

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PAULO RICARDO AMADOR MENDES

Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no
tratamento de efluentes da indústria de laticínios

Lorena – SP
2014

PAULO RICARDO AMADOR MENDES

Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no
tratamento de efluentes da indústria de laticínios

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química na área
de Processos Catalíticos e Biocatalíticos

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando
Figueiredo Faria

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Abril, 2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Mendes, Paulo Ricardo Amador

Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de laticínios. / Paulo Ricardo Amador Mendes. – ed. reimpr., corr. - 2014.

167 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014.

Orientador: Luís Fernando Figueiredo Faria.

1. Efluentes 2. Indústria de laticínios 3. Coagulantes naturais 4. Membranas de separação 5. Reagente Fenton. I. Título. II. Faria, Luis Fernando Figueiredo, orient.

628.5 – CDU

DEDICATÓRIA

À minha esposa Alissa, pelo companheirismo, amor e compreensão ao longo deste trabalho. Aos meus pais Sinval e Lúcia, pela motivação, carinho e otimismo. Aos meus irmãos Marcela e Marcos, pelo apoio e carinho. A todos aqueles que amo, por sua colaboração e afeto.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo apoio em todos os momentos.

Aos meus pais, Sinval e Lúcia, meus irmãos Marcela e Marcos, minha esposa Alissa e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena – USP, pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao Prof. Dr. Figueiredo, orientador dedicado que com sabedoria soube dirigir-me os passos e os pensamentos para o alcance de meus objetivos, além da amizade e confiança.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sr. André e a todos os funcionários da Empresa Danubio, que colaboraram para realização deste trabalho, tanto pelo fornecimento das matérias-primas e do conhecimento técnico adquirido.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos S. C. Teixeira, da Escola Politécnica da USP, por disponibilizar o Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (CESQ/PQI-EPUSP) para realização das análises de DBO_5 e carbono orgânico total (COT).

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho pela disponibilização do Laboratório de Meio Ambiente pela realização de análises de carbono orgânico total e todos que colaboraram.

Á Profa. Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva, do Departamento de Biotecnologia e a todos que colaboraram para realização das análises de carbono orgânico total.

Aos técnicos do CES/PQI-EPUSP, Dra. Kátia, aos técnicos Rodrigo e Joel, a mestre Cristiane e outras pessoas que ajudaram de forma direta ou indireta pela realização das análises de COT.

Aos amigos do laboratório, Larissa, Tiago, Guilherme, Aline, Júlia e Laima, pela amizade e por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos, Bruno, Rosângela, Osnil e Mariana bem como os estagiários do Laboratório da Graduação, pela amizade e suporte oferecido.

Ao Laboratório de Análises Clínicas e a todos os amigos, pela realização das análises de metais e não metais, além da amizade, apoio, motivação e paciência.

Ao Colégio Tableau de Guaratinguetá, pelo apoio, compreensão e amizade.

A todos aqueles que de alguma forma doaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho se tornasse possível.

RESUMO

MENDES, P. R. A. **Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de laticínios.** 2014. 167p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Por meio das mudanças de paradigmas relacionados à gestão ambiental e elevação dos custos de lançamento de efluente, captação e tratamento de água, as indústrias passam por processos de inovação que resultam em melhor utilização dos recursos e maior diminuição dos custos. Além disso, as empresas estão sujeitas a maiores exigências quanto à legislação ambiental vigente impulsionando-as a implantar sistemas de reúso de efluentes. Apesar de representar uma importante atividade econômica, a indústria de laticínios é responsável pela geração de efluentes líquidos com alto potencial poluidor. O presente trabalho teve como objetivo a redução de contaminantes e melhoria da biodegradabilidade de efluentes de laticínios utilizando tratamentos combinados, em destaque, coagulação/floculação, processos com membranas e oxidação/redução química fotocatalítica. Os efluentes foram provenientes de uma indústria da região, oriundos da etapa de nanofiltração do soro ultrafiltrado. Eles foram divididos em duas correntes, denominadas de concentrado de nanofiltração (corrente 1) e permeado de nanofiltração (corrente 2). Para o tratamento da corrente 1 foi proposto inicialmente coagulação/floculação utilizando diferentes agentes coagulantes naturais (quitosana, derivado de tanino e extrato de moringa), seguido do uso de processos com membranas do tipo microfiltração (0,40 μm em polieterimida) e ultrafiltração (50 kDa em polietersulfona). Para a corrente 2 foi proposto a utilização de Processos Oxidativos e Redutivos Avançados. Em todas as etapas foi utilizada a Metodologia da Superfície de Resposta para identificação das condições otimizadas. Para o tratamento de coagulação/floculação da corrente 1 foram avaliadas as influências do pH, dos coagulantes naturais e da agitação sobre as variáveis resposta reduções de carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez. Na condição indicada como ótima foram alcançadas reduções de 18,3% de COT, 12,7% de DQO e 19,6% de turbidez. A partir da condição otimizada a corrente 1 foi submetida aos processos com membranas, sendo selecionada a microfiltração como melhor tratamento. O uso dessas membranas possibilitou reduções de 1,25% em COT, 5,21% em DQO e 87,4% em turbidez. A combinação destas tecnologias possibilitou a eliminação de 20,1%, 18,0%, 89,8% em COT, DQO e turbidez, respectivamente. Para o tratamento da corrente 2 foram utilizados diferentes tipos de processos oxidativos avançados sendo eles, foto-Fenton (íons ferrosos) e foto-Fenton avançado (uso de ferro metálico). Nestes casos foram avaliadas a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio e íon ferroso e ferro metálico considerando como variáveis resposta reduções de COT e DQO. Os resultados otimizados obtidos para o POA foto-Fenton permitiram reduções de 89,9% em COT e 50,8% em DQO, enquanto os resultados otimizados para POA foto-Fenton avançado foram reduções de 74,9% de COT e 41,0% de DQO.

Palavras-chave: Efluentes. Indústria de Laticínios. Coagulantes Naturais. Membranas de separação. Reagente Fenton.

ABSTRACT

MENDES, P.R.A. **Integration of physicochemical and advanced oxidation process in treatment of dairy industry wastewater.** 2014. 167p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2014.

Through the paradigm changes related to environmental management and rising costs of effluent discharge, water abstraction and treatment, industries undergo innovation processes that result in better use of resources and greater reduction in costs. Moreover, companies are submitted to greater requirements regarding environmental regulations driving them to deploy reuse of wastewater systems. Despite representing an important economic activity, the dairy industry is responsible for producing wastewater with high pollution potential. The present work was carried out in order to reduce contaminants and improve the biodegradability of dairy effluent by using a hybrid wastewater treatment based on coagulation/flocculation, membrane process and photocatalytic chemical oxidation/reduction. The effluents came from a regional industry and originating from the nanofiltration step of an ultrafiltrate whey. They were divided into two streams, called nanofiltration concentrate (stream 1) and nanofiltration permeate (stream 2). For the treatment of stream 1 was initially proposed coagulation/flocculation using different natural coagulant agents (chitosan, derivative tannin and moringa extract), followed by membrane processes type of microfiltration (0.40 μm in polyetherimide) and ultrafiltration (50 kDa in polyethersulfone). For the stream 2 Advanced Oxidation and Reductive Processes were performed. In all steps of the work Response Surface Methodology was used to identify the optimum conditions. For the coagulation/flocculation treatment, the influence of the pH, natural coagulants and agitation were evaluated on the response variables total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and turbidity reductions. The optimized results reduced of 18.3% TOC, 12.7% COD and 19.6% turbidity. From the indicated condition stream 1 was submitted to membrane processes, being selected the microfiltration as the best treatment. The use of these membranes provided 1.25% TOC, 5.21% COD and 87.4% turbidity reductions. The combination of these technologies has enabled the elimination of 20.1%, 18.0%, 89.8% in TOC, COD and turbidity, respectively. For the treatment of the stream 2 different types of Advanced Oxidation Processes were used being them, photo-Fenton (ferrous ions) and advanced photo-Fenton (metallic iron). In this cases the influence of the hydrogen peroxide, ferrous ion and metallic iron concentrations were evaluated, considering as response variables TOC and COD reductions. The optimized results for the photo-Fenton AOP allowed 89.9% TOC and 50.8% COD reductions, while the results optimized for advanced photo-Fenton AOP were 74.9% TOC and 41.0% COD reductions.

Keywords: Wastewaters. Dairy industry. Natural coagulants. Separation membranes. Fenton's reagent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do tamanho das partículas presentes na água (Adaptado de PAVANELLI, 2001).....	34
Figura 2 – Características das proteínas de acordo com o pH (Fonte: SANTOS, 2006).	35
Figura 3 – Modelo de Stern para a dupla camada elétrica (Fonte: SANTOS, 2006).	36
Figura 4 – Estrutura molecular da quitosana (Fonte: FONSECA, 2011).	39
Figura 5 – Fórmulas estruturais de taninos: (a) flavonóide genérico, (b) flavan-3-ol e (c) procianidina (tanino condensado) (Fonte: QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002).	40
Figura 6 – Fotografia da árvore (a), das vagens (b) e das sementes com casca (c) de <i>Moringa oleifera</i> (Fonte: PRITCHARD et al., 2010b).....	41
Figura 7 – Características dos processos com membranas e clássicos, de acordo com o tamanho das partículas a serem separadas (Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).....	43
Figura 8 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de membranas sintéticas (Fonte: Adaptado de MULDER, 1996).....	44
Figura 9 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas (Fonte: MULDER, 1996).....	45
Figura 10 – Modos operacionais usados em PSM: filtração convencional (a) e tangencial (b) (Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).	46
Figura 11 – Famílias de POAs utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos (Fonte: OPPENLÄNDER, 2003).	49
Figura 12 – Classificação dos POAs de acordo com as faixas de comprimento de onda ativas e domínios espectrais de excitação (Fonte: OPPENLÄNDER, 2003).	51
Figura 13 – Especificação dos complexos de Fe^{3+} de acordo com o pH (Fração relativa à concentração total de $Fe^{3+} - [Fe^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, 25 °C).	54
Figura 14 – Fluxograma simplificado do processamento de leite e identificação das correntes a serem tratadas.	63
Figura 15 – Equipamento <i>Jar Test</i> empregado nos experimentos de coagulação/floculação.	76

Figura 16 – Representação esquemática dos processos de separação utilizando membranas de microfiltração e ultrafiltração.....	77
Figura 17 – Sistema de permeação por membranas utilizado.....	77
Figura 18 – Fotorreator utilizado para realização dos POAs.....	78
Figura 19 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	86
Figura 20 – Diagrama de Pareto para redução de turbidez através do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	87
Figura 21 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	88
Figura 22 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	90
Figura 23 – Efeitos principais individualizados em função da redução de turbidez para o planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	90
Figura 24 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	91
Figura 25 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do pH e Tanino (1º DCCR coagulação/floculação).	98
Figura 26 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do pH e Moringa (1º DCCR coagulação/floculação).	98
Figura 27 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função da Moringa e Tanino (1º DCCR coagulação/floculação).	99
Figura 28 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função da Moringa e Tanino (2º DCCR coagulação/floculação).	103
Figura 29 – Permeabilidade hidráulica e do efluente para as membranas de MF.	106
Figura 30 – Permeabilidade hidráulica e do efluente para as membranas de UF.	106
Figura 31 – Teste de Recuperação de Fluxo para a membrana de microfiltração.	108
Figura 32 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do 1º planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).	110
Figura 33 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do 1º planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).	111
Figura 34 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o 1º planejamento fatorial 2^3 . (POA foto-Fenton).	113

Figura 35 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o 1º planejamento fatorial 2 ³ . (POA foto-Fenton).	113
Figura 36 – Consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo para cada experimento do 1º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).....	114
Figura 37 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).	116
Figura 38 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).	117
Figura 39 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o 2º planejamento fatorial 2 ³ . (POA foto-Fenton).	119
Figura 40 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o 2º planejamento fatorial 2 ³ . (POA foto-Fenton).	119
Figura 41 – Consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo para cada experimento do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).....	121
Figura 42 – Consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo para cada experimento do DCCR (POA foto-Fenton).	123
Figura 43 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do H ₂ O ₂ e razão molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (DCCR POA foto-Fenton).....	125
Figura 44 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de DQO em função do H ₂ O ₂ e razão molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (DCCR POA foto-Fenton).....	126
Figura 45 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do planejamento fatorial 2 ² (POA foto-Fenton avançado).	130
Figura 46 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do planejamento fatorial 2 ² (POA foto-Fenton avançado).	130
Figura 47 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o planejamento fatorial 2 ² (POA foto-Fenton avançado).....	131
Figura 48 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o planejamento fatorial 2 ² (POA foto-Fenton avançado).....	132
Figura 49 – Consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo para cada experimento do planejamento fatorial 2 ² (POA foto-Fenton avançado).....	133
Figura 50 – Consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo para cada experimento do DCCR (POA foto-Fenton avançado).	136
Figura 51 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do H ₂ O ₂ e Fe ⁰ (DCCR POA foto-Fenton avançado).....	138

Figura 52 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de DQO em função do H_2O_2 e Fe^0 (DCCR POA foto-Fenton avançado).....	138
Figura 53 – Análise comparativa dos diferentes POAs investigados.	139
Figura 54 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de COT (POA foto-Fenton).	142
Figura 55 – Testes para equação de 1ª ordem após 15 minutos para degradação de COT (POA foto-Fenton).	143
Figura 56 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de DQO (POA foto-Fenton).....	144
Figura 57 – Testes para equação de 1ª ordem após 15 minutos para degradação de DQO (POA foto-Fenton).....	144
Figura 58 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de COT (POA foto-Fenton avançado).	145
Figura 59 – Testes para equação de 1ª ordem após 80 minutos para degradação de COT (POA foto-Fenton avançado).	146
Figura 60 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de DQO (POA foto-Fenton avançado).....	147
Figura 61 – Testes para equação de 1ª ordem após 120 minutos para degradação de DQO (POA foto-Fenton avançado).....	148
Figura 62 – Perfil de degradação de COT em função do tempo de reação na condição otimizada (POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado).	150
Figura 63 – Perfil de degradação de DQO em função do tempo de reação na condição otimizada (POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado).	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Maiores indústrias processadoras de leite, em 2012.	26
Tabela 2 – Consumo de água (em litros) por litro de leite recebido para fabricação de produtos de laticínios em vários países.	27
Tabela 3 – Características físico-químicas de efluentes de laticínios.	28
Tabela 4 – Composição dos soros de queijo (doce e ácido).	30
Tabela 5 – Principais características físico-químicas do soro de queijo.	31
Tabela 6 – Produção de soro de leite, a partir do rendimento do queijo, por tipo de leite. .	32
Tabela 7 – Principais características do efluente de soro de queijo.	33
Tabela 8 – Classificação dos POAs mais empregados para a geração de radicais hidroxila.	50
Tabela 9 – Composição básica dos frascos para análise de DQO de alto teor.	66
Tabela 10 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	80
Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	80
Tabela 12 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).	81
Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).	81
Tabela 14 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).	82
Tabela 15 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).	82
Tabela 16 – Caracterização das amostras de efluentes oriundas da etapa de nanofiltração.	84
Tabela 17 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^{5-1} e respectivas reduções de COT, DQO e turbidez (coagulação/floculação).	86
Tabela 18 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	87
Tabela 19 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de turbidez do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	88
Tabela 20 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	89
Tabela 21 – ANOVA para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).	92

Tabela 22 – ANOVA para a redução de turbidez do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).....	92
Tabela 23 – ANOVA para a redução de COT do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).....	92
Tabela 24 – Variáveis de controle e respectivos níveis do 1º DCCR (coagulação/floculação).....	94
Tabela 25 – Matriz experimental do 1º DCCR e respectivas reduções de COT, DQO e turbidez (coagulação/floculação).	94
Tabela 26 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 1º DCCR (coagulação/floculação).....	95
Tabela 27 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de turbidez do 1º DCCR (coagulação/floculação).	96
Tabela 28 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 1º DCCR (coagulação/floculação).....	96
Tabela 29 – ANOVA para a redução de DQO do 1º DCCR (coagulação/floculação).	96
Tabela 30 – ANOVA para a redução de turbidez do 1º DCCR (coagulação/floculação)....	97
Tabela 31 – ANOVA para a redução de COT do 1º DCCR (coagulação/floculação).....	97
Tabela 32 – Caminho máximo de ascensão para condição de otimização da etapa de coagulação/floculação.	100
Tabela 33 – Variáveis de controle e respectivos níveis do 2º DCCR (coagulação/floculação).....	101
Tabela 34 – Matriz experimental do 2º DCCR e respectivas reduções de COT e DQO (coagulação/floculação).	101
Tabela 35 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 2º DCCR (coagulação/floculação).....	101
Tabela 36 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 2º DCCR (coagulação/floculação).....	102
Tabela 37 – ANOVA para a redução de DQO do 2º DCCR (coagulação/floculação).	102
Tabela 38 – ANOVA para a redução de COT do 2º DCCR (coagulação/floculação).....	102
Tabela 39 – Comparação entre as características da corrente 1 bruta e tratada por coagulação/floculação na condição otimizada.	104
Tabela 40 – Caracterização das correntes de permeado obtidas nos ensaios de MF e UF.	107
Tabela 41 – Condições experimentais do 1º planejamento fatorial 2^3 e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton).....	110

Tabela 42 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 1º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).....	112
Tabela 43 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 1º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).....	112
Tabela 44 – Variáveis de controle e respectivos níveis do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).	115
Tabela 45 – Matriz experimental do 2º planejamento fatorial 2 ³ e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton).....	116
Tabela 46 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).....	117
Tabela 47 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).....	118
Tabela 48 – ANOVA para a redução de COT do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).	120
Tabela 49 – ANOVA para a redução de DQO do 2º planejamento fatorial 2 ³ (POA foto-Fenton).	120
Tabela 50 – Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (POA foto-Fenton).....	122
Tabela 51 – Matriz experimental do DCCR e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton).	122
Tabela 52 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton).	123
Tabela 53 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton).....	123
Tabela 54 – ANOVA para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton).....	124
Tabela 55 – ANOVA para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton).....	124
Tabela 56 – Resultados preliminares para escolha da fonte de Fe ⁰ (POA foto-Fenton avançado).	127
Tabela 57 – Resultados dos testes de avaliação de diferentes concentrações de Fe ⁰ (foto-Fenton avançado).	128
Tabela 58 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2 ² (POA foto-Fenton avançado).	129
Tabela 59 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2 ² e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton avançado).....	129

Tabela 60 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).	130
Tabela 61 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).	131
Tabela 62 – ANOVA para a redução de COT do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).	132
Tabela 63 – ANOVA para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).	132
Tabela 64 – Testes para avaliação do aumento da concentração de Fe^0 (POA foto-Fenton avançado).	134
Tabela 65 – Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (POA foto-Fenton avançado).....	135
Tabela 66 – Matriz experimental do DCCR e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton avançado).	135
Tabela 67 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton avançado).....	136
Tabela 68 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton avançado).....	136
Tabela 69 – ANOVA para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton avançado)...	137
Tabela 70 – ANOVA para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton avançado). .	137
Tabela 71 – Variação do COT em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton.	142
Tabela 72 – Variação da DQO em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton.	144
Tabela 73 – Variação do COT em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton avançado.	145
Tabela 74 – Variação da DQO em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton avançado.	146
Tabela 75 – Cálculo da potência do sistema para os POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado.....	149
Tabela 76 – Valores calculados de EEM e EEO para os POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado.....	149

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DPA	<i>Dairy Partners Americas</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
LBR	Lácteos Brasil
LMCT	<i>Ligand to metal charge transfer</i>
MF	Microfiltração
MQ	Média Quadrática
MSR	Metodologia da Superfície de Resposta
NF	Nanofiltração
OI	Osiose Inversa
PEI	Polieterimida
PES	Polietesulfona
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PSM	Processos de Separação por Membranas
SQ	Soma Quadrática
UF	Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

ζ	Potencial Zeta
Φ	Rendimento Quântico
ΔC	Diferença de Concentração
ΔE	Diferença de Potencial Elétrico
ΔP	Diferença de Pressão
ΔT	Diferença de Temperatura
DBO_5	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias a 20 °C
E_{EM}	Energia Elétrica por Massa
E_{EO}	Energia Elétrica por Ordem
k	Constante cinética
pI	ponto isoelétrico
VUV	Ultravioleta no vácuo
ψ_0	Potencial de Nernst
ψ_s	Potencial de Stern

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO.....	23
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1) Indústria de laticínios no Brasil	25
2.2) Efluentes da indústria de laticínios.....	26
2.3) Efluentes da produção de queijo.....	28
2.3.1) Soro de queijo – características	29
2.3.2) Efluentes de Soro de queijo	32
2.4) Sistemas de tratamento de efluentes de laticínios	33
2.4.1) Tratamentos físicos e químicos	34
2.4.2) Tratamentos biológicos	58
2.5) Legislação Ambiental	60
3) OBJETIVOS.....	62
3.1) Objetivo geral	62
3.2) Objetivos específicos.....	62
4) MATERIAL E MÉTODOS.....	63
4.1) Obtenção dos efluentes (corrente 1 e 2)	63
4.2) Materiais e equipamentos	64
4.3) Métodos analíticos.....	65
4.3.1) Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)	65
4.3.2) Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	66
4.3.3) Determinação do carbono orgânico total (COT)	67
4.3.4) Determinação do pH.....	68
4.3.5) Determinação da turbidez.....	68
4.3.6) Determinação da condutividade	69
4.3.7) Determinação dos sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SD).....	69
4.3.8) Determinação de metais e não-metals	70
4.3.9) Determinação do teor de Fe ²⁺	74
4.3.10) Determinação do teor de lactose.....	74
4.3.11) Determinação do H ₂ O ₂ residual.....	75
4.4) Procedimentos experimentais	75
4.4.1) Coagulação/Floculação.....	75

4.4.2) Processos de separação por membranas	76
4.4.3) Processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton e do tipo foto-Fenton Avançado	77
4.4.4) Planejamento de experimentos	79
Coagulação/floculação	79
POAs dos tipos foto-Fenton e foto-Fenton avançado	80
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.1) Caracterização dos efluentes brutos (corrente 1 e corrente 2).....	83
5.2) Coagulação/floculação de impurezas coloidais presentes na corrente 1	85
5.2.1) Planejamento de experimentos fatorial fracionado 2^{5-1} para coagulação/floculação da corrente 1	85
5.2.2) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para coagulação/floculação da corrente 1 (1º DCCR)	93
5.2.3) Caminho de Máxima Ascensão para definição dos níveis do 2º DCCR	99
5.2.4) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para coagulação/floculação da corrente 1 (2º DCCR)	100
5.3) Tratamento da corrente 1 coagulada/floculada por processos com membranas de microfiltração e ultrafiltração.....	105
5.4) Tratamento da Corrente 2 por processo oxidativo avançado (POA) do tipo Foto-Fenton.....	109
5.4.1) Primeiro planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 (POA foto-Fenton) .	109
5.4.2) Segundo planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 (POA foto-Fenton) .	115
5.4.3) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para POA foto-Fenton.....	121
5.5) Tratamento da Corrente 2 por processo oxidativo avançado (POA) do tipo foto-Fenton avançado	126
5.5.1) Testes preliminares para escolha da fonte e da forma de adição de Fe^0 para o POA foto-Fenton avançado.....	127
5.5.2) Planejamento de experimentos fatorial completo 2^2 (POA foto-Fenton avançado)	129
5.5.3) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para POA foto-Fenton avançado.....	133
5.6) Comparação entre processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado	139

6) CONCLUSÃO.....	152
REFERÊNCIAS.....	154
ANEXOS	164

1) INTRODUÇÃO

A água é um dos elementos essenciais à vida no planeta e está relacionada à grande parte das atividades humanas. Por fenômenos naturais ou pela interferência humana, a água pode sofrer alteração em sua qualidade, sendo em certas situações inadequadas para o consumo devido à presença de microrganismos e/ou substâncias nocivas que podem oferecer riscos à saúde.

No entanto, houve uma diminuição da quantidade de água com boa qualidade, principalmente, pela interferência humana no meio ambiente, resultado das atividades domésticas, industriais ou agrícolas. A atividade humana é uma fonte de geração de resíduos e, quando estes são despejados de maneira bruta ou inadequada, podem poluir corpos d'água e causar sérios danos ao ecossistema local, comprometendo a qualidade dos corpos d'água receptores.

Quanto aos efluentes gerados pelas indústrias de laticínios estes devem ser tratados adequadamente para evitar implicações ambientais, pois apresentam elevado potencial poluidor, principalmente, devido aos grandes volumes e ao seu alto teor de matéria orgânica, por conter grandes quantidades de carboidratos, lipídios e proteínas.

Neste contexto, a preocupação com o reaproveitamento e tratamento desses efluentes vem ganhando cada vez mais importância, no Brasil e no mundo. As alternativas disponíveis para o tratamento são as mais variadas, podendo ser por meio de processos físicos, químicos e biológicos ou uma combinação destes processos. Para a dada aplicação, devem ser levados em conta às limitações, aplicabilidade e custos de cada processo.

Quanto ao tipo de tratamento, os processos biológicos são os mais empregados, por causa de sua elevada eficiência em tratar grandes volumes de efluentes a custos relativamente baixos, com a utilização de microrganismos para transformar e degradar a matéria orgânica biodegradável. No entanto, são limitados em relação a efluentes industriais que são constituídos por substâncias recalcitrantes e altamente tóxicas.

Em vista disso, destacam-se os processos físicos e químicos, tais como a coagulação/floculação, em que são comumente empregados metais trivalentes, como alumínio e ferro. Este tratamento apresenta custos baixos, com excelente remoção de materiais suspensos nos efluentes, propiciando a redução em parâmetros como turbidez,

DQO e DBO. No entanto, estes processos podem gerar um volume de lodo elevado e as águas tratadas podem conter estes metais, que podem ser prejudiciais a organismos vivos.

Outros tipos de coagulantes têm sido estudados e aplicados no tratamento de efluentes. Alguns coagulantes de origem natural podem ser destacados tais como quitosana, derivado de tanino e sementes de *Moringa Oleifera*, em tratamentos de águas para fins potáveis, no entanto ainda são necessários mais estudos para utilização em efluentes industriais diversos.

Também merecem destaque os processos de separação por membranas, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, que podem ajudar a atingir a qualidade necessária da água para a reutilização no processo, mesmo em efluentes de laticínios. No entanto, devido à presença de materiais protéicos nesses efluentes, podem ocorrer obstruções severas nas membranas (*fouling*), diminuindo o rendimento destes processos, justificando o emprego da etapa de coagulação/floculação, como pré-tratamento destes efluentes visando o controle do *fouling* e consequente aumento da vida útil das membranas.

Dentre as tecnologias conhecidas para o tratamento de efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), utilizados para a degradação de poluentes, principalmente, os recalcitrantes. Estes processos empregam a utilização do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui elevado poder de oxidação, degradando as espécies químicas de forma não seletiva, em condições de temperatura e pressão ambiente, aumentando a biodegradabilidade dos efluentes tratados.

Assim sendo, o presente trabalho propõe um sistema híbrido para tratamento de efluentes oriundos de uma indústria de laticínios da região, o qual é dividido em duas correntes advindas de uma das etapas do leite para a produção de queijo e bebidas lácteas. A primeira corrente será submetida ao tratamento com coagulação/floculação utilizando coagulantes de origem natural, para diminuir a quantidade de material orgânico para posterior tratamento por processos de separação por membranas de microfiltração e ultrafiltração objetivando a remoção de sólidos suspensos e de alta massa molecular. A segunda corrente será submetida aos POAs do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado que em ambos os casos, tem por objetivo de redução de carga orgânica e aumento de biodegradabilidade.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) Indústria de laticínios no Brasil

O setor alimentício corresponde a uma parcela importante da economia brasileira. Em 2012, com faturamento de R\$ 426,7 bilhões, contribuiu em 9,0 % do Produto Interno Bruto nacional (SETOR, 2013). Para o mercado de alimentos, dentre os commodities mais consumidos, os produtos do setor de laticínios estão entre os três principais perdendo apenas para os derivados de carne (1º) e o beneficiamento de café, chá e cereais (2º), também no ano de 2012.

A indústria de laticínios adquire a matéria-prima, o leite, realiza o beneficiamento e produz múltiplos derivados, como requeijão, sorvetes, leite em pó dentre outros (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). A produção de leite brasileira vem aumentando significativamente a cada ano, sendo que entre 2003 e 2012, o aumento foi de 38 %, atingindo 31,49 milhões de toneladas de leite (MAPA, 2013).

Deve ser ressaltado que a implantação do Plano Real e a redução da inflação influenciaram positivamente para solidificar o crescimento do consumo interno. O resultado dessas transformações resultou em mais investimentos no setor, com ganhos na produção primária, nos processos logísticos e no amadurecimento da cadeia produtiva. Entre 2000 e 2008, enquanto a produção mundial de leite de vaca cresceu em média 2,1% ao ano, no Brasil esse crescimento foi de 4,0% ao ano. Todas estas transformações modificaram as estruturas das indústrias que passaram por uma série de fusões e aquisições, iniciadas na segunda metade dos anos 90 e que se intensificaram no período mais recente (CARVALHO, 2010; PINHA; OLIVEIRA, 2012). Um exemplo disto ocorreu em 2010 com a criação do grupo LBR (Lácteos Brasil S.A.), pela fusão das empresas Bom Gosto e Leitbom, com faturamento anual de 3 bilhões de reais e consumo anual de mais de 2 bilhões de litros de leite. Além destas empresas, outras também fazem parte deste grupo, tais como Paulista, Poços de Caldas, Boa Nata, Líder, Cedrense, DaMatta, São Gabriel, Sarita, Corlac e Ibituruna (REUTERS, 2012). Do volume produzido em 2012, cerca de 8,8 bilhões de litros foram destinadas as 13 maiores empresas de laticínios do Brasil, distribuídos conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Maiores indústrias processadoras de leite, em 2012.

Classificação⁽¹⁾	Empresas/Marcas	Quantidade consumida (milhões de litros)
1 ^a	DPA ⁽²⁾	1958,5
2 ^a	LBR – Lácteos Brasil	1576,8
3 ^a	Itambé	955,0
4 ^a	Italac	936,9
5 ^a	Laticínios Bela Vista	635,1
6 ^a	Embaré	468,7
7 ^a	COOPs Castrolandia e Batavo ⁽⁴⁾	428,7
8 ^a	Danone	363,0
9 ^a	Jussara	308,1
10 ^a	Confepar	266,1
11 ^a	Centroleite	245,8
12 ^a	Vigor	220,8
13 ^a	Frimesa	189,3
Total do ranking⁽³⁾		8818,9

(1) Classificação base recepção (produtores + terceiros) no ano de 2012.

(2) Números referentes a compra de leite realizada pela DPA Manufacturing Brasil em nome da Nestlé, da Fonterra, da DPA Brasil, da DPA Nordeste e da Nestlé Waters.

(3) O total de terceiros não inclui o leite recebido de participantes do *ranking* devido a duplicidade.

(4) As duas Cooperativas exercem uma Operação Conjunta no segmento de Lácteos.

Fonte: Adaptado de Leite Brasil (2013).

2.2) Efluentes da indústria de laticínios

O setor de alimentos é um dos setores que mais consomem água e geram efluentes por unidade produzida, assim as indústrias de laticínios utilizam uma grande quantidade de água para limpeza de equipamentos e no processamento de seus produtos, sendo que no processamento de 1 litro de leite podem ser gerados até 10 litros de efluentes que necessitam de tratamento adequado (BALANNEC et al., 2005; SARAIVA et al., 2009; VOURECH et al. 2008). A Tabela 2 mostra o consumo de água para cada litro de leite recebido para fabricação de alguns produtos de laticínios em vários países.

Tabela 2 – Consumo de água (em litros) por litro de leite recebido para fabricação de produtos de laticínios em vários países.

	Manteiga	Leite em pó	Caseína ácida	Iogurte	Queijo	Queijo <i>cottage</i>
Austrália	2,5	2,5	-	-	-	-
Bélgica	0,7-7,2	0,7-7,2	-	-	-	-
Brasil	1,1	-	-	10	-	1,4
Finlândia	1,7-8,6	1,7-8,6	-	1,2-2,9	1,2-2,9	-
Dinamarca	-	0,69-1,9	-	0,60-0,97	1,2-1,7	-
Noruega	4,6-7,0	4,6-6,3	-	4,1	2,5-3,8	-
Nova Zelândia	1,4-6,9	1,4-6,9	1,7-3,2	-	1,0-3,0	-
Suécia	-	1,7-4,0	-	0,96-2,8	2,0-2,5	-

Fonte: Adaptado de Saraiva et al. (2009).

Os efluentes podem ser compostos principalmente por diferentes diluições de leite (ou de produtos transformados), resíduos de lavagem ácidos ou alcalinos após limpeza de tanques, garrafas e equipamentos de processo (bombas, silos de leite), erros operacionais ou mal funcionamento dos equipamentos (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013; DEMIREL; YENIGUN, OKAY, 2005; SARKAR et al. 2006; VOURCH et al., 2008)

Estes efluentes poluem, principalmente, por causa de sua elevada quantidade de matéria orgânica, devendo ser previamente tratado antes do seu despejo (DEMIREL; YENIGUN, OKAY, 2005). Estes efluentes, com exceção dos efluentes de queijo, apresentaram valores médios inferiores a 15 g L⁻¹ de DQO e 5 g L⁻¹ de DBO, além de 0,07-2,9 g L⁻¹ e 0,2-5,1 g L⁻¹, de gordura e sólidos totais, respectivamente (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). A Tabela 3 mostra algumas características físico-químicas de efluentes de laticínios.

Os maiores problemas para estes efluentes são a variação de quantidade gerada e a concentração dos seus constituintes dependendo do tipo de indústria, das técnicas usadas, processos e equipamentos (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). Braile e Cavalcante (1993) e Sarkar e colaboradores (2006) também destacam que a demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) deste tipo de efluente varia de acordo com o produto fabricado, portanto, diferentes quantidades de oxigênio são necessárias para a oxidação de diferentes constituintes do leite, como gorduras, carboidratos e proteínas. Ainda de acordo com estes autores, outros parâmetros também merecem atenção durante o tratamento destes efluentes, como sólidos em

suspensão e dissolvidos, pH, temperatura, constituintes orgânicos e inorgânicos e detergentes.

Tabela 3 – Características físico-químicas de efluentes de laticínios.

Tipo de Efluente	pH	DBO	DQO	DBO/DQO	Sólidos Totais	Gorduras	Referência
Manteiga	12,08	2,42	8,93	0,27	-	2,88	Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008)
Laticínios	7,10	0,44	8,96	0,05	0,80	-	Qasim e Mane (2013)
Sorvete	6,25	0,52	11,9	0,04	0,66	-	Qasim e Mane (2013)
Ponto de Recebimento de Leite	7,18	0,80	2,54	0,31	-	1,06	Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008)
Estação de Bombeamento	8,35	1,75	4,04	0,43	-	0,57	Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008)
Indústria de Leite	4,0-7,0	3,0-5,0	5,0-10,0	-	3,0-7,0	0,07-0,50	Sirianuntapiboon, Jeeyachok e Larplai (2005)

Parâmetros expressos em g L⁻¹, exceção: pH (adimensional).

2.3) Efluentes da produção de queijo

Independente do tipo de queijo (Parmesão, *Mozzarella*, Gouda, Serpa, Camembert, etc.) produzido, os efluentes gerados podem causar sérios impactos ambientais, pois a quantidade de matéria orgânica pode variar de 0,8-102 g L⁻¹ em DQO e 0,6-60 g L⁻¹ de DBO, fazendo com que haja um elevado consumo do oxigênio dissolvido dos corpos d'água receptores (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). Para estes efluentes, a lactose e as gorduras são principais responsáveis pelos elevados valores de DQO e DBO, sendo que podem criar sérios problemas se forem tratados em estações de tratamento de esgoto doméstico (JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DEBOWSKI, 2008)

Estes efluentes apresentam pH entre 3,3 e 9,0. Os valores de sólidos totais, nitrogênio total e fósforo total, em g L⁻¹, variam entre 0,1-22,0, 0,01-1,7 e 0,006-0,5, respectivamente. Devidos às quantidades presentes de nitrogênio e fósforo podem causar a eutrofização de água, principalmente, de lagos ou de rios lentos. Além disso, o nitrogênio amoniacal varia entre 60-270 mg L⁻¹ que pode causar efeitos tóxicos a vida aquática (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Conforme o tipo de queijo, o processo de fabricação envolve procedimentos gerais comuns que podem ser resumidos como segue. O leite utilizado é armazenado a uma

temperatura baixa, em tanques de aço inoxidável. Posteriormente, o leite é enviado para a coagulação através da adição microbiana ou de coalho vegetal. Após o tempo necessário, o leite fermentado produz a coalhada que são cortadas e convertidas para o produto comercial. Parte do soro de queijo, resultado da produção de queijo duro (queijos do tipo parmesão, provolone, gouda) é processado para obtenção de queijo *cottage* ou requeijão. A produção de queijo *cottage* conduz à geração do chamado segundo soro de queijo ou soro de queijo *cottage* (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

A indústria de produção de queijo é responsável por três principais tipos de efluentes: soro de queijo (resultante da produção de queijo), segundo soro de queijo (resultante da produção de queijo *cottage*) e das águas de lavagem de tubulações, tanques e equipamentos gera um efluente chamado de efluente de soro de queijo. Este efluente também contém os soros de queijo e de queijo *cottage*.

