróxido de hidrogénio é decomposto em água e oxigénio e o ferro precipita. Destas amostras analisou-se a CBO_5 , CQO e toxicidade (inibição da *Vibrio fischeri*).

No caso em que os ensaios foram efetuados com adição gradual de H_2O_2 , procedeu-se à adição fracionada deste oxidante em intervalos de 5 minutos até que se atingisse as 3 horas de reação.

3.6 Degradação Biológica em SBR

O SBR é um reator cilíndrico, com 2,0 L de capacidade - Figura 3.4. No caso do presente trabalho, o reator operou durante 19 ciclos (i.e., até se atingir estado pseudo-estacionário), cada um com uma duração de 24 h divididas da seguinte forma: 1 h para alimentação, 14 h em reação com arejamento e agitação, promovida por uma barra magnética e um agitador (VWR VS-C7) a 300 rpm, 8 h para sedimentação, 0,8 h para descarga e 0,2 h para repouso.

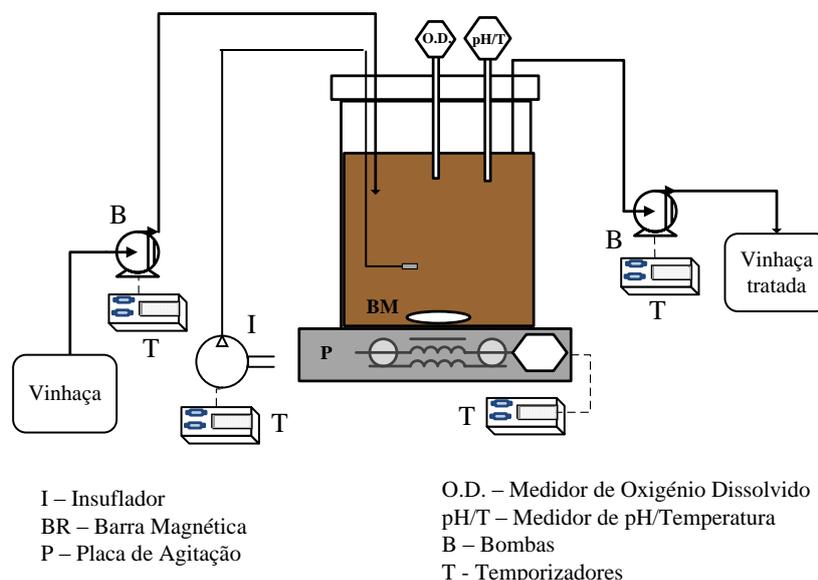


Figura 3.4 - Esquema do SBR.

No primeiro ciclo, o reator foi alimentado com 0,5 L de lamas ativadas retiradas do tanque de arejamento da ETAR de Parada (localizado em Águas Santas, Portugal). Seguidamente alimentou-se 0,5 L de efluente pré tratado, após a adição da quantidade de fósforo e azoto necessários para garantir o tratamento biológico (CBO₅:N:P de 100:5:1). Nos ciclos subsequentes, o reator foi alimentado com 0,4 L de vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação.

O arejamento é garantido por um sistema de difusores de ar e a quantidade de oxigénio dissolvida é mantida a uma concentração de 3,0 mg O₂/L através de insuflação de ar (utilizando uma insuflador Aquamedic Mistral 2000). O processo deu-se à temperatura ambiente (~ 30°C).

A alimentação e a descarga foram realizadas com duas bombas peristálticas (Gilson M312). Todo o sistema é controlado utilizando temporizadores da marca COATI que permitem ligar/desligar as bombas, agitador e insuflador de ar.

4 Resultados e discussão

4.1 Introdução

No presente capítulo serão enunciadas, primeiramente, as características da vinhaça biodigerida e, de seguida, serão expostos os resultados obtidos nos ensaios realizados, para cada abordagem de tratamento (enunciadas anteriormente, na seção 3.1 do capítulo 3).

4.2 Caracterização da vinhaça

A vinhaça biodigerida utilizada nos ensaios, proveniente de uma destilaria situada em Ribeirão Preto, Estado de São Paulo - Brasil, tal como referido na seção 3.2 do capítulo 3, apresenta as principais características descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Principais características da vinhaça biodigerida utilizada nos ensaios.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
<i>pH</i>	<i>6,23</i>
<i>CQO (mgO₂/L)</i>	<i>12550</i>
<i>CBO₅ (mgO₂/L)</i>	<i>4114</i>
<i>COT (mgC/L)</i>	<i>4202</i>
<i>Rácio CBO₅:CQO</i>	<i>0,33</i>
<i>Inibição Vibrio fischeri (%), 5 min</i>	<i>45</i>
<i>Inibição Vibrio fischeri (%), 15 min</i>	<i>47</i>
<i>Inibição Vibrio fischeri (%), 30 min</i>	<i>47</i>
<i>Turvação (NTU)</i>	<i>900</i>
<i>Fósforo total (mg P/L)</i>	<i>15,4</i>
<i>Azoto total (mg N/L)</i>	<i>4,0</i>
<i>SST (mg/L)</i>	<i>1500</i>

A caracterização da vinhaça usada evidencia elevados teores de matéria orgânica (quantificados em termos de CQO, COT e CBO₅), baixa biodegradabilidade (rácio CBO₅/CQO <0,4) e alguma toxicidade, reforçando a importância de um tratamento apropriado, quer para recirculação em reatores anaeróbios, quer para descarga em meio hídrico.

4.3 Abordagem 1: Combinação dos processos de Coagulação/Floculação e de foto-Fenton

A Figura 4.1 resume a estratégia seguida ao longo desta secção. De notar que no processo foto-Fenton será usado, como catalisador, do ferro dissolvido resultante da etapa preliminar de coagulação/floculação.



Figura 4.1 - Combinação dos Processos de Coagulação/Floculação e de foto-Fenton (Abordagem 1).

4.3.1 Coagulação/Floculação

A aplicação da coagulação/floculação objetiva, essencialmente, a redução da carga orgânica do efluente de modo a que no processo de foto-Fenton seja aplicada uma dose menor de oxidante e de catalisador, minimizando-se consequentemente os custos globais de tratamento. Neste processo avaliou-se o efeito do pH e de dose de coagulante que maximizam a remoção de carga orgânica e a biodegradabilidade do efluente. Para tal, utilizaram-se alguns reagentes, nomeadamente NaOH e H₂SO₄ para efeitos de ajuste de pH, cujos custos são desprezáveis no custo global do tratamento, e Fe³⁺ como coagulante cujos custos foram calculados tendo em conta a expressão presente no ANEXO I.

4.3.1.1 Influência do pH

Para otimizar o pH, fixou-se a concentração de Fe³⁺ em 500 mg/L - dose ótima encontrada num estudo anterior que recorreu igualmente ao processo de coagulação/floculação para tratar a vinhaça da cana-de-açúcar, proveniente da mesma destilaria (Guerreiro, 2015), fazendo-se variar o pH da vinhaça entre 2,0 e 6,2. Avaliaram-se as remoções de COT, turvação, CBO₅ e CQO, o rácio CBO₅:CQO e a toxicidade, quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*. Os resultados obtidos para estes parâmetros encontram-se representados nas Figuras 4.2 e 4.3. Todavia, não se revelou eficaz no aumento da biodegradabilidade do efluente visto que o rácio CBO₅:CQO se manteve constante comparativamente ao efluente após coagulação/floculação (rácio CBO₅:CQO de 0,43).

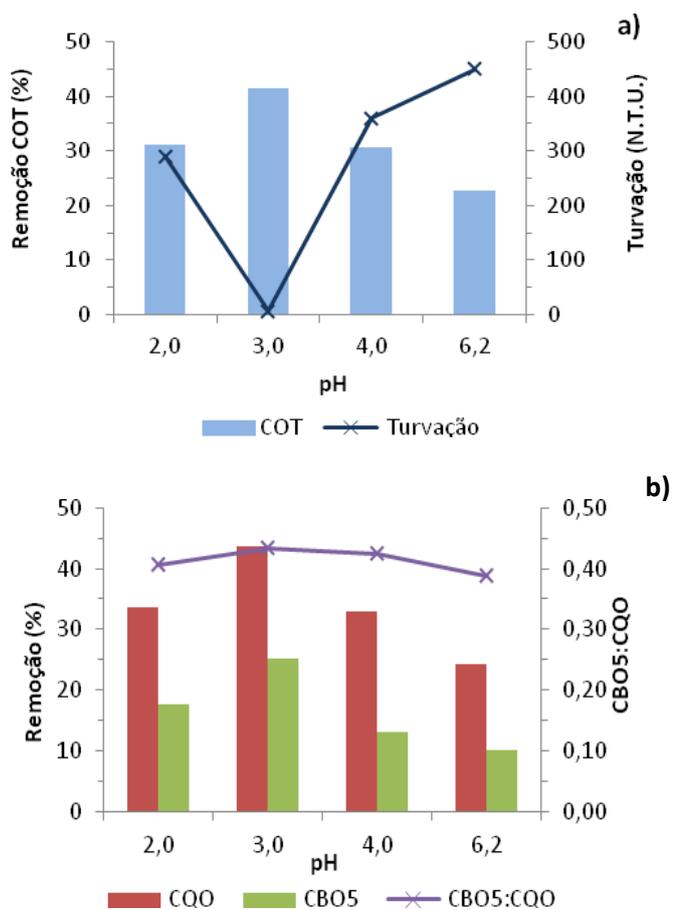


Figura 4.2. Efeito do pH na coagulação/floculação na remoção de COT e na turvação (a) e na remoção de CQO e de CBO₅ e no rácio CBO₅:CQO (b) (Fe³⁺ = 500 mg/L)

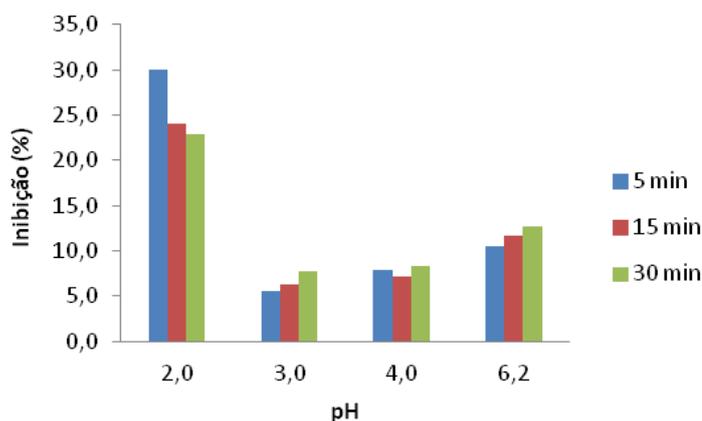


Figura 4.3 - Inibição da *Vibrio fischeri* (%) após coagulação/floculação para os diferentes valores de pH testados.