2.3.1) Soro de queijo – características

No ano de 2012, cerca de 700 mil toneladas de leite foram destinadas para a produção de queijo (MAPA, 2013). Dentre os subprodutos gerados pelas indústrias de laticínios, o mais importante é o soro, pois pode ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de derivados lácteos, tem elevado poder poluente além de ser produzido em grandes quantidades (em média, 10 litros de soro para cada quilograma de queijo produzido) (BALANNEC et al. 2005; CUARTAS-URIBE et al., 2009; GIROTO; PAWLOWSKY, 2001). Este soro é obtido a partir da produção de queijo ou manufatura da caseína, podendo ser considerado leite livre de caseína e gordura (BALDASSO; BARROS; TESSARO, 2011; CUARTAS-URIBE et al., 2009; JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DEBOWSKI, 2008; PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012).

O soro do queijo pode ser obtido em escala de laboratório ou industrial por três processos principais: coagulação enzimática visando a separação da caseína para produção de queijos e o soro “doce”; precipitação ácida da caseína no ponto isoelétrico, transformando a caseína em caseinatos e obtenção do soro “ácido”; e separação física das micelas por microfiltração, formando concentrado ou isolado protéico de micelas e proteínas do soro (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013; SGARBIERI, 2005).

O tipo de leite usado na produção de queijo (vaca, cabra, ovelha, búfalo e outros mamíferos) influencia também as características do soro de queijo produzido. Como exemplo, numa base seca, de soro de leite bovino contém 70-80% de lactose, 9% de

proteínas, 8-20% de sais minerais e outros componentes secundários, tais como alguns peptídeos hidrolisados de k-caseína, lipídios e bactérias (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Do ponto de vista da valorização o soro de queijo tem um alto valor nutricional (PAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012; SGARBIERI, 2005). Madureira et al. (2010) relataram efeitos fisiológicos importantes dos peptídeos bioativos presentes no soro sobre os sistemas nervoso, cardiovascular, imune e gastrointestinal.

A composição dos soros doce e ácido oriundos da fabricação de queijos é mostrada na Tabela 4. Como regra geral, o soro de leite ácido tem um teor de cinza mais alto e de proteína mais baixo que o soro doce (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). A coagulação ácida ocorre perto do ponto isoelétrico da caseína (pH 4,6), como consequência, mais proteína do leite precipita. O soro ácido tem um uso limitado devido ao sabor ácido e alto teor de sal (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). As concentrações de cálcio ($1,2-1,6 \text{ g L}^{-1}$) no soro de leite ácido são aproximadamente 2 vezes mais elevadas do que os valores observados no soro de leite doce. Assim, na coagulação ácida, o cálcio coloidal contido nas micelas de caseína é solubilizado passando gradualmente para a fase aquosa, ou seja, para o soro (PANESAR et al., 2007). O nível de lactose é, contudo, mais elevado em soro de leite doce do que no soro do leite ácido (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Tabela 4 – Composição dos soros de queijo (doce e ácido).

Componentes	Soro Doce (g L^{-1})	Soro Ácido (g L^{-1})
Sólidos Totais	63-70	63-70
Lactose	46-52	44-46
Proteína	6-10	6-8
Cálcio	0,4-0,6	1,2-1,6
Fosfato	1-3	2-4,5
Ácido Lático	2	6,4
Cloreto	1,1	1,1

Fonte: Panesar et al. (2007).

Com relação às altas quantidades de carga orgânica, a concentração de lactose e das proteínas são os principais responsáveis, configurando valores em que os parâmetros mais

importantes do soro de queijo variam entre 50-102 g L⁻¹ para DQO e 27-60 g L⁻¹ para DBO, indicando uma poluição de 100 vezes maior comparada à carga orgânica de um efluente doméstico comum. A relação DBO/DQO é normalmente acima de 0,5 constituindo um substrato facilmente biodegradável por digestão anaeróbia ou aeróbia e os sólidos totais em suspensão têm valores dentro de 1,3-22,0 g L⁻¹. A alta salinidade do soro de queijo (condutividade próxima de 8 mS cm⁻¹) é consequência do tipo de soro produzido no processo e adição de NaCl, durante a produção do queijo (DRAGONE et al., 2009; VENETSANEAS et al., 2009). A Tabela 5 mostra as principais características físico-químicas do soro de queijo.

Tabela 5 – Principais características físico-químicas do soro de queijo.

pH	Lactose	Proteína	DQO	DBO	DBO/DQO	Sólidos Totais	Gorduras	Referência
-	45-50	6-8	60-80	30-50	0,5-0,63	-	4-5 ⁽¹⁾	Siso (1996)
5,8	-	-	73,4	29,5	0,4	-	0,99	Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008)
4,9 ±0,3	45,9 ±0,9	2,71 ±0,05	68,6 ±3,3	37,71 ±2,84	0,55	5,93 ±0,08 ⁽²⁾	9,44 ±1,14	Saddoud, Hassaïri e Sayadi (2007)
4,7	42,6	-	86,3	-	-	-	-	Azbar et al. (2009)

Parâmetros expressos em g L⁻¹, exceção: pH (adimensional); ⁽¹⁾ como lipídios; ⁽²⁾ (%)

A disposição do soro é um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias de laticínios. A produção mundial anual de soro de leite é de 190 milhões de toneladas, sendo que somente 50 % deste total são processados e o restante é um grande incômodo, tornando-se um problema para as indústrias, em termos de tratamento (BALDASSO; BARROS; TESSARO, 2011).

Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008), que analisaram efluentes de laticínios de pontos selecionados da linha de processamento de produtos lácteos (seção de manteiga, de queijo e queijo cottage, recebimento de leite e sala dos equipamentos), chegaram à conclusão de que o soro deve ser tratado separadamente dos efluentes gerados do processo, pois possui complexa biodegradação, podendo sobrecarregar o sistema de tratamento.

Vale ressaltar que a produção de queijo *cottage* constitui uma alternativa de aproveitamento de soro de queijo, no entanto, ainda sim gera um efluente que necessita de atenção quanto à disposição no meio ambiente. Este efluente (segundo soro de queijo) tem

cerca de 60% do teor de matéria seca do soro de queijo original (PEREIRA; DIAZ; COBOS, 2002).

2.3.2) Efluentes de Soro de queijo

Os efluentes de soro de queijo apresentam características semelhantes ao soro de queijo, no entanto, o nível de contaminação destes efluentes é geralmente menor do que o próprio soro. O nível de poluição destes efluentes é variável e pode ser explicado por considerações na geração destes efluentes, a seguir: a) Quando o soro de queijo não é utilizado na produção de queijo *cottage* e é diretamente adicionado à água de lavagem; b) O soro de queijo é usado na produção de queijo *cottage* e adicionado às águas de lavagem; e c) O soro de queijo e o segundo soro de queijo são valorizados e não são adicionados às águas de lavagem (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Além disso, a variabilidade também pode ser atribuída às características do leite cru, conforme o tipo de leite utilizado bem como o rendimento para a produção de queijo (Tabela 6) e do volume da água de lavagem utilizada (Tabela 2). A quantidade de águas residuais de soro de queijo varia de acordo com o país, a fábrica, a metodologia aplicada, ou tipo de leite trabalhado (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Tabela 6 – Produção de soro de leite, a partir do rendimento do queijo, por tipo de leite.

Tipo de Leite	Densidade média do Leite (g cm⁻³)	Rendimento (kg queijo/100 kg de leite)	Volume de soro produzido (L L⁻¹)
Vaca	1,032	9,86	0,873
Ovelha	1,036	14,78	0,822
Cabra	1,034	9,84	0,872

Fonte: Adaptado de Carvalho, Prazeres e Rivas, 2013.

As principais características dos efluentes de soro de queijo são mostradas na Tabela 7. Devido à presença de soro de queijo e/ou segundo soro de queijo, os efluentes de soro de queijo geralmente apresentam características ácidas, no entanto valores de pH básicos também foram relatados por causa dos volumes de reagentes alcalinos utilizados nos passos de lavagem. De um modo geral, estes efluentes tem uma elevada concentração de matéria orgânica, no entanto, os valores variam de 0,8-77 g L⁻¹ (DQO) e 0,6-16 g L⁻¹ (DBO) (GUTIÉRREZ; ENCINA; POLANCO, 1991; KALYUZHNYI; MARTINEZ; MARTINEZ, 1997; RIVAS et al., 2010; YANG; YU; HWANG, 2003).

Tabela 7 – Principais características do efluente de soro de queijo.

pH	Lactose	Proteína	COT	DQO	DBO	Referência
-	0,180±0,003	943±6 ⁽¹⁾	-	18,5±1,4	14,8±1,5	Rivas, Prazeres e Carvalho (2011)
4,01-4,55	0,178-0,182	938-947 ⁽¹⁾	-	8,84-25,6	10-12,5	Rivas et al. (2010)
7,83-7,90	-	-	-	11,8-17,6	2,6-3,5	Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008)
4,1	-	-	2,47	11,2	5,14	Martins et al. (2010)
5,92	-	9,1 ⁽²⁾	35,7	71,4	-	Yang, Yu e Hwang (2003)

Parâmetros expressos em g L⁻¹, exceção: pH (adimensional); ⁽¹⁾(µg L⁻¹); ⁽²⁾ Proteína = (Nitrogênio Kjeldhal Total – Nitrogênio Amoniacal).

Assim sendo, para o tratamento dos efluentes de soro de queijo são considerados três opções conforme mencionado por Prazeres, Carvalho e Rivas (2012). Primeiramente, quando tecnologias são utilizadas para a recuperação de compostos com valor nutricional e funcional, como, por exemplo, proteínas e lactose. Uma segunda opção considera um tratamento biológico, com ou sem valorização dos subprodutos, pois a hidrólise da lactose e proteínas geram glicose, galactose, peptídeos e/ou aminoácidos. Uma fermentação controlada é capaz de produzir ácido láctico, ácido butírico, butanol, ácido acético, etanol, etc. E a terceira opção considera a utilização de tratamentos físico-químicos tais como coagulação/floculação, processos oxidativos avançados, precipitação ácida, precipitação alcalina, etc para degradação de contaminantes, tais como matéria orgânica, turbidez e sólidos suspensos, também visa recuperação de produtos de alto valor agregado do soro.

2.4) Sistemas de tratamento de efluentes de laticínios

Para o tratamento de efluentes estão disponíveis várias técnicas de tratamento, podendo ser físicas, químicas e biológicas, bem como, combinações destas técnicas podem ser feitas para aperfeiçoar o tratamento, pois cada técnica possui limitações, eficiência e custo diferenciados (VIEIRA et al., 2010).

Para realizar um bom projeto para tratamento de efluentes, devem ser levantados os dados a respeito do volume de efluente gerado, da composição e características do resíduo, considerando as flutuações de clima e do processo, bem como quais padrões o efluente deve atingir para a reutilização ou descarte (PATTNAIK et al., 2008; RODGERS; PAOR; CLIFFORD, 2008; VOURCH et al. 2008).

Os estudos para tornar viáveis novos tratamentos ou otimizar os tratamentos já existentes para os efluentes de laticínios tem aumentado de forma crescente e significativa nos últimos anos (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012). Estes estudos buscam novos meios para melhor aproveitamento destes efluentes para a utilização e produção de produtos com alto valor agregado ou então somente tratar estes resíduos para torná-los mais “limpos” para o descarte.

2.4.1) Tratamentos físicos e químicos

Coagulação/Floculação

Nos efluentes encontram-se materiais dissolvidos, tais como compostos orgânicos, íons e materiais em suspensão como microrganismos e colóides. A maioria das partículas coloidais apresenta cargas negativas, o que causa repulsão entre as partículas mantendo-se estável por períodos de tempo extensos (PAVANELLI, 2001; SANTOS, 2006). A Figura 1 mostra as faixas de tamanho destas partículas.

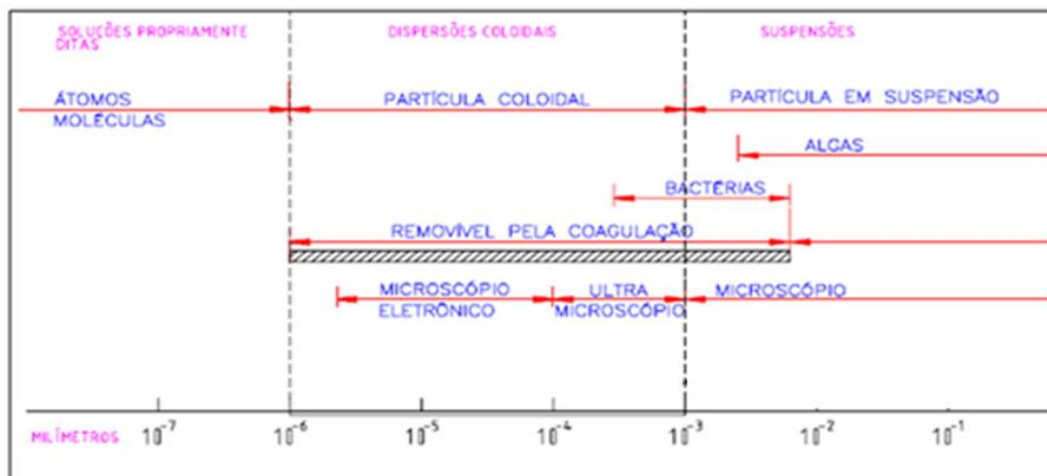


Figura 1 – Distribuição do tamanho das partículas presentes na água (Fonte: Adaptado de PAVANELLI, 2001).

As partículas suspensas (tamanhos maiores que $1 \mu\text{m}$) são removidas por processos de sedimentação ou flotação, com separação das fases em tempo razoável, cerca de 1 hora (PAVANELLI, 2001).

A coagulação tem por objetivo remover as partículas coloidais (Figura 1 - retângulo hachurado – faixa de $0,001 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$) em sistemas de tratamento de água e esgoto. As

partículas coloidais são estáveis devido à presença de carga superficial nestas partículas, que depende da composição química do material a ser tratado e da natureza dos colóides. Então, necessita-se de alguma forma desestabilizar o sistema para que haja agregação em partículas maiores, para provocar a sedimentação das mesmas (CARDOSO et al., 2008; PRITCHARD et al., 2010a; SANTOS, 2006).

As cargas superficiais em efluentes desenvolvem-se por mecanismos de adsorção preferencial e ionização. A adsorção preferencial ocorre quando substâncias inertes que estão dispersas em água adquirem carga negativa pela adsorção de ânions, principalmente, os íons hidroxila. No mecanismo de ionização, substâncias orgânicas que têm cadeias longas ou presença de grupos carboxila e amino adquirem carga de acordo com o pH do meio. Por exemplo, em mecanismos de ionização, a sílica se torna negativa na água a valores de pH maiores que 2, enquanto moléculas que apresentam grupos carboxila e amino, apresentam cargas negativas em pH maior que 4 (Figura 2), na qual R é o restante da cadeia (SANTOS, 2006; SANTOS et al., 2007; YIN, 2011).

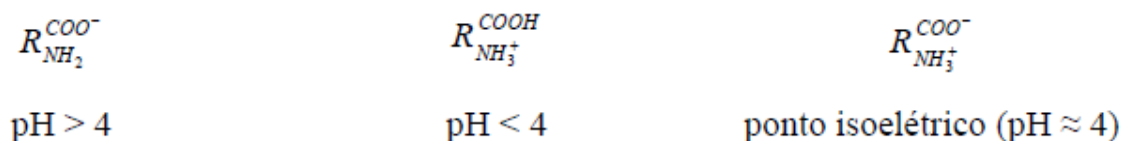


Figura 2 – Características das proteínas de acordo com o pH (Fonte: SANTOS, 2006).

No entanto, quando os colóides adquirem cargas negativas em sua superfície, ocorre um balanço de íons de cargas contrárias presente na água, de modo que o sistema coloidal não apresenta carga elétrica “líquida”. A atração dessas cargas contrárias se deve a presença de forças eletrostáticas e de Wan der Waals que são fortes e servem para evitar o cisalhamento decorrente da agitação térmica. Em torno dessa camada de íons, forma-se a camada difusa. A dupla camada elétrica (camada compacta) é denominada “Camada de Stern”, sendo que o potencial de Nernst (ψ_0) cai linearmente para o potencial de Stern (ψ_s) (PRITCHARD et al., 2010a; SANTOS, 2006). A partir do potencial de Stern, o potencial elétrico cai exponencialmente até zero (distância da superfície da partícula na solução), conforme Figura 3.

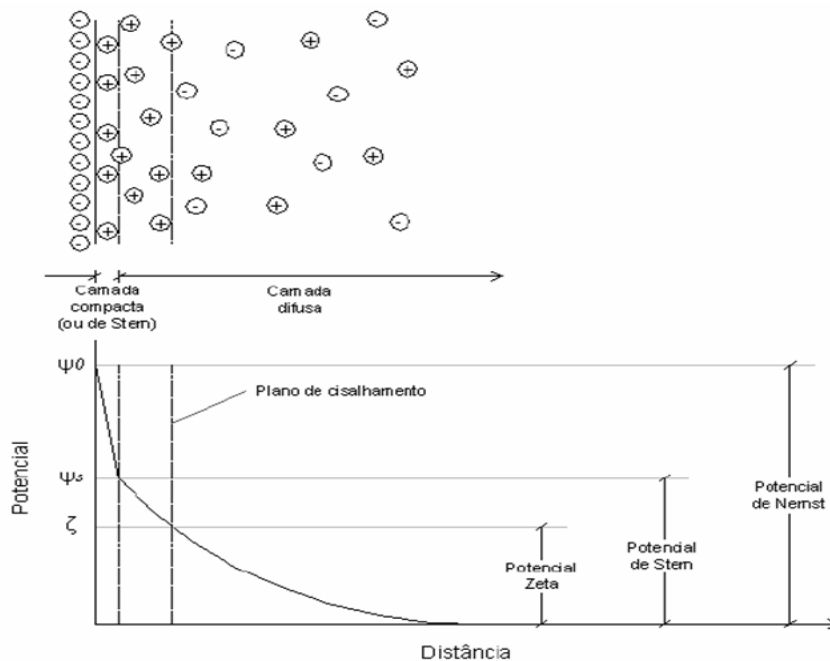


Figura 3 – Modelo de Stern para a dupla camada elétrica (Fonte: SANTOS, 2006).

Quando soluções contendo as partículas coloidais são submetidas à passagem de corrente elétrica, dependendo das cargas dos íons, são atraídas por um dos eletrodos, gerando uma nuvem de íons. O potencial da superfície desta nuvem é denominado de “potencial zeta”, e seu valor deveria ser teoricamente igual ao de Stern, mas isso não ocorre, porque o valor do potencial zeta muda de acordo com a concentração dos íons e do pH. Assim sendo, mesmo com este inconveniente, o potencial zeta pode ser medido e utilizado para indicar a estabilidade de um sistema coloidal (METCALF; EDDY, 2003; SANTOS, 2006).

Então, para desestabilização deste sistema coloidal com as mesmas cargas, a adição de um coagulante deve ser capaz de neutralizar ou superar as forças de repulsão destas partículas. A desestabilização ocorre por meio de 4 mecanismos: a) compressão da camada difusa; b) adsorção e neutralização de cargas; c) adsorção e formação de pontes; e d) varredura. Estes mecanismos podem ocorrer em decorrência do uso de diversos produtos químicos (PAVANELLI, 2001; PRITCHARD et al., 2010a; SANTOS, 2006; YIN, 2011).

Após desestabilização das partículas promovida pela coagulação, tem-se o processo de floculação, nas quais os pequenos flocos e as partículas desestabilizadas se agrupam formando partículas com massa mais elevada para remoção por etapas posteriores. Os processos de remoção utilizados podem ser: sedimentação, filtração direta ou flotação dos flocos. Os parâmetros que definem a densidade e tamanho dos flocos são o gradiente de

velocidade e o tempo de mistura, aliados aos intervenientes no processo de coagulação, sendo os principais fatores que contribuem para a eficiência da floculação. O controle do gradiente de velocidade possibilita os choques entre as partículas do sistema, devendo-se, então, evitar a ruptura dos flocos já formados por consequência destes choques. (CARDOSO et al., 2008; PAVANELLI, 2001; PRITCHARD et al., 2010a; RAMOS, 2005; SANTOS, 2006)

A coagulação/floculação pode ser considerada uma das etapas mais importantes no tratamento físico-químico em um sistema de tratamento de efluentes industriais, pois além de remover materiais coloidais e suspensos, e também, reduzem a quantidade de materiais orgânicos, que influenciam diretamente em parâmetros como DQO e DBO (KATAYON et al., 2006; SARKAR et al., 2006). Dentre os diferentes processos físico-químicos disponíveis, é provavelmente o sistema mais simples e econômico (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). A existência de proteínas (caseína, principalmente com um ponto isoelétrico de 4,6) e um aumento do pH envolvem a precipitação destas espécies. De fato, uma maior remoção de DQO foi avaliada usando FeSO_4 a pH 8,5 do que o FeCl_3 em pH 4,5 quando Rivas e colaboradores (2010) compararam o desempenho de dois coagulantes à base de íons ferrosos e férricos. Esses autores encontraram uma dose ótima de reagente semelhante em ambos os sistemas ($0,25 \text{ g L}^{-1}$). Contudo, a melhor remoção de DBO foi obtida utilizando-se Fe^{2+} em vez de Fe^{3+} . Ambos os sistemas apresentaram fósforo aceitável e remoções de turbidez. Os sobrenadantes ainda mantiveram um significativo caráter biodegradável permitindo uma biodegradação pós-aeróbica com um pequeno tempo de retenção hidráulico.

Também Rivas et al. (2011) verificaram a viabilidade de um processo de precipitação sob condições alcalinas, utilizando cal ou NaOH. Quase 50% de DQO foram removidas durante este processo. Da mesma forma que as etapas de coagulação/floculação com sais de ferro, o sobrenadante foi altamente biodegradável. Além disso, os efluentes de soro de queijo pré-tratados apresentaram um aspecto incolor e inodoro com baixo teor de gordura ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e sólidos suspensos ($60\text{-}80 \text{ mg L}^{-1}$). Os altos valores de nutrientes, como nitrogênio total ($1804,4 \pm 126,2 \text{ mg N L}^{-1}$), cálcio ($402,2 \pm 0,9 \text{ mg L}^{-1}$), magnésio ($14,0 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$), potássio ($272,0 \text{ mg L}^{-1}$), fósforo ($49,7 \text{ mg L}^{-1}$) e DQO ($1804,4 \pm 126,2 \text{ mg L}^{-1}$), sugerem a sua utilização na agricultura (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). A alta salinidade é o fator limitante para o uso agrícola. Ele pode ser utilizado como fertilizante na fertirrigação, após a adição correta com água de

irrigação, de acordo com a tolerância de culturas e necessidades nutricionais (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Nos últimos anos vários estudos foram feitos para utilização de coagulantes poliméricos químicos no intuito de substituir os coagulantes químicos, pois algumas desvantagens destes coagulantes como a geração de grandes quantidades de lodo e de efluentes contendo sais de ferro e alumínio, que podem causar o mal de Alzheimer e câncer no sangue, já são realidades que vem sendo comprovadas (CARDOSO et al., 2008; KATAYON et al., 2005; MADRONA et al., 2010; SARKAR et al., 2006).

Estes trabalhos inicialmente preocuparam-se em substituir ou auxiliar os coagulantes convencionais com o intuito de melhorar a etapa de coagulação/floculação, tanto pela qualidade dos flocos produzidos, quanto pela ausência de metais do lodo gerado (DELGADO; GARXIA; OTERO, 2003; KATAYON et al., 2005; PRITCHARD et al., 2010a; PRITCHARD et al., 2010b).

Os coagulantes poliméricos sintéticos apresentam vantagens sobre os coagulantes inorgânicos. O policloreto de alumínio (PAC) é um dos mais utilizados em tratamentos de efluentes industriais, contendo em sua estrutura cerca de 10–25% de Al_2O_3 , como ingrediente ativo, sendo vantajoso em capacidade de produzir flocos em qualquer faixa de pH, mais eficiente que sais de alumínio na remoção de sólidos e menor geração de lodo (FONSECA, 2011; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003; SARKAR et al., 2006). Delgado et al. (2003) compararam à eficiência de remoção de turbidez de sais de alumínio e do PAC, constando que o PAC removeu 95 % da turbidez comparada com a obtida pelo sal de alumínio. No entanto, o uso do PAC deve ser controlado por causa de produtos clorados e outros subprodutos prejudiciais, oriundos do processamento do polímero, que podem permanecer na água tratada e causar danos na saúde humana (NDABIGENGERESE; NARASIAH, 1998; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003; SARKAR et al., 2006).

Santos et al. (2007) afirmam que um dos aspectos considerados para a escolha do coagulante em determinados países refere-se às características do lodo gerado no tratamento, que depende da qualidade da água bruta e do pré-tratamento químico adotado. Ainda, segundo o referido autor as características físicas e químicas do lodo variam conforme a composição química do coagulante, sendo que problemas relacionados ao manuseio e disposição deste material podem ser minimizados ajustando a etapa de coagulação ou até mesmo promovendo a mudança do coagulante.

Assim, o uso de coagulantes de origem natural tem crescido significativamente, podendo ser de forma isolada ou associada a polímeros, pois são biodegradáveis, não são

tóxicos e poluem menos que coagulantes de origem química, produzindo assim efluentes com menores quantidades de elementos metálicos quando comparado aos coagulantes químicos (KATAYON et al., 2005; MADRONA et al., 2010; PRITCHARD et al., 2010b; VIEIRA et al., 2009).

A quitosana é um composto orgânico natural, derivado da quitina, obtida de exoesqueletos de animais marinhos como lagostas, camarões e caranguejos, as quais apresentam alta afinidade por proteínas, devido à alta densidade catiônica, pela presença de grupos amino em sua estrutura. Pode ser utilizada como coagulante e floculante em tratamentos de efluentes (MEYSSAMI; KASAEIAN, 2005; RENAULT et al., 2009; SARKAR et al., 2006; YIN, 2011). A Figura 4 mostra a estrutura molecular da quitosana.

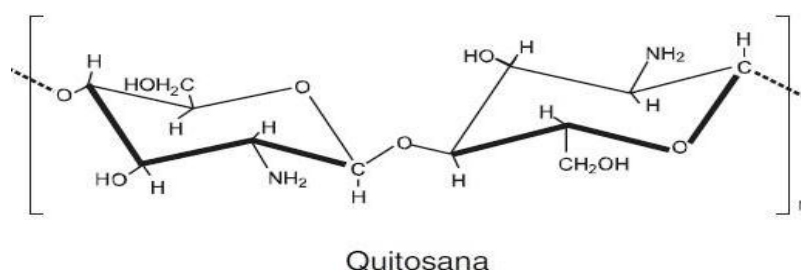


Figura 4 – Estrutura molecular da quitosana (Fonte: FONSECA, 2011).

Sarkar et al. (2006) avaliaram a eficiência de vários tipos de coagulantes em efluentes de laticínios, os tradicionais (sulfato de alumínio e cloreto férrico), poliméricos (PAC) e os naturais (carbóxi-metilcelulose sódica, ácido algínico e quitosana), concluindo que a quitosana foi o mais eficiente na remoção de DQO e sólidos dissolvidos, em baixas concentrações. Na faixa de 10-50 mg L⁻¹ de quitosana, foi constatada redução de 48% de sólidos dissolvidos e 57% de DQO, em pH 4,0. No entanto, há poucos estudos relacionados ao uso deste tipo de coagulante em efluentes de laticínios.

Outros tipos de coagulantes naturais são citados em usos de tratamentos de efluentes e águas residuárias. O tanino vegetal é um coagulante natural extraído das cascas de vegetais, tais como a acácia negra (*Acacia mearnsii de Wild*), goiabeira (*Psidium guajava*), jacarandá-branco (*Platypodium elegans*) dentre outras fontes encontradas no Brasil. Os taninos vegetais são compostos polifenólicos solúveis em água e massa molecular variando entre 500 a 1000 Da. Estas estruturas são capazes de formar complexos com proteínas, outras macromoléculas e compostos minerais (MONTEIRO et al., 2005; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003; PELEGRINO, 2011; TRUGILHO et al., 1997; YIN, 2011). A Figura 5 mostra algumas estruturas de taninos encontradas nas cascas destes vegetais.

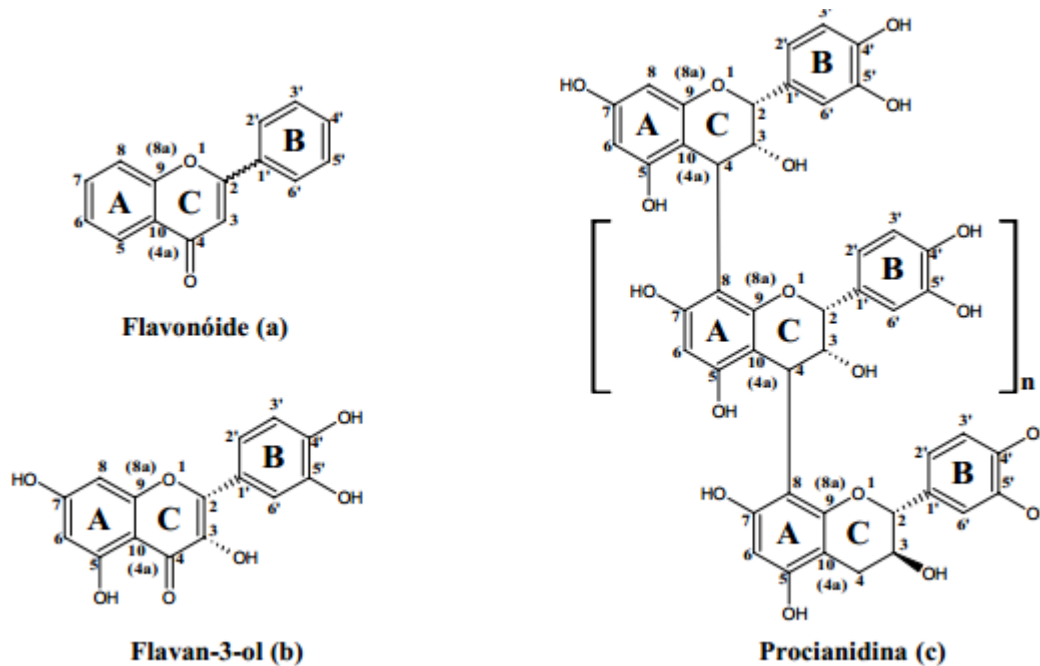


Figura 5 – Fórmulas estruturais de taninos: (a) flavonóide genérico, (b) flavan-3-ol e (c) procianidina (tanino condensado) (Fonte: QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002).

Quando os taninos agem como coagulantes, atuam eliminando a camada de solvatação das partículas coloidais, isso causa a diminuição do potencial zeta acarretando a desestabilização dos colóides, gerando assim os flocos, em faixa de pH de 4,5 a 8,0 (PELEGRINO, 2011).

Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009) empregaram coagulante e floculante a base de tanino (TANFLOC) em efluentes urbanos. Este coagulante removeu quase 100 % da turbidez e atingiu valores de remoção em torno de 50 % para DQO e DBO.

Outros tipos de coagulantes naturais também têm sido utilizados no tratamento de efluentes, destacando-se a *Moringa oleifera*, que é uma espécie perene, da família *Moringaceae*, originária do norte da Índia. A moringa está distribuída em vários países, tais como Egito, Filipinas, Tailândia, Malásia, Paquistão, Cingapura, Jamaica, Nigéria e Brasil (BEZERRA; MOMENTÉ; MEDEIROS FILHO, 2004; CARDOSO et al., 2008; PRASAD, 2009; PRITCHARD et al., 2010b). A Figura 6 mostra a árvore, as vagens e as sementes de *Moringa oleifera*.



Figura 6 – Fotografia da árvore (a), das vagens (b) e das sementes com casca (c) de *Moringa oleifera* (Fonte: PRITCHARD et al., 2010b).

As sementes também são utilizadas na clarificação de águas turvas. Estudos mostraram eficiência na remoção da turbidez e cor aparente de, respectivamente, 90% e 96% em média, nos processos de filtração lenta e sedimentação, com solução à base de *Moringa oleifera* 500 mg L⁻¹ (KATAYON et al., 2005; PATERNIANI; MANTOVANI; SANT'ANNA, 2009).

Bezerra, Momenté e Medeiros Filho (2004) e Katayon *et al.*, (2006) estudaram as condições ambientais que interferem na qualidade das sementes durante seu armazenamento. Na avaliação do desempenho das sementes na redução de turbidez da água, as sementes refrigeradas mostraram maior eficiência quando armazenadas por até cinco meses. No entanto, quando armazenada sob condições não controladas, as sementes demonstraram eficiência reduzida para a remoção de da turbidez quando comparadas às sementes armazenadas sob refrigeração.

O uso da *M. oleifera* em tratamentos de água pode ser aplicado como em processos de adsorção da carga orgânica (VIEIRA et al., 2010) ou pela obtenção de um extrato coagulante da semente (MADRONA et al., 2010; OKUDA et al., 1999). As vantagens do extrato da semente de moringa está no envolvimento de tecnologias simples nas quais profissionais não qualificados podem operar, facilidade de manuseio, além de um extrato biodegradável (NDABIGENGERESE; NARASIAH, 1998; VIEIRA et al., 2010).

Por mais de 30 anos tem sido reportado o uso do pó de *Moringa Oleifera* como coagulante. Para os coagulantes que podem ser extraídos da *M. Oleifera* ainda não se sabe

exatamente qual a natureza exata desses compostos. A extração pode ser feita com água, resultando em compostos de características protéicas, sendo, uma proteína solúvel em água com massa molecular de 12–14 kDa, com ponto isoelétrico (pI) entre 10,0 e 11,0 em valores de pH (NDABIGENGERESE; NARASIAH; TALBOT, 1995). Outros autores reportaram que a proteína ativa possui massa molecular de 6,5 kDa e pI maior que 10,0 (GHEBREMICHAEL et al., 2005). Por outro lado, vários autores reportaram que em extração salina, o componente ativo não era uma proteína, lipídio ou carboidrato, mas um polieletrólito orgânico com massa molecular de 3,0 kDa, sugerindo que a extração em fase aquosa e a salina podem gerar componentes de naturezas diferentes (OKUDA et al., 2001). As sementes de moringa secas podem ser utilizadas com casca ou descascadas, sendo reportado que as descascadas apresentam mais atividade (NDABIGENGERESE; NARASIAH; TALBOT, 1995). Contudo, ainda existem poucos estudos relacionados à utilização da *Moringa oleifera* em tratamento de efluentes.

Okuda et al. (1999) realizaram a extração das sementes de moringa em soluções de sais como cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), nitrato de sódio (NaNO₃) e nitrato de potássio (KNO₃) e água como controle. Os autores verificaram que a extração salina com quaisquer dos sais avaliados permitiram a obtenção de maiores quantidades de proteína coagulante comparada com a solução aquosa. Dentre os sais, o NaCl, com concentração de 1 mol L⁻¹, foi o mais eficiente na remoção da turbidez de água sintética (água com turbidez simulada – 10 g de caolin por litro de água).

Madrona et al. (2010) avaliaram a extração salina com cloreto de potássio (KCl) em várias concentrações e solução aquosa das sementes de *Moringa oleifera*, mostrando que a extração do agente coagulante das sementes feita com solução de KCl 1 mol L⁻¹ gerou uma quantidade maior de proteína quando comparado com o controle e que a remoção da turbidez de água bruta do Rio Pirapó, Maringá/PR, foi de 96% contra 52%, respectivamente.

Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) utilizam membranas para realizar o fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferente. De acordo com Mulder (1996), o objetivo principal dos processos de separação por membranas (PSM) é a separação, concentração e/ou purificação de qualquer componente presente, sendo atingido pela capacidade da

membrana em transportar um determinado componente da fase de alimentação que qualquer outro presente. Isto ocorre pela diferença das propriedades físico-químicas da membrana e dos componentes que a permeiam.

Os PSM são tidos como processos novos em vista dos processos clássicos de separação (filtração, absorção, centrifugação, extração por solvente, dentre outros), pois encontraram aplicações industriais intensas a partir de 1970 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). As membranas, de maneira geral, podem ser definidas como uma barreira seletiva que separa duas fases e que, restringe total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (MULDER, 1996). Na prática, processos combinados, envolvendo processos clássicos e PSM, cada qual atuando na faixa em que é mais eficiente, têm se mostrado mais vantajoso do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A Figura 7 apresenta as características dos diferentes processos de separação, em função do tamanho e das características das espécies.