As remoções de COT, CBO₅ e CQO mais significativas apresentam valores de 41%, 44% e 25%, respetivamente, e ocorrem a um pH de 3,0, o que leva a concluir que a coagulação se deu, provavelmente, por mecanismos de neutralização de cargas ou por inclusão de precipitado (Duan e Gregory, 2003). A toxicidade também apresenta valores mais reduzidos

para este valor de pH, tendo-se verificado percentagens mais elevadas de inibição para tempos de contato com a bactéria mais elevados (30 min). Também a pH 3, a turvação registou um valor mínimo (6,5 NTU) para uma maior biodegradabilidade (0,43) - quantificada através do rácio $CBO_5:CQO$. Os resultados permitiram, portanto, estabelecer o pH ótimo de 3.

4.3.1.2 Influência da dose de coagulante

Uma vez estabelecido o pH ótimo, fez-se variar as concentrações de Fe^{3+} entre 125 mg/L a 1000 mg/L e avaliaram-se igualmente os parâmetros mencionados em 4.3.1, cujos resultados se representam, de seguida, nas Figuras 4.4 e 4.5.

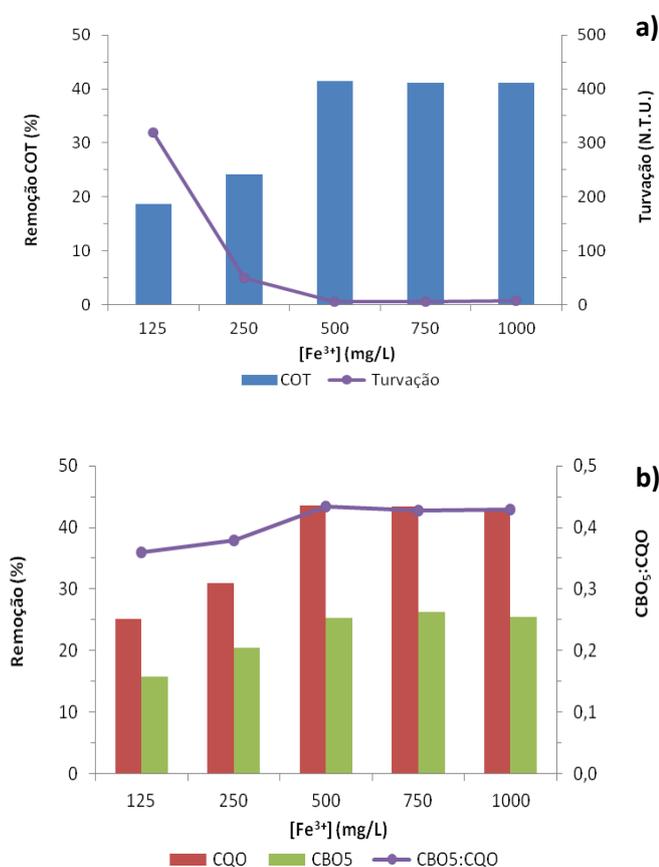


Figura 4.4 - Efeito da dose de Fe^{3+} na coagulação/floculação na remoção de COT e na turvação (a) e na remoção de CQO e de CBO_5 e no rácio $CBO_5:CQO$ (b) (pH=3)

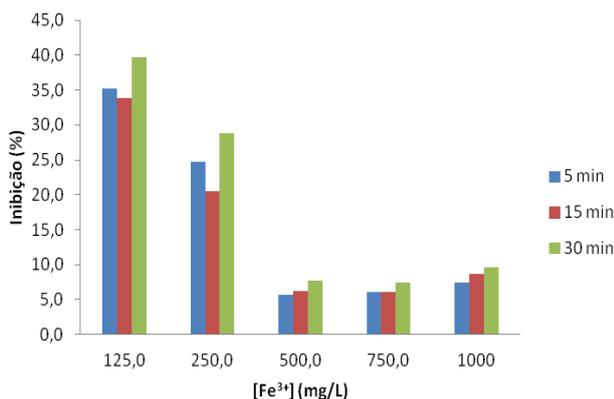


Figura 4.5 - Inibição da *Vibrio fischeri* (%) após coagulação/floculação para as diferentes concentrações de Fe^{3+} testadas.

Verificou-se que as maiores remoções de COT, CQO e CBO₅ foram alcançadas para uma concentração de 500 mg/L de Fe^{3+} , o que corresponde igualmente a uma maior biodegradabilidade (rácio CBO₅:CQO). No que se refere à turvação, esta teve um grande decaimento até à dose de 500 mg/L (6,5 NTU), sendo que para as doses superiores é praticamente constante; a mesma tendência é observada para a toxicidade, obtendo-se valores de %inibição de *Vibrio fischeri* de 6-8% para uma concentração de coagulante de 500 mg/L. Uma vez que para uma concentração de 500 mg/L em Fe^{3+} (que corresponde a 1,45 g/L de $FeCl_3/L$) se conseguem remoções mais elevadas de matéria orgânica (quantificada em termos de COT, CQO e CBO₅) e doses maiores não proporcionam melhorias no processo, estipulou-se que esta seria a dose ótima de coagulante a utilizar nos ensaios.

Guerreiro (2015) obteve igualmente este valor de concentração de Fe^{3+} (500 mg/L) como dose ótima de coagulante no tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar previamente tratada por digestão anaeróbia.

Também Günes (2014) estipulou uma concentração ótima de Fe^{3+} (500 mg/L) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, com teores elevados de matéria orgânica, semelhantes ao da vinhaça empregue no presente estudo.

4.3.1.3 Análise sumária

A coagulação/floculação revelou-se importante no aumento da biodegradabilidade do efluente, uma vez que a vinhaça inicial biodigerida apresentava um rácio CBO₅:CQO de 0,33 e, após coagulação/floculação, conseguiu-se um rácio de 0,43. Possibilitou, ainda, remoções de 41%, 44% e 25% de COT, CQO e CBO₅, respetivamente para um pH ótimo de 3 e para uma dose de coagulante (Fe^{3+}) de 500 mg/L. Em contrapartida, o efluente apresentou ainda

alguma toxicidade para a bactéria usada, embora tenha havido uma redução de 45-47% (na vinhaça inicial) para 6-8% (após coagulação/floculação). Este processo também não se revelou suficiente caso se pretendesse efetuar a sua descarga em meio hídrico, quer a descarga fosse efetuada no Brasil ou em Portugal. Conforme se enunciou na seção 1.4 do capítulo 1, a Resolução CONAMA 430/11 preconiza uma remoção de CBO_5 de, pelo menos, 60%; no caso do Estado de São Paulo, o Decreto N. 8.468 de 8 de Setembro de 97 exige uma remoção de pelo menos 80% deste parâmetro. Em Portugal, o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto estipula um VLE de 40 mg O_2/L . Uma vez que a vinhaça após coagulação/floculação apresentou uma remoção de CBO_5 de 25% e, portanto, um valor de 3074 mg O_2/L , estará longe de cumprir os padrões legais exigidos para descarga nestes locais. Por esta razão, tornar-se importante sujeitar a vinhaça a um outro tratamento subsequente. Todavia, torna-se um processo prévio importante, uma vez que o custo inerente é baixo - 1,3 €/m³ - e permite reduzir as doses de químicos num processo de oxidação subsequente.

4.3.2 Foto-Fenton após Coagulação/Floculação

O efluente, após coagulação/floculação, foi submetido ao processo foto-Fenton. Neste processo não se adicionou nenhum catalisador uma vez que se utilizou o ferro dissolvido resultante da coagulação/floculação (258,3 mg/L); aplicou-se o processo foto-Fenton para diferentes temperaturas, diferentes valores de pH inicial, diferentes concentrações de H_2O_2 (adicionadas no início da reação, e gradualmente ao longo da reação) e diferentes valores de irradiância. Para a análise económica, teve-se em consideração o custo do H_2O_2 utilizado nas reações e da energia consumida. Os custos relativos ao Fe^{3+} derivam apenas da etapa anterior relativa à coagulação/floculação e os custos relativos aos reagentes usados para efeitos de ajuste de pH (NaOH e H_2SO_4) são, também nesta etapa, desprezáveis. No Anexo I apresentam-se as expressões para o cálculo dos custos e os preços de base considerados.

4.3.2.1 Influência da temperatura

Na determinação do efeito da temperatura na eficiência do processo, foram realizados ensaios a 20, 30, 40 e 55°C; fixou-se uma concentração de H_2O_2 de 14,5 g/L, um pH de 3 e uma irradiância de 500 W/m². Não se testaram valores inferiores a 20 °C uma vez que a temperatura ambiente na região sudoeste do Brasil (de onde se recolheu a vinhaça aplicada ao presente estudo) nunca é inferior a 20 °C na época da colheita de cana-de-açúcar e produção de vinhaça (entre Abril e Novembro). Por outro lado, não foram testadas temperaturas superiores a 55 °C, uma vez que esta é a temperatura a que a vinhaça sai dos

reatores anaeróbios. A aplicação de temperaturas mais elevadas implicaria gastar energia para aquecer o efluente a tratar, tornando o tratamento mais dispendioso do ponto de vista económico. Por outro lado, temperaturas superiores a 60 °C intensificariam a decomposição térmica de H₂O₂, prejudicando a formação de radicais hidroxilo, afetando consequentemente a oxidação da matéria orgânica. Nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 representam-se os resultados relativos à remoção de COT em função do tempo, remoções finais de CBO₅, CQO e COT e rácio CBO₅:CQO, e ainda o efeito da temperatura no rácio XCOT:XH₂O₂ (que se refere à conversão de COT normalizada pela conversão de H₂O₂, isto é, dá informação sobre a eficiência da utilização do oxidante).

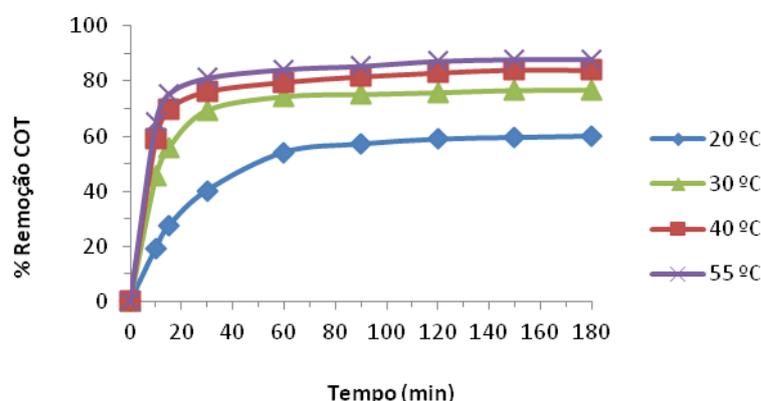


Figura 4.6 - Efeito da temperatura na remoção de COT pelo processo foto-Fenton, ao longo do tempo de reação, para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; pH 3; I=500 W/m²).

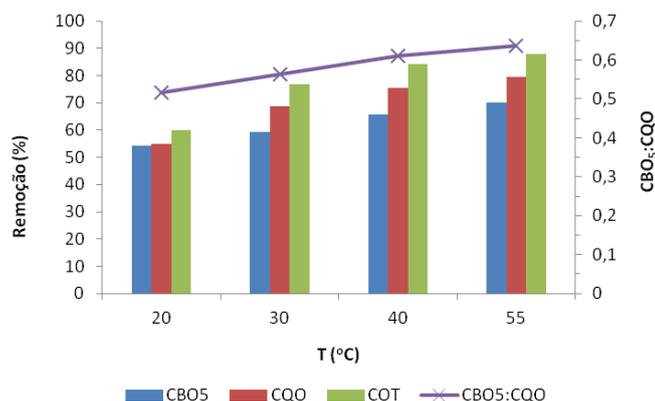


Figura 4.7 - Efeito da temperatura nas remoções finais de CBO₅, CQO e de COT, e no rácio CBO₅:CQO pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; pH 3; I=500 W/m²).