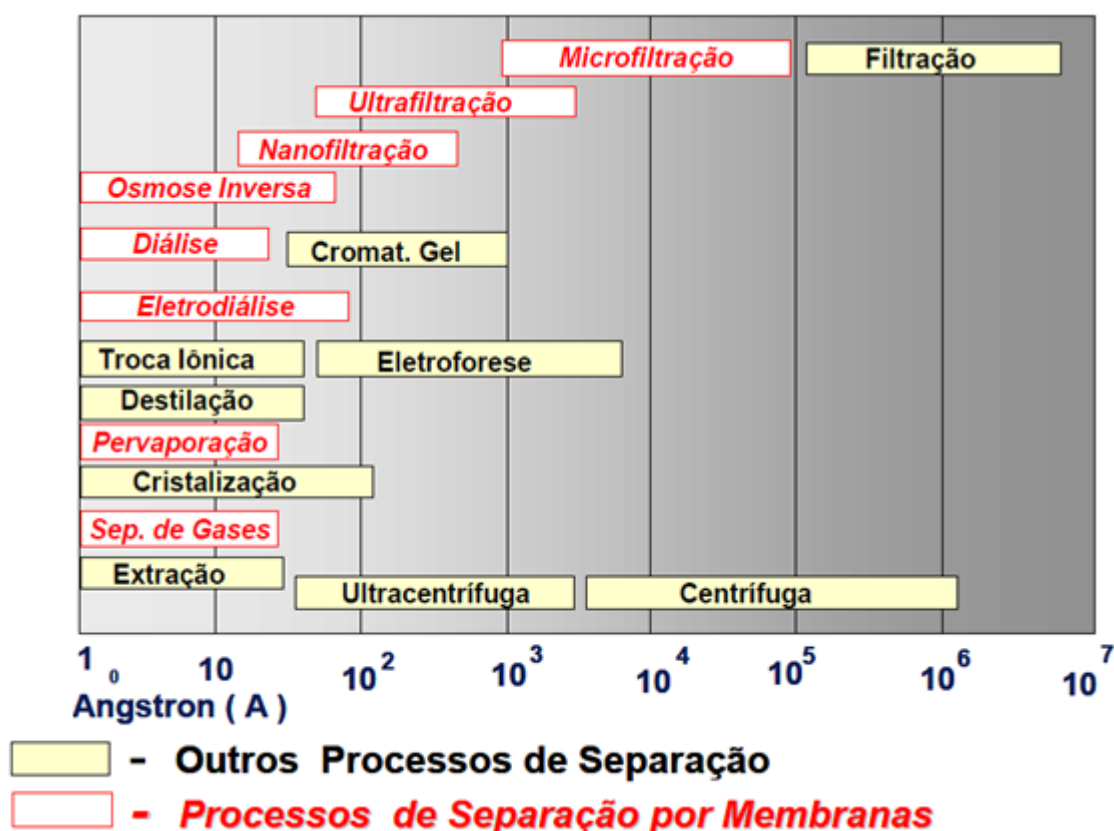


Figura 7 – Características dos processos com membranas e clássicos, de acordo com o tamanho das partículas a serem separadas (Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas apresentam diferentes morfologias em função das aplicações a que se destinam, podendo, de modo geral, ser classificadas em duas grandes categorias: densas

e porosas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996). As características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana, como porosa ou densa (MULDER, 1996). A Figura 8 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais das membranas comerciais.

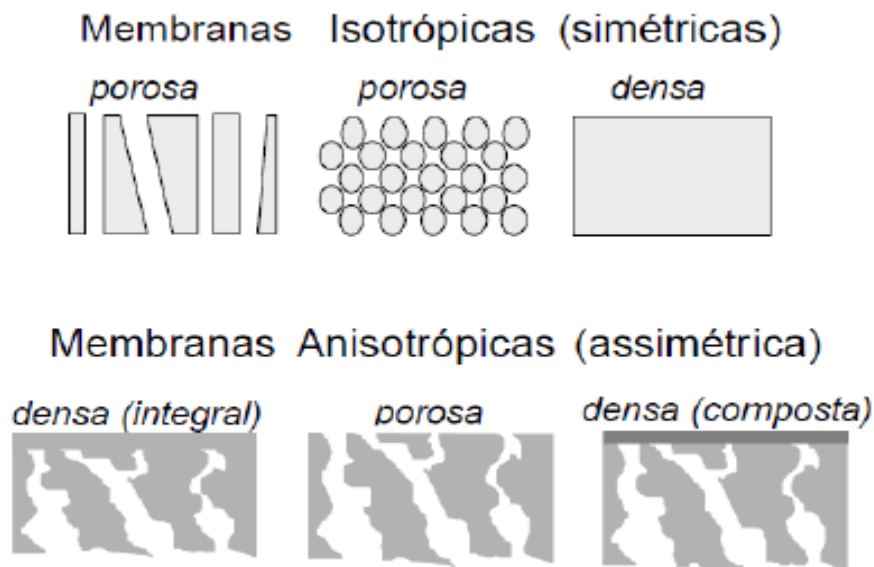


Figura 8 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de membranas sintéticas (Fonte: Adaptado de MULDER, 1996).

De acordo com Mulder (1996), as membranas podem ser classificadas em isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), dependendo de sua característica morfológica ao longo da seção transversal. As membranas anisotrópicas apresentam uma região superior muito fina ($< 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana, é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma, conforme representado na Figura 9. Os processos comerciais de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

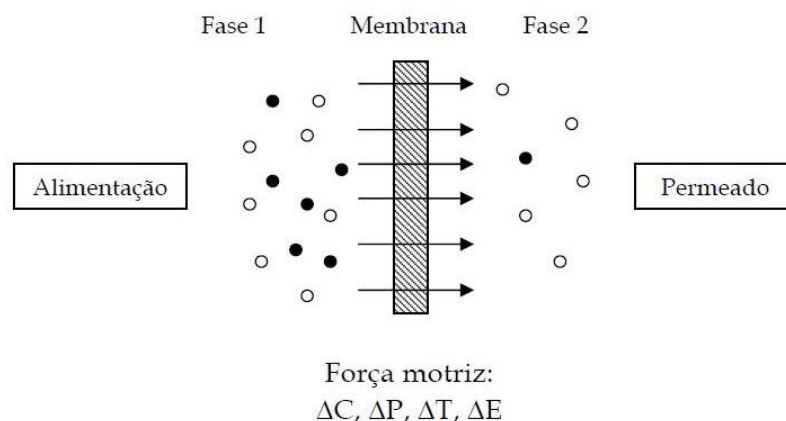


Figura 9 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas (Fonte: MULDER, 1996).

Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, isotérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

A capacidade seletiva em processos de separação que utilizam membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D). Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo da força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, sendo o fluxo permeado destes processos fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Neste caso as espécies se difundem, no meio em que se encontram, através da estrutura da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme

polimérica (etapa de natureza cinética), como é o caso da osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

A microfiltração (MF) separa as partículas de diferentes tamanhos com aplicação de um gradiente de pressão de 0,1 a 3,5 bar (força motriz). A faixa de MF compreende partículas com tamanhos de 10 a 0,1 μm , então pode-se dizer que é um processo eficiente para reter partículas em suspensões e emulsões (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

O processo de ultrafiltração (UF) trabalha na faixa de tamanho de poro de 0,1 a 0,001 μm , separando substâncias com massas moleculares de aproximadamente 500 a 300.000 Daltons que ficam retidas sobre a superfície da membrana. A UF é usada para concentrar ou fracionar macromoléculas (carboidratos, biomoléculas, polímeros e partículas coloidais), parcial ou totalmente, nas quais moléculas menores que a faixa de trabalho da membrana passam livremente pela membrana. A força motriz, como na MF, é baseada no gradiente de pressão (1,0 – 7,0 bar) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

Os sistemas de MF e UF podem ser operados de duas formas distintas: por filtração convencional, em que a alimentação é forçada perpendicularmente à superfície da membrana (*dead end filtration*) e por filtração tangencial, em que a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana (*cross flow filtration*) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006), de acordo com a Figura 10.

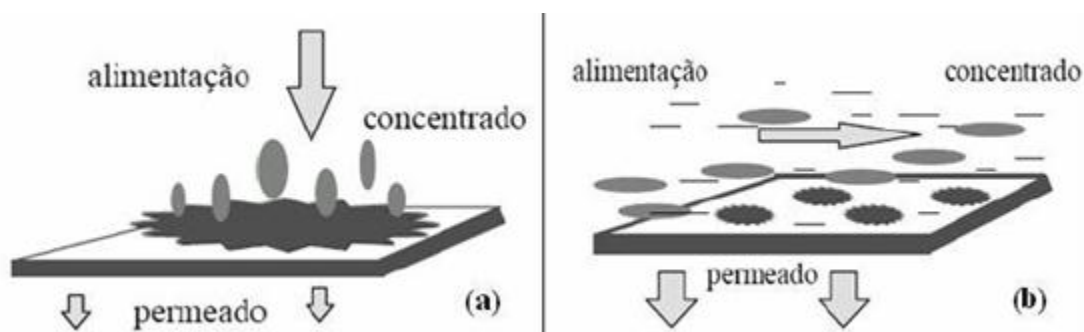


Figura 10 – Modos operacionais usados em PSM: filtração convencional (a) e tangencial (b) (Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os PSM existentes são amplamente utilizados na indústria de alimentos em aplicações que envolvem desde a purificação e concentração de substâncias até em tratamentos de efluentes, sendo que no setor de laticínios, estas tecnologias têm sido bastante usadas, desde a década de 70 (LEITE; VAITSMAN; DUTRA, 2006).

Vourch et al. (2008) trataram efluentes de laticínios utilizando apenas etapas sequenciais de processos com membranas de osmose inversa com objetivo de reuso da água. Os efluentes foram tratados até recuperação de 90-95 % da água, com fluxo médio de $11 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a redução de COT foi de 76-100 %, obtida a partir da remoção da lactose e condutividade menor que $50 \mu\text{S cm}^{-1}$, pela redução da concentração dos íons Na^+ , K^+ e Cl^- . Com a qualidade alcançada, a água purificada pode ser utilizada para algumas aplicações, como aquecimento, resfriamento e limpeza.

Brião e Tavares (2007) avaliaram membranas de ultrafiltração com diferentes tamanhos de poros para a recuperação de nutrientes do efluente de laticínios, procurando avaliar o comportamento de fluxo e a remoção de parâmetros, como DQO, proteínas e gorduras. Uma membrana era espiral de 5-8 kDa e a outra era uma membrana tubular de 30-80 kDa. Os resultados demonstraram uma remoção de DQO próxima de 75%, separando, no entanto, proteínas na faixa de 97% e gorduras na faixa de 91% a 93%. Os fluxos obtidos foram de $18 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a membrana espiral e $50 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a membrana tubular.

Afonso, Ferrer e Bórquez (2004) estudaram a viabilidade econômica e técnica de membranas de UF e NF para a recuperação de proteínas em efluentes de pescados. Os autores observaram a retenção de proteínas na UF foi de 49-62%, dependendo das condições e para NF foi de 66% de retenção, concluindo que este sistema é viável economicamente para aplicações industriais.

Para o setor de laticínios, as membranas podem extrair do leite e/ou soro certos componentes com atividades biológicas, funcionais e nutricionais de interesse. (LEITE; VAITSMAN; DUTRA, 2006).

Cisse et al. (2010) relataram o emprego de membranas de MF como alternativa a pasteurização e esterilização (a frio) parcial dos alimentos, pois retêm os microrganismos durante a operação. A UF é utilizada, por exemplo, nas indústrias de laticínios para o processamento do leite integral, semidesnatado ou desnatado, inclusive na recuperação de lactose, padronização dos diversos tipos de leite, concentração do leite para fabricação de queijos dentre outros (LEITE; VAITSMAN; DUTRA, 2006).

Chollangi e Hossain (2007) estudaram o fracionamento de efluente de laticínio rico em lactose e proteínas utilizando uma etapa de UF. Os pontos de corte das membranas de UF foram de 3, 5 e 10 kDa, removendo, respectivamente, 70-80 %, 85-90 % e 100 % de lactose do permeado.

Cuartas-Uribe et al. (2009) avaliaram a separação da lactose de soro de leite ultrafiltrado por NF. Os autores utilizaram membrana de NF com ponto de corte entre 150 e 300 Da, avaliando três modos de operação (recirculação, concentração e diafiltração¹ contínua). Os resultados mostraram valores de rejeição da lactose nos três modos estudados superiores a 80%.

Os principais problemas relacionados aos processos de microfiltração e ultrafiltração são a polarização de concentração e o *fouling* que causam diminuição do fluxo permeado (MULDER, 1996). A polarização de concentração é caracterizada pelo aumento da concentração de solutos próximos à região da superfície da membrana, que é muito superior à concentração do fluxo de alimentação. O efeito da polarização não pode ser evitado, mas pode ser controlado pelas condições operacionais, como pressões baixas e alta turbulência na superfície da membrana, isso faz com que o fluxo permeado seja mais elevado, o que é um fator importante nos processos de MF e UF. O *fouling* é a deposição indesejável, podendo ser de maneira reversível ou irreversível de partículas dissolvidas, suspensas ou coloidais na superfície da membrana, por meio de processos de adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta (BERGAMASCO et al., 2011; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996).

O uso de coagulantes antes da aplicação de membranas em efluentes tem sido feito para controlar o *fouling* e melhorar a produtividade da membrana. A etapa de coagulação/floculação é um pré-tratamento muito importante, pois reduz os materiais suspensos e coloidais que contribuem para aumento da turbidez e para a redução de materiais orgânicos que influenciam na DQO e DBO (BERGAMASCO et al., 2011; SARKAR et al., 2006).

Como exemplo, Bergamasco et al. (2009) trataram águas superficiais utilizando quitosana como coagulante e floculante seguido de microfiltração com membrana de tamanho de poro de 0,1 µm. Na etapa de coagulação/floculação foram removidos 9% de (carbono orgânico total) COT e 65% do ferro, mas quando foi posteriormente realizada a etapa de microfiltração, as reduções foram superiores a 47% de COT e 100% de ferro.

¹ Alimentação contínua de solvente igual à vazão do permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A oxidação na presença de radicais livres altamente oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) possibilita a obtenção de taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; MANENTI et al., 2009; OPPENLÄNDER, 2003). Os radicais hidroxila são espécies oxidantes altamente reativas de vida curta com potencial de redução de 2,8 V, abaixo apenas do potencial do flúor (3,03 V). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos POAs. Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLÄNDER, 2003).

Os POAs têm sido estudados intensivamente há algumas décadas para a degradação de poluentes orgânicos. O grande atrativo dos POAs é a possibilidade de conseguir oxidação ou mineralização total da grande parte dos compostos orgânicos em temperaturas e pressões ambientes e uma das suas mais importantes características é a redução da toxicidade e aumento de biodegradabilidade do efluente (ANDREOZZI et al., 1999; GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLÄNDER, 2003; RIZZO, 2011). A Figura 11 mostra as principais linhas de POAs utilizadas para tratamento de efluentes gasosos e líquidos.



Figura 11 – Famílias de POAs utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos (Fonte: OPPENLÄNDER, 2003).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações de oxidantes fortes como o H_2O_2 , O_3 , semicondutores (TiO_2 e ZnO), radiação UV e ultrassom (RIZZO, 2011). Os processos que utilizam catalisadores sólidos são denominados heterogêneos, enquanto os outros são homogêneos (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003). A Tabela 8 classifica os POAs mais empregados para a geração de radicais hidroxila.

Tabela 8 – Classificação dos POAs mais empregados para a geração de radicais hidroxila.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O_3/UV	O_3/OH	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	Eletro-fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		

Fonte: Adaptado de Morais (2005).

Embora, os POAs possuam vantagens significativas sobre os tratamentos convencionais, alguns sistemas ainda não podem ser aplicados em larga escala, pois apresentam limitações, quanto aos custos da geração de radiação UV, dos reagentes empregados. Os POAs são indicados para conteúdos de DQO de até 5 g L^{-1} , uma vez que em conteúdos mais elevados requerem quantidades muito grande de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (ANDREOZZI et al., 1999; RIZZO, 2011).

Como os oxidantes auxiliares apresentam propriedades de absorção distintas, conforme os POAs citados anteriormente, estes empregam uma banda espectral específica, desde a faixa do UV de vácuo até uma parte do espectro visível para a geração dos radicais hidroxila (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLÄNDER, 2003). A Figura 12 mostra a classificação dos POAs fotoquímicos de acordo com faixa de comprimento de onda.

Para os processos que utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução com o efluente a ser tratado deve ser irradiado com radiação UV na faixa de 200-300 nm, resultando em um rendimento quântico de 0,98 ($\Phi = 0,98$) para geração de radicais hidroxila em 253,7 nm, em solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 25 °C. Em outras palavras, nestas condições são gerados 0,98 mols de $\bullet\text{OH}$ para cada mol de fótons absorvidos na solução, representado na Equação (1) a seguir (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLÄNDER, 2003; RIZZO, 2011):

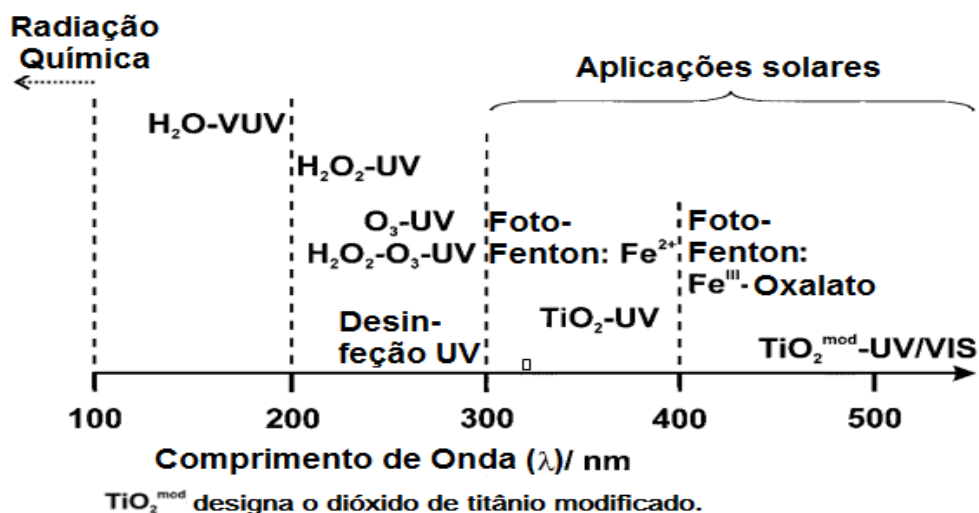
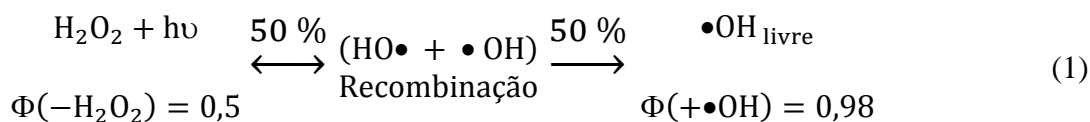


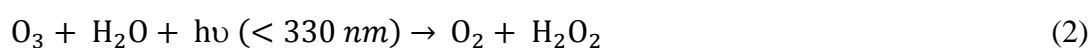
Figura 12 – Classificação dos POAs de acordo com as faixas de comprimento de onda ativas e domínios espectrais de excitação (Fonte: OPPENLÄNDER, 2003).



A absorção dos fótons UV pelo H_2O_2 gera radicais hidroxila [Equação (1)] que reagem rapidamente e de forma não seletiva, para formar compostos mais simples, tais como CO_2 , H_2O e outros compostos inorgânicos. Quando o H_2O_2 está em excesso, a taxa da reação é diminuída devido à recombinação dos radicais hidroxila com o próprio peróxido (ANDREOZZI et al., 1999; OPPENLÄNDER, 2003).

Guerra Filho (2007) realizou tratamento de efluentes de laticínios empregando o POA UV/ H_2O_2 associado a tratamento biológico (lodo ativado). Utilizando diluições de 1:1 e 1:2 foram alcançadas reduções de DQO de 58,0 e 58,8% após tratamento com POA, respectivamente, e de 93,3% e 89,6% para o tratamento combinado com POA e tratamento biológico, respectivamente.

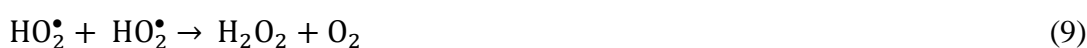
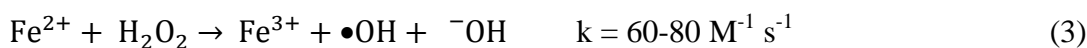
De maneira alternativa, no entanto menos comum, o ozônio é decomposto fotoquimicamente em água por meio de irradiação com comprimento de onda menor que 330 nm. O oxigênio nascente é inserido na ligação OH da água para formar o H_2O_2 , de acordo com a Equação (2), e com a irradiação constante é decomposto gerando o radical hidroxila, conforme a Equação (1). A degradação de compostos orgânicos ocorre através de mecanismo direto (reação nucleofílica ou cicloadição) ou indireto, mediado por radical hidroxila formado pela decomposição do ozônio (ANDREOZZI et al., 1999; GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLÄNDER, 2003).



Assim como o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, este sistema tem uma larga aplicação para degradação de compostos orgânicos. Entretanto, a baixa solubilidade do ozônio em água e sua baixa seletividade limitam a aplicação deste método (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLÄNDER, 2003).

Almeida et al. (2004) avaliaram o uso do processo de ozonização em soro de leite oriundo da produção de queijo. Foram utilizadas concentrações de ozônio de 7 e 14 mg L^{-1} e variação no pH inicial do soro, de 4,0 e 10,0. Os autores concluíram que o processo de ozonização tanto direto como indireto não foi suficiente para a remoção da carga orgânica presente no soro, em nenhuma das condições estudadas. O principal problema é que o soro é constituído de elevadas quantidades de carga orgânica, sendo necessária a utilização de técnicas complementares para remoção gradual desta carga orgânica.

Dos POAs utilizados ainda pode-se destacar a geração de radicais hidroxila pela reação de Fenton, em que o H_2O_2 é decomposto pela ação do catalisador de Fe^{2+} em meio ácido (ANDREOZZI et al., 1999; GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; OPPENLANDER, 2003; RIZZO, 2011). O mecanismo, conforme Pignatello, Oliveiros e Mackay (2006), é mostrado pela sequência das Equações de (3) a (10). Os íons Fe^{3+} formados também podem decompor o H_2O_2 , no entanto com velocidade mais lenta. Embora, a velocidade seja menor com Fe^{3+} , a remoção global dos contaminantes é indiferente. Na ausência de substâncias que podem ser oxidadas, o H_2O_2 pode ser decomposto cataliticamente pelo ferro em água e oxigênio, de acordo com a Equação (10), no entanto esta reação desaparece quando o contaminante está presente no meio.



O peróxido de hidrogênio pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), com um menor potencial de redução, que pode reagir com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , em velocidades menores, prejudicando a degradação do substrato (NOGUEIRA et al., 2007).

As reações do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com os compostos orgânicos ocorrem por meio de abstração de hidrogênio [Equação (11)], adicionando-se em ligações duplas [Equação (12)] ou em anéis [Equação (13)]. As Equações (11) e (12) são irreversíveis, mas a Equação (13) é reversível (PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006).



A sequência de Equações (3) a (9) demonstra o mecanismo da reação de Fenton, mas Walling (1975) propôs uma reação que simplifica mecanismo de degradação, demonstrado na Equação (14) (PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006).



Em condições de pH fortemente ácidas, na presença de solução contendo H_2O_2 e contra-íons não complexantes (ClO_4^- , NO_3^-), o ferro III é encontrado na forma $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, denominada de íon hexaaquo e à medida que o pH aumenta, este íon sofre extensiva hidrólise, que depende do contra-íons, força iônica e da concentração de ferro, finalizando na precipitação de óxi-hidróxidos férricos amorfos. O pH interfere diretamente na velocidade de degradação do composto orgânico, sendo a faixa de pH ideal de 2,5 a 3,0. Para valores de pH menores que 2,5, como a concentração de H^+ é alta, este acaba sequestrando radicais hidroxila e para valores maiores que 5,0 pela formação de óxi-hidróxidos férricos, causando assim a diminuição na eficiência do processo (ANDREOZZI et al., 1999; OPPENLÄNDER, 2003; PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006). A Figura 13 mostra as espécies de complexos de ferro de acordo com o pH.

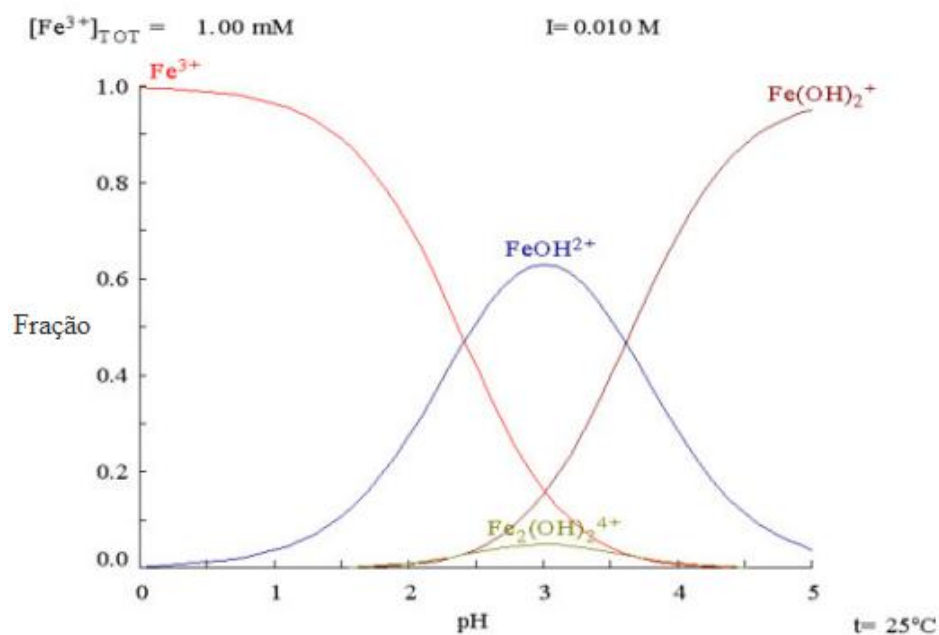
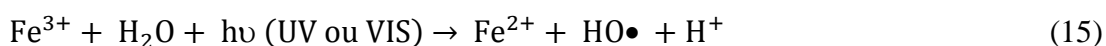


Figura 13 – Especiação dos complexos de Fe^{3+} de acordo com o pH (Fração relativa à concentração total de Fe^{3+} - $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, 25°C).²

O processo Fenton apresenta limitações quanto à faixa de pH ideal, então novos estudos discutem o emprego de complexos de ferro como alternativa ao processo tradicional, podendo assim ser trabalhado em valores de pH próximos da neutralidade (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003; PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006).

A reação de Fenton tem função dupla, em um primeiro momento pela oxidação dos compostos orgânicos e um segundo momento como coagulante, devido às propriedades coagulantes dos íons férricos. O reagente de Fenton é de baixo custo, favorece a formação de radicais hidroxila, de elevado poder oxidante, além de possibilitar o tratamento *in situ*, sendo sua principal vantagem com relação aos outros POAs (ANDREOZZI et al., 1999; GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003).

A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a Equação (15). Essa reação de fotorredução de íons férricos, também conhecida por reação de foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante $k = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ANDREOZZI et al., 1999; OPPENLANDER, 2003; PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006).



² TEIXEIRA, A. C. S. C. Notas da aula 5 do curso de Tratamento de Efluentes Industriais: Processos Avançados.

O pH exerce influência tanto na eficiência quanto na absorvância dos íons Fe^{3+} , que pode se estender até a região do visível devido à formação de espécies hidroxiladas e, assim, apresentar maior absorção na região do visível (400–780 nm) (NOGUEIRA et al., 2007; OPPENLÄNDER, 2003).

A transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT) consiste da promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal e ocorre através da irradiação de íons Fe^{3+} . Estes íons são reduzidos a Fe^{2+} e formam radical hidroxila pela oxidação do ligante, com rendimento quântico ($+\text{Fe}^{2+}$) igual a 0,195 e coeficiente molar igual a $2300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 310 nm (OPPENLÄNDER, 2003; NOGUEIRA et al., 2007; PAPIĆ et al., 2009). Na presença de H_2O_2 os íons Fe^{2+} formados reagem com o oxidante dando sequência ao processo Fenton [Equação (3)], sendo esta uma reação catalítica e a regeneração de Fe^{2+} ocorre por um ciclo estabelecido (OPPENLÄNDER, 2003; PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006).

Os processos Fenton/foto-Fenton podem ser utilizados como único, pré ou pós-tratamento de efluentes e também combinados a processos físico-químicos como acontece em vários seguimentos industriais, em que o material particulado é primeiramente removido do efluente e depois são aplicados os processos Fenton/foto-Fenton para remoção de cor, DQO, COT, odor e entre outros (NOGUEIRA et al., 2007).

Para a remoção de altas cargas orgânicas, características de efluentes de laticínios, o processo foto-Fenton é muito eficaz. De acordo com Dalla Villa, Silva e Pupo-Nogueira (2007), a quantidade de ferro presente nestes efluentes não é suficiente para promover a degradação, sendo necessária a adição de ferro solúvel. Os autores afirmaram que velocidade da degradação aumenta com aumento da concentração de ferro.

Martins et al. (2010) estudaram o uso de processo Fenton após tratamento biológico para degradação de efluentes de soro de queijo. Aplicando planejamento fatorial para atingir uma condição ótima de tratamento, com as variáveis de controle H_2O_2 e razão mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, avaliando as respostas de redução de COT e DQO. Por meio deste planejamento, os melhores valores de redução de COT e DQO foram de 92,1% e 96,0%, conforme a condição experimental 4 ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ M}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 2$).

Manenti et al. (2009) avaliaram o processo foto-Fenton com irradiação artificial para remoção de constituintes orgânicos de efluentes de indústrias de processamento de subprodutos de alimentos. Os autores aplicaram planejamento de experimentos do tipo fatorial 2^3 para otimizar este processo, avaliando a influência na DQO, cor e turbidez. A melhor condição do processo foto-Fenton foi quando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2

foram, respectivamente, 0,26 g L⁻¹ e 22,0 g L⁻¹, a pH inicial de 3,0, constatando a remoção de 93% na DQO, 95% na cor e 98% na turbidez com apenas 10 minutos de reação.

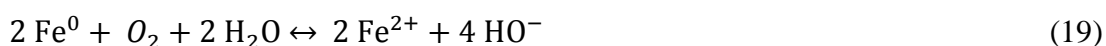
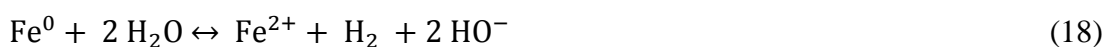
Processos Redutivos

Os POAs apresentam entraves para decomposição de compostos que apresentam centros deficientes de elétrons, pois a reação do radical hidroxila é bem mais lenta. No entanto, os processos com aplicação de radiação UV ou visível apresentam-se deficientes para a degradação de substratos com grande quantidade de sólidos suspensos (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA, 2006).

Uma das tecnologias que vêm sendo estudadas para a degradação de poluentes recalcitrantes é a da utilização do ferro metálico devido à abundância do metal na crosta terrestre, baixa toxicidade, baixo custo, sua efetividade como agente redutor e reutilização do ferro, dispensando processos de remoção que se fazem necessários nos processos Fenton/foto-Fenton, considerando que a concentração limite de ferro permitido pela legislação é de 15 mg L⁻¹ (EPOLITO et al., 2008).

Para a degradação de compostos de maior resistência pode ser empregado o ferro metálico, que apresenta um potencial padrão de redução para o Fe²⁺ de -0,44 V, potencial relativamente forte frente a uma série de substâncias e muitas delas orgânicas. O sistema atua como gerador constante de íons Fe²⁺ os quais podem ser utilizados em reações do tipo Fenton (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA, 2006).

A reação de oxidação do ferro a ferro (II) se comporta como uma semi-reação anódica de um processo eletroquímico [Equação (16)]. A reação catódica depende do tipo de aceptores de elétrons presentes. Em condições anaeróbias, os aceptores são H₂O e H⁺, cujas reduções geram HO⁻ e H₂, sendo representadas pelas Equações (17) e (18). Quando, as condições são aeróbias tem-se o O₂ comoceptor produzindo somente HO⁻, conforme a Equação (19) (PEREIRA; FREIRE, 2005).

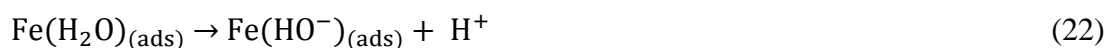


Conforme as condições das reações catódicas há um aumento no valor do pH se os sistemas não forem tamponados. Entretanto, este efeito é mais pronunciado sobre condições aeróbias, pois a aumento do pH favorece a formação de precipitados de hidróxido de ferro, os quais podem eventualmente formar uma camada sobre a superfície do metal e inibir sua reatividade (PEREIRA; FREIRE, 2005). A presença de substâncias que se depositam na superfície do ferro metálico influencia bastante no processo, necessitando ser frequentemente lavada por um ácido a fim de retirar óxidos de ferro que possam estar depositados (SOUZA, 2006).

Quando o Fe^0 é utilizado como fonte para o processo Fenton e foto-Fenton esse processo é chamado de Processo Fenton Avançado (AFP – *Advanced Fenton Process*) que, substitui os sais de ferro por ferro metálico evitando a adição desnecessária de cargas aniônicas no sistema aquático e podendo diminuir significativamente as concentrações residuais de íons Fe^{2+} no efluente tratado e ainda promover a rápida redução dos íons Fe^{+3} a Fe^{+2} na superfície do Fe^0 [Equação (20)] (BREMNER et al., 2006; KUŠIĆ; BOŽIĆ; KOPRIVANAC, 2007; ZHANG et al., 2009).

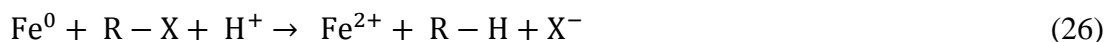


O preço do reagente de ferro e sua efetividade na degradação de contaminantes ambientais também favorecem o emprego deste processo redutivo. A sequência principal de reações que ocorre a partir do ferro zero é apresentada a seguir (SOUZA, 2006):



A redução de muitos contaminantes orgânicos e inorgânicos pode estar associada ao processo de oxidação do ferro no qual esses contaminantes são transformados em menos tóxicos ou isentos de toxicidade. Por exemplo, quando o sistema com Fe^0 é empregado, haletos de alquila podem sofrer dealogenação redutiva com potencial de

redução variando entre + 0,5 e + 1,5 V (em pH 7) (BERGENDAHL; THIES, 2004; PEREIRA; FREIRE, 2005), demonstrado pela Equação (26).



Os elétrons gerados a partir da oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} também podem ser capturados por espécies oxidantes presentes no meio reacional (LIAO; KANG; HSU, 2003). Na presença do H_2O_2 , hipoteticamente, há a oxidação do Fe^0 para Fe^{2+} conforme a Equação (27) (BERGENDAHL; THIES, 2004).



Por isso, a combinação dos processos redutivos e oxidativos (processo redox), que é dada pela passagem do Fe^0 a $\text{Fe}^{2+/3+}$ através da oxidação do Fe^0 pela água [Equações (18) e (19)] e pelo H_2O_2 [Equação (27)] (processo redutivo), o ferro oxidado (íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) decorrente do processo redutivo, é sequencialmente aproveitado como fonte de íons ferro para os processos Fenton [Equações (3) e (5)] e foto-Fenton [Equação (15)] (processos oxidativos) podendo assim obter uma excelente sinergia e realizar a degradação e/ou mineralização a níveis muito significativos de uma série de recalcitrantes (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

2.4.2) Tratamentos biológicos

Segundo Metcalf e Eddy (2003) os objetivos do tratamento biológico de águas residuárias são a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis e estabilização da matéria orgânica e, em muitos casos, a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Esses objetivos são alcançados pela atividade de diversos microorganismos, principalmente bactérias.

Em termos de sua função metabólica, os processos biológicos podem ser classificados como anaeróbios, aeróbios e facultativos (METCALF; EDDY, 2003). Em cada processo, há diferenças quanto ao crescimento biológico (suspenso ou aderido), quanto ao fluxo (contínuo ou intermitente) e quanto às características hidráulicas (mistura completa, fluxo de pistão ou fluxo arbitrário) (MENDONÇA, 2002).

Uma forma de digestão anaeróbia, a lagoa anaeróbia permite que a matéria orgânica seja degradada gradativamente em estruturas menores, possuindo profundidade de 4,0 a 5,0 m, pois assim reduzem a possibilidade de solubilização do oxigênio da superfície nas camadas mais profundas da lagoa. A carga orgânica deve ser muito elevada para que o consumo de oxigênio seja muito superior a taxa de produção de biomassa, criando, portanto, ambientes estritamente anaeróbios (MORAIS, 2005). Omil et al. (2003) trataram efluentes de laticínios em um reator com filtro anaeróbio de 12 m³ e posteriormente em reatores batelada sequenciais que totalizam 28 m³. O carregamento inicial de 5–6 kg DQO m⁻³ d⁻¹ no reator com filtro anaeróbio, sendo que após o tratamento a remoção de DQO foi maior que 90 % e quando este resíduo é tratado nos reatores batelada sequenciais a DQO é menor que 200 mg L⁻¹.