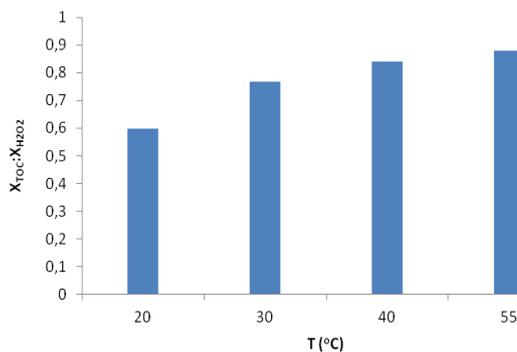


Figura 4.8 - Efeito da temperatura no rácio $X_{COT}:X_{H_2O_2}$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=14,5$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; pH 3; $I=500$ W/m²).

Pela análise da Figura 4.6 é possível observar que a percentagem de remoção de COT, para todas as temperaturas testadas, aumenta muito rapidamente nos primeiros 30 minutos e, continua a aumentar, mas ligeiramente, até um tempo de 120 minutos; para tempos superiores, o COT é praticamente constante. A remoção de COT aumenta com o aumento da temperatura, pois de acordo com Arrhenius (1889) a velocidade da reação (formação de radicais e ataque à matéria orgânica) aumenta com a temperatura, alcançando-se para a temperatura máxima de 55 °C, 88% de mineralização.

Também se conseguiram remoções finais de CBO₅ e CQO mais elevadas (70% e 80%, respetivamente), bem como um rácio CBO₅:CQO, e um rácio $X_{COT}:X_{H_2O_2}$ mais elevados (0,64 e 0,88, respetivamente) a 55°C.

Quanto à toxicidade do efluente, quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*, é de realçar que a 20°C houve um aumento da toxicidade, comparativamente ao efluente após coagulação/floculação (6-7% para 13-19%). Provavelmente, devido à formação de alguns compostos intermédios mais tóxicos do que os contidos na vinhaça após coagulação/floculação. Para as restantes temperaturas testadas, o efluente não apresentou toxicidade.

Na Figura 4.9 encontram-se os custos processuais referentes ao consumo de químicos (cloreto de ferro e oxidante) e energia. Salienta-se o fato de que os custos referentes à energia foram muito pouco significativos nos custos globais do processo (0,045 €/m³). O H₂O₂ foi a variável que mais influência exerceu nos custos deste tratamento (12,8 €/m³). Os custos associados ao ferro deveram-se, apenas, ao ferro empregue na etapa de coagulação/floculação (1,3 €/m³). Assim, para as temperaturas testadas, os custos totais são de 14,2 €/m³.

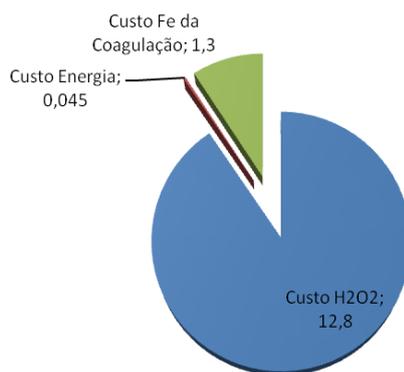


Figura 4.9 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação da temperatura pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=14,5$ g/L; $[Fe^{3+}] =258,3$ mg/L; pH 3; $I=500$ W/m²).

4.3.2.2 Influência do pH

Na determinação do efeito do pH na eficiência do processo, foram realizados ensaios com pH a 1,5, 2, 3 e 4, fixando-se igualmente a concentração de H₂O₂ em 14,5 g/L, a temperatura nos 55 °C e a irradiância nos 500 W/m² uma vez que se tivera verificado anteriormente que os resultados seriam otimizados a esta temperatura. Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 representam-se os resultados relativos à remoção de COT em função do tempo, remoções finais de CBO₅, CQO e COT e rácio CBO₅:CQO, e ainda o efeito do pH no rácio XCOT:XH₂O₂.

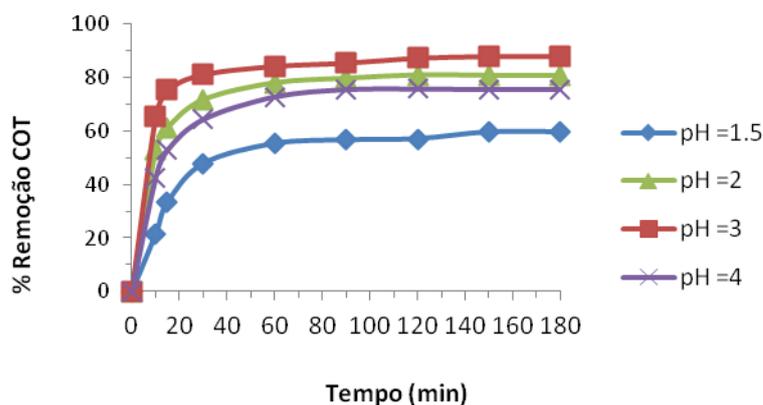


Figura 4. 10 - Efeito do pH na remoção de COT, ao longo do tempo de reação, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=14,5$ g/L; $[Fe^{3+}] =258,3$ mg/L; T= 55°C; $I=500$ W/m²).

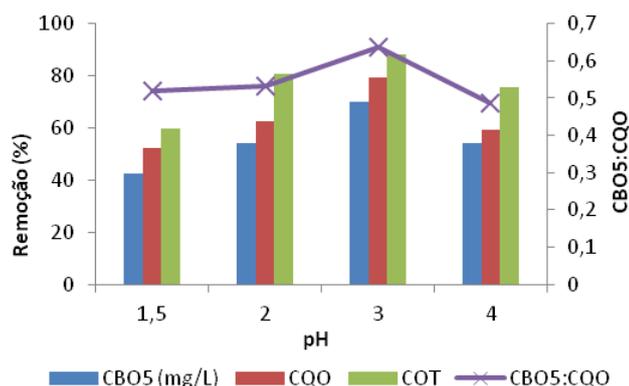


Figura 4. 11 - Efeito do pH nas remoções finais de CBO₅, CQO e de COT, e no rácio CBO₅:CQO, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²).

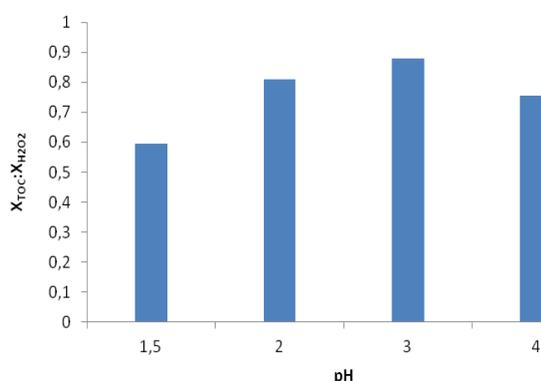


Figura 4. 12 - Efeito do pH no rácio X_{cot}:X_{H₂O₂} pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=14,5 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²).

Pela análise das Figuras 4.10 a 4.12 verifica-se que o pH 3 possibilita melhores remoções de matéria orgânica e razões CBO₅:CQO e X_{COT}:X_{H₂O₂} mais elevadas (remoções finais de CBO₅, CQO e COT de, respetivamente, 70%, 80% e 88%, rácio CBO₅:CQO de 0,64 e um rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} de 0,76). Desta forma, estipulou-se o pH 3 como sendo o ótimo - o que seria já expectável uma vez que o pH ótimo para um sistema de foto-Fenton deve situar-se na gama 2-3, independentemente do tipo de efluente a tratar (Wu *et al.*, 1999). Por outro lado, o pH interfere na quantidade de Fe³⁺ existente em solução, pelo que para valores superiores a 4, há formação de óxidos de ferro insolúveis, reduzindo-se a fração de Fe³⁺ dissolvida (Kwon *et al.*, 1999). Também Kim (1998) refere que o pH ótimo estabelecido nas reações de foto-Fenton é de 3 uma vez que possibilita complexos hidróxidos de Fe³⁺ mais solúveis.

Quanto à %inibição de *Vibrio fischeri*, verificou-se um aumento de 6-8% (toxicidades registadas para a vinhaça após coagulação/floculação) para 12-21% após a reação de foto-Fenton a pH 1,5 e para 7-9% a pH 2. Para os restantes valores de pH testados - 3 e 4 - o efluente não apresentou toxicidade. Este aumento poderá dever-se à formação de compostos

intermediários durante as reações, mais tóxicos do que os presentes na vinhaça após coagulação/floculação.

Os custos associados a este processo representam-se na Figura 4.13. e perfazem um valor total de 14,2 €/m³.

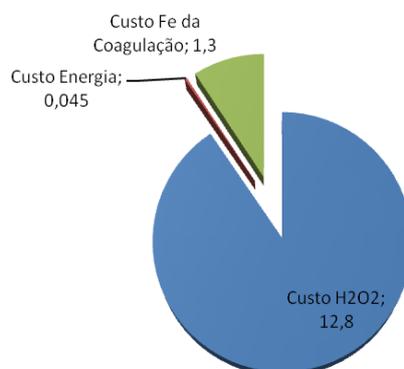


Figura 4. 13 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação do pH pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=14,5$ g/L; $[Fe^{3+}] =258,3$ mg/L; T= 55°C; I=500 W/m²).

Salienta-se, igualmente, o fato de que os custos referentes à energia terem sido muito pouco significativos nos custos globais do processo (0,045 €/m³). O H₂O₂ apresenta-se, também aqui, como a variável que mais influência exerce nos custos totais (12,8 em 14,2 €/m³).

4.3.2.3 Influência do Peróxido de Hidrogénio

Na avaliação da influência do peróxido de hidrogénio foram realizadas reações na seguinte gama de concentrações de H₂O₂: 0 g/L, 14,5 g/L, 9 g/L, 7 g/L e 4,5 g/L. Inicialmente, realizou-se um ensaio de aplicação do foto-Fenton à vinhaça após coagulação/floculação sem adição de H₂O₂ para evidenciar a importância da sua aplicação na eficiência do processo ($[H_2O_2]= 0$ g/L). Na seleção das restantes doses, teve-se em consideração o fato do H₂O₂ constituir um parâmetro com grande influência nos custos do tratamento, pelo que a seleção das doses a testar foi bastante criteriosa. Os ensaios foram efetuados às seguintes condições operatórias: temperatura a 55 °C, pH de 3 e uma irradiância de 500 W/m² (corresponde a uma potência da lâmpada de 150 W).

No caso de efluentes complexos, como o caso da vinhaça, e no que se refere ao processo de oxidação de Fenton, usa-se, geralmente, o valor inicial de CQO como referência para o cálculo da quantidade estequiométrica de H₂O₂ necessária para a oxidação dos

compostos orgânicos (Bautista et. al., 2008) - este valor é calculado tendo em conta a equação 4.1.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (g/L)} = \text{CQO}_{\text{inicial}} \times \frac{\text{Massa molar peróxido de hidrogénio}}{1/2 \text{ Massa molar oxigénio}} \quad (4.1)$$

No entanto, para o processo de oxidação de Fenton, já foram reportadas doses ótimas inferiores a esta (Bautista et al., 2008). Pela aplicação da equação à vinhaça em estudo, obter-se-ia uma quantidade de H_2O_2 necessária de 26,6 g/L. Como o processo em estudo, foto-Fenton, apresenta-se mais eficiente que o processo de oxidação de Fenton, espera-se que a dose ótima de H_2O_2 seja inferior à estequiométrica, sugerida para um processo de oxidação de Fenton, que aliás é bastante elevada. Nesse sentido, optou-se por estipular uma dose máxima de H_2O_2 de 14,5 g/L uma vez que foi a dose ótima estipulada num recente estudo de aplicação do processo de oxidação de Fenton à vinhaça da cana-de-açúcar (Guerreiro, 2015) e, a partir daí, seleccionaram-se doses cada vez mais baixas. Nas figuras 4.14 a 4.16 são reportados os resultados relativos às reações para as diferentes dosagens de H_2O_2 .

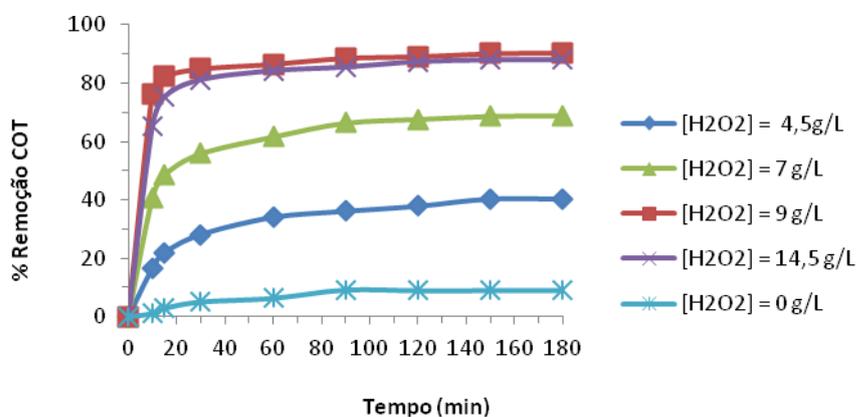


Figura 4.14 - Efeito do H_2O_2 na percentagem de remoção de COT, em função do tempo pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[\text{Fe}^{3+}] = 258,3 \text{ mg/L}$; $T = 55^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3$; $I = 500 \text{ W/m}^2$).

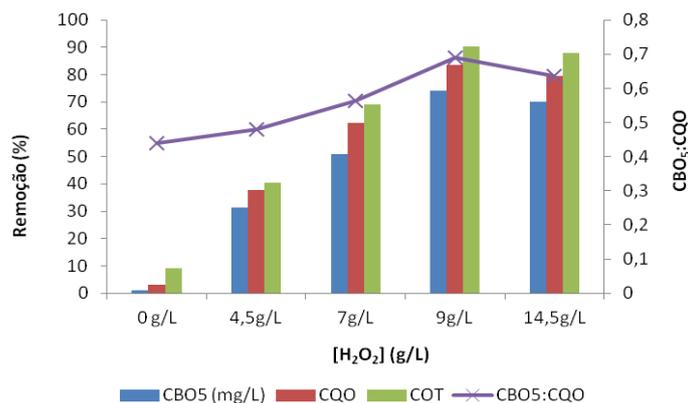


Figura 4. 15 - Efeito da dosagem de H₂O₂ na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO₅ e no rácio CBO₅:CQO pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([Fe³⁺] =258,3 mg/L; T= 55°C; pH=3; I=500 W/m²).

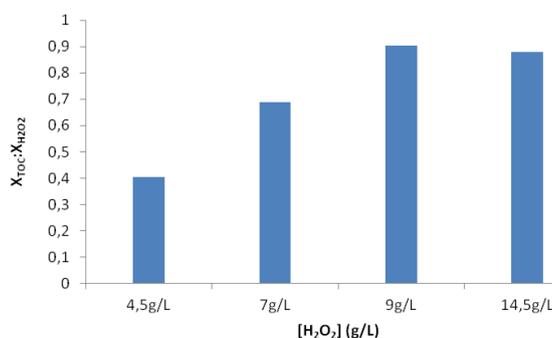


Figura 4. 16 - Efeito do H₂O₂ no rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([Fe³⁺] =258,3 mg/L; T= 55°C; pH=3; I=500 W/m²).

Verifica-se que a reação sem adição de H₂O₂ ([H₂O₂]= 0 g/L) apresentou eficiências de remoção de COT, CQO e CBO₅ muito pouco significativas (9%, 3% e 1%, respetivamente) e um rácio CBO₅:CQO de 0,44. O efluente final apresentou também toxicidades elevadas, quantificadas em termos de %inibição de *Vibrio fischeri* (5% após 5 min; 7% após 15 min; 8% após 30 min). Sendo que a redução deste parâmetro, comparativamente à vinhaça inicial, apresentou-se bastante significativo (45-47%), mas muito pouco relevante face ao alcançado na etapa de coagulação/floculação (6-8%).

Por outro lado a concentração de H₂O₂ que otimiza os resultados corresponde a 9 g/L, possibilitando remoções finais de CBO₅, CQO e COT de, respetivamente, 74%, 84% e 90%. A biodegradabilidade, dada pelo rácio CBO₅:CQO, apresentou-se considerável, sendo a mais elevada, dentro das concentrações testadas (0,69). O rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} também se revelou mais eficiente para esta concentração de H₂O₂ (0,90). Desta forma, estipulou-se uma concentração ótima de 9 g/L; para concentrações superiores de peróxido de hidrogénio, e

estando este em excesso, e reage com o radical hidroxilo (reação de *scavenging*), ficando em solução menores concentrações de radical para oxidar os compostos orgânicos.

Relativamente à toxicidade (%inibição de *Vibrio fischeri*), constatou-se que esta estaria inexistente no efluente final em todas as concentrações de H_2O_2 testadas, superiores ou iguais a 4,5 g/L.

Os custos associados a este processo, que têm em consideração a concentração de H_2O_2 , representam-se na figura 4.17 e perfazem um valor total de 9,3 €/m³, para a concentração ótima de H_2O_2 de 9 g/L. Naturalmente, quanto maior a dosagem de oxidante, maiores os custos de tratamento.

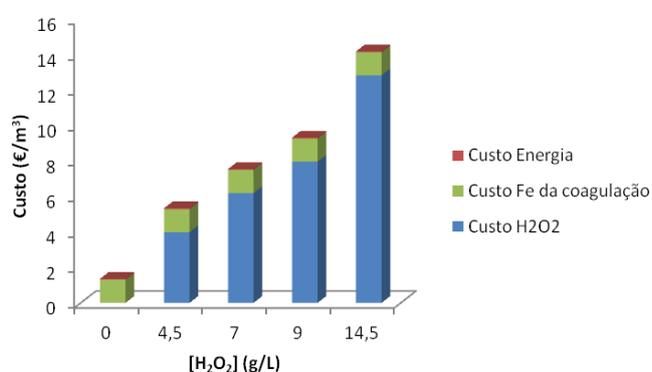


Figura 4.17 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação do H_2O_2 pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[Fe^{3+}] = 258,3$ mg/L; $T = 55^\circ C$; $pH = 3$; $I = 500$ W/m²).

Salienta-se, igualmente, o fato de que os custos referentes à energia terem sido muito pouco significativos nos custos globais do processo (0,045 €/m³). O H_2O_2 apresenta-se também aqui como a variável que mais influência exerce nos custos totais (8 €/m³ em 9,3 €/m³, para a concentração ótima de H_2O_2 - 9 g/L).

4.3.2.4 Influência da irradiância

Na avaliação da influência da irradiância, foram realizados ensaios a 27,3, 220 e 500 W/m². Optou-se por realizar os ensaios na gama referida tendo em conta que no Estado de São Paulo, Brasil, a variação da radiação solar incidente varia numa gama de 13,1-204 W/m² e por outro lado o valor da radiação média incidente no Brasil é de 277 W/m². Optou-se por testar também uma irradiância mais elevada - 500 W/m² - que corresponde à intensidade máxima da lâmpada de mercúrio utilizada, para poder extrapolar os resultados para outros locais, realçando-se a importância de se tratarem efluentes com cargas orgânicas semelhantes à vinhaça da cana-de-açúcar utilizada neste estudo. Desta forma, fixou-se a

concentração de H_2O_2 em 9 g/L, a temperatura nos 55 °C e o efluente a pH 3, uma vez que se tivera verificado anteriormente que os resultados seriam otimizados a estas condições. Nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20 representam-se os resultados relativos à remoção de COT em função do tempo, remoções finais de CBO_5 , CQO e COT, rácio $CBO_5:CQO$, e ainda o efeito do pH no rácio $XCOT:XH_2O_2$.

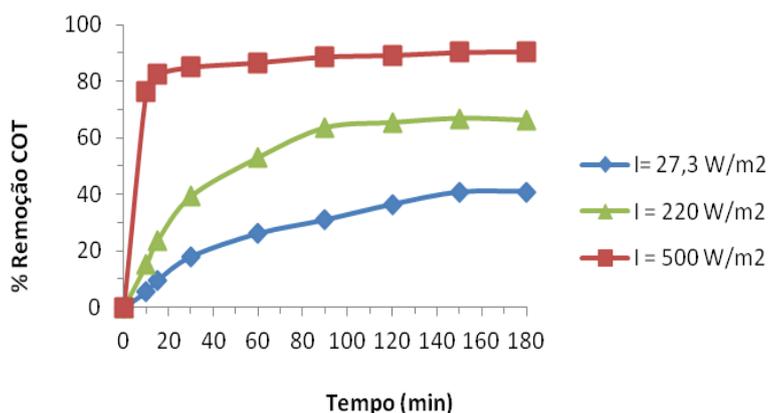


Figura 4. 18 - Efeito da irradiância na percentagem de remoção de COT, em função do tempo, pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T=55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m²).

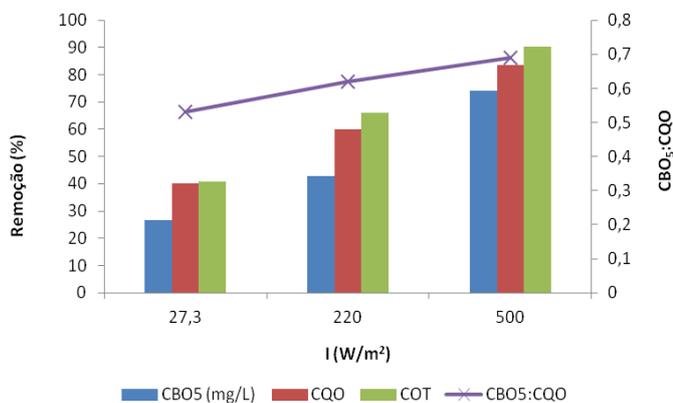


Figura 4. 19 - Efeito da irradiância na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO_5 e no rácio $CBO_5:CQO$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T=55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m²).