Dentre os tratamentos biológicos aeróbios destaca-se o processo por lodo ativado, quando há fornecimento de oxigênio para que os microrganismos degradem a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, gerando gás carbônico, água e flocos biológicos (LIU, 2003).

Alguns estudos têm sido realizados em condições aeróbias para tratar efluentes brutos de queijo, principalmente por lodo ativado (FANG, 1991; MARTINS et al., 2010; RIVAS et al., 2010; RIVAS; PRAZERES; CARVALHO, 2011), com altas eliminações principais indicadores de contaminantes. Na maioria dos casos o processo tem sido realizado por meio de altos tempos de retenção hidráulicos (TRHs) (8 dias). Os altos TRHs às vezes envolvem limitações nas taxas de transferência de oxigênio (GUTIÉRREZ; ENCINA; POLANCO, 1991). O efluente biodegradado obtido apresentou uma DQO residual superior ao limite legal.

Fang (1991) relatou uma reduzida HRT ($\approx 19,8$ h), utilizando um efluente de queijo com baixa DQO inicial. Este autor concluiu que alguns experimentos de lodo ativado em três etapas alcançaram uma DBO residual menor do que o valor legalmente permitido para descarga direta, sendo que a digestão aeróbia atingiu 89% de eliminação de DQO. As consecutivas digestões anaeróbicas e aeróbias foram testadas levando à remoção de DQO perto de 99% e um efluente de acordo com o valor limite legal. Resultados semelhantes foram relatados por Frigon et al. (2009), quando se trata um soro de queijo reconstituído num sistema de reatores batelada sequenciais. A redução de DQO era de 98% e a DQO residual foi apenas 33 mg L⁻¹. No entanto, a DQO inicial do soro de queijo reconstituído (2,0 g L⁻¹) não aproximou da carga orgânica real de um efluente de soro típico.

Este tipo de tratamento pode ser empregado em efluentes industriais de laticínios, pois estes são constituídos por elevada quantidade de matéria orgânica biodegradável. Estes sistemas apresentam boa redução de matéria orgânica e boa flexibilidade operacional presente (TAWFIK; SOBHEY; BADAWEY, 2008). Por outro lado, quanto aos custos, tanto de implantação como operacional, são elevados, a supervisão do processo deve ser contínua e a disposição do lodo excedente pode apresentar problemas (LIU, 2003; REY et al., 2008)

Assim sendo, a degradação da matéria orgânica por meio de sistemas biológicos continuam sendo um dos mais promissores para a remoção de carga orgânica dos efluentes de laticínios, entretanto fatores como faixa restrita de pH, variações nas concentrações de carga orgânica e das variações nas características físico-químicas do efluente, sendo estes os principais que podem causar sobrecarga nos sistemas biológicos. De qualquer maneira, estes sistemas têm potencial de serem combinados com outros processos de degradação (JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DEBOWSKI, 2008).

2.5) Legislação Ambiental

Devido ao aumento da atividade industrial associado à escassez de recursos naturais, a preocupação com o meio ambiente vem ganhando cada vez mais força. Assim sendo, como são geradas elevadas quantidades de resíduos industriais, sejam eles, sólidos, líquidos ou gasosos, que podem causar danos severos ao corpo receptor. Também há de se destacar as atividades agrícolas e resíduos domésticos, que também contribuem, pois tem papel poluidor. Para resguardar os recursos naturais e padronizar o uso destes resíduos foram criadas leis, normas e decretos.

Com o aumento significativo da população ao longo dos anos, os recursos naturais utilizados de maneira não sustentável, os problemas ambientais tornaram-se cada mais críticos e frequentes. A interferência humana é tão evidente que se pode notar a diminuição na qualidade da água, solo e ar, principalmente, pela poluição pelos diversos tipos de efluentes industriais.

Para o nível de tratamento desejado em uma estação de tratamento de efluentes (ETE), a legislação federal é a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 13 de maio de 2011, que dispõe de parâmetros e diretrizes para gestão de lançamentos de efluentes em corpos receptores, na qual altera e complementa a Resolução

357, de 17 de março de 2005, do CONAMA, decretos, leis estaduais e municipais (Anexo A). Para o estado de São Paulo, a legislação que é da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) também refere-se à emissão de efluentes (Decreto nº 8468, 8 de setembro de 1976), de forma direta ou indireta (Anexo A).

Assim, em vista dos problemas enfrentados pelas indústrias com relação aos resíduos que são gerados ao longo do processo produtivo, foram mapeados os pontos geradores de efluentes da indústria em estudo. Foram destacadas duas correntes, a corrente 1 que apresenta características bem peculiares com relação aos efluentes de queijo convencionais, com valores muito elevados de carga orgânica, muito superiores aos limites estabelecidos pela legislação, sendo proposta uma sequência de tratamento envolvendo coagulação/floculação com agentes coagulantes naturais e processos com membranas.

Para a corrente 2, que também merece destaque por que ainda apresenta níveis de contaminação que podem prejudicar o funcionamento de estação de tratamento biológica, necessitando de um processo mais específico, propondo-se neste trabalho, os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

3) OBJETIVOS

3.1) Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é propor um tratamento híbrido de efluente envolvendo coagulação/floculação, processos com membranas e oxidação/redução química fotocatalítica, visando à redução de contaminantes e melhoria da biodegradabilidade de duas correntes distintas de efluentes de uma indústria laticínios.

3.2) Objetivos específicos

- Identificar, coletar e caracterizar as correntes de efluentes a serem tratadas oriundas de uma indústria de laticínios da região;
- Para a corrente 1 oriunda da etapa de separação da caseína do leite (concentrado de nanofiltração) estudar a atividade de diferentes agentes coagulantes naturais (quitosana, derivado de tanino e extrato de moringa), fazendo uso de planejamento de experimentos analisando as influências do pH, agitação e concentrações dos coagulantes sobre a DQO, COT e a turbidez;
- Avaliar o uso de processos de separação por membranas na condição ótima da etapa de coagulação/floculação da corrente 1, visando a remoção de materiais em suspensão e de alta massa molecular;
- Para a corrente 2 oriunda da etapa de separação da caseína do leite (permeado de nanofiltração) estudar os efeitos de processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado usando ferro metálico zero valente, visando à melhoria da biodegradabilidade desta corrente.

4) MATERIAL E MÉTODOS

4.1) Obtenção dos efluentes (corrente 1 e 2)

Os efluentes foram gentilmente cedidos pela empresa Danubio (Dan Vigor Indústria e Comércio de Laticínios Ltda.), da cidade de Cruzeiro/SP oriundos de uma etapa de processamento do leite, denominada nanofiltração. Esta etapa gera duas correntes de efluentes, sendo a corrente 1 o concentrado de nanofiltração, e a corrente 2 o permeado de nanofiltração, conforme indicado no fluxograma da Figura 14. Após coleta destes efluentes separados em bombonas de 50 L, foi adicionado 0,10% do biocida IPEL BP-15 e conservados em câmara fria a 4°C. Este procedimento foi adotado a fim de preservar por mais tempo as amostras, tendo em vista que estes materiais são de fácil contaminação microbiana. Conforme proposto, a corrente 1 foi submetida aos testes de coagulação/floculação e processo de separação por membranas, sendo coletados 150 L deste efluente. Para o efluente da corrente 2 foi proposto os testes com POAs do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado. Semelhante ao efluente da corrente 1, também foram coletados 150 L desta corrente.

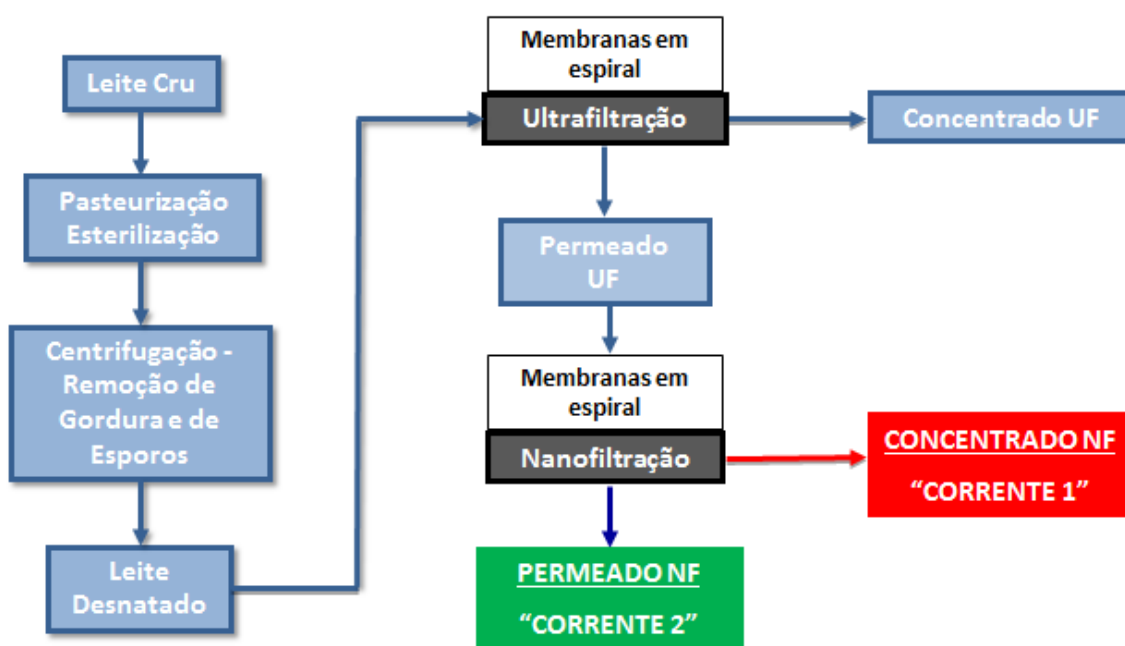


Figura 14 – Fluxograma simplificado do processamento de leite e identificação das correntes a serem tratadas.

4.2) Materiais e equipamentos

- Efluentes de processamento de leite para fabricação de queijos, cedidas gentilmente pela Danubio;
- Reagentes analíticos de grau P.A. (Merck, Synth, Aldrich, Vetec);
- Coagulantes de origem natural
 - Quitosana de grau técnico (Aldrich-Sigma);
 - Derivado de tanino Biosugar (Acquaquímica S/A);
 - Sementes de *Moringa Oleifera* (gentilmente cedidas pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá).
- Membrana de microfiltração com tamanho de poros de 0,40 μm , do tipo fibra oca de polieterimida adquiridas da empresa PAM membranas;
- Membrana de ultrafiltração, com ponto de corte de 50 kDa, do tipo fibra oca de polietesulfona adquiridas da empresa PAM membranas;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P.A. 35 % (Synth);
- Sulfato Ferroso Hepta-Hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A. 99 % m/m (Synth);
- Ferro zero (Fe^0) em pó P.A. 99,5 % m/m (Synth);
- Palha de Aço comercial 95% m/m (Bombri[®]);
- *Jar Test* Micontrolado para 6 provas SPLabor;
- Fotorreator encamisado de 3 L, com poço anular de quartzo isolado, como sede da fonte de radiação UV – (FGG – Provermex);
- Balança analítica GEHAKA AG 200;
- Placa de agitação magnética/aquecimento IKA;
- Condutivímetro Cole Parmer com 500;
- Bomba de vácuo GoldSun;
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência Varian ProStar modelo 500, com detectores de índice de refração e UV/Visível marca Varian;
- Coluna cromatográfica Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm, BIO-RAD);
- Espectrofotômetro Varian, Cary 50 conc;
- Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu 5000A com amostrador automático ASI 5000A (gentilmente disponibilizado pelo CESQ/PQI-EPUSP);

- Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu modelo TOC-VCPH;
- Medidor de pressão em sistema fechado OXITOP para medição de DBO_5 (gentilmente disponibilizado pelo CESQ/PQI-EPUSP);
- Medidor de pressão em sistema fechado VETEC para medição de DBO_5 ;
- Termorreator com 40 posições para análise de DQO;
- Analisador Bioquímico BT 3000 Plus automatizado (gentilmente disponibilizado pelo Laboratório de Análises Clínicas de Lorena/SP);
- Turbidímetro DIGIMED DM-TU;
- pHmetro METTLER-TOLEDO FE20/EL20;
- Lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão Philips HPL-N (125 W, 250 W e 400W) sem o bulbo protetor;

4.3) Métodos analíticos

Para caracterização dos efluentes brutos e tratados foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas:

4.3.1) Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação deste parâmetro foi realizada através de método colorimétrico de refluxo fechado. Foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato mercúrico (HgSO_4), solução de sulfato de prata (Ag_2SO_4) 0,67 % m/v em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1 eq L^{-1} e água destilada, conforme *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (STANDARD, 1998). A Tabela 9 indica os reagentes básicos para o preparo dos frascos para análise de DQO de alto teor com a ordem de adição decrescente e quantidade dos reagentes empregados.

Esta determinação é feita em sistema fechado, nos quais 2 mL de amostra são submetidos à digestão a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, juntamente com os reagentes da Tabela 9. A análise consiste em determinar a quantidade de um determinado agente oxidante, que é expressa em termos de oxigênio necessária para degradar a matéria orgânica presente na amostra. Os compostos como piridinas e correlatos são resistentes à oxidação. Os interferentes como os íons cloreto, brometo e iodeto inibem a ação catalítica da prata, precipitando-a do meio. A adição de HgSO_4 se faz necessária para capturar estes íons. As substâncias como a amônia e seus derivados, presentes no efluente ou gerados de

compostos orgânicos nitrogenados, não são oxidados.

Tabela 9 – Composição básica dos frascos para análise de DQO de alto teor.

Reagentes	DQO (Alto Teor)
HgSO ₄	40 mg
H ₂ SO ₄ /Ag ₂ SO ₄ 0,67 % m/v	2,5 mL
Água destilada	0,3 mL
K ₂ Cr ₂ O ₇ 1 eq L ⁻¹	0,5 mL
Amostra	2,0 mL

Após resfriamento do sistema, a leitura foi realizada em espectrofotômetro em comprimento de onda de 620 nm. A absorbância obtida foi convertida em concentração de O₂ (mg L⁻¹). A DQO da amostra foi obtida por interpolação dos dados obtidos nas curvas analíticas preparadas a partir de padrão de biftalato de potássio por diluições da solução padrão de biftalato de potássio com concentrações de 0 a 1500 mg L⁻¹ (equivalente a 1880 mg O₂ L⁻¹). O limite de quantificação para este método é de 50 mg L⁻¹. O H₂O₂ residual nas amostras foi removido com iodeto de potássio e os íons Fe²⁺ precipitados como óxidos devido a pH básico do meio. Para isso foi adicionada ao meio reacional uma solução inibidora (Hidróxido de Sódio – NaOH 0,1 mol L⁻¹, Iodeto de Potássio – KI 0,1 mol L⁻¹, Sulfito de Sódio – Na₂SO₃ 0,1 mol L⁻¹), na proporção de 2 mL desta solução para cada 5 mL de amostra.

4.3.2) Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

Para determinar a DBO pelo método respirométrico tanto para efluente bruto como para o tratado, ambos foram incubados por 5 dias a 20 °C em frasco âmbar, na qual é colocada uma quantidade pré-determinada de efluente, tampada e conectada ao sensor (medidor de pressão), conforme o *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (STANDARD, 1998). O método consiste na medição direta do oxigênio consumida pelos microrganismos no sistema fechado pela diferença de pressão causada pelo consumo de oxigênio, proporcional ao CO₂ produzido, que é capturado pelo hidróxido de sódio, em lentilhas, no copinho de borracha durante o período de incubação. No entanto, a incompleta absorção do CO₂ pode ocasionar erros de medição, se não houver quantidade

de base absorvente para retirar este gás do meio. As flutuações de temperatura e falha na agitação também podem ocasionar erros na determinação da DBO.

Para correção do pH das amostras na faixa de pH 6,5-7,5 foram empregadas soluções de ácido sulfúrico 1 eq L⁻¹ e hidróxido de sódio 1 eq L⁻¹. Também foram adicionados nos efluentes nutrientes para o desenvolvimento da semente de DBO, com a adição de 1 mL de cada solução de nutriente por litro de amostra. Os nutrientes empregados foram: cloreto férrico hexaidratado (0,25 g de FeCl₃.H₂O para 1 L de água), cloreto de cálcio (27,5 g de CaCl₂ para 1 litro de água), sulfato de magnésio heptaidratado (22,5 g de MgSO₄.7H₂O para 1 litro de água) a solução tampão que pode ser preparada da seguinte forma adicionando 8,5 g de fosfato monobásico de potássio (KH₂PO₄) ou 32,5 g de fosfato monobásico de sódio monoidratado (NaH₂PO₄.H₂O) ou 33,4 g de fosfato disódico heptaidratado (Na₂HPO₄.7H₂O) ou 21,7 g de fosfato dipotássico (K₂HPO₄) e 1,7 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) para 1 L de água, sendo que o pH final da solução deve ficar em torno de 7,2.

Além dos nutrientes, o como o efluente apresentou baixa população microbiana necessitou-se de adição de semente para iniciar o processo. Então, para a análise dos efluentes foram adicionados 2 mL da semente de DBO.

A precisão do método foi checada por solução padrão de glicose e ácido glutâmico, que foi preparada adicionando 150 mg de cada reagente em 1 litro de água destilada, previamente secados a 105°C por 1 hora. Para solubilização dos reagentes foi necessário realizar dissolução por aquecimento. A DBO da solução padrão varia na faixa de 200±18 mg L⁻¹. O limite de detecção é de 0,1 mg de O₂, mas a precisão depende da quantidade total de oxigênio consumido pelo tempo de leitura, a precisão das medidas de pressão e volume e efeitos de mudanças de temperatura e pressão atmosférica.

4.3.3) Determinação do carbono orgânico total (COT)

A determinação do COT foi realizada por meio de metodologia padrão utilizando analisador de carbono orgânico (STANDARD, 1998). O limite de detecção varia de acordo com o equipamento a ser utilizado, pois equipamentos mais antigos apresentam limite de 1 mg L⁻¹ e os mais novos, de 10 µg L⁻¹.

A amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680°C) contendo platina depositada em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico

para determinar o carbono inorgânico (CI). Para este método é necessário remover carbonatos e bicarbonatos da amostra por acidificação ou purga com gases purificados, pois este passo faz com que haja menor perda de compostos orgânicos voláteis. Quando a amostra apresenta materiais particulados, uma fração do COT pode ser perdida com filtração da amostra para a remoção do carbono orgânico suspenso, sendo determinando somente o carbono orgânico dissolvido. A maior limitação desta metodologia reside no fato da magnitude e variabilidade do branco.

As curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio para determinação do carbono total e, para a determinação do carbono inorgânico, foi preparada uma curva com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 .

O carbono é oxidado e convertido a CO_2 sendo analisado por infravermelho não dispersivo e os valores de COT foram calculados por meio da diferença das quantidades de CT e CI, conforme a Equação (28).

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (28)$$

COT = Carbono Orgânico Total (mg L^{-1}); CT = Carbono Total (mg L^{-1});
CI = Carbono Inorgânico (mg L^{-1}).

4.3.4) Determinação do pH

O pH foi medido potenciometricamente utilizando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro foi calibrado com soluções tampão conforme indicado pelo *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (STANDARD, 1998). A utilização do pHmêtro para medidas precisas e reprodutíveis partem de valores de 0,1 unidade de pH, em uma escala de 0 a 14.

4.3.5) Determinação da turbidez

A turbidez do efluente foi determinada através de um turbidímetro de bancada, devidamente calibrado, conforme *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (STANDARD, 1998). A turbidez pode ser realizada em qualquer amostra de água, isenta de detritos ou sólidos de rápida sedimentação. O vidro da cubeta estando sujo

ou a presença de bolhas de ar podem ser obtidos resultados errôneos. Dependendo do equipamento, podem ser determinados valores de turbidez menores que 1 NTU.

4.3.6) Determinação da condutividade

A condutividade, em mS cm^{-1} , foi medida através de um condutivímetro digital a 25 °C, devidamente calibrado conforme *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (STANDARD, 1998).

4.3.7) Determinação dos sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SD)

A medida de sólidos totais (ST) foi realizada para determinar a quantidade total de matéria orgânica ou inorgânica presente no efluente, seja ela, dissolvida ou em suspensão, de acordo com o *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater 20th* (STANDARD, 1998). Um volume conhecido da amostra foi colocado em uma cápsula de porcelana, previamente tarada, sendo submetido à evaporação até secura. Após, a massa contida na cápsula foi seca em estufa a 103–105°C até massa constante. A concentração de sólidos totais é calculada pela Equação (29).

$$ST = \frac{(M - M_0) \cdot 10^6}{V} \quad (29)$$

ST = Sólidos totais (mg L^{-1}); M = Massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem entre 103–105 °C (g); M_0 = Massa da cápsula de porcelana (g); V = Volume da amostra (mL).

Os sólidos suspensos (SS) representam uma parcela dos sólidos totais que ficam retidos após filtração em papel de filtro de 25 μm , previamente tarado. O procedimento para tarar o papel foi colocá-lo em estufa a 103–105 °C por 1 hora. A filtração de um volume conhecido da amostra pode ser feita a vácuo ou por gravidade. A massa retida no papel de filtro será levada novamente para estufa nas mesmas condições de temperatura, sendo submetido a este procedimento até massa constante. A Equação (30) mostra como é calculada a concentração de sólidos suspensos.

$$SS = \frac{(M_3 - M_2) \cdot 10^6}{V} \quad (30)$$

SS = Sólidos suspensos (mg L^{-1}); M_3 = Massa do papel de filtro com sólidos em suspensão (g); M_0 = Massa do papel de filtro seco (g); V = Volume da amostra (mL).

Os sólidos dissolvidos (SD) representam uma parcela dos sólidos totais que passaram pelo papel de filtro de 25 μm , previamente tarado, após etapa de filtração. A quantidade de sólidos dissolvidos é calculada pela Equação (31).

$$SD = ST - SS \quad (31)$$

SD = Sólidos dissolvidos (mg L^{-1}); ST = Sólidos totais (mg L^{-1}); SS = Sólidos suspensos (mg L^{-1}).

4.3.8) Determinação de metais e não-metais

As análises dos metais sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro III e do fósforo inorgânico foram realizados em analisador bioquímico totalmente automatizado, conforme a as metodologias a seguir:

Sódio (Na^+) e Potássio (K^+)

A determinação automatizada da concentração de íons como Na^+ e K^+ , fundamenta-se num método potenciométrico que utiliza eletrodos “íon seletivo”. Estes eletrodos são membranas permeáveis a uma espécie iônica determinada. A diferença de potencial que se estabelece na interface da membrana e a amostra é diretamente proporcional ao logaritmo da atividade ou concentração iônica segundo estabelecido pela Equação de Nernst [Equação (32)] (WIENER LAB., 2000a):

$$E = E^0 + \frac{R.T}{n.F.\log A} \quad (32)$$

E = Potencial observado (V); E^0 = Potencial padrão (V); $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 298,2 \text{ K}$ (25°C); $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; n = número de elétrons envolvidos; A = Atividade do íon na solução.

Os reagentes empregados foram: Solução de referência com Na^+ e K^+ , (Tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ - pH 8,3), solução de limpeza hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, solução desproteinizante (pepsina 8 g L^{-1}) e solução de ácido clorídrico $0,075 \text{ mol L}^{-1}$.

As curvas de calibração entre potencial elétrico e as concentrações dos íons apresentam linearidade de $20\text{-}400 \text{ mEq L}^{-1}$, para o sódio e de $2,0\text{-}200 \text{ mEq L}^{-1}$, para o potássio. As amostras foram analisadas juntamente com 2 níveis de controle de valores conhecidos, o nível 1 ($129\text{-}157 \text{ mEq L}^{-1}$) e o nível 2 ($112\text{-}138 \text{ mEq L}^{-1}$).

Cálcio (Ca)

O cálcio foi determinado por intermédio de método colorimétrico direto. O cálcio reage com arsenazo III produzindo um complexo de cor azul em temperatura ambiente, proporcional à concentração de cálcio na amostra, em temperatura ambiente. O reagente utilizado foi uma solução de arsenazo III 100 mg L^{-1} e 8-hidróxi-quinolina sulfonato $1,4 \text{ g L}^{-1}$ em tampão Tris 100 mM (pH 8,3), denominado de reagente “A”. A quantidade de amostra necessária foi de $10 \text{ }\mu\text{L}$ para 1 mL do reagente “A”, sendo que a reação ocorreu em 2 minutos com posterior leitura em comprimento de onda de 650 nm . A linearidade do teste é de até 200 mg L^{-1} , para um limite de quantificação de 25 mg L^{-1} (WIENER LAB., 2000b).

O cálculo da concentração de cálcio foi feito de acordo com a Equação (33), com solução padrão de cálcio a 100 mg L^{-1} . As análises para obtenção da absorbância do padrão foram realizadas em duplicata e verificação por controle em 2 níveis, o primeiro de $81,7\text{-}100,8 \text{ mg L}^{-1}$ e o segundo, $103,0\text{-}137,0 \text{ mg L}^{-1}$.

$$C_{Ca} = \frac{Abs_{Am} \cdot C_{Pd}}{Abs_{Pd}} \quad (33)$$

C_{Ca} = Concentração de cálcio na amostra (mg L^{-1}); Abs_{Am} = Absorbância da amostra; Abs_{Pd} = Absorbância da solução padrão; C_{Pd} = Concentração da solução padrão (100 mg L^{-1}).

Magnésio (Mg^{2+})

O magnésio foi determinado através de método colorimétrico direto. O magnésio reage com azul de *xylidyl*, em meio alcalino, produzindo um complexo de cor púrpura em temperatura ambiente. O reagente utilizado foi uma solução de azul de *xylidyl* 0,1 mM e EGTA 0,04 mM em tampão Tris 200 mM (pH 11,3), denominado de reagente A. A quantidade de amostra necessária foi de 10 μL para 1 mL do reagente, sendo que o tempo total da reação foi de 5 minutos com posterior leitura em comprimento de onda de 510 nm. A linearidade do teste é de até 60 mg L^{-1} , para um limite de quantificação de $0,79 \text{ mg L}^{-1}$ (WIENER LAB., 2000c). A concentração de magnésio foi calculada conforme a Equação (34), com solução padrão de magnésio de 30 mg L^{-1} . As análises para obtenção da absorbância do padrão foram realizadas em duplicata e verificação por controle em 2 níveis, o primeiro de $13,6\text{-}25,2 \text{ mg L}^{-1}$ e o segundo, $31,7\text{-}51,7 \text{ mg L}^{-1}$.

$$C_{Mg} = \frac{Abs_{Am} \cdot C_{Pd}}{Abs_{Pd}} \quad (34)$$

C_{Mg} = Concentração de magnésio na amostra (mg L^{-1}); Abs_{Am} = Absorbância da amostra; Abs_{Pd} = Absorbância da solução padrão; C_{Pd} = Concentração da solução padrão (30 mg L^{-1}).

Ferro III (Fe^{3+})

O ferro III foi determinado por método colorimétrico direto. O Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} , em meio ácido, através de agente redutor ácido ascórbico. Logo após, os íons ferrosos reagem com reagente de cor, ferene, dando origem a um complexo azul em temperatura

ambiente, proporcional à concentração de ferro III na amostra. A fração de Fe^{2+} já existente foi determinada pelo método da fentantrolina (c.f. 4.3.9), descontando do valor obtido de Fe^{3+} , para determinar a concentração real de Fe^{3+} . Os reagentes utilizados foram o reagente “A” (solução de ácido cítrico 200 mM, ácido ascórbico 34 mM, tiouréia 100 mM e tensoativo) e “B” (solução estabilizada de ferene > 3mM). A quantidade de amostra necessária foi de 200 μL para 1 mL do reagente A, com tempo de reação de 5 minutos com posterior leitura de absorvância em comprimento de onda de 600 nm, reservando o valor obtido. Posteriormente, após zero com água do espectrofotômetro, foram adicionados 200 μL do reagente B, na mistura do reagente “A” e amostra. Após mais 5 minutos, ler a absorvância em 600 nm. A linearidade do teste é de até 15000 $\mu\text{g L}^{-1}$, para um limite de quantificação de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WIENER LAB., 2000d). A concentração de ferro III foi calculada conforme a Equação (35), com solução padrão de íons Fe^{3+} de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. As análises para obtenção da absorvância do padrão foram realizadas em duplicata e verificação por controle em 2 níveis, o primeiro de 1810-2950 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o segundo, 456,0-846,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

$$C_{Fe(III)} = \frac{[Abs_{Am} - (Abs_B + Abs_{BAm})] \cdot C_{Pd}}{(Abs_{Pd} - Abs_B)} \quad (35)$$

$C_{Fe(III)}$ = Concentração de ferro III na amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$); Abs_{Am} = Absorvância da amostra; Abs_B = Absorvância do branco (água destilada); Abs_{BAm} = Absorvância da amostra com reagente “A”; Abs_{Pd} = Absorvância do padrão; C_{Pd} = Concentração da solução padrão (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Fósforo Inorgânico (P_i)

O fósforo inorgânico foi determinado através de método UV. O fósforo inorgânico reage, em meio ácido, com molibdato para resultar em um complexo fosfomolibdico, em temperatura ambiente. O reagente denominado de “A” é constituído de solução de molibdato de amônio 2 mM em ácido sulfúrico 1%. A quantidade de amostra necessária foi de 10 μL para 1 mL do reagente, sendo que o tempo total da reação foi de 10 minutos com posterior leitura em comprimento de onda de 340 nm. A linearidade do teste é de até 160 mg L^{-1} , para um limite de quantificação de 1,1 mg L^{-1} (WIENER LAB., 2000e). A concentração de fósforo inorgânico foi calculada conforme a Equação (36), com solução

padrão de fósforo inorgânico de 40 mg L⁻¹. As análises para obtenção da absorvância do padrão foram realizadas em duplicata e verificação por controle em 2 níveis, o primeiro de 30,7-44,1 mg L⁻¹ e o segundo, 62,7-84,9 mg L⁻¹.

$$C_{Pi} = \frac{Abs_{Am} \cdot C_{Pd}}{Abs_{Pd}} \quad (36)$$

C_{Pi} = Concentração de fósforo inorgânico na amostra (mg L⁻¹); Abs_{Am} = Absorvância da amostra; Abs_{Pd} = Absorvância da solução padrão; C_{Pd} = Concentração da solução padrão (40 mg L⁻¹).

4.3.9) Determinação do teor de Fe²⁺

As determinações de Fe²⁺ foram realizadas através de metodologia baseada na complexação do Fe²⁺ com o-fenantrolina. Os íons Fe²⁺ reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido medido através de espectrofotometria na região do visível (510 nm) utilizando uma curva analítica padrão construída através de sulfato ferroso heptahidratado, na faixa de 0 a 600 µg de Fe²⁺. O limite de detecção é de 10 µg L⁻¹.

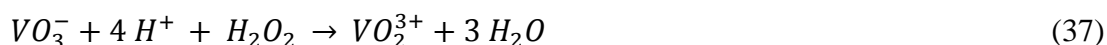
Algumas substâncias podem interferir nas medições como agentes oxidantes fortes, cianetos, nitritos, fosfatos, cromo, zinco em concentrações dez vezes maior que a de ferro. As concentrações de cobalto e cobre não podem exceder 5 mg L⁻¹ e a de níquel, 2 mg L⁻¹.

4.3.10) Determinação do teor de lactose

A determinação dos teores de lactose dos efluentes brutos e tratados foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com utilizando uma coluna Aminex HPX87H (300 x 7,8 mm, BIO-RAD) com um detector de índice de refração. A fase móvel foi de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,005 mol L⁻¹ com vazão de 0,6 mL min⁻¹ a 45°C e volume de amostra de 20 µL. As amostras foram previamente diluídas e filtradas em membrana de 0,45 µm e encaminhadas ao cromatógrafo.

4.3.11) Determinação do H₂O₂ residual

As concentrações de H₂O₂ residual dos POAs realizados foram determinadas através de metodologia espectrofotométrica baseado na formação do cátion peroxovanádio (que absorve fortemente em 446 nm) após reação com metavanadato de amônio (NH₄VO₃) em meio ácido conforme a Equação (37) (OLIVEIRA et al., 2001).



A solução de metavanadato foi preparada dissolvendo-se 1,17 g de NH₄VO₃ em H₂SO₄ 12 eq L⁻¹ e completando-se o volume até 100 mL. A determinação foi feita adicionando-se 1 mL metavanadato e 2 mL de amostra. As determinações foram feitas através de curva padrão previamente preparada, para concentrações de H₂O₂ variando de 3 a 1500 mg L⁻¹.

4.4) Procedimentos experimentais

4.4.1) Coagulação/Floculação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados a temperatura ambiente. Antes do início de cada experimento, o pH inicial foi ajustado conforme a condição experimental com soluções de H₂SO₄ 5 N e NaOH 6,5 N e posteriormente filtrado. O filtrado foi recolhido e transferido para as cubas de *Jar Test* de 1 litro de volume. Assim em cada cuba foram adicionadas as quantidades dos coagulantes pré-estabelecidas para cada condição experimental, seguidas de homogeneização a 120 rpm por 1 minuto. Posteriormente, conforme a condição experimental foi empregada agitação indicada por um período de 6 horas. A Figura 15 mostra o equipamento utilizado nos experimentos de coagulação/floculação.

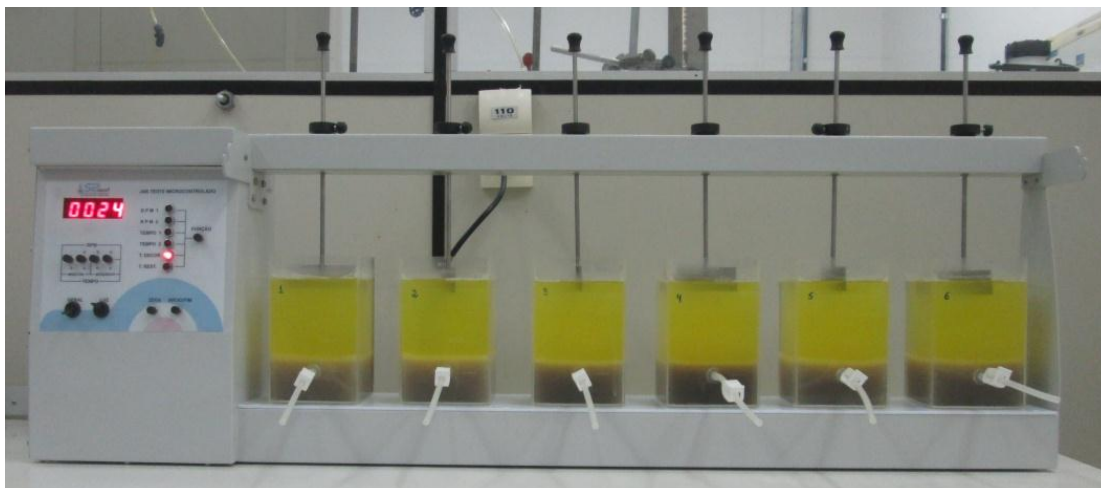


Figura 15 – Equipamento *Jar Test* empregado nos experimentos de coagulação/floculação.

Foram preparadas soluções estoque de quitosana (20 g L^{-1}) e derivado de tanino (20 g L^{-1}). A solução estoque de extrato de moringa (20 g L^{-1}) foi preparada conforme a metodologia descrita por Madrona et al. (2010).

4.4.2) Processos de separação por membranas

O efluente da corrente 1 tratado na condição otimizada da etapa de coagulação/floculação foi submetido aos testes com membranas do tipo fibra oca de microfiltração (MF) com tamanho de poro de $0,40 \mu\text{m}$ e ultrafiltração (UF) do tipo com ponto de corte de 50 kDa. Esta etapa tem por objetivo comparar ambas membranas e determinar as melhores condições operacionais, em termos de pressão e fluxo permeado, além do grau de purificação alcançado. A Figura 16 representa o esquema utilizado no processo de separação com membranas e a Figura 17 mostra o sistema de permeação por membranas utilizado.

Como complemento desta etapa, testes de recuperação de fluxos através de procedimentos de limpeza foram desenvolvidos para a membrana de MF. Estes testes consistiram de lavagens e retrolavagens sucessivas com água deionizada e microfiltrada ou soluções de hipoclorito de cálcio [$\text{Ca}(\text{ClO})_2$], hipoclorito de sódio (NaClO) e solução alcalina (H_2O e NaOH – pH 10,0), avaliando os tempos de contato destas soluções com a membrana.