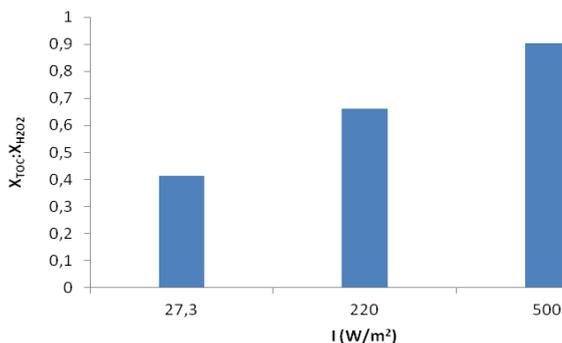


Figura 4. 20- Efeito da irradiância no rácio $X_{COT}:X_{H_2O_2}$ pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T=55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m²).

Constatou-se que as melhores remoções de matéria orgânica se atingiriam para a irradiância máxima testada (500 W/m²). Este valor apresenta-se como sendo ótimo uma vez que a formação de radicais hidroxilo será tanto mais significativa, quanto maior for a radiação UV aplicada, pelo que a regeneração do Fe^{2+} ficará favorecida e, conseqüentemente, as reações de mineralização facilitadas. Para esta concentração ótima de H_2O_2 registaram-se remoções finais de CBO_5 , CQO e COT de, respetivamente, 74%, 84% e 90%, um rácio $CBO_5:CQO$ de 0,69 e um rácio $X_{COT}:X_{H_2O_2}$ de 0,90.

A toxicidade do efluente final manifestou-se inexistente para todos os valores de irradiância testados.

Os custos associados a este processo representam-se na figura 4.21; apresentando-se muito próximos para os três casos testados, para os diferentes valores de irradiância, uma vez que o custo da energia se manifesta pouco relevante nos custos globais. No entanto, como se esperaria, para o valor ótimo de irradiância - 500 W/m², apresentam-se ligeiramente superiores devido à maior potência aplicada (custo do processo de 9,3 €/m³). O H_2O_2 continua a ser a variável mais preponderante representando, neste caso, 86% do custo total.

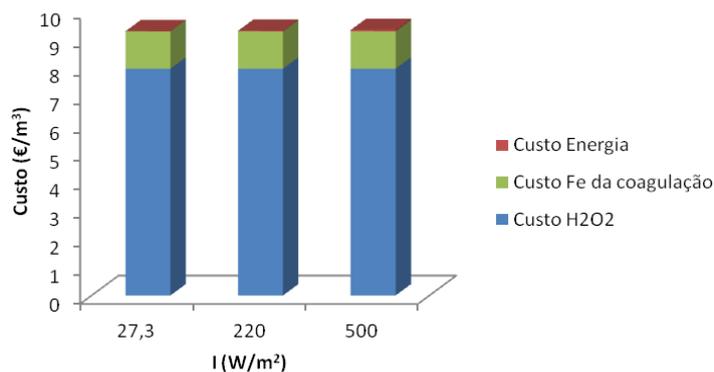


Figura 4. 21 - Custos inerentes aos ensaios com efeito da variação da irradiância pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T=55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m²).

4.3.2.5 Influência do modo de adição do peróxido de hidrogénio

Com o propósito de minimizar os custos de tratamento, de modo a reduzir a utilização de oxidante e com um uso mais eficiente deste, reduzindo as reações paralelas de “scavenging”, estudou-se o efeito da adição gradual da dose ótima de H_2O_2 e, ainda, uma dose mais baixa de 7,0 g/L. Os resultados dos ensaios assim vieram a confirmar a suposição inicial. Nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 evidencia-se a eficiência desta opção na remoção de COT em função do tempo, nas remoções finais de CBO_5 , CQO e COT e no rácio $CBO_5:CQO$, e ainda o efeito do modo de adição do oxidante no rácio $XCOT:XH_2O_2$.

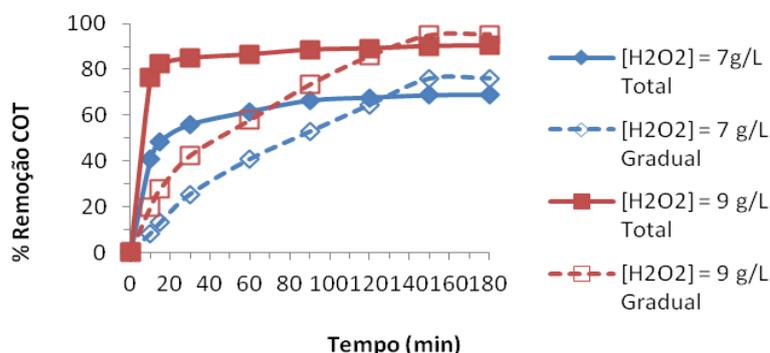


Figura 4. 22 - Efeito da adição gradual de H_2O_2 versus adição total (para $t=0$) na percentagem de remoção de COT, em função do tempo pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ($[H_2O_2]=9$ g/L; $[Fe^{3+}]=258,3$ mg/L; $T=55^\circ C$; $pH=3$; $I=500$ W/m²).

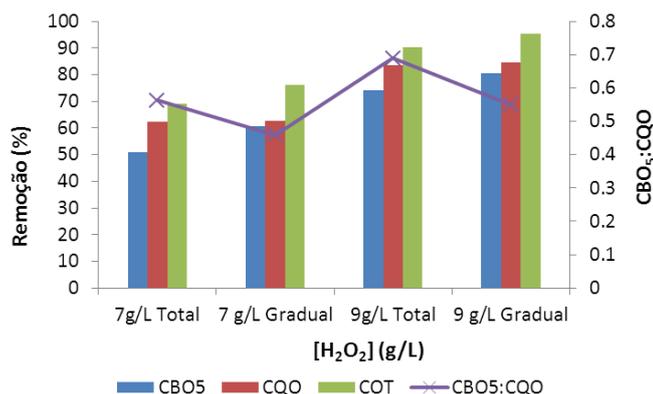


Figura 4. 23 - Efeito da adição gradual de H₂O₂ versus adição total (para t=0) na percentagem de remoção de CQO, COT e CBO₅ e no rácio CBO₅:CQO pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=9 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; pH=3; I=500 W/m²).

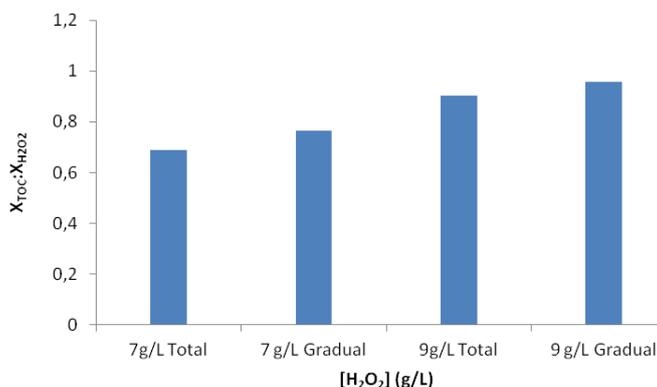


Figura 4. 24- Efeito da adição gradual de H₂O₂ versus adição total (para t=0) no rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} pelo processo foto-Fenton para a vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação ([H₂O₂]=9 g/L; [Fe³⁺]=258,3 mg/L; T= 55°C; pH=3; I=500 W/m²

Por comparação de resultados, é possível verificar que a adição gradual alcançou melhores remoções finais do que quando o oxidante é todo adicionado de uma só vez, ao meio reacional, no instante inicial. No caso da dosagem ótima de H₂O₂ (9 g/L) registaram-se remoções de 77% de CBO₅, 85% de CQO e 95% de COT, e para uma dose de 7 g/L registaram-se remoções de 56% de CBO₅, 63% de CQO e 76% de COT. Também se verificou que o rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} apresenta-se superior para o caso da adição gradual de H₂O₂ (0,96 para uma dose de 9 g/L e 0,77 para uma dose de 7 g/L (para o caso da adição única, no instante inicial, o rácio X_{COT}:X_{H₂O₂} foi de 0,90 para uma dose de 9 g/L e de 0,69 para uma dose de 7 g/L). Todavia, verificou-se que o rácio CBO₅:CQO apresenta-se mais baixa com a adição gradual de H₂O₂ (0,55 para uma dose de 9 g/L e 0,46 para uma dose de 7 g/L, sendo que na adição única, no instante inicial, registaram-se rácios de CBO₅:CQO de 0,69 e 0,56 para doses de 9 g/L e 7 g/L, respetivamente). Tal fato poderá ser justificado, provavelmente, pela formação de

compostos intermediários menos biodegradáveis, comparativamente aos formados nos ensaios da adição do reagente na totalidade no início da reação, tornando esta opção da adição gradual de oxidante mais relevante quando se trata da descarga do efluente em meio hídrico; para recirculação nos digestores anaeróbios esta estratégia pode não ser conveniente, já que a biodegradabilidade do efluente final não é tão elevada. Para estes ensaios com adição gradual de oxidante, o efluente final apresentou-se igualmente não tóxico.

4.3.3 Foto-Fenton aplicado à Vinhaça Biodigerida

Realizou-se ainda, para efeitos comparativos, um ensaio de aplicação do foto-Fenton à vinhaça biodigerida, sem que esta tivesse sido submetida previamente à etapa de coagulação/floculação. Fixaram-se as condições operatórias ótimas obtidas para o foto-Fenton após a coagulação/floculação (temperatura de 55 °C, pH de 3, $[\text{Fe}^{3+}] = 258,3 \text{ mg/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9 \text{ g/L}$ e uma irradiância de 500 W/m^2). Os resultados relativos a esta reação encontram-se, seguidamente, nas Figuras 4.25 e 4.26.

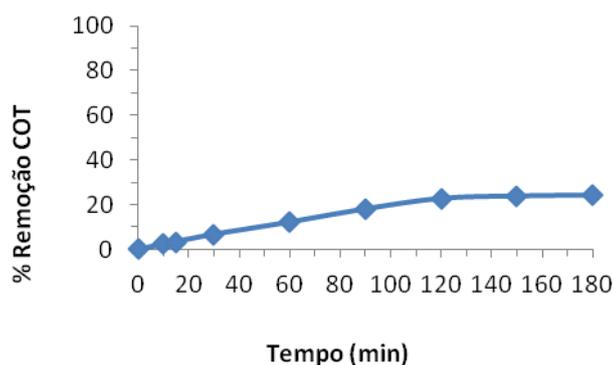


Figura 4. 25 - Efeito da aplicação do foto-Fenton à vinhaça biodigerida na percentagem de remoção de COT, em função do tempo pelo processo foto-Fenton para a vinhaça biodigerida ($[\text{H}_2\text{O}_2]=9 \text{ g/L}$; $[\text{Fe}^{3+}]=258,3 \text{ mg/L}$; $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}=3$; $I=500 \text{ W/m}^2$).

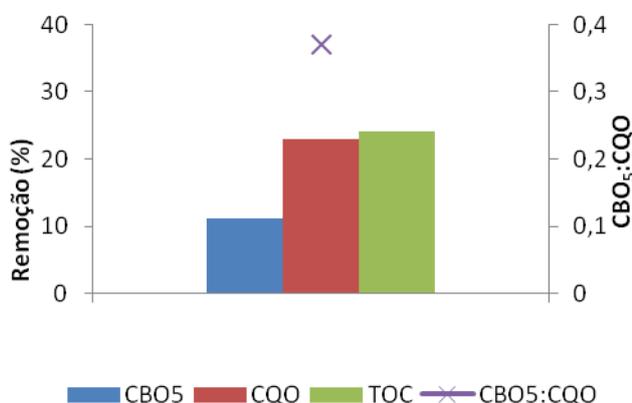


Figura 4. 26 - Efeito da aplicação de foto-Fenton na percentagem final de remoção de CQO, COT e CBO₅ e no rácio CBO₅:CQO pelo processo foto-Fenton para a vinhaça biodigerida ($[\text{H}_2\text{O}_2]=9 \text{ g/L}$; $[\text{Fe}^{3+}]=258,3 \text{ mg/L}$; $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}=3$; $I=500 \text{ W/m}^2$).

Desta forma, verificou-se que a aplicação exclusiva do foto-Fenton à vinhaça biodigerida não se manifesta uma alternativa viável ao tratamento do efluente, evidenciando-se a importância de um tratamento prévio, visto que a remoção de COT ao longo do tempo foi muito baixa e após os 180 minutos de reação apenas se atingiram remoções de COT, CBO_5 e CQO de 24%, 11% e 23%, respectivamente. O rácio CBO_5 :CQO no efluente final foi de 0,37 (muito semelhante ao da vinhaça inicial - 0,33), o que permite concluir que este processo também não se apresenta relevante no aumento da biodegradabilidade do efluente. O efluente apresentou também alguma toxicidade (16-19%).

As remoções conseguidas com este tratamento são praticamente metade das remoções atingidas na reação efetuada para o processo de foto-Fenton à vinhaça após coagulação/floculação para a menor irradiância testada ($I=27,3 \text{ W/m}^2$), com a qual se alcançaram remoções de 41%, 27% e 40% para o COT, CBO_5 e CQO, respectivamente. Pode-se assim concluir que a turvação que apresenta a vinhaça biodigerida constitui uma espécie de “filtro” à radiação levando a que se diminua a intensidade da radiação incidente na solução, e que beneficia a oxidação.

Os custos relativos a este processo (foto-Fenton por si só) referem-se ao consumo de energia, ao consumo de H_2O_2 , e ao Fe^{3+} empregue, que corresponde à quantidade de Fe^{3+} presente na vinhaça após coagulação/floculação (ficando, por isso, os custos relativos a este processo ligeiramente inferiores, uma vez que a quantidade de Fe^{3+} utilizada é menor). Nesse sentido, os custos inerentes à aplicação exclusiva do foto-Fenton perfazem um valor de 8,7 €/m³. Como as eficiências de tratamento se revelaram manifestamente superiores para o processo de foto-Fenton, aplicado à vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação, evidenciou-se a importância da coagulação/floculação como etapa prévia no tratamento do efluente, quer nas eficiências de remoção de matéria orgânica atingidas, quer pela diminuição dos efeitos de redução da incidência da radiação na solução, uma vez que esta etapa permite reduzir substancialmente a turvação do efluente a tratar. Provavelmente, a aplicação exclusiva de foto-Fenton à vinhaça só atingiria remoções equiparadas à combinação dos dois processos caso se estipulassem outras condições operatórias (por exemplo, uma irradiância superior e uma concentração de H_2O_2 e de Fe^{3+} (muito) mais elevadas) o que elevaria muito consideravelmente, os custos de tratamento.

4.3.4 Análise Sumária

Tendo em conta a viabilidade económica dos processos e as eficiências de tratamento, a opção mais viável inclui as seguintes condições operatórias: concentração de H_2O_2 de 9 g/L, pH do efluente a 3, temperatura de 55 °C e uma irradiância de 500 W/m^2 . Verificou-se,

porém, que os resultados seriam otimizados (remoções de COT, CBO₅ e CQO mais elevadas) para uma concentração ótima de H₂O₂ de 9 g/L, adicionada gradualmente, atingindo-se neste caso eficiências globais de 92%, 83% e 97% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente. A adição única de H₂O₂ possibilita remoções ligeiramente mais baixas (91%, 81% e 95% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente) mas deve ser tida em conta se o objetivo for a recirculação da vinhaça nos reatores anaeróbios (uma vez que torna o efluente mais biodegradável, pois possibilita um rácio CBO₅:CQO mais elevado - 0,69). Verificou-se ainda que o tratamento possibilita melhores resultados quando combina os dois processos (coagulação/floculação seguido de foto-Fenton). Tal como se evidencia pelos resultados obtidos relativamente à aplicação exclusiva do foto-Fenton à vinhaça biodigerida (eficiências de remoção de COT, CBO₅ e CQO de 24%, 11% e 23%, respetivamente), nas condições operatórias ótimas, tornando-se crucial a aplicação de um tratamento prévio ao efluente. Por outro lado, esta abordagem, que combina os dois processos, possibilita remoções globais de 91%, 81% e 95% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente, para o caso de se optar pela adição única de H₂O₂, e eficiências globais de 92%, 83%, 97% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente, para o caso de se optar pela adição gradual de H₂O₂, torna o efluente biodegradável e permite alcançar os valores de remoção de CBO₅ exigidos pela Resolução CONAMA 430/11 que preconiza uma remoção de 60% deste parâmetro e pelo Decreto Estadual de São Paulo que preconiza uma remoção de, pelo menos, 80% de CBO₅. Em Portugal, o efluente não estaria suscetível a descarga, uma vez que estipula um VLE de 40 mg/L O₂ para a CBO₅ e, com este tratamento, apenas se conseguiu registar um valor de 703 mg/L O₂. Desta forma, o efluente deve ainda ser sujeito a um tratamento posterior capaz de reduzir a carga orgânica, uma vez que esta ainda se encontra bastante elevada.

A tabela 4.2 apresenta, de forma resumida, os resultados conseguidos aquando da aplicação da presente abordagem ao efluente em estudo, evidenciado igualmente a reação alusiva à aplicação exclusiva do processo e foto-Fenton ao efluente em estudo que, por sua vez, evidencia a importância da aplicação da etapa de coagulação/floculação como tratamento prévio, na abordagem 1.

Tabela 4.2 - Quadro resumo dos resultados obtidos, na Abordagem 1.

Processo	Dose H ₂ O ₂ (g/L)	Remoções globais (%)			CBO ₅ :CQO	Custos globais (€/m ³)
		COT	CBO ₅	CQO		
Foto-Fenton aplicado à vinhaça biodigerida	9	24	11	23	0,37	8,3
C/F + Foto- Fenton (adição única)	9	95	81	91	0,69	9,3
C/F + Foto- Fenton (adição gradual)	9	97	83	92	0,55	9,3

4.4 Abordagem 2: Combinação dos processos de Coagulação/Floculação e Degradação Biológica em SBR

A Figura 4.27 resume a estratégia seguida ao longo desta secção.

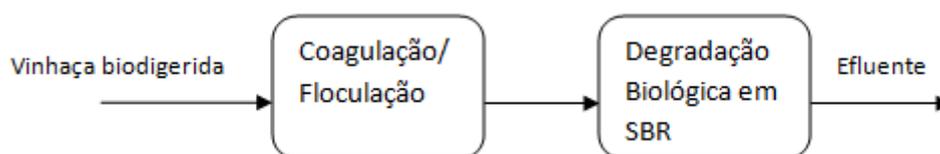


Figura 4.27 - Combinação dos Processos de Coagulação/Floculação e Degradação Biológica em SBR (Abordagem 2).

4.4.1 Coagulação/Floculação

Para esta etapa de coagulação/floculação utilizaram-se as condições ótimas obtidas aquando da sua otimização reportada na secção 4.3.1. Estipularam-se assim os valores de pH e de dosagem de coagulante ótimos em pH = 3 e [Fe³⁺] = 500 mg/L.

4.4.2 Degradação biológica em SBR

Como na etapa de coagulação/floculação o efluente possuía ainda teores elevados de matéria orgânica, aplicou-se um tratamento de degradação biológica em SBR. A operação do SBR foi levada a cabo seguindo o procedimento descrito na secção 3.6 do capítulo 3. Desta

forma, registou-se o pH, temperatura e o teor de OD do efluente em cada um dos ciclos, tendo-se verificado uma média de pH de 8,7, de temperatura de 27,2 °C e de OD de 3,0 mg O₂/L.

A Figura 4.28 representa as remoções de CBO₅, COT, CQO, azoto total e fósforo total obtidas nos 19 ciclos realizados sucessivamente.

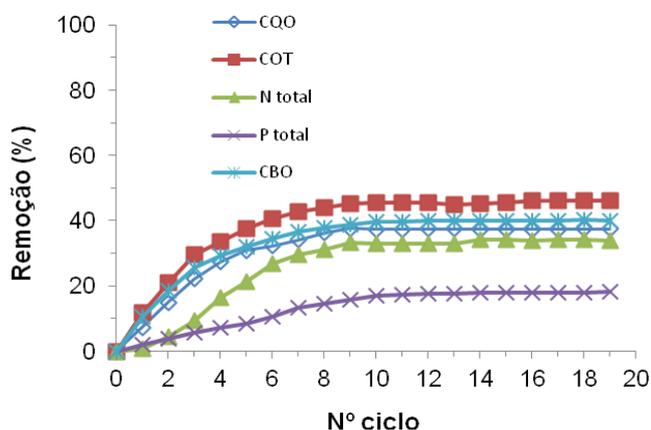


Figura 4.28 - Percentagem de remoção de CBO₅, CQO, COT, azoto total e fósforo total, em cada ciclo do SBR.

Por observação da Figura 4.28, verifica-se que o processo exibe um aumento das remoções particularmente considerável durante os primeiros seis ciclos. Estas continuam a aumentar, embora mais lentamente, até ao nono ciclo e, em seguida, permanecem praticamente constantes, atingindo-se assim o estado pseudo-estacionário. Os valores médios de remoção, após o nono ciclo, foram de 37%, 40%, 46%, 33% e 18% de CQO, CBO₅, COT, azoto total e fósforo total, respetivamente.

Monitorizaram-se ainda outros parâmetros durante os ciclos, como os SSV, SST e IVL 30, cujos resultados se representam nas Figuras 4.29 e 4.30.