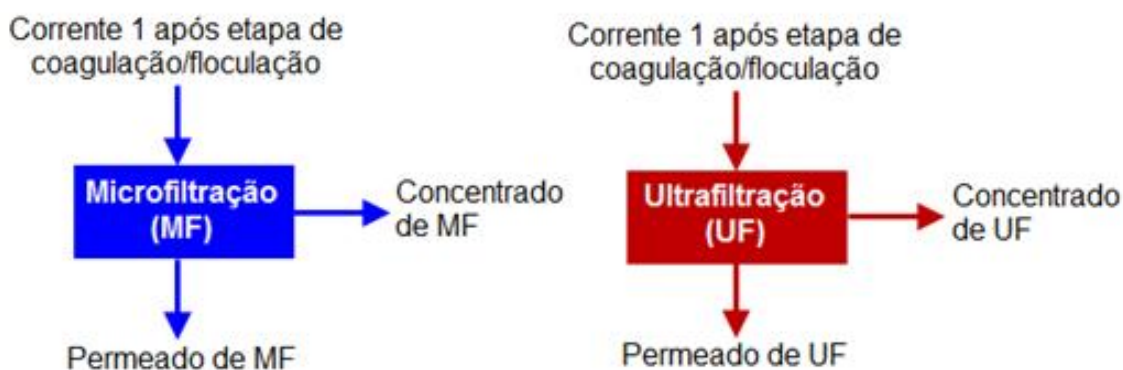


Figura 16 – Representação esquemática dos processos de separação utilizando membranas de microfiltração e ultrafiltração.

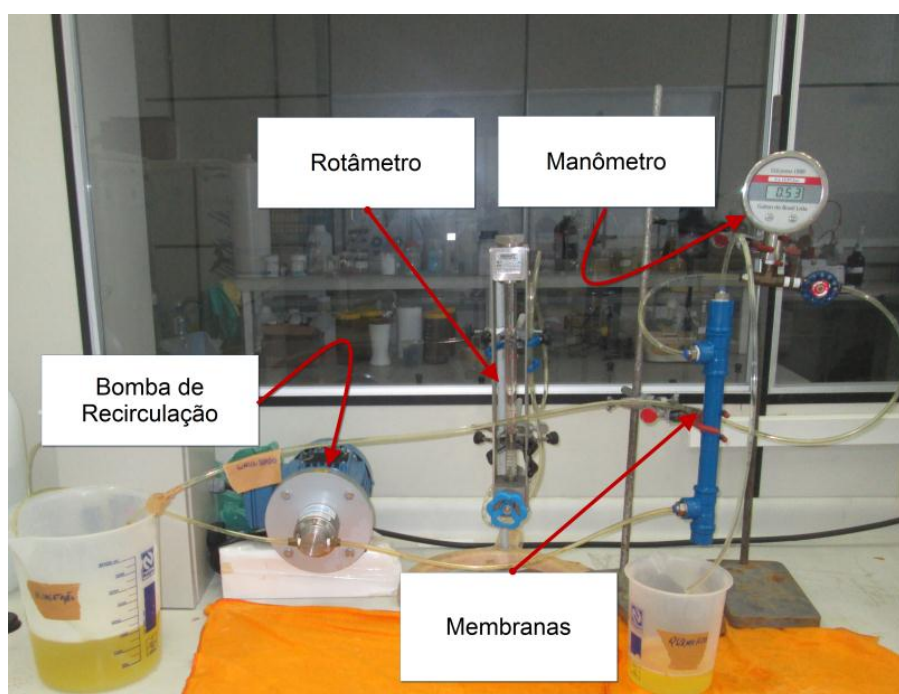


Figura 17 – Sistema de permeação por membranas utilizado.

4.4.3) Processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton e do tipo foto-Fenton Avançado

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C) em um fotorreator encamisado de 3 litros, com poço anular em quartzo como sede da fonte de radiação UV (Figura 18) e banho ultratermostatizado. O poço anular de quartzo e o fotorreator são encamisados com circulação água a fim de manter a temperatura ao longo da reação. O anexo B mostra o espectro de transmitância da radiação UV/Visível do poço de quartzo do fotorreator. A homogeneização do sistema foi garantida pela recirculação do soro por meio de bomba de recirculação. A radiação UV foi gerada a partir de lâmpadas de

125 W, 250 W e 400 W de alta pressão de vapor de mercúrio. O espectro de emissão da lâmpada de 250 W é mostrado no anexo C.



Figura 18 – Fotorreator utilizado para realização dos POAs.

Antes do início de cada experimento, o pH inicial do soro de leite foi ajustado a 3,0 e mantido durante toda a reação com soluções de H_2SO_4 5 N e NaOH 6,5 N. Assim, foram introduzidos 2 L do soro de leite no fotorreator seguido pela solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (20 g L^{-1}) para POA foto-Fenton ou ferro metálico para o POA foto-Fenton avançado, nas quantidades pré-estabelecidas em cada condição experimental. Após a adição da fonte de ferro, o sistema permaneceu em recirculação por 10 minutos para aquecimento da lâmpada a ser utilizada quando requerida. A partir daí, o volume de H_2O_2 30 %m/m pré-determinado foi adicionado gradativamente em um intervalo de 30 minutos, por meio de bomba peristáltica Provitec modelo DM-50. Foram retiradas amostras a cada 15 minutos, a fim de monitorar o esgotamento do H_2O_2 em um tempo de reação de 120 minutos. O H_2O_2 foi analisado por meio do método do metavanadato de amônio em 446 nm (OLIVEIRA et al., 2001). Para avaliação da redução de COT e DQO foram retiradas alíquotas no tempo zero e de 120 minutos.

4.4.4) Planejamento de experimentos

Coagulação/floculação

Para otimização desta etapa foi utilizado um planejamento experimental empregando a Metodologia da Superfície de Resposta (MSR). As variáveis de controle escolhidas foram concentração dos coagulantes naturais (quitosana, tanino e extrato de semente de moringa), pH e agitação para avaliar suas influências sobre as variáveis resposta redução de DQO, turbidez e COT.

A MSR tem duas etapas distintas, a modelagem e o deslocamento, que são repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima de melhores resultados da superfície investigada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada, partindo do ponto central do planejamento exploratório. Para localizar a região de ótimo, deve-se utilizar um modelo quadrático, sendo o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o mais utilizado para ajustes destes modelos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007; MONTGOMERY, 2013).

Esta etapa foi realizada partindo de planejamento exploratório para avaliação das variáveis de controle por meio de um planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} , totalizando 16 experimentos, com triplicata no ponto central, com alta resolução (V). Os níveis das variáveis e a matriz experimental são mostrados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Os níveis escolhidos de quitosana, tanino e agitação foram baseados em trabalhos anteriores realizados sob a supervisão do Prof. Dr. Luís Fernando Figueiredo Faria em hidrolisado de bagaço de cana de açúcar (FONSECA, 2011). Os níveis do extrato de moringa foram os atribuídos aos outros dois coagulantes. A faixa de pH escolhida compreende uma região ácida (4,0), passando pelo neutro (7,0) até a região alcalina (10,0). Na sequência da MSR foi realizado um novo planejamento exploratório, o caminho de máxima ascensão e o DCCR.

Tabela 10 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Variável de Controle	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
Quitosana (mg L^{-1})	0	50	100
Tanino (mg L^{-1})	0	50	100
Extrato de moringa (mg L^{-1})	0	50	100
pH	4,0	7,0	10,0
Agitação (10 rpm)	Sem	Intermitente*	Constante

*a cada hora de experimento, 15 minutos ligado e 45 minutos desligado.

Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Experimento	Quitosana (mg L^{-1})	Tanino (mg L^{-1})	Extrato de moringa (mg L^{-1})	pH	Agitação (10 rpm)
1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	+1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0

POAs dos tipos foto-Fenton e foto-Fenton avançado

Para a realização dos experimentos dos POAs do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado na corrente 2 também foi utilizada a MSR, partindo de um planejamento exploratório, seguido do caminho máximo de ascensão e com otimização por DCCR. Primeiramente, para o POA foto-Fenton foi realizado um planejamento experimental exploratório do tipo fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central (Tabela 12). Vale a pena ressaltar que os níveis de H_2O_2 foram escolhidos com base na Equação (1), ao qual indica que 1 mol de H_2O_2 é necessário para gerar aproximadamente 0,5 mol de radical

hidroxila, que vai degradar 0,5 mol de carbono. Considerando que o valor de COT da corrente 2 é 1060 mg L^{-1} , que equivale a 88,3 mM de carbono, é possível afirmar teoricamente que a quantidade mínima de H_2O_2 a ser adicionada para total degradação será de aproximadamente de 176 mM. Os níveis de razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ foram propostos considerando os valores mínimos de razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ que caracterizam a reação de Fenton. Já os diferentes níveis de radiação foram propostos em função da disponibilidade destes tipos de lâmpadas. Para avaliação no efeito sobre reduções de DQO e COT, foram estudadas como variáveis de controle a concentração de H_2O_2 , razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e radiação UV. A Tabela 13 mostra a matriz experimental do planejamento fatorial completo 2^3 para foto-Fenton.

Tabela 12 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).

Variáveis de Controle	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
H_2O_2 (mM)	176	353	530
Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	10	35	60
Radiação UV	Sem	125 W	250 W

Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).

Experimento	H_2O_2 (mM)	Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	Radiação UV
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Para o POA do tipo foto-Fenton avançado foi proposto um planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central (Tabela 14) adotando como variáveis de controle apenas a concentrações de H_2O_2 e Fe^0 . Nesta etapa, a concentração de Fe^0 foi determinada com base nos resultados otimizados do POA foto-Fenton e de testes preliminares. A radiação UV foi mantida fixa na condição otimizada do POA foto-Fenton (250 W). A Tabela 15 mostra a matriz experimental proposta.

Tabela 14 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Variáveis de Controle	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
H ₂ O ₂ (mM)	176	353	530
Fe ⁰ (mM)	8,95	17,9	26,9

Tabela 15 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Exp.	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁰ (mM)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Todas as variáveis resposta dos planejamentos propostos foram analisadas estatisticamente com auxílio do software Minitab[®] 16.

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a definição do efluente a ser tratado neste trabalho, preliminarmente foi necessária uma visita à empresa em foco para conhecimento de todo processo de beneficiamento do leite e seus diferentes pontos de geração de resíduos. Nesta visita foram detectados a existência de 4 pontos geradores de descartes potencialmente poluidores, destacando-se duas correntes oriundas de uma etapa do processo que utiliza a tecnologia de nanofiltração. Essas correntes passaram a ser chamadas de concentrado de nanofiltração (corrente 1) e permeado de nanofiltração (corrente 2).

A partir disto, amostras de ambas correntes foram coletadas e submetidas a caracterizações prévias para comprovação do grau de contaminação orgânica. Estes testes preliminares (resultados não apresentados) confirmaram tal contaminação, justificando a escolha das correntes.

A seguir, novas amostras das correntes 1 e 2 foram coletadas e submetidas às caracterizações completas, resultados apresentados abaixo.

5.1) Caracterização dos efluentes brutos (corrente 1 e corrente 2)

As amostras das correntes 1 e 2 foram caracterizadas conforme os métodos analíticos descritos anteriormente (cf. item 4.3) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 16.

Os valores de DQO e DBO encontrados para as correntes 1 e 2 quando comparados com a legislação vigente (artigo 16 da resolução 430/2011 do CONAMA, artigo 18 do decreto nº 8468/1976, da CETESB para o estado de São Paulo e Artigo 15 da Deliberação Normativa nº 10/1986, da COPAM para o Estado de Minas Gerais) foram superiores aos valores permitidos por estas legislações, tornando-se necessário adequar a estas exigências através de tratamento desses resíduos antes do lançamento nos corpos receptores. Dentre as correntes, pode-se observar que a corrente 1 apresenta valores muito superiores ao da corrente 2, necessitando de sequências de tratamentos mais eficientes para atingir tais níveis de exigência, pois os níveis de DQO e DBO, da corrente 1, são quase 3000 vezes e quase 600 vezes maiores que o permitido, respectivamente. Já a corrente 2, apesar de menos problemática, possui valores superiores ao da legislação em 26 vezes para DQO e 13 vezes para DBO.

Tabela 16 – Caracterização das amostras de efluentes oriundas da etapa de nanofiltração.

Parâmetro	Corrente 1 (Concentrado NF)	Corrente 2 (Permeado NF)	Padrões de Lançamento
pH	6,55	6,49	5 – 9
Condutividade (mS cm ⁻¹)	7,42	4,35	-
DQO (g L ⁻¹)	260,0	2,310	90 ⁽¹⁾ (2)
COT (g L ⁻¹)	97,57	1,060	-
DBO (g L ⁻¹)	34,95	0,804	60 ⁽²⁾
DBO/DQO	0,13	0,35	-
Turbidez (NTU)	35,3	0,05	Ausência
Sólidos totais (g L ⁻¹)	222,3	3860	-
Sólidos suspensos (g L ⁻¹)	9,993	58,0	100*
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	213,2	3802	-
Lactose (g L ⁻¹)	209,4	1,25	-
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	2,500	1,080	-
K ⁺ (mg L ⁻¹)	1,950	0,590	-
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	390,0	16,0	-
P _i (mg L ⁻¹)	205,0	60,0	-
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	173,0	5,000	-
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	1,550	0,167	15,0

⁽¹⁾ Estado de Minas Gerais - Deliberação Normativa COPAM nº 10, de 16 de Dezembro de 1986 (artigo 15); ⁽²⁾ Valores expressos em mg L⁻¹.

As razões DBO/DQO obtidas para as correntes 1 e 2 foram, respectivamente, 0,13 e 0,35 configurando que a primeira corrente ocasionaria uma sobrecarga no sistema de tratamento e a segunda corrente, apresentaria dificuldades para degradação em sistemas biológicos.

Vale ressaltar que os teores de óleos e gorduras não foram determinados devido ao fato de que o leite, no início do processamento, ser submetido à etapa de centrifugação que tem por objetivo, justamente de remover as gorduras e, a partir daí, este material desnatado ainda foi encaminhado a uma etapa de ultrafiltração, que remove as gorduras residuais.

Considerando as afirmações acima e as características dos efluentes, optou-se na aplicação de tratamentos individualizados para cada efluente. Assim sendo, para a corrente 1 que apresenta altos valores de DQO, COT e DBO foi proposto o uso combinado das tecnologias de coagulação/floculação e de separação por membranas, objetivando a melhoria da qualidade desta corrente. Por outro lado, para a corrente 2 será estudado o uso de POAs do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado, pois neste caso, as características deste efluente permitem o emprego destas técnicas, considerando que os POAs são recomendados para sistemas que não apresentam materiais em suspensão e com valores de DQO menores que 5 g L⁻¹, de acordo com Andreozzi et al. (1999) e Rizzo (2011).

5.2) Coagulação/floculação de impurezas coloidais presentes na corrente 1

A corrente 1 devidamente caracterizada foi submetida à etapa de coagulação/floculação. Esta etapa foi dividida em fases que contemplam planejamentos de experimentos exploratórios e consequente otimização. A primeira fase consistiu em um planejamento exploratório do tipo fatorial fracionado 2^{5-1} , com triplicata no ponto central, totalizando 19 experimentos (Tabela 11).

5.2.1) Planejamento de experimentos fatorial fracionado 2^{5-1} para coagulação/floculação da corrente 1

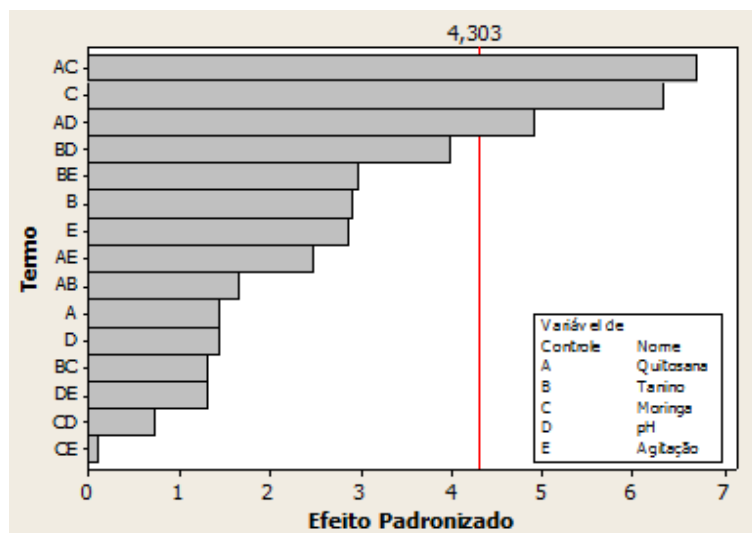
Com a realização dos experimentos propostos na primeira matriz experimental os meios reacionais finais foram analisados quanto às variações de DQO, turbidez e COT (Tabela 17). Para avaliar as variáveis de controle mais influentes, os resultados foram tratados estatisticamente com auxílio do software Minitab® 16. Nesta sequência do planejamento empregou-se o teste de significância dos efeitos principais a um nível de significância de 95 % para todas as variáveis resposta, gerando os diagramas de Pareto apresentados nas Figuras 19, 20 e 21. Na sequência foram estimados os valores de p responsáveis pela indicação estatística da significância de cada fator em estudo (Tabelas 18, 19 e 20).

Nos experimentos que apresentaram valores de redução de COT e DQO negativos foram considerados na análise estatística devido ao fato da inserção dos coagulantes naturais que apresentam carbono em sua estrutura, contribuindo para estes valores negativos.

Analisando o diagrama de Pareto para a variável resposta DQO (Figura 19) observa-se que esta grandeza foi influenciada significativamente com 95 % de confiança pelos fatores, concentração de moringa, interação entre concentração de quitosana e moringa e interação entre concentração de quitosana e pH, ainda, o tipo de agitação. Todos estes fatores apresentaram valores em módulo de t superiores ao t crítico (4,303). Os valores apresentados na Tabela 18 corroboraram com estas afirmações pois, para haver significância, o p tem que ser menor que 0,05 o que acontece com as variáveis de controle moringa (p = 0,024), interação entre quitosana e moringa (p = 0,022) e interação entre Quitosana e pH (p = 0,039).

Tabela 17 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^{5-1} e respectivas reduções de COT, DQO e turbidez (coagulação/floculação).

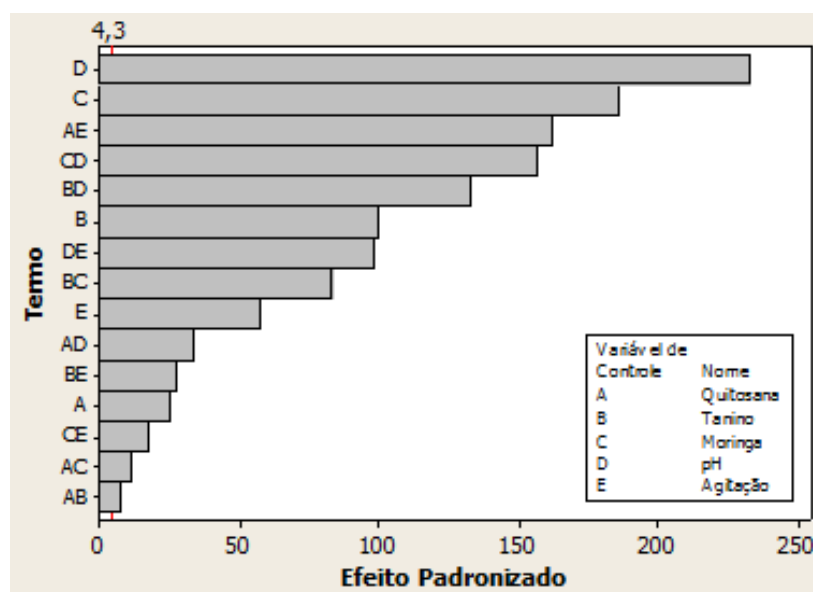
Exp.	Quitosana (mg L ⁻¹)	Tanino (mg L ⁻¹)	Extrato de moringa (mg L ⁻¹)	pH	Agitação	Redução		
						COT (%)	DQO (%)	Turbidez (%)
1	0	0	0	4	Constante	16,5	0,65	85,4
2	100	0	0	4	Sem	-8,21	-4,59	65,2
3	0	100	0	4	Sem	3,99	2,00	69,4
4	100	100	0	4	Constante	19,3	0,40	84,4
5	0	0	100	4	Sem	-1,00	-3,09	56,6
6	100	0	100	4	Constante	-4,30	4,05	67,8
7	0	100	100	4	Constante	10,0	1,24	16,6
8	100	100	100	4	Sem	2,79	8,59	-20,7
9	0	0	0	10	Sem	-5,75	1,32	93,5
10	100	0	0	10	Constante	-4,10	-2,81	85,7
11	0	100	0	10	Constante	-7,30	4,22	80,5
12	100	100	0	10	Sem	-1,53	-2,76	86,1
13	0	0	100	10	Constante	6,20	7,53	71,2
14	100	0	100	10	Sem	8,04	2,93	78,7
15	0	100	100	10	Sem	3,22	1,69	90,3
16	100	100	100	10	Constante	10,9	3,41	89,7
17	50	50	50	7	Intermitente	20,1	6,49	56,6
18	50	50	50	7	Intermitente	21,4	5,49	57,1
19	50	50	50	7	Intermitente	20,6	4,29	57,1

Figura 19 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Para a variável resposta turbidez, o diagrama de Pareto mostrou que todas as variáveis de controle foram significativas, visto que os valores em módulo de t foram maiores que o crítico (4,303). No mesmo sentido, a indicação do p para variáveis de controle (Tabela 19) foram menores que o nível de significância de 0,05 a um grau de confiança de 95%.

Tabela 18 – Determinação dos valores de t e do p-valor de cada termo para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	1,549	0,2754	5,62	0,030
Quitosana	-0,396	0,2754	-1,44	0,287
Tanino	0,800	0,2754	2,91	0,101
Moringa	1,745	0,2754	6,34	0,024
pH	0,392	0,2754	1,43	0,290
Agitação	0,788	0,2754	2,86	0,104
Quitosana*Tanino	0,457	0,2754	1,66	0,239
Quitosana*Moringa	1,848	0,2754	6,71	0,022
Quitosana*pH	-1,353	0,2754	-4,91	0,039
Quitosana*Agitação	-0,678	0,2754	-2,46	0,133
Tanino*Moringa	-0,361	0,2754	-1,31	0,320
Tanino*pH	-1,101	0,2754	-4,00	0,057
Tanino*Agitação	-0,809	0,2754	-2,97	0,097
Moringa*pH	0,204	0,2754	0,74	0,536
Moringa*Agitação	-0,024	0,2754	-0,09	0,939
pH*Agitação	0,359	0,2754	1,30	0,322

Figura 20 – Diagrama de Pareto para redução de turbidez através do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Os coagulantes naturais nas concentrações estudadas e dentro da faixa de pH em análise foram eficientes e atingiram reduções de turbidez superiores a 90%. A presença de agitação constante mesmo que em baixa intensidade (10 rpm) foi uma variável que diminuiu a redução de turbidez, pois como não houve tempo de repouso absoluto, o mínimo movimento não permitiu que as partículas floculadas sedimentassem totalmente. Com isso, boa parte delas permaneceu em suspensão. Por outro lado, no outro extremo onde a

condição experimental consistiu de total repouso por todo o tempo (ausência de agitação) os resultados de turbidez foram reduzidos sensivelmente.

Tabela 19 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de turbidez do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	68,78	0,06709	1025,18	0,000
Quitosana	-1,65	0,06709	-24,64	0,002
Tanino	-6,73	0,06709	-100,29	0,000
Moringa	-12,48	0,06709	-186,06	0,000
pH	15,66	0,06709	233,47	0,000
Agitação	3,88	0,06709	57,87	0,000
Quitosana*Tanino	-0,50	0,06709	-7,45	0,018
Quitosana*Moringa	-0,75	0,06709	-11,12	0,008
Quitosana*pH	2,26	0,06709	33,65	0,001
Quitosana*Agitação	10,89	0,06709	162,28	0,000
Tanino*Moringa	-5,57	0,06709	-83,02	0,000
Tanino*pH	8,93	0,06709	133,07	0,000
Tanino*Agitação	1,87	0,06709	27,84	0,001
Moringa*pH	10,53	0,06709	156,92	0,000
Moringa*Agitação	1,16	0,06709	17,30	0,003
pH*Agitação	-6,57	0,06709	-97,99	0,000

Quanto ao pH foi possível observar que um incremento em seu valor a partir do pH 4,0 até a neutralidade promoveu o surgimento de microcoágulos de difícil floculação e, conseqüentemente, difícil sedimentação, o que contribuiu para o aumento da turbidez. Por outro lado, maiores valores de redução de turbidez foram observados nos experimentos com agitação e pH 10,0.

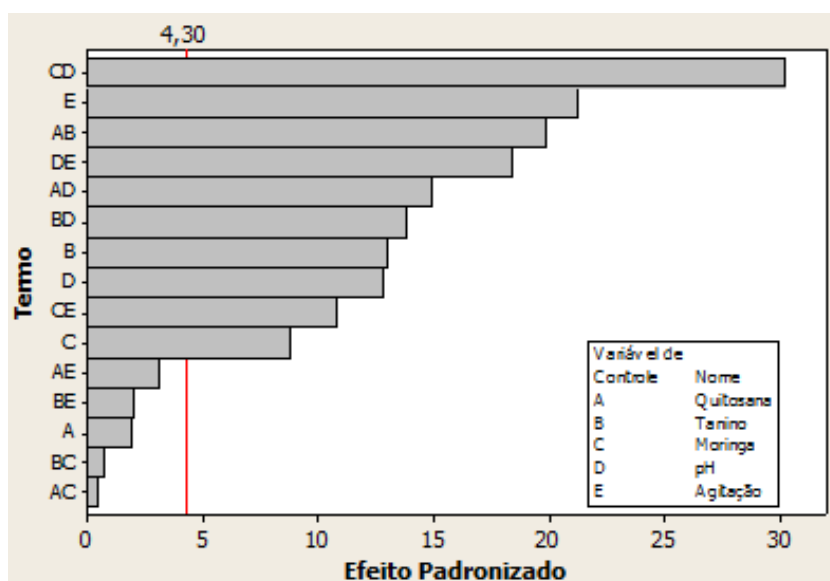


Figura 21 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Para a variável resposta carbono orgânico total (COT), as variáveis de controle tanino, moringa, pH e agitação, as interações quitosana e moringa, quitosana e pH, tanino e pH, moringa e pH, moringa e agitação e pH e agitação mostraram significância estatística de acordo com Pareto (Figura 21), a um nível de 95% de confiança, pois todos apresentaram valor de t calculado superior ao t crítico de 4,30. Assim sendo, o valor de p para estas variáveis de controle (Tabela 20) foram menores que o limite de significância de 0,05 também a um nível de confiança de 95%.

Tabela 20 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	3,047	0,1639	18,59	0,003
Quitosana	-0,186	0,1639	-1,13	0,375
Tanino	2,124	0,1639	12,96	0,006
Moringa	1,434	0,1639	8,75	0,013
pH	-1,837	0,1639	-11,20	0,008
Agitação	2,853	0,1639	17,40	0,003
Quitosana*Tanino	2,879	0,1639	17,56	0,003
Quitosana*Moringa	0,062	0,1639	0,38	0,742
Quitosana*pH	2,303	0,1639	14,05	0,005
Quitosana*Agitação	-0,264	0,1639	-1,61	0,248
Tanino*Moringa	0,122	0,1639	0,74	0,535
Tanino*pH	-2,012	0,1639	-12,27	0,007
Tanino*Agitação	0,201	0,1639	1,22	0,346
Moringa*pH	4,446	0,1639	27,12	0,001
Moringa*Agitação	-1,634	0,1639	-9,97	0,010
pH*Agitação	-2,638	0,1639	-16,09	0,004

Ainda explorando os resultados oriundos do tratamento estatístico do planejamento exploratório e avaliando os efeitos principais individualizados, para cada variável resposta (Figuras 22, 23 e 24), de acordo com a inclinação das retas obtidas e sua direção é possível observar o quanto cada variável de controle é significativa para o modelo dentro dos limites escolhidos.

Em análise para a variável resposta DQO, as maiores inclinações foram observadas para as concentrações de moringa e de tanino e agitação (Figura 22). Contudo, com relação aos níveis testados observa-se a tendência em que os melhores resultados de redução de DQO são obtidos entre os valores médios e altos de concentrações de tanino e moringa, sendo que os pontos centrais apresentaram ainda, resultados superiores aos obtidos no nível mais alto. Com relação ao tipo de agitação, a presença da mesma favoreceu as

reduções de DQO, com destaque a influência da agitação intermitente. Ainda analisando os efeitos individualizados, o aumento de pH levou a maiores reduções nos valores de DQO, sendo que o limite inferior para esta variável não influenciou positivamente na resposta em análise.

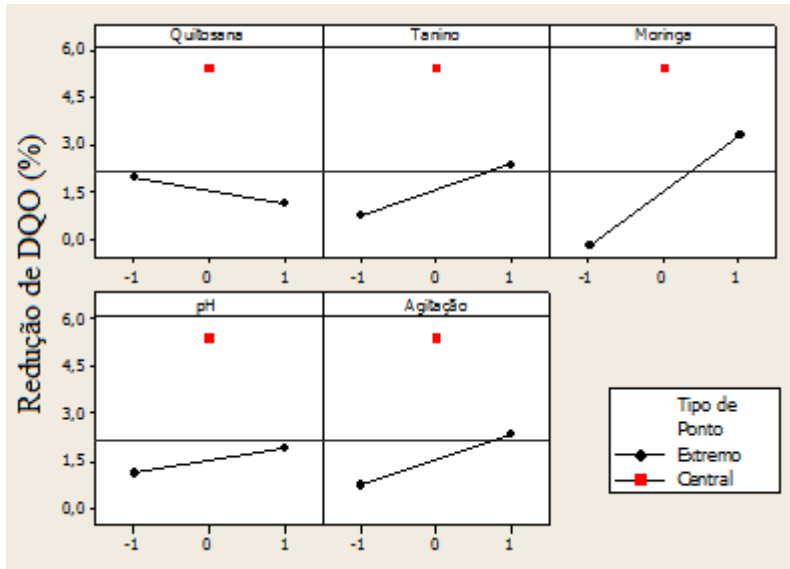


Figura 22 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

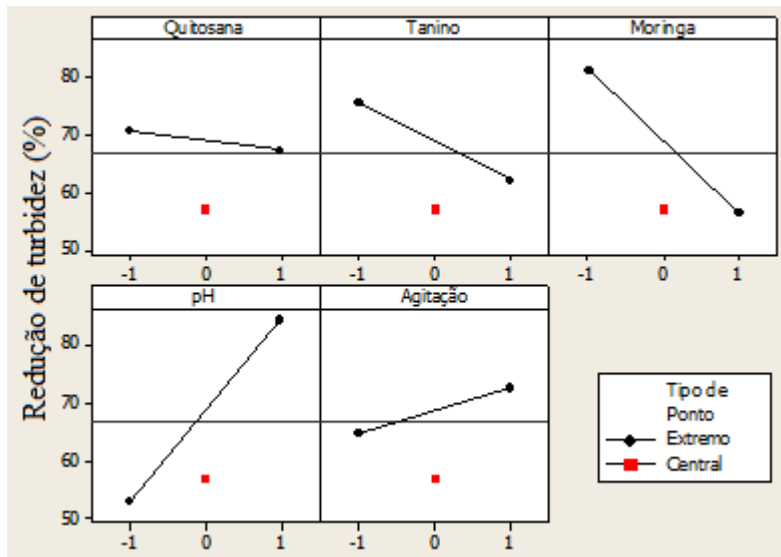


Figura 23 – Efeitos principais individualizados em função da redução de turbidez para o planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

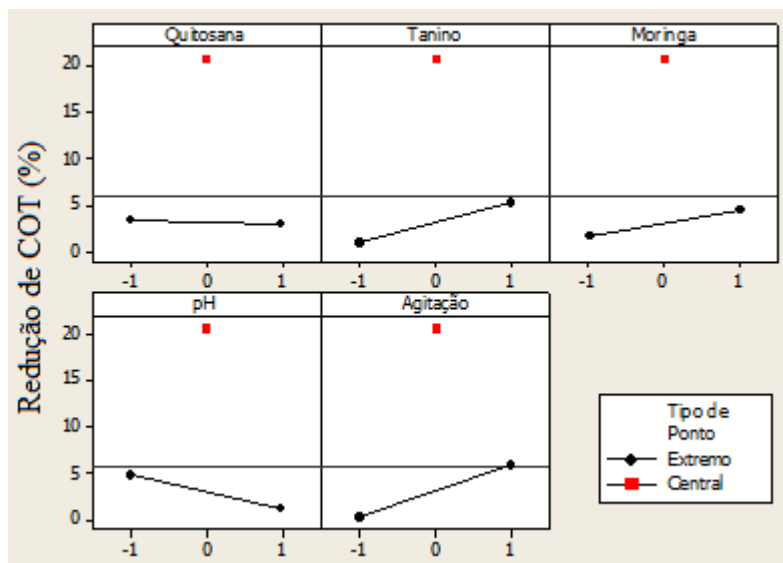


Figura 24 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Para a redução de turbidez, os efeitos individualizados das variáveis de controle moringa e pH foram os mais expressivos devido às intensas inclinações apresentadas (Figura 23). De acordo com estes resultados, as maiores remoções de turbidez ocorrem em faixas de pH mais altas, menores valores de moringa e trabalhando com agitação mesmo que intermitente, alternando entre ciclos de repouso e agitação, para garantir que os coágulos formados adquiram energia e consequentes colisões e consigam sedimentar.

Analisando os efeitos principais individualizados para a variável resposta COT, nota-se que as variáveis tanino e moringa foram mais ativas observando-se que a presença destes coagulantes em níveis dentro da faixa estudada promoveu reduções de COT significativas. As variáveis de controle pH e agitação mostram inclinações com tendências opostas. Para maiores reduções de COT o valor do pH deve estar em faixas mais baixas e a agitação no em nível alto (constante).

Para confirmar se o modelo linear gerado pelo planejamento fatorial completo pode apresentar curvatura significativa na região estudada optou-se em realizar a análise de variância para os resultados obtidos.

Isso é possível, pois os planejamentos fatoriais baseiam-se numa equação referente a um modelo polinomial de 1º grau, ou seja, sem termos quadráticos que daria uma equação de 2º grau (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Para cada resposta pode ser feito um teste de curvatura, que consiste na comparação da média dos pontos do modelo fatorial com a média dos pontos centrais, avaliando numericamente a qualidade do ajuste do modelo (GALDÁMEZ, 2002). Assim utilizando o Minitab® 16 foram realizadas

as análises estatísticas sobre os modelos obtidos para as variáveis resposta DQO, turbidez e COT (Tabelas 21, 22 e 23).

Tabela 21 – ANOVA para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	73,860	5	14,7720	0,078
Interação de 2ª ordem	129,523	10	12,9523	0,089
Curvatura	37,926	1	37,9261	0,031
Resíduo	2,427	2	1,2133	
Erro Puro	2,427	2	1,2133	
Total	243,736	18		

Tabela 22 – ANOVA para a redução de turbidez do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	7428,2	5	1485,63	0,000
Interação de 2ª ordem	6305,9	10	630,59	0,000
Curvatura	354,5	1	354,45	0,000
Resíduo	0,1	2	0,07	
Erro Puro	0,1	2	0,07	
Total	14088,7	18		

Tabela 23 – ANOVA para a redução de COT do planejamento fatorial 2^{5-1} (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	289,91	5	57,982	0,007
Interação de 2ª ordem	754,66	10	75,466	0,006
Curvatura	787,28	1	787,283	0,001
Resíduo	0,86	2	0,430	
Erro Puro	0,86	2	0,430	
Total	1832,71	18		

Pelos resultados obtidos pela ANOVA para a resposta DQO (Tabela 21), o modelo estabelecido para esta resposta não foi significativo para os parâmetros lineares ($p = 0,078$) e de interação ($p = 0,089$). Ainda assim, foi possível verificar a existência de curvatura demonstrada pelo p de 0,031, podendo ser aplicado um modelo quadrático para ajuste dos resultados desta resposta.

A ANOVA para a resposta turbidez (Tabela 22) mostrou que o modelo obtido pode ser considerado significativo tanto dos coeficientes lineares como de interação. O modelo também pode ser validado, apesar do teste de curvatura ser significativo, implicando que esta região pode ser modelada por modelo quadrático.

A ANOVA para a resposta redução de COT (Tabela 23) mostrou que o modelo obtido pode ser considerado significativo tanto dos coeficientes lineares como de interação. O modelo também pode ser validado, apesar do teste de curvatura ser significativo, implicando que esta região pode ser modelada por modelo quadrático.

Concluindo, com base nos resultados obtidos da ANOVA deste planejamento fatorial fracionado, tende-se a afirmar que os níveis escolhidos estão em uma região que possibilita ajuste dos dados por modelos quadráticos para máximas remoções de DQO e COT. Isso justifica a aplicação de um planejamento do tipo DCCR, utilizando níveis inseridos nesta região.

Em síntese, dos 19 experimentos realizados a partir do planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} , o que apresentou melhor índice de redução de DQO foi o experimento 8 com redução de 8,59%, salientando que as concentrações de quitosana, tanino e moringa foram usadas no nível alto e o pH e agitação, no nível baixo. Para a resposta turbidez, o melhor experimento foi o de número 9 com redução de 93,4 % deste parâmetro, tendo todos os coagulantes em nível baixo, ou seja, ausência dos coagulantes, e pH e agitação no nível alto. Por outro lado, as melhores reduções de COT foram obtidas nas condições do ponto central (experimentos 17, 18 e 19), que apresentaram uma redução média de 20,7 %, ou seja, com todas as variáveis de controle no nível intermediário.