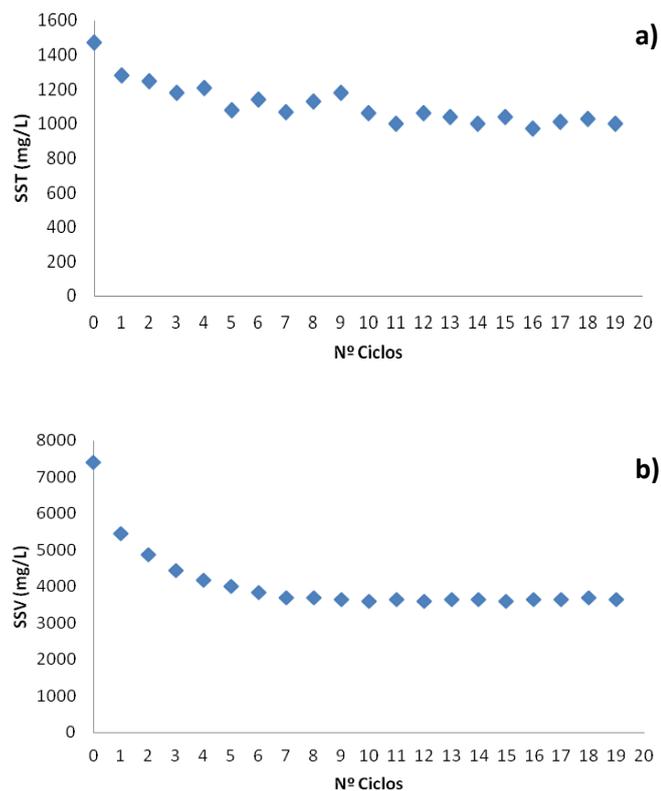


Figura 4.29 - SST (a) no efluente descarregado e SSV (b) no interior do SBR em cada ciclo.

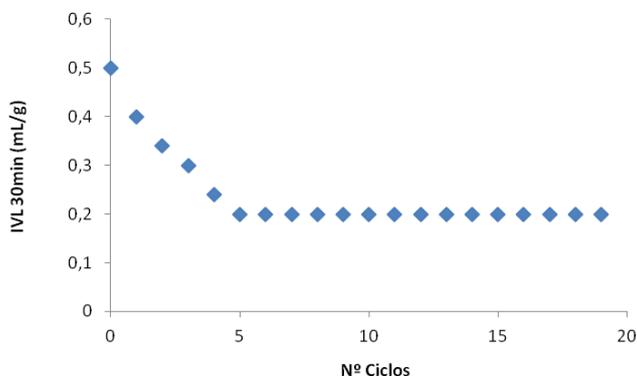


Figura 4.30 - IVL 30 min (mL/L), ao longo dos ciclos.

Verificou-se uma diminuição dos SST do efluente descarregado nos primeiros 7 ciclos que depois foram praticamente constantes. A mesma tendência foi observada no IVL, o que leva a concluir que a lama foi sedimentando cada vez melhor durante os primeiros 7 ciclos. No que se refere aos SSV, estes decaíram muito acentuadamente no primeiro ciclo (passaram de 7400 mg/L no início da operação para 5440 mg/L no fim do 1º ciclo), continuando a diminuir, embora menos acentuadamente, até ao sétimo ciclo e depois ficaram constantes (valor médio de 3640 mg/L). O decaimento dos SSV poderá ser explicado tendo em conta a

morte da biomassa no interior do reator, potencialmente provocada por compostos tóxicos presentes no efluente a tratar.

4.4.3 Análise Sumária

A aplicação da degradação biológica em SBR possibilitou cargas mais reduzidas de matéria orgânica no efluente, reduzindo em 37%, 40% e 46% a CQO, CBO₅ e COT do efluente resultante do tratamento de coagulação/floculação. Todavia, não se revelou eficaz no aumento da biodegradabilidade do efluente visto que o rácio CBO₅:CQO se manteve constante comparativamente ao efluente após coagulação/floculação (rácio CBO₅:CQO de 0,43). A combinação dos dois processos, coagulação/floculação e degradação biológica em SBR, possibilitou contudo eficiências de remoção globais de 60%, 54% e 70% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente.

Apesar da diminuição da carga orgânica presente no efluente final, este ainda se apresenta longe do enquadramento legalmente exigido para descarga preconizado na Resolução CONAMA nº 357 referente ao Brasil, no Decreto Estadual de São Paulo (Decreto N. 8.468 de 8 de Setembro de 197), e no Decreto-Lei nº 236/98 que diz respeito à legislação portuguesa vigente nesta matéria. Assim sendo, o estudo evidencia a necessidade de um tratamento subsequente que pode passar por um processo oxidativo de foto-Fenton; tal estratégia permitirá aumentar a biodegradabilidade do efluente reduzindo-se a dose de oxidante requerida por ter uma carga orgânica menor, reduzindo-se assim os custos. A presente abordagem integra um custo muito pouco significativo - custo relativo à utilização do SBR de 2,7 €/m³, sendo o custo relativo à coagulação/floculação de 1,3 €/m³, o que implica um custo global de tratamento de 4 €/m³.

5 Conclusões

A vinhaça da cana-de-açúcar, efluente alvo do presente estudo e gerado na produção de etanol numa unidade sucroalcooleira localizada em São Paulo (Brasil), apesar de previamente biodigerida anaerobiamente, apresentava ainda elevados teores em matéria orgânica (quantificados em termos de CQO, CBO₅ e COT, avaliados em 12550 mg/L, 4114 mg/L e 4202 mg/L, respetivamente) e uma biodegradabilidade baixa (quantificada através do rácio CBO₅:CQO que igualou a um valor de 0,33). Nesse sentido, com o intuito de diminuir os impactos ambientais causados pela sua descarga seria necessário um tratamento prévio e que, preferencialmente, aumentasse a biodegradabilidade do efluente. Desta forma, poderia em alternativa recircular novamente nos digestores anaeróbios que objetivam a produção de biogás, reduzindo-se os custos associados à utilização de produtos químicos na correção de pH na corrente a alimentar, a estes reatores.

Uma vez que a coagulação/floculação se apresenta um processo importante a aplicar ao tratamento de águas e efluentes, optou-se por avaliar os resultados provenientes da aplicação deste processo ao efluente em estudo, tendo-se verificado que este se tornaria mais biodegradável após a aplicação da coagulação/floculação (rácio CBO₅:CQO de 0,43, sendo este rácio para a vinhaça inicial de 0,33); alcançaram-se ainda remoções de COT, CQO e CBO₅ de, respetivamente, 41%, 44% e 25% para um pH de 3 e para uma concentração de Fe³⁺ de 500 mg/L. No entanto, o efluente continuaria com cargas orgânicas muito elevadas, e as remoções de matéria orgânica não foram suficientes para preconizar os valores estipulados para as remoções de CBO₅ legalmente exigidos para descarga em meio hídrico, no Brasil ou em Portugal. Também se ambicionaria um aumento mais considerável da biodegradabilidade do efluente, para assim tornar viável a opção de produção de biogás. Nesse sentido, constatou-se a importância da aplicabilidade de um tratamento subsequente. Os custos relativos à etapa de coagulação/floculação correspondem a um valor de 1,3 €/m³.

Os processos de oxidação química avançados têm constituído uma alternativa viável ao tratamento de efluentes industriais com elevados teores em matéria orgânica, pelo que se optou por testar a aplicação do foto-Fenton à vinhaça, após coagulação/floculação. No entanto, para evidenciar a importância da coagulação/floculação como tratamento prévio do efluente realizou-se uma reação que visou a aplicação exclusiva do foto-Fenton à vinhaça biodigerida nas condições ótimas estipuladas para os ensaios realizados à vinhaça após coagulação/floculação (T=55 °C; pH 3; [Fe³⁺]= 258,3 mg/L; [H₂O₂]=500 mg/L; I=500 W/m²), tendo-se verificado que a remoção de matéria orgânica foi muito pouco eficiente, atingindo-se remoções finais (após 3 h de reação) de COT, CBO₅ e CQO de, respetivamente, 24 %,11% e 23% e um rácio CBO₅:CQO de 0,37 (muito semelhante ao da vinhaça biodigerida - 0,33 - o que

permite concluir que este processo também não se apresenta relevante no aumento da biodegradabilidade do efluente). O efluente, apresentou também alguma toxicidade, quantificadas em termos de %inibição *Vibrio fischeri* (16% após 5 min; 18%, após 15 min; 19% após 30 min). Este processo, apesar de não se poder considerar eficaz no tratamento do efluente em estudo, implica um custo de 8,7 €/m³. Por outro lado, a um custo ligeiramente superior -9,3 €/m³ - a combinação dos processos de coagulação/floculação e de foto-Fenton apresentou-se consideravelmente mais eficaz. A combinação dos processos coagulação/floculação e foto-Fenton, possibilitou remoções globais de 91%, 81% e 95% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente, e um rácio CBO₅:CQO de 0,69, para o caso de se optar pela adição única de H₂O₂. e eficiências globais de 92%, 83%, 97% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente e um rácio CBO₅:CQO de 0,55 para o caso de se optar pela adição gradual e H₂O₂. Desta forma, se o objetivo for recircular a vinhaça nos reatores anaeróbios para produção de biogás dever-se-ia ter em consideração a adição única de H₂O₂ já que possibilita um rácio CBO₅:CQO mais elevado. Por outro lado, para descarga, a adição gradual apresenta-se mais eficiente já que proporciona eficiências de remoção mais elevadas. Nas duas opções, o efluente preconizaria os critérios relativos à CBO₅ exigidos pela Resolução CONAMA n° 357 para descarga em meio hídrico no Brasil (redução de, pelo menos, 60% da CBO₅) e no Estado de São Paulo (Decreto Decreto N. 8.468 de 8 de Setembro de 97). No entanto, não preconiza os valores de CBO₅ exigidos em Portugal, no Decreto-Lei n° 236/98., uma vez que estipula um VLE de 40 mg/L O₂ para a CBO₅ e, com este tratamento, apenas se conseguiu registar um valor de 703 mg/L O₂.

Numa segunda perspetiva, e uma vez que após coagulação/floculação a vinhaça apresentaria quantidades consideráveis de matéria orgânica e alguma biodegradabilidade com uma baixa toxicidade, sujeitou-se o efluente a um tratamento que possibilitasse alguma redução adicional da carga orgânica. Nesse sentido, a vinhaça após coagulação/floculação foi submetida a um tratamento de degradação biológica em SBR que possibilitou a redução de matéria orgânica no efluente final. As eficiências globais relativas à combinação dos dois processos (coagulação/floculação seguido de SBR) são menores do que na abordagem 1 (atingiram-se remoções de 60%, 54% e 70% para a CQO, CBO₅ e COT, respetivamente). A aplicação do SBR, por sua vez, não aumentou a biodegradabilidade do efluente após coagulação/floculação, uma vez que o rácio se manteve, aproximadamente, constante (rácio CBO₅:CQO de 0,43). No entanto, esta abordagem foi importante, na medida em que diminui a carga orgânica do efluente após coagulação/floculação, podendo considerar-se como etapas prévias de um tratamento subsequente mais eficaz. A presente abordagem integra um custo muito pouco significativo - de 4 €/m³ e uma vez que permite reduzir a carga orgânica do efluente a um custo reduzido, permitirá a redução de custos relativos a um tratamento subsequente. Realça-se ainda o fato de que, o efluente após tratamento seguido nesta

abordagem, apresenta-se ainda longe do enquadramento legalmente exigido para descarga preconizado no Brasil e, em São Paulo; as características do efluente final também não cumprem no que diz respeito à legislação portuguesa vigente.

6 Propostas para trabalhos futuros

Para investigações futuras, seria importante acrescentar etapas subsequentes nas duas abordagens de tratamento seguidas, uma vez que a vinhaça apresentava ainda cargas orgânicas bastante elevadas, otimizando-se assim os resultados a um menor custo de tratamento. Contudo, realça-se o fato de que a segunda abordagem apresentou resultados menos eficientes em termos de remoções de matéria orgânica, comparativamente à primeira. Nesse sentido, combinar o foto-Fenton à coagulação/floculação e à degradação biológica em SBR otimizará certamente os resultados conseguidos na Abordagem 2 e os custos seriam, a partida, reduzidos uma vez que tanto a coagulação/floculação como a degradação biológica em SBR são processos que acarretam custos baixos e a sua aplicação implicaria menos gastos no tratamento subsequente (por ex., no caso do foto-Fenton a dose de H_2O_2 e a irradiância requeridas seriam menores e, conseqüentemente, os custos também baixariam).

Por outro lado, submeter o efluente à degradação biológica em SBR após o foto-Fenton na primeira abordagem, possibilitaria também, muito provavelmente, reduções significativas da carga orgânica do efluente.

A substituição da radiação UV/visível, proveniente da lâmpada de mercúrio utilizada no foto-Fenton, por radiação solar deveria igualmente ser testada num trabalho futuro.

Numa outra perspectiva, poderia tornar-se vantajoso testar um reator anaeróbio ao invés do SBR e avaliar as remoções obtidas e a geração de biogás, uma vez que o comportamento dos microrganismos aeróbios presentes na degradação biológica utilizada neste estudo apresenta, à partida, um comportamento muito diferente dos microrganismos anaeróbios. Isto permitiria avaliar qual dos ambientes (aeróbio ou anaeróbio) possibilita maiores remoções de matéria orgânica.

Será igualmente um passo muito importante, em investigação futura, recircular o efluente após o tratamento por coagulação/floculação e após a combinação desta tecnologia de tratamento com o foto-Fenton nos reatores anaeróbios, e avaliar a redução das cargas orgânicas e o seu verdadeiro impacto na produção de biogás.

Referências

- Alves, C. (2007). Tratamento de Águas de Abastecimento. 2ª Ed., Publindústria, Porto.
- Amuda, O.S.; Alade, A. (2006). Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. *Desalination*, 196, 22-31.
- Andrade, J.M.F.; Diniz, K.M. (2007). Impactos Ambientais da Agroindústria da Cana-de-açúcar: Subsídios para a Gestão. Monografia, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
- Annual Book of ASTM Standards - Water; Atmospheric Analysis (1973). 23p, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- APHA, AWWA, & WEF. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ª Ed. *American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation*. Washington DC.
- Arrhenius, S. (1889) Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physik Chemie*, 4, 226-248.
- Bautista, P.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Zazo, J.A.; Rodrigues, J.J. (2008). An Overview of the Application of Fenton Oxidation to Industrial Wastewater Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323-1338.
- Cardoso, M. (2003). Efeito do tipo de coagulante na produção de lodo de estação de tratamento de água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Christofolletti, C. A.; Escher, J. P.; Correia, J.E; Marinho, J.F.; Fontanetti, C.S. (2013). Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management*, 33, 2752-2761.
- Duan, J.; Gregory, J. (2003). Coagulation by Hydrolysing Metals Salts. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475-502.
- Easton, J.R. (1995). The Dye Maker's View. In *Colour in Dyehouse Effluent*, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of dyers and Colourists, The Alden Press.

- Fernandes, H.; Jugles, M. K; Hoffman, H.; Antonio, R.V; Costa, R.H.R. (2013). Full-scale sequencing batch reactor (SBR) for domestic wastewater: Performance and diversity of microbial communities. *Bioresource Technology*, 132, 262-268.
- Genena, A. K. (2009). Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, fenton, foto-Fenton, foto-peroxidação e ozonização. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Guedes, A. M. F. M. (1998). Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às águas de cozimento da cortiça. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Guerreiro, L.F. (2015) Tratamento de efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar por combinação de processos. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Günes, E. (2014). Seasonal Characterization of Landfill Leachate and Effect of Seasonal Variations on Treatment Processes of Coagulation/floculation and Adsorption. *Pol. Journal of Environment Study*, 23, 1155-1163.
- Hermosilla, D.; Merayo, N.; Ordóñez, R.; Blanco. Á. (2012). Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. *Waste Management*, 32, 1236-1243.
- Higarashi, M. M.; Moreira, J.C; Oliveira, A.S; Ferreira, L.F.V. (2000). A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Quimica*, 79, 16-20.
- International Organization for Standardization (2005). Water Quality - Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test) - Parte 3.
- Kim S.M., Geissen S.U, Vogelpohl A. (1997). Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, 35, 239-248.

- Kwon G., Lee D.S., Kand N., Yoon J. (1999). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33, 2110-2118
- Lóio, D. A. (2013). Tratamento Físico-Químico da Vinhaça por coagulação, floculação e sedimentação e seu aproveitamento no cultivo da microalga *Chlorella Vulgaris*. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J.; Gernjak, W. (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Marinho, J.F; Fontanetti, C.S. (2013). Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management*, 33, 2752-2761.
- NovaCana (2015). A PRODUÇÃO da Cana do Açúcar no Brasil (e no mundo), [s.d]. Disponível em: <http://www.novacana.com/cana>. Acesso a 24/03/2015.
- Novaes, A.R; Rodrigues, E.R; Bergamasco, R. (2000). Estudo de um processo combinado para tratamento das águas residuárias da indústria de papel e celulose. *Arq. Ciênc. Saúde Unipar*, 4, 251-258.
- Pant, D.; Adholeya, A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresearch Technology*, 98, 2321-2334.
- Pavanelli, G. (2001). Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na Cagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevadas. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84.
- Prada, S.M; Guekezian, M; Encarnación, M. (2010). Metodologia analítica para a determinação do sulfato em vinhoto. *Química Nova*, 21, 249-252

- Rego, Erik; Francisco Hernández (2006). Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar. Contornos técnicos, económicos e ambientais de uma opção. In: *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas (SP, Brazil).
- Rodrigues, C.S.D; Madeira, L.M; Boaventura, R.A.R. (2014b). Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes - Performance analysis with costs reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1027-1039.
- Rodrigues, J.I.; Fuess, T.L.; Biondo, L.; Santesso, C.A.; Garcia, M.L. (2014a). Coagulation-flocculation of anaerobically Treated Sugarcane Stillage. *Desalination & Water Treatment*, 52, 22-24.
- Rodrigues, L.D. (2010). A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: Impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade de São Paulo de Juiz de Fora.
- Sangave, P.C., Gogate, P.R., Pandit, A.B.,(2007). Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere*, 68, 32-41.
- Sapla, R.B. (2012). Tratamento Físico-químico da Vinhaça de Destilaria de Etanol com Biopolímero a Base de Cálcio. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- Sellers, R.M. (1980). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate. *Analyst*, 105, 950-954.
- Sena, R.F. (2005). Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Siles, J.A; García-García; A. Martín; M.A Martín (2011). Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 247-253.

- Silva, G.A. (2012). Avaliação das Tecnologias de Disposição de Vinhaça de Cana-de-açúcar Quanto ao Aspecto de Desenvolvimento Ambiental e Económico. Dissertação de doutoramento. Escola de Engenharia da Universidade de São Carlos.
- Vieira, R. M. G. (2009). Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes da indústria vinícola. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Vilar, V.J.P; Boaventura, R.A.R (2008). Detoxificação Solar de Águas e Efluentes Contaminados com Poluentes Recalcitrantes. *Revista Indústria e Ambiente*, 49,24-28
- Voltan, P. E. N. (2007). Avaliação da rutura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- Wu K., Xie Y., Zhao J., Hidaka H. (1999) *Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 144, 77-84.
- Zayas, T.; Romero, V.; Salgado, L.; Meraz, M.; Morales, U. (2007). Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and Purification Technology*, 57, 270-276.
- Zimpel, F. (2013). Desempenho de coagulantes combinados para tratamento de efluentes de curtume. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Anexo I

As equações para o cálculo dos custos associados aos processos de tratamento pelo uso dos reagentes (FeCl_3 e H_2O_2) e energia consumida no processo de foto-Fenton encontram-se descritas seguidamente.

$$\text{CustoFe}^{3+} = \frac{\text{Preço FeCl}_3 * [\text{Fe}]^{3+} * 10^{-6} \left(\frac{\text{ton}}{\text{m}^3}\right) * \frac{\text{MM}_{\text{FeCl}_3}}{\text{MMFe}^{3+}}}{\frac{\% \text{ pureza}}{100}}$$

O preço relativo ao FeCl_3 (41% de pureza (m/m), foi fornecido pela Quimitécnica® - Comercio e Indústria Química S.A. e apresenta um valor de 370 €/tonelada.

$$\text{CustoH}_2\text{O}_2 = \frac{\text{Preço H}_2\text{O}_2 * [\text{H}_2\text{O}_2] * 10^{-3} \left(\frac{\text{ton}}{\text{m}^3}\right) * \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}}\right)}{\frac{\% \text{ H}_2\text{O}_2}{100}}$$

O preço relativo ao H_2O_2 (49,5% (m/m)), foi fornecido pela Quimitécnica® - Comercio e Indústria Química S.A. e apresenta um valor de 365 €/tonelada.

$$\text{Custoenergia} = \text{Preço energia} * \text{Potência da lâmpada (kWh)} * \text{Tempo de reação (h)}$$

O preço relativo à energia foi fornecido pela EDP® - Energias de Portugal, S.A. e apresenta um valor de 0,1 €/kWh; o tempo de reação para todas as reações de foto-Fenton realizadas corresponde a um valor de 3 horas.

$$\text{Custoenergia SBR} = \frac{(\text{Potência de insuflação ar} + \text{Potência agitação}) * 10^{-3} (\text{kWh}) * \text{tempo arejamento (h)}}{\text{Volume efluente a tratar (m}^3\text{)}}$$

Para o cálculo do custo do SBR não se considerou a potência do agitador e do insuflador usados na instalação laboratorial descrita na seção 3.6 do capítulo 3, nem o volume de efluente tratado de 0,5L, uma vez que os custos seriam muito elevados. Assim sendo, fez-se uma extrapolação para uma unidade piloto utilizada por Rodrigues et al. (2014 b) onde a potência do insuflador ar é de 4,5 W, a potência de agitação requerida pelo agitador mecânico de 0,26 W (tendo em conta as 300 rpm utilizadas na escala laboratorial), um

volume de efluente a tratar de 2,5 L e o tempo de arejamento e agitação utilizados experimentalmente neste trabalho (14 h).

O custo global relativamente à primeira abordagem não inclui os gastos referentes às soluções utilizadas no ajuste do pH, nomeadamente NaOH e H₂SO₄, pois estes não contribuem de forma significativa para o custo final. Desta forma, tem-se que:

$$\text{Custo total} = \text{Custo energia} + \text{Custo Fe}^{3+} + \text{Custo H}_2\text{O}_2$$

O custo global relativamente à segunda abordagem não inclui igualmente os gastos referentes às soluções utilizadas no ajuste do pH, nomeadamente NaOH e H₂SO₄, pois estes não contribuem de forma significativa para o custo final. Desta forma, tem-se que:

$$\text{Custo total} = \text{Custo energia SBR} + \text{Custo Fe}^{3+}$$