Estes afirmações mostraram a influência positiva deste tratamento no efluente 1, pois utilizando coagulantes naturais foi possível reduzir os efeitos nocivos deste efluente, contudo, necessitando ainda de mais estudos na busca da melhor condição de tratamento.

5.2.2) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para coagulação/floculação da corrente 1 (1° DCCR)

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} e visando maior precisão das condições experimentais com uso de um DCCR foi excluído o uso do coagulante quitosana por apresentar valores de t inferiores aos outros dois coagulantes para as variáveis resposta DQO e COT. O tipo de agitação escolhido não mais como variável, mas sim como constante foi o intermitente, pois as maiores reduções de DQO e COT foram obtidas nesta condição experimental. Então, a partir destas conclusões foi proposto o 1° DCCR, onde as variáveis de controle e os níveis mostrados na Tabela 24.

Tabela 24 – Variáveis de controle e respectivos níveis do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Variável de Controle	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Tanino (mg L ⁻¹)	30	38,1	50	61,9	70
Extrato de moringa (mg L ⁻¹)	30	38,1	50	61,9	70
pH	6,5	7,2	8,3	9,3	10,0

Estes novos níveis foram escolhidos considerando que as informações dos gráficos de tendência dos efeitos principais individualizados para as variáveis resposta COT e DQO mostraram que os pontos centrais apresentaram níveis de redução superiores, com queda para os níveis +1. Isto sugere que a região de máximo pode estar nos arredores do ponto central para os valores dos coagulantes. Quanto ao pH é possível observar a mesma tendência para as respostas reduções de COT e DQO, contudo, em análise da variável resposta turbidez, foram observados valores expressivos de redução em pH 10,0. Isto motivou a explorar a variável pH entre os níveis 6,5 e 10,0. Assim, com a nova matriz experimental foram realizados os novos experimentos e os resultados de redução de DQO, COT e turbidez são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25 – Matriz experimental do 1º DCCR e respectivas reduções de COT, DQO e turbidez (coagulação/floculação).

Exp.	Moringa (mg L ⁻¹)	Tanino (mg L ⁻¹)	pH	Redução		
				COT (%)	DQO (%)	Turbidez (%)
1	-1	-1	-1	1,87	11,9	-221,8
2	+1	-1	-1	8,68	7,99	-197,7
3	-1	+1	-1	3,93	7,90	-210,5
4	+1	+1	-1	6,74	12,0	-175,9
5	-1	-1	+1	13,8	9,24	77,2
6	+1	-1	+1	2,12	12,9	76,4
7	-1	+1	+1	6,24	1,98	86,5
8	+1	+1	+1	7,28	12,0	83,3
9	-1,68	0	0	0,99	11,0	-11,6
10	+1,68	0	0	4,43	12,2	-0,945
11	0	-1,68	0	10,3	11,7	-4,21
12	0	+1,68	0	17,3	12,0	-0,236
13	0	0	-1,68	2,85	8,27	-206,2
14	0	0	+1,68	0,84	12,2	80,3
15	0	0	0	3,32	13,1	26,6
16	0	0	0	1,98	12,7	27,8
17	0	0	0	2,00	12,0	26,3

Este novo planejamento permite uma investigação mais precisa dos efeitos destas variáveis para redução de DQO, turbidez e COT, por consequência, abrangendo um maior número de pontos experimentais.

Pelos resultados obtidos neste novo planejamento é possível observar que o experimento 12 mostrou um melhor resultado para redução de COT (17,3%), uma vez que a concentração de tanino é a mais alta (70 mg L⁻¹) e as outras variáveis de controle no ponto central. Para a DQO, o melhor experimento foi o 6, em que a concentração de moringa e o pH estavam no nível alto (+1) e a concentração de tanino no nível baixo (-1), atingindo 12,9%. O melhor resultado de redução de turbidez foi alcançado no experimento 7 (86,5%), utilizando a concentração de tanino e o pH em nível alto (+1) e concentração de moringa no nível baixo (-1) implicando em uma diminuição da redução de turbidez, visto que no 1º planejamento exploratório, conforme Figura 23, indica que os melhores resultados poderiam ser obtidos com redução de concentração dos coagulantes.

Para um nível de confiança de 95% foram obtidos os coeficientes dos modelos matemáticos que descrevem as características de redução de DQO, turbidez e COT em função das concentrações dos coagulantes moringa e tanino e do pH. Nas Tabelas 26, 27 e 28 são apresentados os valores de t e p de cada termo para as variáveis resposta.

Tabela 26 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	12,7	1,1694	10,866	0,000
Tanino	-0,5598	0,5942	2,118	0,072
Moringa	1,1634	0,5942	-1,019	0,342
pH	0,2152	0,5942	0,392	0,707
Moringa*Moringa	-0,7213	0,6044	-1,193	0,272
Tanino*Tanino	-0,6329	0,6044	-1,047	0,330
pH*pH	1,2039	0,6044	-1,992	0,087
Tanino*Moringa	1,7963	0,7175	2,503	0,041
Tanino*pH	-1,0213	0,7175	2,350	0,051
Moringa*pH	1,6863	0,7175	-1,423	0,198

Das variáveis de controle estudadas considerando a redução de DQO, os efeitos combinados das concentrações de tanino e moringa e ainda de tanino e pH foram os que apresentaram significância estatística. Quanto a redução de turbidez, dentre as variáveis de controle, o pH foi a única variável influente, bem como o parâmetro pH*pH. Para a redução de COT, o tanino mostrou-se mais influente e com significância estatística ($p < 0,05$).

Tabela 27 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de turbidez do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	29,05	25,86	1,124	0,298
Tanino	5,317	12,14	0,438	0,675
Moringa	4,099	12,14	0,338	0,746
pH	117,973	12,14	9,715	0,000
Moringa*Moringa	-19,148	13,36	-1,433	0,195
Tanino*Tanino	-17,716	13,36	-1,326	0,227
pH*pH	-39,186	13,36	-2,932	0,022
Tanino*Moringa	1,102	15,87	0,064	0,951
Tanino*pH	-2,112	15,87	-0,494	0,636
Moringa*pH	-7,838	15,87	-0,133	0,898

Tabela 28 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	2,43	1,7935	1,357	0,217
Tanino	0,686	0,8422	0,414	0,691
Moringa	0,347	0,8422	0,825	0,436
pH	0,356	0,8422	0,421	0,687
Moringa*Moringa	0,0975	0,9270	0,103	0,921
Tanino*Tanino	4,01	0,9270	4,333	0,003
pH*pH	-0,208	0,9270	-0,227	0,827
Tanino*Moringa	1,09	1,1004	0,991	0,355
Tanino*pH	-0,318	1,1004	-2,301	0,055
Moringa*pH	-2,54	1,1004	-0,286	0,783

A seguir, optou-se pela utilização da Análise de Variância (ANOVA) que avalia numericamente a qualidade do ajuste de um modelo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). As Tabelas 29, 30 e 31 mostram as análises estatísticas sobre os modelos quadráticos obtidos para as variáveis resposta DQO, turbidez e COT e as interpretações serão feitas a seguir.

Tabela 29 – ANOVA para a redução de DQO do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	98,780	9	10,9755	0,105
Resíduos	28,830	7	4,1185	
Falta de Ajuste	28,210	5	5,6419	0,049
Erro Puro	0,620	2	0,3100	
Total	127,609	16		

Tabela 30 – ANOVA para a redução de turbidez do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	209494	9	23227	0,002
Resíduos	14096	7	2014	
Falta de Ajuste	14094	5	2819	0,000
Erro Puro	1	2	1	
Total	223589	16		

Tabela 31 – ANOVA para a redução de COT do 1º DCCR (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	285,326	9	31,703	0,06
Resíduos	67,811	7	9,687	
Falta de Ajuste	66,632	5	13,326	0,043
Erro Puro	1,179	2	0,590	
Total	353,138	16		

Através dos resultados obtidos da ANOVA (Tabela 29) não é possível considerar válido o modelo quadrático para redução de DQO, pois a falta de ajuste foi significativa obtendo um p de 0,049.

A ANOVA realizada para variável resposta turbidez (Tabela 30) mostrou que a regressão dos dados foi significativa ($p < 0,05$). No entanto, a falta de ajuste para o modelo quadrático também foi significativa a 95%, indicando que não pode ser válido.

Através da ANOVA para a resposta COT (Tabela 31) também não foi possível considerar válido o modelo quadrático proposto para redução de COT, pois a falta de ajuste foi significativa para um grau de significância de 95% com p de 0,043.

Contudo, com necessidade de resultados mais conclusivos para explicar os efeitos principalmente das variáveis concentrações de tanino e moringa, optou-se em analisar o modelo para variável resposta COT, descartando os demais modelos. O modelo para redução de COT apresentou significância para falta de ajuste próximo ao limite de 0,05. Assim o modelo matemático proposto para esta variável resposta é mostrado na Equação (38).

$$\begin{aligned}
 COT(\%) = & 2,43 + 0,686.Tanino + 0,347.Moringa + 0,356.pH \\
 & + 0,0975.Moringa^2 + 4,01.Tanino^2 - 0,208.pH^2 \\
 & + 1,09.Tanino.Moringa - 0,318.Tanino.pH - 2,54.Moringa.pH \quad (38)
 \end{aligned}$$

A partir deste modelo matemático foram gerados os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a interação entre as variáveis de controle estudadas, mostrados nas Figuras 25 a 27.

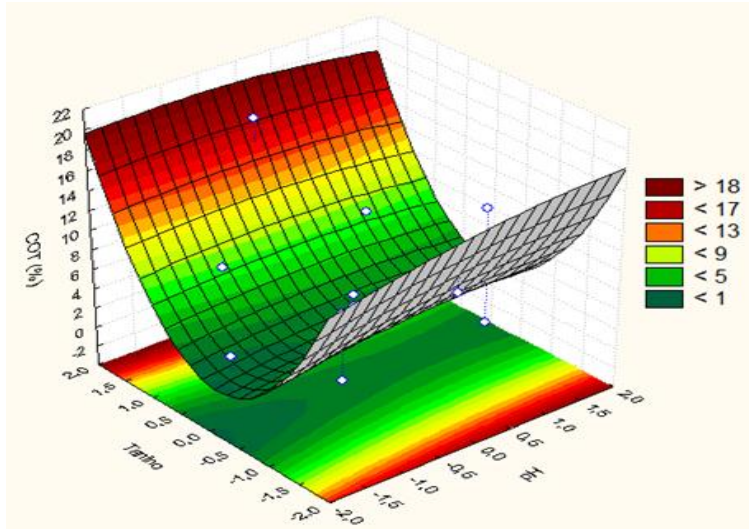


Figura 25 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do pH e Tanino (1º DCCR coagulação/floculação).

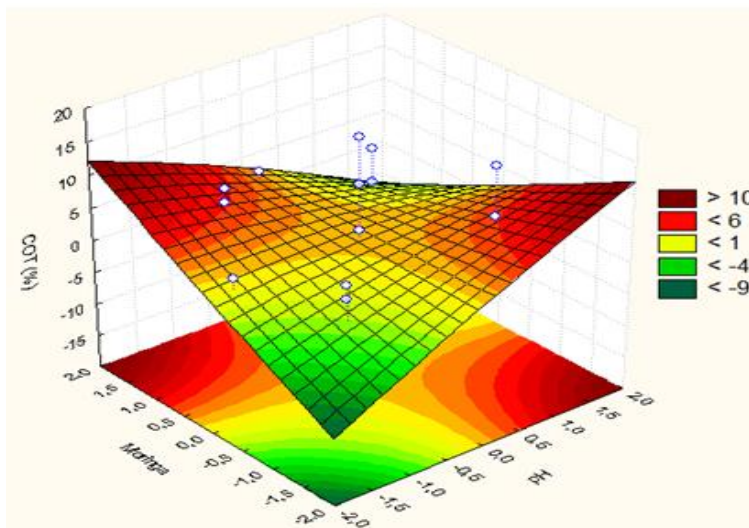


Figura 26 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do pH e Moringa (1º DCCR coagulação/floculação).

Considerando as curvas de contorno e superfícies de resposta apresentadas, foi possível observar que os menores resultados de redução de COT são obtidos utilizando as concentrações de tanino no nível central (50 mg L^{-1}) independente da faixa de pH estudada. Assim sendo, para obter melhores resultados desta variável resposta, pode-se supor a necessidade de aumentar a concentração de tanino. Ao analisar as variáveis, concentração de moringa e o pH pode-se verificar que os maiores valores de COT são alcançados quando há aumento na concentração de moringa e diminuição no valor do pH.

Quando os efeitos combinados dos dois coagulantes são avaliados (Figura 27), pode-se observar que os melhores resultados de COT serão alcançados se as concentrações de moringa e tanino tendem ao máximo. Quando a concentração de tanino é empregada no ponto central (50 mg L^{-1}), qualquer valor de concentração de moringa configura valores menores de reduções de COT. Sendo assim é possível supor a existência de outros níveis para as concentrações dos coagulantes em que os resultados são mais promissores. Uma alternativa para encontrar estes níveis mais adequados é aplicar o procedimento do Caminho de Máxima Ascensão

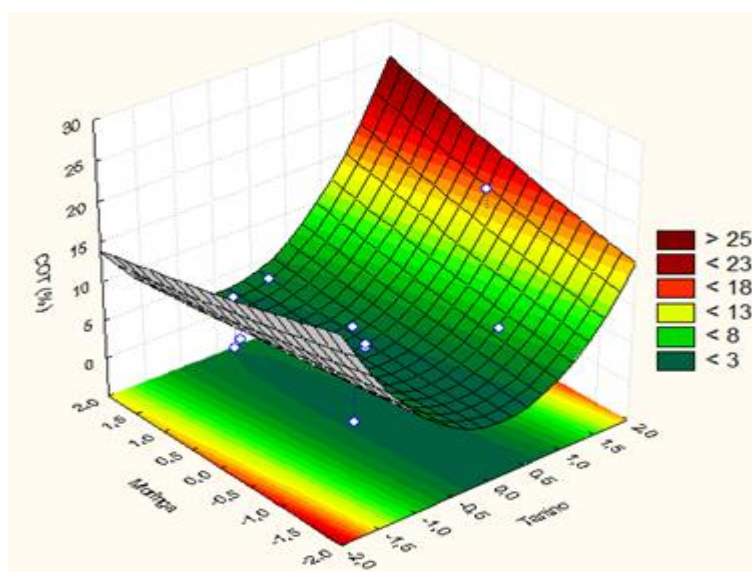


Figura 27 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função da Moringa e Tanino (1º DCCR coagulação/floculação).

5.2.3) Caminho de Máxima Ascensão para definição dos níveis do 2º DCCR

Então, para obtenção de uma representação bidimensional da superfície modelada com as curvas de nível (linhas em que a resposta é constante), partiu-se do valor de redução de COT média obtida nos pontos centrais (2,43%) do 1º DCCR. O caminho máximo de ascensão pode ser determinado algebricamente a partir dos coeficientes do modelo. Para ter-se a máxima ascensão, deve-se fazer deslocamentos ao longo dos eixos x_1 (tanino) e x_2 (moringa), na proporção dos coeficientes destas variáveis de controle. Os coeficientes lineares da Equação (38), para moringa (0,347) e para o tanino (0,686), pode-se verificar que o valor do coeficiente da moringa aumenta 0,5 vezes com relação ao coeficiente do tanino, significando que para cada unidade avançada no eixo x_1 (tanino), deve-se avançar 0,5 unidades ao longo do eixo 2 (moringa). Estabeleceu-se um valor fixo para a variável de

controle pH de 8,3 (ponto central), nas quais foram obtidas maiores reduções de turbidez, DQO e COT. Assim, considerando passos (Δ) de 50 mg L⁻¹ e 103 mg L⁻¹ para moringa e tanino, respectivamente, foi estabelecida a matriz experimental do caminho de máxima ascensão e os resultados destes experimentos são mostrados na Tabela 32.

Tabela 32 – Caminho máximo de ascensão para condição de otimização da etapa de coagulação/floculação.

Passos	Acréscimo na variável original (mg L ⁻¹)		Redução		
			COT (%)	DQO (%)	Turbidez (%)
Δ	50	103	-	-	-
Origem	50	50	3,32	11,1	26,9
Origem + 1 Δ	100	153	2,17	10,1	12,24
Origem + 2 Δ	150	256	2,04	9,94	2,74
Origem + 3 Δ	200	359	1,09	7,38	-28,73
Origem + 4 Δ	250	462	7,57	8,79	-43,34
Origem + 5 Δ	300	565	17,7	12,0	-45,46
Origem + 6 Δ	350	668	8,59	3,66	-49,43

Os resultados obtidos para redução de COT, inicialmente diminuíram, mas a partir do 4º experimento começaram a aumentar, atingindo um valor máximo de 17,7% e depois voltaram a diminuir. Um comportamento semelhante foi obtido com a redução de DQO. No entanto, a redução de turbidez apresentou um comportamento oposto aumentando com o decorrer do caminho de máxima ascensão. Possivelmente este comportamento ocorre devido às elevadas concentrações dos coagulantes usados, aos quais impõe um efeito residual de partículas que não sedimentam e que, portanto, se mantém em suspensão. Assim sendo, foi proposto um 2º DCCR nesta região, que apresentou os melhores rendimentos, próximos as condições do 5º experimento (moringa de 300 mg L⁻¹ e tanino de 565 mg L⁻¹).

5.2.4) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para coagulação/floculação da corrente 1 (2º DCCR)

De acordo com os resultados obtidos no caminho de máxima ascensão em pH 8,3, foi proposto um 2º DCCR, tendo como ponto central a melhor desta matriz experimental. Para este 2º DCCR foram avaliadas apenas as variáveis resposta COT e DQO, considerando que a turbidez apresenta comportamento oposto a otimização das demais respostas. Além disso, espera-se que o tratamento subsequente com membranas possa atuar mais eficientemente na redução desta variável. Os novos níveis dos coagulantes mostrados

estão na Tabela 33 e a matriz experimental do planejamento com os respectivos resultados de redução de DQO e COT são mostrados na Tabela 34.

Tabela 33 – Variáveis de controle e respectivos níveis do 2º DCCR (coagulação/floculação).

Variável de Controle	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tanino (mg L ⁻¹)	430	470	565	660	700
Extrato de moringa (mg L ⁻¹)	250	265	300	335	350

Tabela 34 – Matriz experimental do 2º DCCR e respectivas reduções de COT e DQO (coagulação/floculação).

Exp.	Tanino (mg L ⁻¹)	Moringa (mg L ⁻¹)	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
1	-1	-1	18,4	12,3
2	+1	-1	13,2	10,9
3	-1	+1	11,1	11,5
4	+1	+1	16,6	11,7
5	-1,41	0	13,5	11,4
6	+1,41	0	14,3	11,7
7	0	-1,41	17,2	11,2
8	0	+1,41	15,7	6,81
9	0	0	16,8	9,78
10	0	0	17,9	9,74
11	0	0	15,7	9,74

A análise direta dos resultados obtidos neste 2º DCCR possibilita observar que o experimento 1, no qual foi empregado ambas as variáveis de controle no nível baixo (-1), apresentou os melhores resultados para ambas as variáveis resposta estudadas, fornecendo reduções de 18,4% para COT e 12,3% para DQO.

Com um nível de confiança de 95% foram obtidos os coeficientes dos modelos matemáticos que descrevem os resultados de redução de COT e DQO em função das variações das concentrações dos coagulantes moringa e tanino. As Tabelas 35 e 36 apresentam os valores de t e p de cada termo para as respectivas variáveis resposta.

Tabela 35 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 2º DCCR (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	9,75333	0,7592	12,846	0,000
Tanino	-0,09697	0,4946	-0,209	0,843
Moringa	-0,77605	0,4946	-1,699	0,156
Moringa*Moringa	-0,04354	0,5334	2,221	0,077
Tanino*Tanino	1,22896	0,5334	-0,079	0,940
Tanino*Moringa	0,40000	0,6575	0,608	0,570

Tabela 36 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 2º DCCR (coagulação/floculação).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	16,8000	0,4580	36,679	0,000
Tanino	0,1789	0,2805	0,638	0,552
Moringa	-0,7527	0,2805	-2,683	0,044
Moringa*Moringa	-0,2625	0,3338	-4,605	0,006
Tanino*Tanino	-1,5375	0,3338	-0,786	0,467
Tanino*Moringa	2,6750	0,3967	6,744	0,001

As variáveis de controle estudadas não foram significativas a 95 % para a redução de DQO, sendo a concentração de moringa a mais significativa dentre as variáveis estudadas.

Para a variável resposta COT, a variável de controle concentração de moringa foi significativa ($p < 0,05$), com p de 0,044. Os parâmetros moringa*tanino e moringa*moringa também obtiveram valores de $p < 0,05$, portanto, sendo significativos a 95% de confiança para esta variável resposta.

Também para este 2º DCCR foi realizada a análise de variância dos resultados obtidos para as variáveis resposta estudadas. As Tabelas 37 e 38 mostram as análises estatísticas sobre os modelos quadráticos obtidos para as variáveis resposta DQO e COT, respectivamente.

Tabela 37 – ANOVA para a redução de DQO do 2º DCCR (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	15,0762	5	3,01524	0,278
Resíduos	8,4649	5	1,72938	
Falta de Ajuste	8,6458	3	2,88194	0,000
Erro Puro	0,0011	2	0,00053	
Total	23,7231	10		

Tabela 38 – ANOVA para a redução de COT do 2º DCCR (coagulação/floculação).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	46,9822	5	9,3964	0,005
Resíduos	3,1469	5	0,6294	
Falta de Ajuste	0,7269	3	0,2423	0,889
Erro Puro	2,4200	2	1,2100	
Total	50,1291	10		

Através dos resultados obtidos pela ANOVA (Tabela 37) não é possível considerar válido o modelo quadrático para redução de DQO, pois a falta de ajuste foi significativa apresentando um p de 0,000.

Contudo, através dos resultados da ANOVA para redução de COT, pode-se observar que o modelo matemático quadrático é representativo estatisticamente, pois a falta de ajuste não foi significativa ($p > 0,05$). Com esta análise fica demonstrado que o modelo matemático quadrático para a variável resposta COT é válido e é representado na Equação (39). A partir deste modelo foi gerado o gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno para as variáveis de controle moringa e tanino (Figura 28).

$$COT(\%) = 16,8000 + 0,1789.Tanino - 0,7527.Moringa - 0,2625.Moringa^2 - 1,5375.Tanino^2 + 2,6750.Tanino.Moringa \quad (39)$$

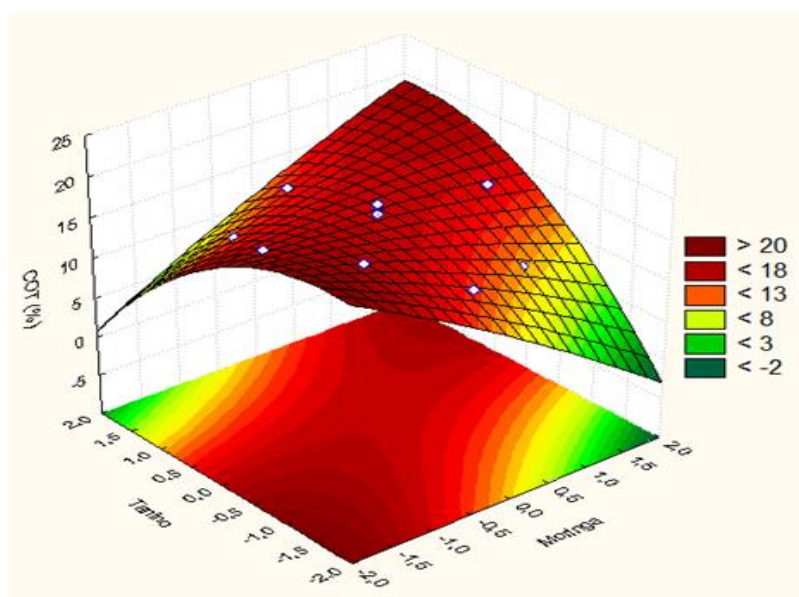


Figura 28 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função da Moringa e Tanino (2º DCCR coagulação/floculação).

Finalizando, com o auxílio da função *Desirability* do software Minitab® 16 e a partir dos modelos propostos foi determinada a condição ótima para as concentrações de tanino e moringa da etapa de coagulação/floculação sobre o efluente em estudo (corrente 1). Os valores encontrados foram: concentrações de 265 mg L⁻¹ de moringa e 430 mg L⁻¹ de tanino. Por meio dos planejamentos anteriores foram determinados os valores otimizados de pH de 8,3 e agitação intermitente, para os ensaios realizados a temperatura ambiente.

Considerando que o material de partida para a próxima etapa do trabalho, consiste da avaliação do uso de processos com membranas, foi a corrente 1 tratada previamente por coagulação/floculação, foram gerados 10 litros de efluente tratados na condição otimizada. Este material foi homogeneizado e caracterizado, os resultados apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 – Comparação entre as características da corrente 1 bruta e tratada por coagulação/floculação na condição otimizada.

Parâmetros	Corrente 1 (efluente bruto)	Corrente 1 (coagulada/floculada)
pH	6,55	7,55
Condutividade (mS cm ⁻¹)	7,42	8,67
DQO (g L ⁻¹)	260,0	224,8
COT (g L ⁻¹)	97,57	78,92
DBO (g L ⁻¹)	34,95	29,40
Turbidez (NTU)	35,3	28,4
Sólidos totais (ST) (g L ⁻¹)	223,2	211,8
Sólidos suspensos (SS) (g L ⁻¹)	9,993	8,204
Sólidos dissolvidos (SD) (g L ⁻¹)	213,2	203,6
Lactose (g L ⁻¹)	209,4	203,0
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	2,500	3,130
K ⁺ (mg L ⁻¹)	1,950	1,890
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	390,0	378,0
P _i (mg L ⁻¹)	205,0	197,0
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	173,0	151,0
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	1,550	1,210

Pelas características da corrente 1 tratada por coagulação/floculação na condição otimizada pode-se verificar que houveram reduções de 19,1% no COT, 13,6% na DQO e 19,5% na turbidez. A partir destes resultados, pode-se dizer que as remoções destes parâmetros não foram tão significativas. Observa-se ainda que a razão DBO/DQO da corrente 1 tratada praticamente se manteve com relação ao efluente bruto inicial.

As reduções observadas nos parâmetros ST, SS e SD são consequências conjuntas da alteração do pH do efluente bruto, da ação sinérgica dos coagulantes usados e agitação intermitente gerando coágulos e em seguida flocos que sedimentam e são separados do sobrenadante.

Com relação aos sólidos totais, foi obtida redução de 5,10% provavelmente acarretada pela mudança de pH do efluente bruto, com a precipitação de sólidos que antes estavam dissolvidos.

A seguir, a corrente 1 tratada por coagulação/floculação foi submetida ao tratamento que envolve processos de separação por membranas poliméricas de microfiltração e ultrafiltração, conforme proposto no item 4.4.

5.3) Tratamento da corrente 1 coagulada/floculada por processos com membranas de microfiltração e ultrafiltração

A partir da corrente 1 tratada por coagulação/floculação na condição otimizada foi avaliada outra tecnologia de tratamento que empregou dois tipos de membranas diferentes uma de microfiltração e outra de ultrafiltração. A membrana de microfiltração (MF) usada foi do tipo fibra oca em polieterimida (PEI) com diâmetro de poros de 0,40 μm e a de ultrafiltração (UF) também do tipo fibra oca em polietersulfona (PES) com ponto de corte de 50 kDa.

Para analisar o desempenho das membranas inicialmente foram determinadas suas permeabilidades hidráulicas antes das permeações com o efluente. Neste procedimento foi utilizada água deionizada e microfiltrada para MF e UF, com diferentes pressões de trabalho. Em seguida, a permeabilidade da corrente 1 coagulada/floculada (efluente) foi determinada utilizando a mesma metodologia citada no item 4.4. Esta etapa foi importante para determinar o valor de pressão ideal (ΔP) para realização das permeações (fluxo limite). O fluxo limite indica o limite em que o aumento da pressão tende a promover a perda de proporcionalidade entre ΔP e o fluxo permeado.

A avaliação da permeabilidade hidráulica para as membranas de microfiltração foi realizada em módulos de bancada com densidades de empacotamento de 800 m^2/m^3 , comprimento útil de 260 mm e área de permeação útil de 0,072 m^2 . A permeabilidade hidráulica encontrada para membrana de microfiltração é apresentada na Figura 29.

Durante os ensaios de permeabilidade do efluente nas membranas de MF pode-se verificar que houve uma redução de 71,5% quando comparada com a permeabilidade hidráulica. Essa redução ocorreu possivelmente pela quantidade de materiais particulados maiores que o poro da membrana presentes no efluente que ficaram retidos na superfície das fibras da membrana, dificultado a permeação, causando resistência ao fluxo. Este é o fenômeno comumente chamado de *fouling*.

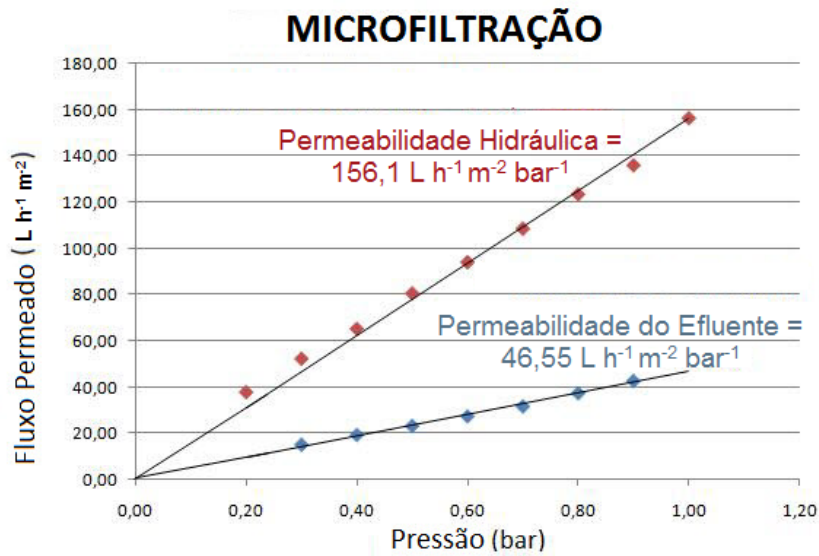


Figura 29 – Permeabilidade hidráulica e do efluente para as membranas de MF.

Posteriormente, foi realizado o mesmo ensaio para as membranas de UF, utilizando água microfiltrada para determinação da permeabilidade hidráulica, obtendo um valor de $48,92 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. A permeabilidade do efluente foi determinada e o resultado é de $1,77 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ (Figura 30), caracterizando uma perda de permeabilidade de 96,4%. Possivelmente esta intensa redução ocorreu devido principalmente as características hidrofóbicas da membrana e provável incrustação de macromoléculas sob a superfície e paredes dos poros. Estas substâncias adsorvem facilmente sobre membranas causando maior resistência ao fluxo.

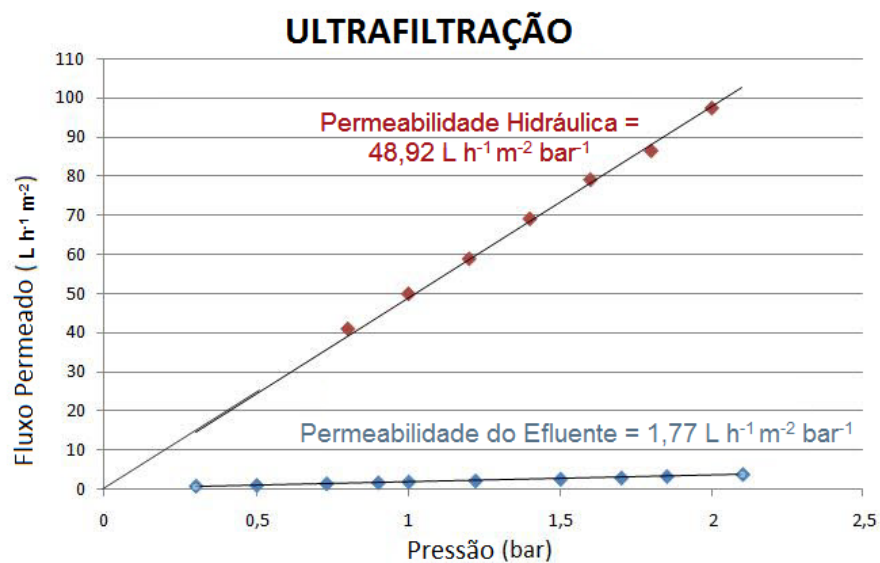


Figura 30 – Permeabilidade hidráulica e do efluente para as membranas de UF.

Analisando os gráficos de permeabilidade, para a MF foi adotada uma pressão de trabalho de 0,5 bar, pois a partir deste valor observa-se uma tendência de redução de fluxo (perda de proporcionalidade). Para a UF, a pressão de trabalho escolhida foi de 1,5 bar por motivos semelhantes, porém de mais difícil observação.

Após estas análises iniciais, os procedimentos de permeação da corrente 1 nas membranas de MF e UF foram executadas. As amostras dos permeados foram caracterizadas e os resultados apresentados na Tabela 40.

Tabela 40 – Caracterização das correntes de permeado obtidas nos ensaios de MF e UF.

Parâmetros	Corrente 1 (coagulada/floculada)	Membrana MF	Membrana UF
DQO (g L ⁻¹)	224,8	213,1	211,7
COT (g L ⁻¹)	78,92	77,93	76,78
DBO (g L ⁻¹)	29,40	23,63	20,50
Turbidez (NTU)	28,4	3,59	0,18
Sólidos totais (g L ⁻¹)	211,8	202,2	199,1
Sólidos suspensos (g L ⁻¹)	8,204	7,050	4,900
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	203,6	195,2	194,2
Lactose (g L ⁻¹)	203,0	198,0	196,5
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	3,130	3,100	2,950
K ⁺ (mg L ⁻¹)	1,890	1,840	1,800
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	378,0	373,0	369,0
P _i (mg L ⁻¹)	197,0	192,0	186,0
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	151,0	145,0	139,0
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	1,210	1,070	0,980

O permeado de ultrafiltração apresentou reduções de contaminantes semelhantes às encontradas para MF. Para UF foram obtidas de reduções de 5,83%, 2,71%, 30,3% e 99,4% em DQO, COT, DBO e turbidez, respectivamente. Já a MF reduziu em 5,21%, 1,25%, 19,6% e 87,4%, de DQO, COT, DBO e turbidez, respectivamente. Particularmente, a redução dos índices de turbidez indicam remoção de contaminantes em suspensão e outras macromoléculas presentes.

Assim é possível concluir que a membrana de UF foi ligeiramente mais eficiente, porém devido a grande diferença entre as permeabilidades do efluente a favor das membranas de MF, optou-se em avaliar a capacidade operacional destas membranas ao longo do tempo a fim de justificar a sua escolha como a ideal.

Para isso foi proposto o emprego de lavagens sucessivas por diferentes soluções de limpeza e procedimentos a fim de recuperar periodicamente o fluxo permeado das membranas de MF.

As diferentes condições de lavagem investigadas foram as seguintes:

- lavagem convencional com água microfiltrada no sentido convencional da membrana seguida por solução de hipoclorito de cálcio $0,5 \text{ g L}^{-1}$ por 0,5 h;
- lavagem convencional com água microfiltrada no sentido convencional da membrana seguida por solução de hipoclorito de cálcio $0,5 \text{ g L}^{-1}$ por 1,0 h;
- lavagem convencional com água microfiltrada no sentido convencional da membrana seguida por solução alcalina pH 10,0;
- retrolavagem com água microfiltrada seguida por solução de hipoclorito de cálcio $0,5 \text{ g L}^{-1}$ por 1,0 h;
- retrolavagem com água microfiltrada seguida por solução de hipoclorito de sódio $1,0 \text{ g L}^{-1}$ por 1,0 h;
- retrolavagem com água microfiltrada seguida por solução de hipoclorito de sódio $1,0 \text{ g L}^{-1}$ por 2,0 h;

O limite indicativo para o início de cada lavagem consistia na redução de 50 % do fluxo permeado inicial. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 31.

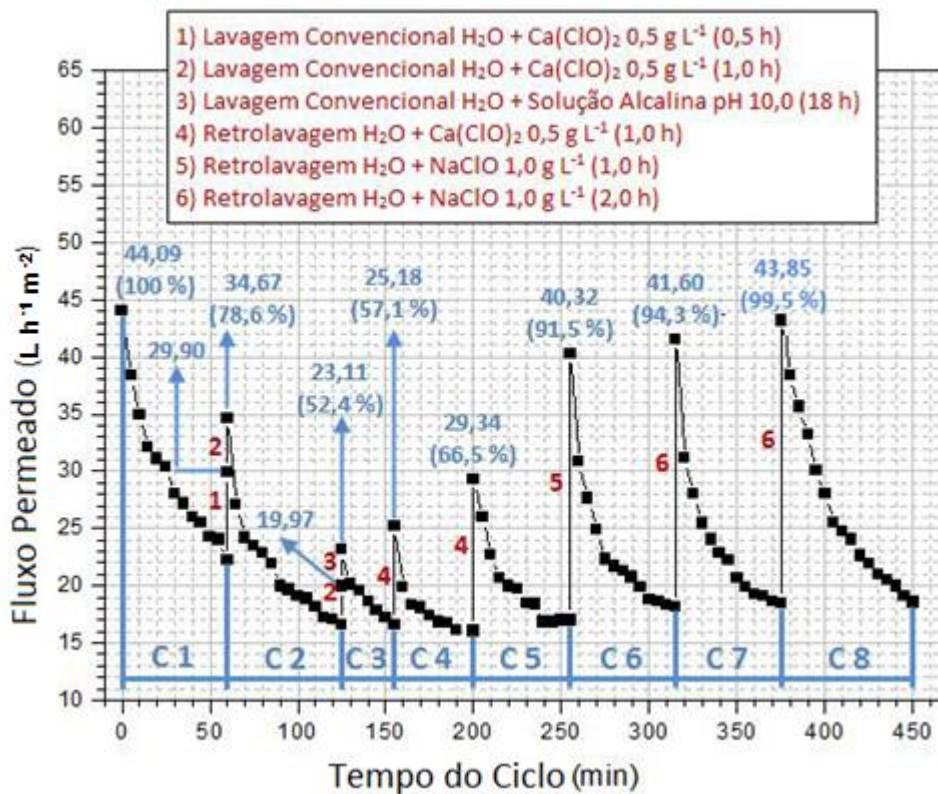


Figura 31 – Teste de Recuperação de Fluxo para a membrana de microfiltração.

Dentre os ciclos de limpeza utilizados, as taxas de recuperação variaram entre 52,4% e 99,5%. A retrolavagem com água microfiltrada foi mais eficiente que a lavagem convencional, pois o fluxo contrário faz com que materiais particulados que estavam adsorvidos na fibra da membrana sejam removidos, quando comparado com o $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ no mesmo tempo de contato. Para um tempo maior de contato das soluções de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e NaClO foram obtidas maiores recuperações de fluxo e quando associada com a retrolavagem obteve praticamente a recuperação total do fluxo inicial.

Diante destes resultados ficou comprovada a necessidade de um tempo de contato adequado entre a solução de limpeza e as membranas a fim de garantir recuperações significativas do fluxo (próximas a 99%), aumentando a vida útil das membranas e por consequência maiores volumes de permeado tratado por unidade de membrana.

Concluindo, o tratamento combinado considerado como ótimo foi a coagulação/floculação e membranas de MF, o qual possibilitou reduções de 20,1% em COT, 18,0% em DQO, 32,4% em DBO e 89,8% em turbidez.

5.4) Tratamento da Corrente 2 por processo oxidativo avançado (POA) do tipo Foto-Fenton

A corrente 2 devidamente caracterizada foi submetida à tratamento por POA do tipo foto-Fenton. Esta etapa também foi dividida em fases que contemplam planejamentos de experimentos exploratórios e consequente otimização. A primeira fase consistiu em um planejamento fatorial completo 2^3 , com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos (Tabela 13).

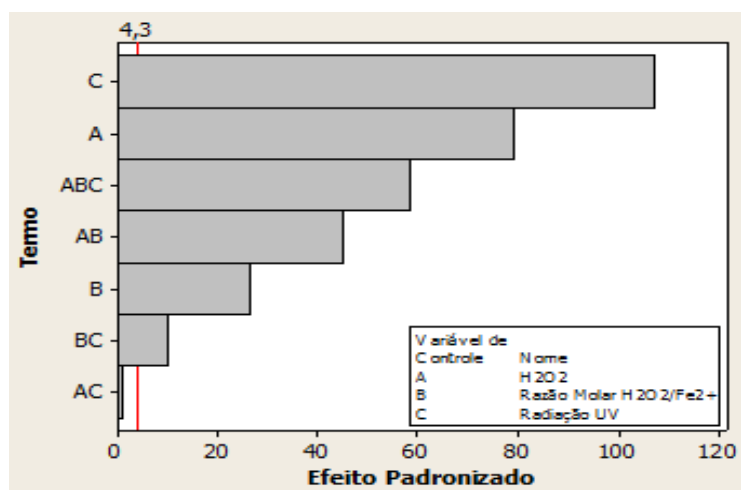
5.4.1) Primeiro planejamento de experimentos fatorial completo 2^3 (POA foto-Fenton)

Conforme as condições experimentais pré-estabelecidas (Tabela 12), foram realizados os experimentos de acordo com a matriz experimental proposta pelo fatorial 2^3 . Os níveis são mostrados na Tabela 41 juntamente com os resultados dos experimentos realizados de acordo com a matriz experimental proposta.

Tabela 41 – Condições experimentais do 1º planejamento fatorial 2³ e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton).

Exp.	H ₂ O ₂ (mM)	Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Radiação UV	Redução	
				COT (%)	DQO (%)
1	176	10	Sem	-4,90	37,3
2	530	10	Sem	29,9	40,3
3	176	60	Sem	-6,10	14,7
4	530	60	Sem	18,8	39,2
5	176	10	250 W	61,2	45,6
6	530	10	250 W	51,7	45,9
7	176	60	250 W	8,69	40,3
8	530	60	250 W	77,0	48,9
9	353	35	125 W	61,5	40,6
10	353	35	125 W	60,7	43,2
11	353	35	125 W	61,7	44,7

Para avaliar as variáveis de controle mais influentes, os resultados foram tratados estatisticamente (Minitab[®] 16). Nesta sequência do planejamento empregou-se o teste de significância dos efeitos principais a um nível de confiança de 95% para todas as variáveis resposta, gerando os diagramas de Pareto apresentados nas Figuras 32 e 33. Os resultados negativos de redução de COT apresentados nos experimentos 1 e 3 (Tabela 41) provavelmente ocorreram devido a erros experimentais.

Figura 32 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do 1º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Também para a resposta redução de COT, as interações de 2ª e 3ª ordem foram significativas, com exceção da interação entre H₂O₂ e radiação UV e para DQO, somente a interação entre H₂O₂ e razão molar H₂O₂/Fe²⁺ foi significativa. Na sequência foi estimado o valor de “p” que também representa uma indicação estatística da significância de cada variável de controle em estudo.

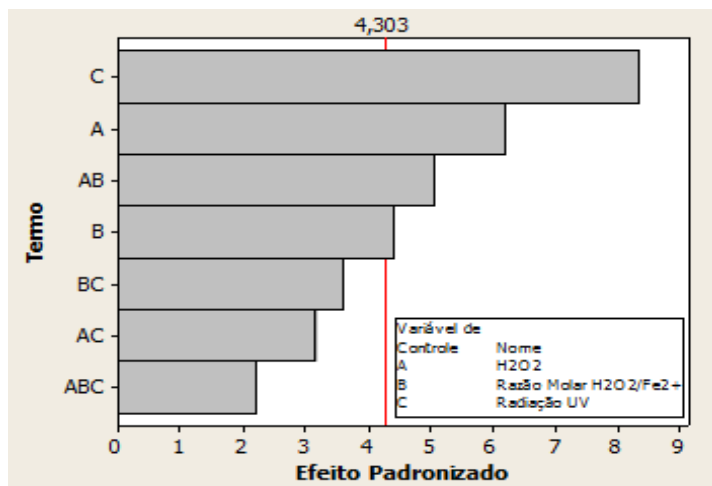


Figura 33 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do 1º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Através dos diagramas de Pareto é possível observar que todas as variáveis de controle apresentaram significância estatística para ambas as variáveis resposta (teste “t” *Student*) pois os valores de t calculados foram todos superiores ao valor crítico (Tabelas 42 e 43). A presença de radiação UV mostrou-se como a variável de controle mais influente, para ambas as variáveis resposta. Provavelmente isto acontece devido à ocorrência de regeneração dos íons Fe³⁺ gerados a partir da reação de Fenton em Fe²⁺, explicado anteriormente, além da geração de radicais hidroxila adicionais que podem atacar os contaminantes orgânicos.

Para a variável resposta (COT), os resultados da Tabela 42 corroboram com o Diagrama de Pareto (Figura 32), mostrando significância estatística a um nível de 95% de significância, com o valor de p para estas variáveis de controle inferiores ao limite de 0,05.

Analisando a Tabela 43 para a variável DQO, observou-se que todas as variáveis de controle influenciaram significativamente com a 95 %, pois apresentaram valores de t, em módulo, superiores ao t crítico (4,303) e p inferior a 0,05. Esta afirmação é válida para as variáveis H₂O₂ (p = 0,025), Razão Molar H₂O₂/Fe²⁺ (p = 0,048), Radiação UV (p = 0,014) e interação entre H₂O₂ e Razão Molar H₂O₂/Fe²⁺ (p = 0,037).

Ainda explorando os resultados deste 1º planejamento, foram avaliados os efeitos principais individualizados, para cada variável resposta (Figuras 34 e 35). Analisando os efeitos principais individualizados para a variável resposta COT, que no nível mais elevado de H₂O₂ foram obtidos os melhores resultados de redução de COT (Figura 34) e para as interações com a razão H₂O₂/Fe²⁺ observa-se que a presença de menor quantidade de Fe²⁺

influenciou positivamente esta variável resposta, sendo ainda ligeiramente superior quando comparado com o uso de elevadas concentrações de Fe^{2+} .

Tabela 42 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 1º planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	29,536	0,1871	157,88	0,000
H_2O_2	14,814	0,1871	79,18	0,000
Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	-4,939	0,1871	-26,40	0,001
Radiação UV	20,111	0,1871	107,50	0,000
H_2O_2 *Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	8,849	0,1871	45,37	0,000
H_2O_2 *Radiação UV	-0,111	0,1871	-0,59	0,612
Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ *Radiação UV	-1,864	0,1871	-9,96	0,010
H_2O_2 *Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ *Radiação UV	10,964	0,1871	58,60	0,000

Tabela 43 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 1º planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	39,019	0,7366	52,97	0,000
H_2O_2	4,564	0,7366	6,20	0,025
Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	-3,249	0,7366	-4,41	0,048
Radiação UV	6,141	0,7366	8,34	0,014
H_2O_2 *Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	3,726	0,7366	5,06	0,037
H_2O_2 *Radiação UV	-2,334	0,7366	-3,17	0,087
Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ *Radiação UV	2,664	0,7366	3,62	0,069
H_2O_2 *Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ *Radiação UV	-1,631	0,7366	-2,21	0,157

Quanto à interação do H_2O_2 com a radiação UV é possível observar que o uso de potência média da lâmpada (125 W) foi sensivelmente superior ao uso da lâmpada mais potente para a redução de COT. Neste contexto foram observadas as mesmas tendências para os efeitos principais e de interação das variáveis de controle para a variável resposta redução de DQO. Vale ressaltar que o aumento da taxa de emissão de fótons não é proporcional ao aumento da potência elétrica da lâmpada.

Para os experimentos sem a presença de radiação os melhores resultados obtidos foram aqueles que empregaram as maiores quantidades de Fe^{2+} , ou seja, razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ baixa, pois não havendo regeneração dos íons Fe^{2+} , uma maior concentração inicial de Fe^{2+} favoreceu a degradação. No entanto, na presença de radiação, as maiores reduções de COT foram obtidas com uma razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ maior, ou seja, menores quantidades de Fe^{2+} .

Cabe ressaltar que, a presença de elevados teores de Fe^{2+} tornaram o meio mais turvo, consequentemente, dificultando a penetração da radiação no meio reacional.

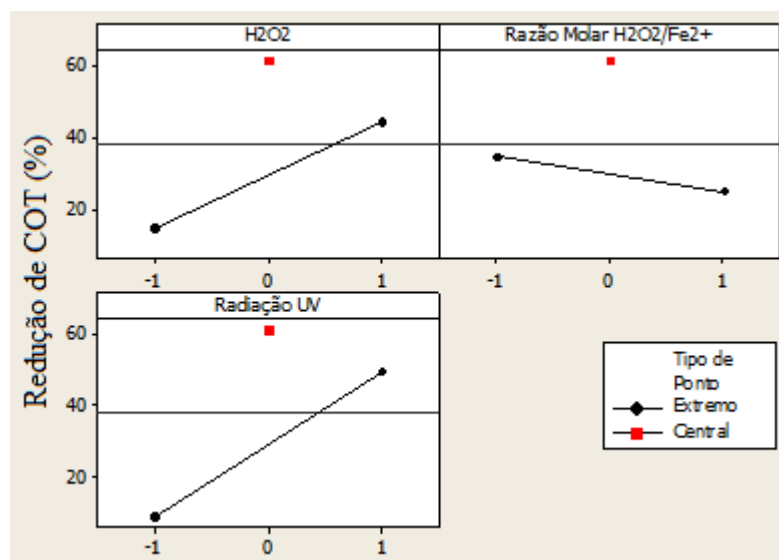


Figura 34 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o 1º planejamento fatorial 2^3 . (POA foto-Fenton).

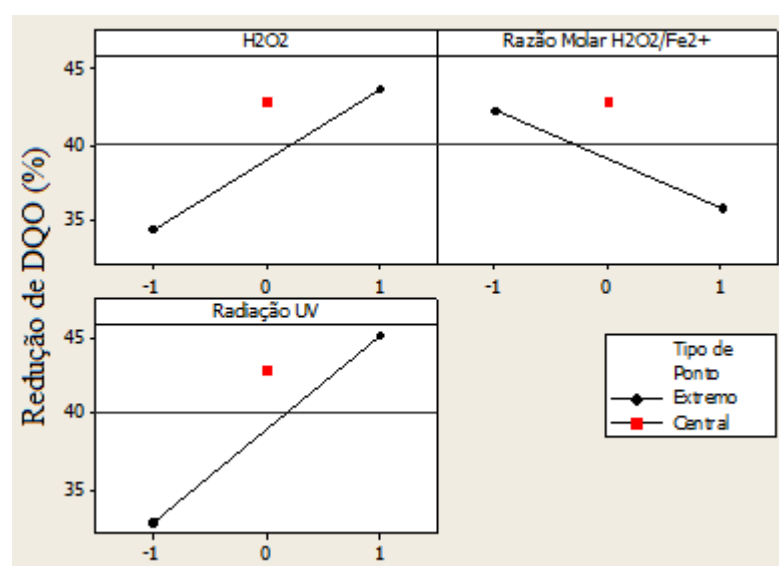


Figura 35 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o 1º planejamento fatorial 2^3 . (POA foto-Fenton).

No planejamento proposto, os experimentos de 1 a 4 foram realizadas na ausência de radiação, o que caracteriza processos Fenton. Nestes experimentos foram obtidos valores pouco significativos para redução de COT (-6,10 a 29,9%) e DQO (14,7 a 40,3%). Por outro lado, os experimentos de 5 a 11 (foto-Fenton) apresentam melhores resultados,

onde valores de até 77 % de redução de COT e 48,9 % de redução de DQO foram obtidos. Isso evidencia a ação preponderante da radiação UV na degradação de contaminantes.

A concentração de H_2O_2 foi monitorada ao longo da reação até o tempo de 120 minutos, avaliando o consumo acumulado real com relação à quantidade de H_2O_2 inicial de cada experimento. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 36.

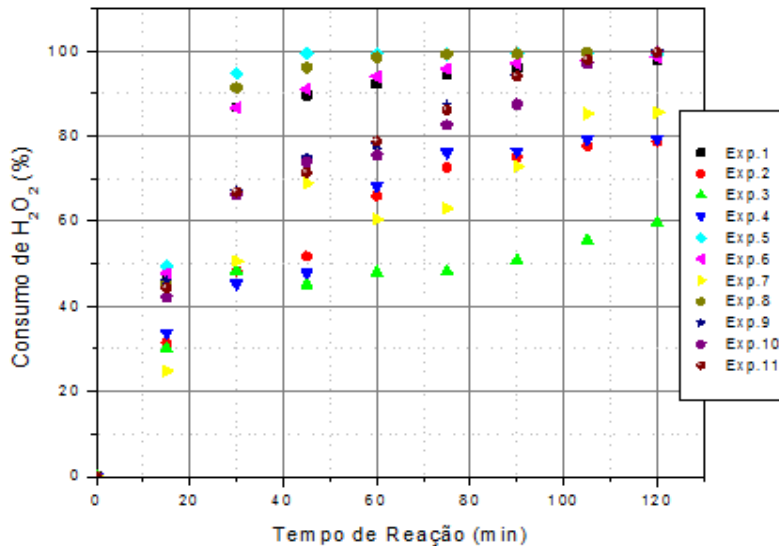


Figura 36 – Consumo de H_2O_2 em função do tempo para cada experimento do 1º planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).

A quantidade de H_2O_2 configura um parâmetro muito importante com relação ao descarte do efluente gerado, pois baixos valores são necessários para disposição em corpos receptores ou tratado por posterior tratamento biológico, por se tratar de um oxidante, o H_2O_2 pode ser considerado um contaminante. A presença de H_2O_2 ao longo de toda a reação favoreceu a queda do COT, confirmando a necessidade de adição do mesmo ao longo da reação e não todo no início, evitando o consumo dos radicais hidroxila pelo próprio H_2O_2 (sequestrador) conforme verificado por Nogueira et al. (2007).

Comparando os experimentos 1 e 3, pode-se verificar que ao aumentar da razão molar H_2O_2/Fe^{2+} de 10 para 60 ocorreu uma redução do consumo de H_2O_2 de 97,9% para 59,6%, após 2 horas de reação, sem, contudo, alterar significativamente a redução de COT. Entre os experimentos 2 e 4, a razão molar H_2O_2/Fe^{2+} não interferiu no consumo do H_2O_2 , considerando que em ambos os casos os perfis de consumo formam bastante semelhantes.

Partindo de níveis elevados de H_2O_2 , todos os experimentos realizados na presença de radiação UV apresentaram consumo total de H_2O_2 em 120 minutos, com exceção do experimento 7 (85,6% de consumo). Provavelmente isto ocorreu devido a pouca ação da

radiação UV sobre a regeneração de Fe^{2+} a partir do Fe^{3+} presente no meio reacional [Equação (15)], devido à baixa concentração de Fe^{2+} simultaneamente com a reduzida quantidade de H_2O_2 e limitada Fe^{2+} para a regeneração. Como consequência, menor velocidade de consumo de H_2O_2 .

Assim sendo, os melhores resultados obtidos de redução de COT com o auxílio deste planejamento fatorial exploratório foram de 77,0% na presença de radiação e 29,9%, quando a radiação UV não foi utilizada. Nestes experimentos, os valores de DQO apresentaram tendências semelhantes reduzindo em 48,9% com o uso de radiação e de 40,3% na ausência de radiação. Então, a partir destes resultados foi proposto um 2º planejamento fatorial completo, ajustando os níveis para a concentração de H_2O_2 e de Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, avaliando também potência da lâmpada para a geração da radiação UV.

5.4.2) Segundo planejamento de experimentos fatorial completo 2³ (POA foto-Fenton)

A partir dos resultados do planejamento anterior, foram propostos níveis mais elevados para a concentração de H_2O_2 e para razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Quanto à radiação UV, considerando que os experimentos realizados na ausência de radiação UV apresentaram resultados inferiores de redução de COT e DQO, também foram utilizados níveis mais elevados desta variável de controle, sendo acrescentada uma nova fonte de radiação de maior potência. Os novos níveis e a matriz experimental deste 2º planejamento são mostrados nas Tabelas 44 e 45, respectivamente. Após a realização dos ensaios propostos, amostras foram caracterizadas quanto à redução de COT e DQO e os resultados são apresentados na Tabela 45.

Tabela 44 – Variáveis de controle e respectivos níveis do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Variável de Controle	Níveis		
	-1	0	+1
H₂O₂ (mM)	353	530	707
Razão Molar H₂O₂/Fe²⁺	35	60	85
Radiação UV	125 W	250 W	400 W

Para avaliar o nível de influência das variáveis de controle os resultados obtidos também foram submetidos à análise estatística a um nível de significância de 95% com

auxílio do software Minitab® 16. Como resultados foram gerados o diagrama de Pareto (Figuras 37 e 38).

Tabela 45 – Matriz experimental do 2º planejamento fatorial 2³ e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton).

Exp.	H ₂ O ₂ (mM)	Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Radiação UV	COT (%)	DQO (%)
1	-1	-1	-1	76,2	54,2
2	+1	-1	-1	89,5	54,2
3⁽¹⁾	-1	+1	-1	45,6	52,1
4⁽¹⁾	+1	+1	-1	78,6	60,1
5	-1	-1	+1	83,9	56,7
6	+1	-1	+1	82,7	51,5
7⁽¹⁾	-1	+1	+1	80,1	54,2
8⁽¹⁾	+1	+1	+1	72,2	50,9
9	0	0	0	92,2	48,4
10	0	0	0	91,3	47,8
11	0	0	0	92,1	47,6

⁽¹⁾ Os valores de redução de COT e DQO considerados foram para o tempo de 120 minutos.

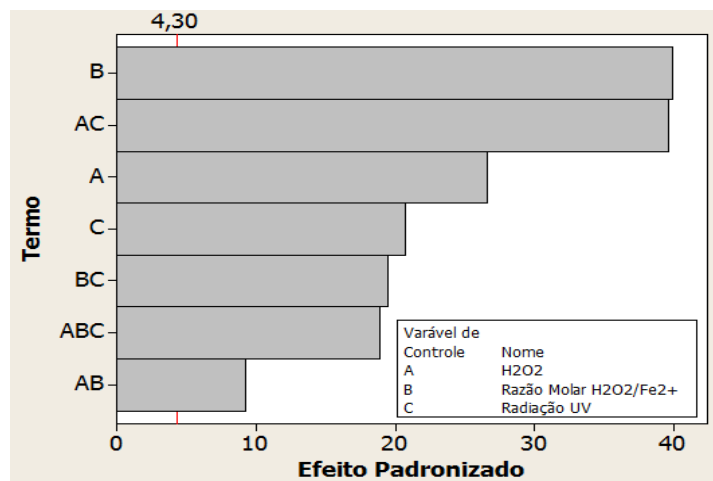


Figura 37 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

O diagrama de Pareto (Figura 37) para a variável COT, é possível observar que todas as variáveis de controle e interações apresentaram significância estatística a 95%, pois apresentaram valores de t maiores que 4,30 (Tabela 46). A variável de controle razão molar H₂O₂/Fe²⁺ é a variável mais influente, sendo que independente da concentração de H₂O₂, o aumento da razão (diminuição do Fe²⁺) proporciona valores menores na redução de COT e quando a razão está no nível baixo, o aumento da potência da radiação UV não provoca melhores resultados, mas se a razão está no nível alto, a maior potência faz com que sejam obtidos melhores resultados de redução de COT, mas ainda menores quando são utilizadas baixas razões. A Tabela 46 corrobora com os resultados obtidos pelo Diagrama

de Pareto (Figura 37), mostrando significância estatística quando o valor de p obtido para as variáveis de controle e interações são menores que 0,05. A Equação (40) mostra o modelo linear para a variável resposta COT.

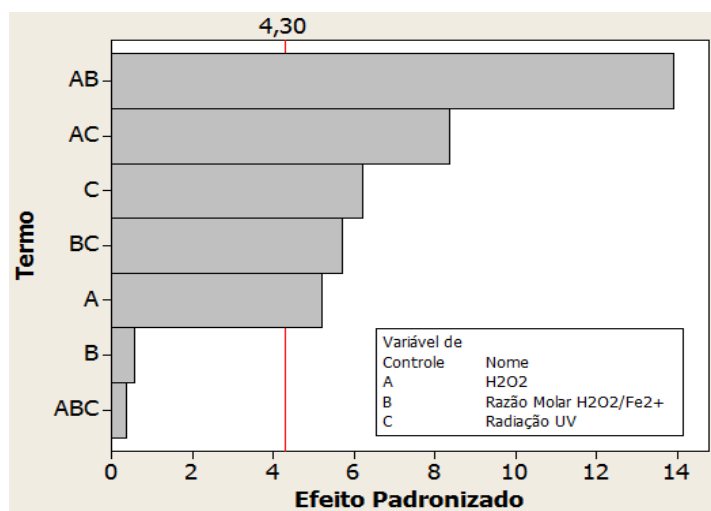


Figura 38 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

$$\begin{aligned}
 COT(\%) = & 76,100 + 4,650.H_2O_2 - 6,975.Raz\tilde{a}o\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} + 3,625.Radia\tilde{c}\tilde{a}o\ UV \\
 & + 1,625.H_2O_2.Raz\tilde{a}o\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} - 6,925.H_2O_2.Radia\tilde{c}\tilde{a}o\ UV \\
 & + 3,400.Raz\tilde{a}o\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}.Radia\tilde{c}\tilde{a}o\ UV \\
 & - 3,300.H_2O_2.Raz\tilde{a}o\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}.Radia\tilde{c}\tilde{a}o\ UV
 \end{aligned} \tag{40}$$

Tabela 46 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	76,100	0,1744	436,34	0,000
H ₂ O ₂	4,650	0,1744	26,66	0,001
Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	-6,975	0,1744	-39,99	0,001
Radiação UV	3,625	0,1744	20,79	0,002
H ₂ O ₂ *Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	1,625	0,1744	9,32	0,011
H ₂ O ₂ *Radiação UV	-6,925	0,1744	-39,71	0,001
Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ *Radiação UV	3,400	0,1744	19,49	0,003
H ₂ O ₂ *Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ *Radiação UV	-3,300	0,1744	-18,92	0,003

Para a variável DQO, o diagrama de Pareto (Figura 38), somente as variáveis de controle concentração de H₂O₂ e radiação UV e todas as interações de 2ª ordem apresentaram significância estatística a 95%. A interação entre a concentração de H₂O₂ e radiação UV mostrou-se como o parâmetro mais influente, pois com baixa potência o aumento da concentração de H₂O₂ proporciona melhores resultados, mas este comportamento é contrário quando é observado quando é utilizada a lâmpada de alta potência. Ao comparar os resultados de DQO para H₂O₂ e razão molar H₂O₂/Fe²⁺, as altas reduções são atingidas quando a concentração de H₂O₂ está no nível baixo e razão molar, no alto e o H₂O₂ em nível alto e razão molar, no baixo. A Tabela 47 confirma os resultados obtidos pelo Diagrama de Pareto (Figura 38), mostrando significância a 95 %, pois apresentaram p inferior a 0,05. A Equação (41) mostra o modelo linear para a DQO.

Tabela 47 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	54,236	0,1484	365,52	0,000
H ₂ O ₂	0,774	0,1484	5,21	0,035
Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0,086	0,1484	0,58	0,620
Radiação UV	-0,924	0,1484	-6,23	0,025
H ₂ O ₂ *Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	2,069	0,1484	13,94	0,005
H ₂ O ₂ *Radiação UV	-1,246	0,1484	-8,40	0,014
Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ *Radiação UV	-0,849	0,1484	-5,72	0,029
H ₂ O ₂ *Razão Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ *Radiação UV	0,054	0,1484	0,36	0,752

$$\begin{aligned}
 DQO(\%) = & 54,236 + 0,774 \cdot H_2O_2 + 0,086 \cdot \text{Razão Molar} \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} - 0,924 \cdot \text{Radiação UV} \\
 & + 2,069 \cdot H_2O_2 \cdot \text{Razão Molar} \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} - 1,246 \cdot H_2O_2 \cdot \text{Radiação UV} \\
 & - 0,849 \cdot \text{Razão Molar} \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} \cdot \text{Radiação UV}
 \end{aligned} \quad (41)$$

Ainda explorando os resultados, foram avaliados os efeitos principais individualizados, para cada variável resposta (Figuras 39 e 40). Analisando os efeitos principais individualizados para a variável resposta COT, que no nível mais elevado de H₂O₂ foram obtidos os melhores resultados de redução de COT (Figura 39) e para as interações com a razão H₂O₂/Fe²⁺ observa-se que a presença de maior quantidade de Fe²⁺ proporcionou maior redução de COT, sendo ainda superior quando comparado com o uso de baixas concentrações de Fe²⁺. Mesmo com o uso de maior potência da lâmpada (400 W), os resultados de redução de COT foram inferiores aos atingidos no ponto central,

quando foi empregada lâmpada de 250 W. Para a redução de DQO, são obtidos resultados semelhantes independentemente dos níveis empregados para a concentração de H_2O_2 e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Para a radiação UV, o aumento da potência da lâmpada provoca decréscimo na redução de DQO.

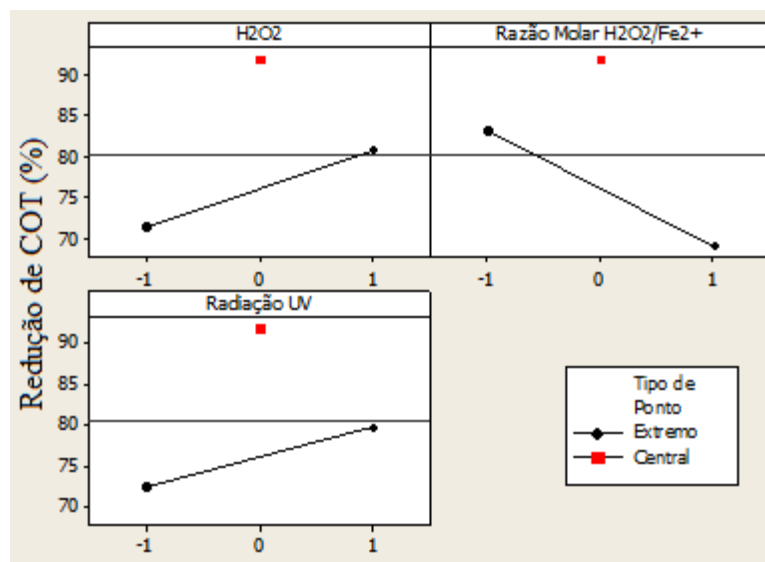


Figura 39 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o 2º planejamento fatorial 2^3 . (POA foto-Fenton).

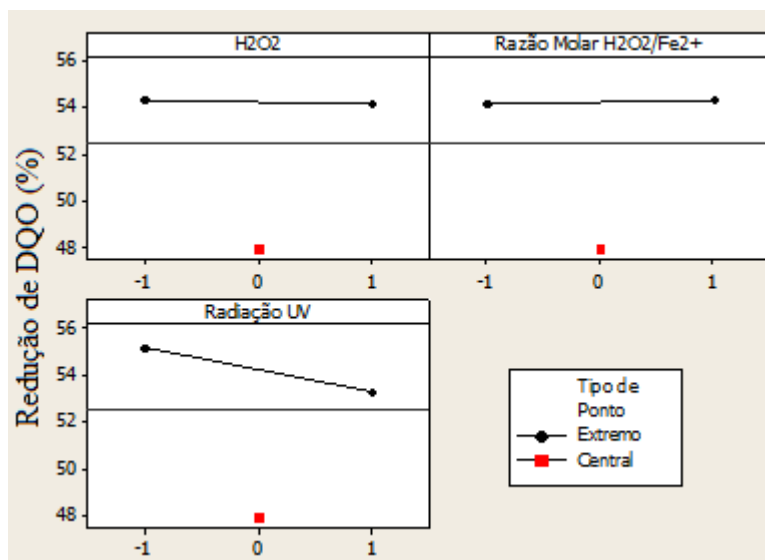


Figura 40 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o 2º planejamento fatorial 2^3 . (POA foto-Fenton).

Concluindo, com base nos resultados obtidos neste planejamento fatorial, tende-se a afirmar que os níveis escolhidos já contemplam uma região de máximo para redução de

COT. Isso justifica a aplicação de um novo planejamento do tipo DCCR, utilizando níveis inseridos nesta região.

Para confirmar se o modelo linear gerado pelo planejamento fatorial completo pode apresentar curvatura significativa na região estudada optou-se em realizar a ANOVA para os resultados obtidos. Para cada resposta foi feito teste de curvatura utilizando o Minitab® para realização das análises estatísticas sobre os modelos obtidos para as variáveis resposta COT e DQO (Tabelas 48 e 49).

Tabela 48 – ANOVA para a redução de COT do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	677,31	3	222,437	0,001
Interação de 2ª ordem	497,25	3	165,750	0,001
Interação de 3ª ordem	87,12	1	87,120	0,003
Curvatura	542,37	1	542,373	0,000
Resíduo	0,49	2	0,243	
Erro Puro	0,49	2	0,243	
Total	1794,54	10		

Tabela 49 – ANOVA para a redução de DQO do 2º planejamento fatorial 2³ (POA foto-Fenton).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	11,676	3	3,892	0,044
Interação de 2ª ordem	52,426	3	17,475	0,010
Interação de 3ª ordem	0,023	1	0,023	0,752
Curvatura	409,530	1	409,530	0,000
Resíduo	0,352	2	0,176	
Erro Puro	0,352	2	0,176	
Total	474,007	10		

Pelos resultados obtidos pela ANOVA para o COT (Tabela 48), pode-se observar que os parâmetros lineares junto com as interações foram considerados significativos ($p = 0,001$), sendo considerado válido mesmo com o teste de curvatura significativo ($p = 0,000$), um modelo quadrático pode ser empregado para ajuste dos resultados obtidos.

A ANOVA para a DQO (Tabela 49) mostra que o modelo obtido formado pelos parâmetros lineares e interações de 2ª ordem foram significativos, podendo ser validado ($p = 0,044$), apesar do teste de curvatura ser significativo.

Ao avaliar o consumo total do H₂O₂ ao longo da reação, pode-se observar que os experimentos que empregaram lâmpada de baixa potência e baixa razão molar H₂O₂/Fe²⁺ obtiveram as menores taxas de consumo de H₂O₂ para tempo de reação de até 225 minutos, para experimento 3, 85,6% e para o 4, 85,8%. Dentre os experimentos que utilizaram a

lâmpada de alta potência, somente o experimento 7 obteve degradação do H_2O_2 de 92,3%. Os outros atingiram praticamente consumo total do H_2O_2 em 120 minutos, com experimento 8 atingiu degradação total em um tempo maior (225 min). Os resultados obtidos para o consumo de H_2O_2 para este planejamento são mostrados na Figura 41.

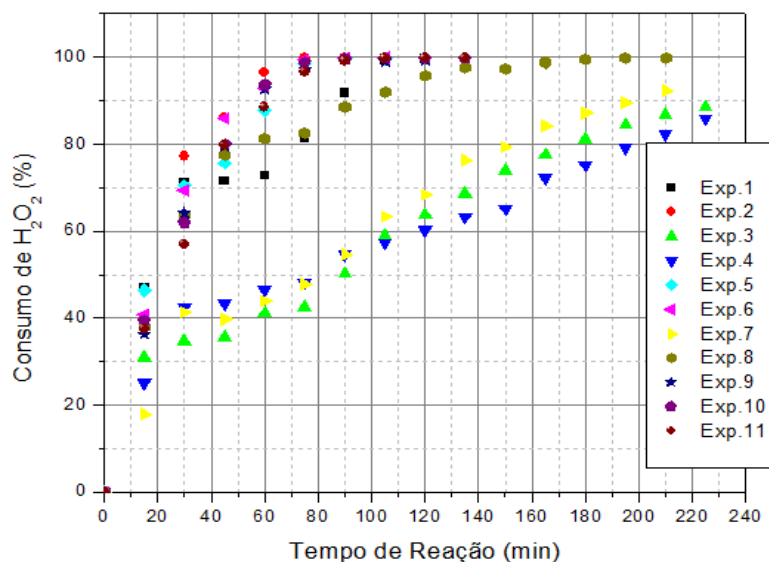


Figura 41 – Consumo de H_2O_2 em função do tempo para cada experimento do 2º planejamento fatorial 2^3 (POA foto-Fenton).

Assim sendo, para este 2º planejamento fatorial pode ser observado que os experimentos de 1 a 4 foram realizados com lâmpada de baixa potência e foram obtidas reduções de COT na faixa de 45,6 a 89,5% e DQO, 52,1 a 60,1%. Para os experimentos de 5 a 8 onde foi empregada a fonte de radiação UV de 400 W apresentaram resultados para redução de COT com valores até 83,9% e 56,7 % na redução de DQO. Isso mostrou que os extremos da intensidade de radiação apresentaram pouca alteração nas variáveis resposta. Quando foi utilizada lâmpada de média potência (ponto central) foram obtidos os melhores resultados para redução de COT, superiores a 90%, o que não refletiu para DQO, diminuindo as reduções desta variável para valores médios de 48%.

5.4.3) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para POA foto-Fenton

Através dos resultados e análises anteriores, foi proposto um DCCR, com os novos níveis das variáveis de controle mostrados na Tabela 50. Como explicado anteriormente para este DCCR, foram escolhidos novos níveis para as variáveis de controle como

concentração de H_2O_2 e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ na mesma região usada no último fatorial, contudo, mais concentrados na região central, com base nos indicativos obtidos a partir dos anteriores.

Tabela 50 – Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (POA foto-Fenton).

Variável de Controle	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
H_2O_2 (mM)	460	480	530	580	600
Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	55	56,5	60	63,5	65

Para este grupo de experimentos a potência da radiação UV deixou de ser uma variável, sendo a lâmpada de 250 W escolhida como ideal, portanto, a mesma para todos os ensaios. Na Tabela 51 são apresentados a nova matriz experimental e os respectivos resultados de reduções de COT e DQO.

Tabela 51 – Matriz experimental do DCCR e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton).

Exp.	H_2O_2 (mM)	Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
1	-1	-1	83,3	46,5
2	+1	-1	85,1	43,9
3	-1	+1	88,1	50,8
4	+1	+1	89,6	46,6
5	-1,41	0	86,5	40,3
6	+1,41	0	80,4	15,3
7	0	-1,41	85,3	46,1
8	0	+1,41	81,7	52,7
9	0	0	91,8	52,7
10	0	0	90,5	51,4
11	0	0	91,0	49,8

Com os resultados obtidos neste DCCR é possível observar que os experimentos realizados no ponto central os quais empregaram ambas as variáveis de controle no nível intermediário, propiciaram os melhores resultados para redução de COT (até 91,1%) e para DQO (até 52,7%).

Avaliando o consumo de H_2O_2 ao longo da reação, pode ser observado que os experimentos apresentaram taxas de consumo de H_2O_2 variadas, contudo, em todos os casos após 120 minutos de reação quase a totalidade do H_2O_2 foi consumido (> 98%). Os resultados obtidos de consumo de H_2O_2 são mostrados na Figura 42.

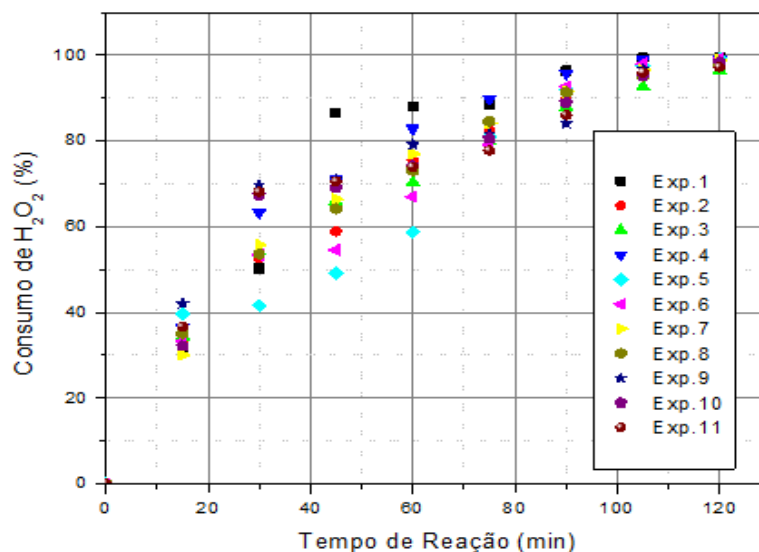


Figura 42 – Consumo de H_2O_2 em função do tempo para cada experimento do DCCR (POA foto-Fenton).

Com estes resultados foi aplicada análise estatística (Teste t) a um nível de confiança de 95% nas quais foram obtidos os coeficientes dos modelos matemáticos que procuram descrever os resultados de redução de COT e DQO em função das variações da concentração de H_2O_2 e Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+} . As Tabelas 52 e 53 apresentam os valores de t e p de cada termo para variáveis resposta COT e DQO, respectivamente.

Tabela 52 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	T	p - valor
Média	91,1000	1,3040	69,861	0,000
H_2O_2	1,5033	0,7985	1,833	0,118
Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}	1,8114	0,7985	2,268	0,073
$H_2O_2 * H_2O_2$	-3,0562	0,9505	-3,216	0,024
Razão Molar $H_2O_2/Fe^{2+} *$	-3,0313	0,9505	-3,189	0,024
Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}				
$H_2O_2 * Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}$	-0,050	1,1293	-0,044	0,966

Tabela 53 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	T	p - valor
Média	49,100	1,2679	38,724	0,000
H_2O_2	1,7399	0,7765	2,233	0,076
Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}	2,0417	0,7765	2,630	0,047
$H_2O_2 * H_2O_2$	-4,8125	0,9242	-5,207	0,003
Razão Molar $H_2O_2/Fe^{2+} *$	0,9875	0,9242	1,069	0,334
Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}				
$H_2O_2 * Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+}$	0,4000	1,0981	0,364	0,731

Para a redução de COT, os resultados da Tabela 52 mostraram que as variáveis de controle concentração de H_2O_2 e Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+} foram significativos ($p < 0,05$) através dos fatores quadráticos $H_2O_2 \cdot H_2O_2$ ($p = 0,024$) e Razão Molar $H_2O_2/Fe^{2+} \cdot$ Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+} ($p = 0,024$). Um comportamento semelhante foi observado para a redução de DQO com fatores significativos a 95% de confiança, como a Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+} ($p = 0,047$) e $H_2O_2 \cdot H_2O_2$ ($p = 0,003$).

Também, para este 2º DCCR foi utilizada a ANOVA para os modelos obtidos a partir das variáveis resposta estudadas. As Tabelas 54 e 55 mostram os resultados destas análises estatísticas sobre os modelos quadráticos obtidos para ambas as respostas.

Tabela 54 – ANOVA para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	125,195	5	25,0390	0,053
Resíduos	25,507	5	5,1014	
Falta de Ajuste	24,647	3	8,2156	0,051
Erro Puro	0,860	2	0,4300	
Total	150,702	10		

Tabela 55 – ANOVA para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	224,521	5	44,904	0,014
Resíduos	24,115	5	4,823	
Falta de Ajuste	23,135	3	7,712	0,060
Erro Puro	0,980	2	0,490	
Total	248,636	10		

A partir da ANOVA para redução de COT pode-se observar que o modelo matemático quadrático obtido tem significância estatística, pois a falta de ajuste não foi significativa ($p \geq 0,05$). Com esta análise fica demonstrado que o modelo matemático quadrático para a variável resposta COT é válido, sendo representado pela Equação (42).

$$\begin{aligned}
 COT(\%) = & 91,1 + 1,5033.H_2O_2 + 1,8114.Razão\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} \\
 & - 3,0562.H_2O_2.H_2O_2 \\
 & - 3,0313.Razão\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}.Razão\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}
 \end{aligned} \tag{42}$$

A partir deste modelo matemático foi gerado o gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno para as variáveis de controle (Figura 43).

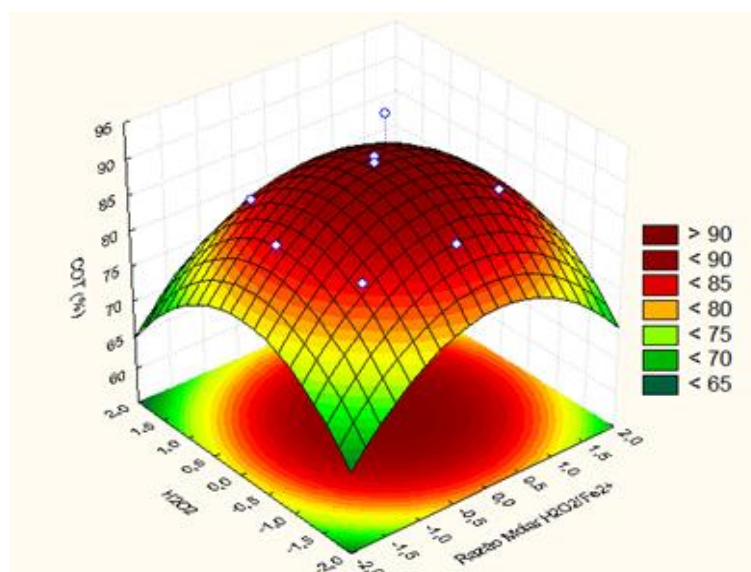


Figura 43 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do H_2O_2 e razão molar H_2O_2/Fe^{2+} (DCCR POA foto-Fenton).

Considerando as curvas de contorno e de superfície apresentadas, é possível observar que os maiores resultados de redução de COT são obtidos utilizando as variáveis de controle bem próximo ao ponto central, ou seja, concentração de H_2O_2 com 530 mM e Razão Molar H_2O_2/Fe^{2+} de 60 conforme já indicava os experimentos 9, 10 e 11.

Para a variável resposta redução de DQO, a partir dos resultados obtidos pela ANOVA (Tabela 55) é possível considerar válido o modelo quadrático para redução de DQO, pois a falta de ajuste também não foi significativa a 95% ($p = 0,060$). O modelo válido para redução de DQO é descrito pela Equação (43) e o gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno para as variáveis de controle são mostrados na Figura 44.

$$DQO(\%) = 49,1 + 1,7399.H_2O_2 + 2,0417.Razão\ Molar\ \frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} - 4,8125.H_2O_2.H_2O_2 \quad (43)$$

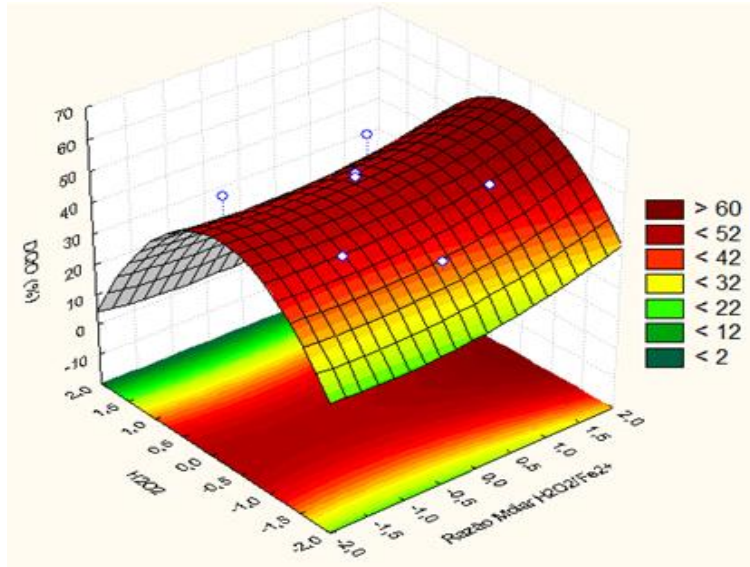


Figura 44 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de DQO em função do H_2O_2 e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (DCCR POA foto-Fenton).

Analisando a Figura 44, observa-se que os melhores resultados de redução de DQO são obtidos utilizando a concentração de H_2O_2 no nível intermediário (530 mM). Para a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ o nível intermediário também foi o mais expressivo para a redução da DQO, indicando ainda que o aumento desta razão não alterou significativamente os resultados.

Finalizando, com o auxílio da função *Desirability* do software Minitab[®] 16 e a partir dos modelos propostos foi determinada a condição ótima de reação para o uso do POA foto-Fenton sobre o efluente em estudo (corrente 2). Os valores encontrados foram: concentração de H_2O_2 de 524 mM e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 60,4. Merece destaque que esta condição ótima é completada utilizando radiação UV de 250 W, temperatura ambiente (25°C), tempo reacional de 120 minutos e adição de H_2O_2 em taxa constante por 30 minutos.

5.5) Tratamento da Corrente 2 por processo oxidativo avançado (POA) do tipo foto-Fenton avançado

Como citado anteriormente, o objetivo deste item foi avaliar o uso de outro tipo de POA mais especificamente, outro tipo de fonte de íons de ferro. Assim, a corrente 2 devidamente caracterizada foi submetida ao tratamento por POA do tipo foto-Fenton avançado. Esta etapa foi dividida em fases que contemplam planejamento de experimentos

exploratório e consequente otimização. A primeira fase consistiu em um planejamento fatorial completo 2^2 , com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos.

Contudo, antes do estabelecimento dos níveis das variáveis e consequente matriz experimental, foi necessário realizar alguns testes preliminares para definir a origem e a forma de inserção do Fe^0 , além de um valor de referência de concentração de Fe^0 para nortear a escolha dos níveis desta variável.

5.5.1) Testes preliminares para escolha da fonte e da forma de adição de Fe^0 para o POA foto-Fenton avançado

As fontes de Fe^0 avaliadas foram: em pó e em fios (palha de aço) e a aplicação no meio reacional obedeceu às seguintes propostas:

- Fe^0 em pó livre no meio reacional;
- Fe^0 em pó confinado em uma peça cilíndrica de vidro poroso que ficou localizada na linha de recirculação do meio;
- Fe^0 em palha de aço comercial Bombril[®] confinada em um recipiente plástico de 50 mL, com pequenas perfurações na base, também conectada a linha de recirculação do meio.

Estes testes preliminares foram realizados em condição otimizada do POA foto-Fenton, adotando a concentração de H_2O_2 de 530 mM e a Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 60. Para atender estas proporções é necessário uma massa de 0,4933 g de Fe^0 . Para este caso a razão molar passou a ser $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ e considerando a utilização de 0,5000 g de Fe^0 , a concentração de referência desta substância no meio reacional será de 8,95 mM. As demais condições experimentais foram as mesmas para o POA foto-Fenton. A Tabela 56 mostra os resultados obtidos para estes testes de escolha da fonte de Fe^0 .

Tabela 56 – Resultados preliminares para escolha da fonte de Fe^0 (POA foto-Fenton avançado).

Teste	H_2O_2 (mM)	Fe^0 (mM)	Fonte e Forma de Adição	Redução	
				COT (%)	DQO (%)
1	530	8,95 (59,2) ⁽¹⁾	a	67,7	33,1
2	530	8,95 (59,2)	b	65,4	30,6
3	530	8,95 (59,2)	c	68,2	36,1

⁽¹⁾ Os valores entre parênteses correspondem à razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$.

Com os resultados obtidos foi possível observar que melhores respostas foram encontradas quando empregada a palha de aço comercial Bombril[®] como fonte de Fe⁰ confinada no recipiente plástico e na linha de recirculação do sistema. Nesta situação foram obtidos valores de redução de COT de 68,2% e de DQO, 36,1%. Para as outras propostas escolhidas, os resultados foram inferiores, o que está relacionado com as características físicas do Fe⁰ em pó, principalmente relacionadas com a massa específica mais elevada e granulometria reduzida, o que dificulta o posicionamento físico no sistema.

Para a proposta “a”, em que o Fe⁰ em pó foi adicionado de forma livre no sistema, a maior parte depositou-se nas paredes e fundo do reator e do poço anular, ou seja, não houve contato efetivo com todo meio reacional durante todo o tempo de reação.

Quando o Fe⁰ foi confinado na peça cilíndrica, proposta “b”, após 1 hora de reação ocorreu significativa perda de fluxo do sistema de recirculação, pois foram gerados produtos de reação que em suspensão, obstruíram os poros do recipiente de vidro sinterizado, dificultando a passagem do meio reacional. Ainda durante este experimento, da redução de fluxo a partir deste ponto a peça cilíndrica foi desconectada do sistema de recirculação e colocada no fundo do reator, porém isso não proporcionou o contato direto entre o Fe⁰ confinado e o meio reacional. Nestas condições apenas uma pequena porção do meio entrava em contato direto traduzindo, assim, em menores reduções das variáveis resposta.

Assim sendo, a proposta “c” foi escolhida, para condução dos experimentos subsequentes, que consistiram na avaliação de diferentes razões molares H₂O₂/Fe⁰, mantendo constante a quantidade de H₂O₂. A Tabela 57 mostra as condições experimentais e os resultados destes testes realizados para avaliar a eficiência de diferentes quantidades de Fe⁰.

Tabela 57 – Resultados dos testes de avaliação de diferentes concentrações de Fe⁰ (foto-Fenton avançado).

Teste	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁰ (mM)	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
1	530	8,95 (59,2) ⁽¹⁾	68,2	36,1
2	530	4,48 (118,4)	66,1	34,7
3	530	17,9 (29,6)	73,2	37,0

⁽¹⁾ Os valores entre parênteses correspondem à razão molar H₂O₂/Fe⁰.

A partir destes resultados foi possível observar que a diminuição da concentração de Fe⁰ inicial acarretou em reduções de COT e DQO menores às obtidas no primeiro teste,

sendo, então, descartada. No entanto, quando a concentração de Fe^0 foi de 17,9 mM foram obtidos melhores resultados de redução de COT e DQO (73,2% e 37,0%, respectivamente). Com isso, adotou-se o teste 3 como ponto central do planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central a ser apresentado a seguir.

5.5.2) Planejamento de experimentos fatorial completo 2^2 (POA foto-Fenton avançado)

A partir dos testes anteriores foi proposta a aplicação de planejamento fatorial completo 2^2 tendo como variáveis de controle, concentrações de H_2O_2 e Fe^0 nos níveis da Tabela 58. A seguir foram realizados os experimentos de acordo com a matriz experimental (Tabela 59) e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Tabela 58 – Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Variáveis de Controle	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
H_2O_2 (mM)	353	530	707
Fe^0 (mM)	8,95	17,9	26,9

Tabela 59 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton avançado).

Exp.	H_2O_2	Fe^0	Redução	
			COT(%)	DQO (%)
1	-1	-1	69,0	39,4
2	+1	-1	69,3	38,2
3	-1	+1	72,5	39,8
4	+1	+1	72,4	43,9
5	0	0	73,8	37,6
6	0	0	73,3	36,7
7	0	0	73,1	37,8

Para avaliar o nível de influência das variáveis de controle, os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística a um nível de confiança de 95% (Minitab® 16). A partir dos resultados foram obtidos o diagrama de Pareto e os gráficos de efeitos principais para as variáveis resposta avaliadas (Figuras 45 e 46).

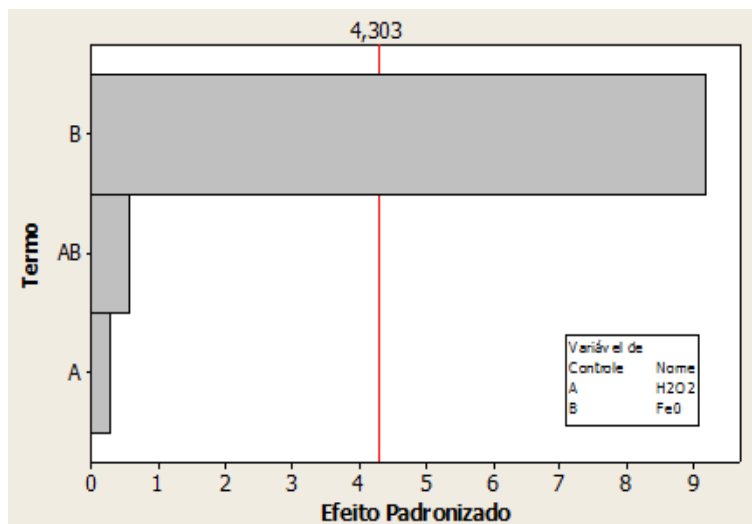


Figura 45 – Diagrama de Pareto para redução de COT através do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

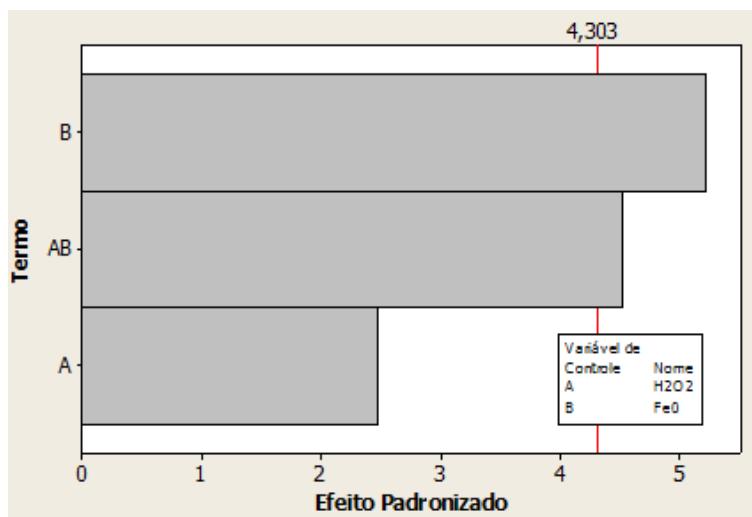


Figura 46 – Diagrama de Pareto para redução de DQO através do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Para a variável resposta redução de COT, somente a variável de controle Fe^0 foi influente a 95%. Para a DQO, além da concentração de Fe^0 , a interação desta variável com o H_2O_2 também foram significativos. As Tabelas 60 e 61 mostram os valores dos coeficientes para cada variável e sua interação, bem como os valores de t e p para reduções de COT e DQO, respectivamente.

Tabela 60 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	70,8000	0,1803	392,73	0,000
H_2O_2	0,0500	0,1803	0,28	0,808
Fe^0	1,6500	0,1803	9,15	0,012
$\text{H}_2\text{O}_2 * \text{Fe}^0$	-0,1000	0,1803	-0,55	0,635

Tabela 61 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	40,325	0,2930	137,64	0,000
H ₂ O ₂	0,725	0,2930	2,47	0,132
Fe ⁰	1,525	0,2930	5,21	0,035
H ₂ O ₂ *Fe ⁰	1,325	0,2930	4,52	0,046

Para o COT e DQO, os resultados das Tabelas 60 e 61 mostraram que a variável de controle Fe⁰ apresentou um $p < 0,05$ (conforme Pareto), sendo a única variável significativa para ambas às respostas. Ainda para a DQO, a interação entre as variáveis de controle também foi significativa a 95 %.

A seguir, os efeitos principais individualizados foram avaliados para cada variável resposta (Figuras 47 e 48). Para a resposta redução de COT, um maior valor de inclinação foi observado para a variação da concentração de Fe⁰, sendo que uma tendência de melhores resultados foi atingida em níveis mais altos. No entanto quando foram empregadas quantidades no nível central, melhores resultados de redução foram obtidos. Quanto a variável concentração de H₂O₂, foi possível observar que o aumento nesta variável não favorece um aumento significativo para a resposta COT.

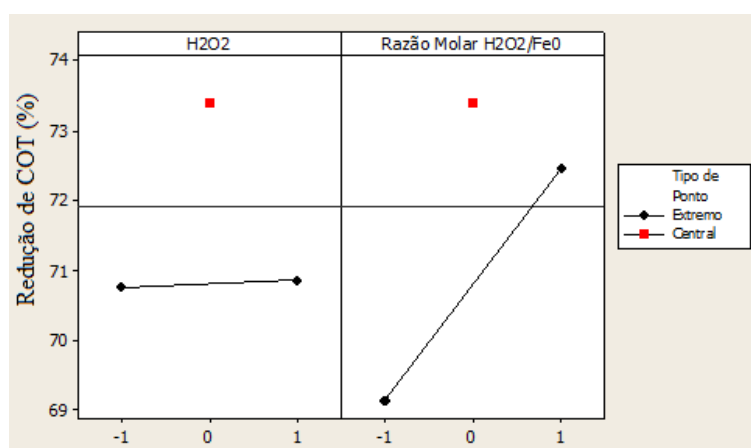


Figura 47 – Efeitos principais individualizados em função da redução de COT para o planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Com relação à DQO, quando as variáveis de controle foram testadas nos níveis altos, maiores resultados de reduções foram obtidos.

Para este planejamento fatorial realizou-se ANOVA para validação dos modelos obtidos para as variáveis resposta estudadas. As Tabelas 62 e 63 mostram as análises estatísticas sobre os modelos quadráticos obtidos para as variáveis resposta COT e DQO.

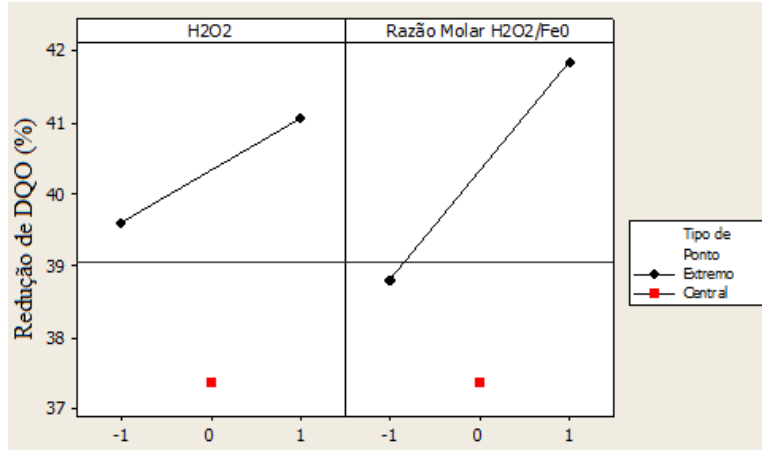


Figura 48 – Efeitos principais individualizados em função da redução de DQO para o planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Tabela 62 – ANOVA para a redução de COT do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	10,9000	2	5,4500	0,023
Interação de 2ª ordem	0,0400	1	0,0400	0,635
Curvatura	11,5886	1	11,5886	0,011
Resíduo	0,2600	2	0,1300	
Erro Puro	0,2600	2	0,1300	
Total	22,7886	6		

Tabela 63 – ANOVA para a redução de DQO do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	11,4050	2	5,7025	0,057
Interação de 2ª ordem	7,0225	1	7,0225	0,046
Curvatura	15,0030	1	15,0030	0,022
Resíduo	0,6867	2	0,3433	
Erro Puro	0,6867	2	0,3433	
Total	34,1171	6		

Pelos resultados obtidos pela ANOVA (Tabela 62) é possível considerar válido o modelo para redução de COT, pois a regressão linear foi significativa ($p = 0,023$) e faz com o que o modelo seja considerado adequado mesmo com a tendência de curvatura comprovada pela ANOVA, pois o teste foi significativo. A Equação (44) mostra o modelo válido encontrado para o COT.

$$COT(\%) = 70,8 + 1,65.Fe^0 \quad (44)$$

A ANOVA realizada para variável resposta DQO (Tabela 63) mostrou que a regressão dos dados não foi significativa ($p > 0,05$), demonstrando que o modelo não pode ser considerado válido. Para o teste de curvatura é observado que existe a tendência, pois $p < 0,05$ demonstra significância, em que o modelo quadrático pode ser aplicado. O modelo linear obtido para DQO é mostrado na Equação (45).

$$DQO(\%) = 40,325 + 0,725.H_2O_2 + 1,525.Fe^0 - 1,325.H_2O_2.Fe^0 \quad (45)$$

Pelos resultados obtidos no planejamento fatorial observou-se que o experimento realizado no ponto central que empregou ambas as variáveis de controle no nível intermediário, mostrou os melhores resultados para redução de COT (média = 73,4%) e para DQO, a maior redução obtida foi de 43,9% alcançada no experimento 4, em que as variáveis de controle estavam no nível alto.

Avaliando o consumo de H_2O_2 ao longo da reação, podem ser observados que todos os experimentos obtiveram taxas de consumo de H_2O_2 inferiores a 70% para tempo de reação de até 120 minutos, sendo que os experimentos 3, 5, 6 e 7 foram aqueles que alcançaram as maiores valores. Os resultados obtidos para o consumo de H_2O_2 para este planejamento são mostrados na Figura 49.

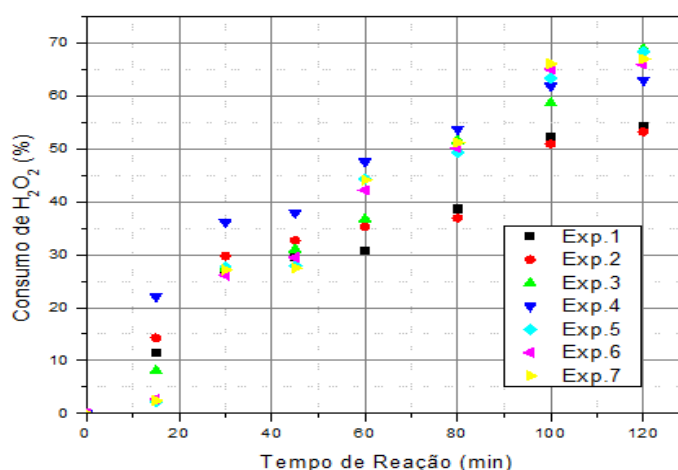


Figura 49 – Consumo de H_2O_2 em função do tempo para cada experimento do planejamento fatorial 2^2 (POA foto-Fenton avançado).

Comparando os experimentos de 1 a 4, pode-se verificar que maiores concentrações de Fe^0 favorecem um maior consumo de H_2O_2 , passando de 53,3 (exp. 2) para 68,9% (exp.

3). Este efeito é favorecido devido a uma concentração maior de Fe^0 inicial disponível. Para uma mesma concentração de Fe^0 , quando há aumento na concentração inicial de H_2O_2 , o consumo não teve alteração significativa.

5.5.3) Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para POA foto-Fenton avançado

Considerando os testes anteriores os quais indicaram que os níveis escolhidos da variável concentração de H_2O_2 para o fatorial completo já contemplou uma região de máximo para a resposta redução de COT (Figura 47). Os mesmos níveis foram mantidos para o DCCR. Contudo, ainda restava dúvidas quanto a concentração de Fe^0 no meio reacional, pois os experimentos 3 e 4 do fatorial completo observou que dobrando a quantidade de H_2O_2 para condição máxima de ferro (26,9 mM) não ocorreu alteração considerável na redução de COT. Frente a isso foi possível supor que exista uma limitação causada pela cinética de transferência de íons ferrosos do Fe^0 (sólido) para o meio reacional. Assim, na tentativa de definir níveis mais precisos para o Fe^0 optou-se em realizar alguns experimentos precedentes aumentando a concentração de Fe^0 presente (mais superfície de transferência). As condições experimentais realizadas e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 64.

Tabela 64 – Testes para avaliação do aumento da concentração de Fe^0 (POA foto-Fenton avançado).

Teste	H_2O_2 (mM)	Fe^0 (mM)	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
	530	17,9 (29,6) ⁽¹⁾	73,4 ⁽²⁾	37,4 ⁽²⁾
1	530	26,9 (19,7)	73,5	40,9
2	530	35,8 (14,8)	74,1	41,0
3	707	35,8 (19,7)	72,5	35,3
4	707	44,8 (15,8)	73,1	39,1

⁽¹⁾ Os valores entre parênteses correspondem à razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$.

⁽²⁾ Valores médios dos resultados dos experimentos centrais.

Pelos resultados obtidos para redução de COT foi constatado que o aumento das quantidades de H_2O_2 e Fe^0 adicionados ao sistema não geraram melhores resultados, sendo assim, foi possível supor que quantidades ótimas devem estar em torno das condições experimentais do teste 2.

A partir destes resultados foram propostos os níveis do DCCR para o POA foto-Fenton avançado, os quais são apresentados na Tabela 65. Estes valores geraram a matriz experimental e, por consequência, os resultados apresentados na Tabela 66.

Tabela 65 – Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (POA foto-Fenton avançado).

Variável de Controle	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
H ₂ O ₂ (mM)	530	587	619	681	707
Fe ⁰ (mM)	17,9	20,6	26,9	33,1	35,8

Tabela 66 – Matriz experimental do DCCR e respectivas reduções de COT e DQO (POA foto-Fenton avançado).

Exp.	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ⁰ (mM)	Redução	
			COT (%)	DQO (%)
1	557	20,6 (27,1) ⁽¹⁾	73,3	40,4
2	681	20,6 (33,1)	70,3	44,2
3	557	33,1 (16,8)	72,9	39,6
4	681	33,1 (20,6)	72,3	37,7
5	530	26,9 (19,7)	73,5	40,9
6	707	26,9 (26,3)	72,4	46,3
7	619	17,9 (34,6)	71,3	38,7
8	619	35,8 (17,3)	71,5	37,7
9	619	26,9 (23,1)	74,3	43,7
10	619	26,9 (23,1)	73,9	42,9
11	619	26,9 (23,1)	74,0	42,0

⁽¹⁾ Os valores entre parênteses correspondem à razão molar H₂O₂/Fe⁰.

Analisando estes resultados foi possível observar que os experimentos realizados no ponto central, nos quais se empregaram ambas as variáveis de controle no nível intermediário, mostraram os melhores resultados para redução de COT (média = 74,1%). Para a redução de DQO, a maior redução obtida foi de 46,3% alcançada no experimento 6, ou seja, uma mesma concentração de Fe⁰, porém um pouco mais de H₂O₂ presente.

Avaliando o consumo de H₂O₂ ao longo da reação, podem ser observados que todos os experimentos obtiveram taxas de consumo de H₂O₂ inferiores a 70% para tempo de reação de 120 minutos. Pode-se observar que os experimentos com as maiores razões molares H₂O₂/Fe⁰ foram aqueles que obtiveram as menores taxas de consumo de H₂O₂. Os perfis cinéticos para o consumo de H₂O₂ são mostrados na Figura 50.

Com um nível de significância de 95% foram obtidos os coeficientes dos modelos matemáticos que descrevem os resultados de reduções de COT e DQO em função das

variações das concentrações de H_2O_2 e Fe^0 . As Tabelas 67 e 68 apresentam os valores de t e o p-valor de cada termo para estas variáveis resposta.

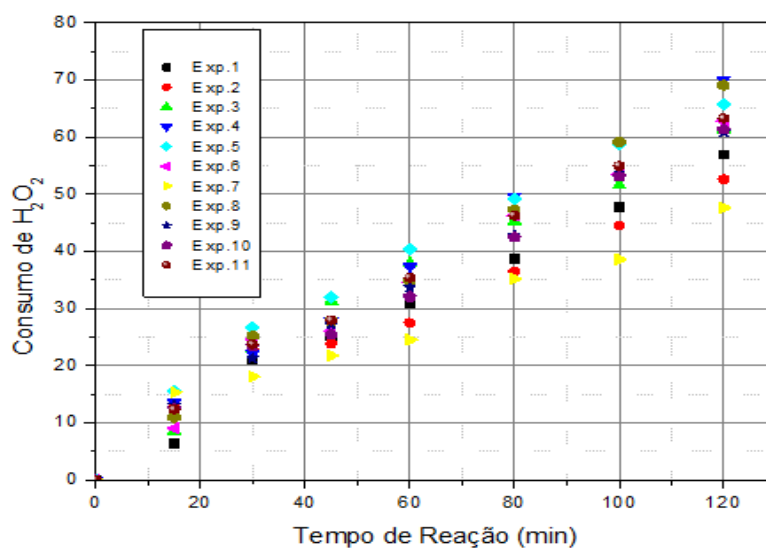


Figura 50 – Consumo de H_2O_2 em função do tempo para cada experimento do DCCR (POA foto-Fenton avançado).

Tabela 67 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton avançado).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	74,0600	0,2311	320,470	0,000
H_2O_2	-0,6540	0,1415	-4,622	0,006
Fe^0	0,2342	0,1415	1,655	0,159
$\text{H}_2\text{O}_2 * \text{H}_2\text{O}_2$	-0,5431	0,1684	-3,224	0,023
$\text{Fe}^0 * \text{Fe}^0$	-1,3256	0,1684	-7,870	0,001
$\text{H}_2\text{O}_2 * \text{Fe}^0$	0,6000	0,2001	2,998	0,030

Para a redução de COT, os resultados da Tabela 67 mostraram que somente o fator Fe^0 isolado não foi significativo, pois foi o único que apresentou um $p > 0,05$, sendo que, o fator concentração de H_2O_2 bem como os fatores quadráticos e de interação apresentaram significância estatística. Quanto a variável resposta DQO, o fator $\text{Fe}^0 * \text{Fe}^0$ foi significativo a 95 %.

Tabela 68 – Determinação dos valores de t e do p - valor de cada termo para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton avançado).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p - valor
Média	42,8533	0,8356	51,287	0,000
H_2O_2	1,2125	0,5117	2,370	0,064
Fe^0	-1,0817	0,5117	-2,114	0,088
$\text{H}_2\text{O}_2 * \text{H}_2\text{O}_2$	0,2621	0,6090	0,430	0,685
$\text{Fe}^0 * \text{Fe}^0$	-2,4304	0,6090	-3,991	0,010
$\text{H}_2\text{O}_2 * \text{Fe}^0$	-1,4125	0,7236	-1,952	0,108

A seguir foi realizado a ANOVA para os modelos obtidos a fim de verificar o grau de ajuste dos modelos propostos. As Tabelas 69 e 70 mostram as análises estatísticas sobre os modelos quadráticos obtidos para as variáveis resposta COT e DQO.

Tabela 69 – ANOVA para a redução de COT do DCCR (POA foto-Fenton avançado).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	15,3694	5	3,07388	0,003
Resíduos	0,8011	5	0,16022	
Falta de Ajuste	0,6785	3	0,22616	0,221
Erro Puro	0,1226	2	0,06310	
Total	16,1705	10		

Tabela 70 – ANOVA para a redução de DQO do DCCR (POA foto-Fenton avançado).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p - valor
Regressão	68,358	5	13,6717	0,030
Resíduos	10,472	5	2,0944	
Falta de Ajuste	9,016	3	3,0053	0,201
Erro Puro	1,456	2	0,7281	
Total	78,831	10		

A partir da ANOVA para redução de COT pode-se observar que o modelo matemático quadrático foi significativo, pois a falta de ajuste apresentou um $p > 0,05$. Assim é possível considerar que o modelo matemático quadrático para a variável resposta redução de COT é válido e adequado [Equação (46)]. A partir deste modelo matemático foi gerado o gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno para as referidas variáveis de controle (Figura 51).

$$COT(\%) = 74,06 - 0,654.H_2O_2 + 0,2342.Fe^0 - 0,5431.H_2O_2.H_2O_2 - 1,3256.Fe^0.Fe^0 - 0,6.H_2O_2.Fe^0 \quad (46)$$

Considerando estas curvas e superfície apresentadas, é possível observar que realmente os melhores resultados de redução de COT são obtidos utilizando as variáveis de controle no nível intermediário, ou seja, H_2O_2 com 619 mM e Fe^0 26,9 mM, correspondendo a uma razão molar H_2O_2/Fe^0 de 23,1.

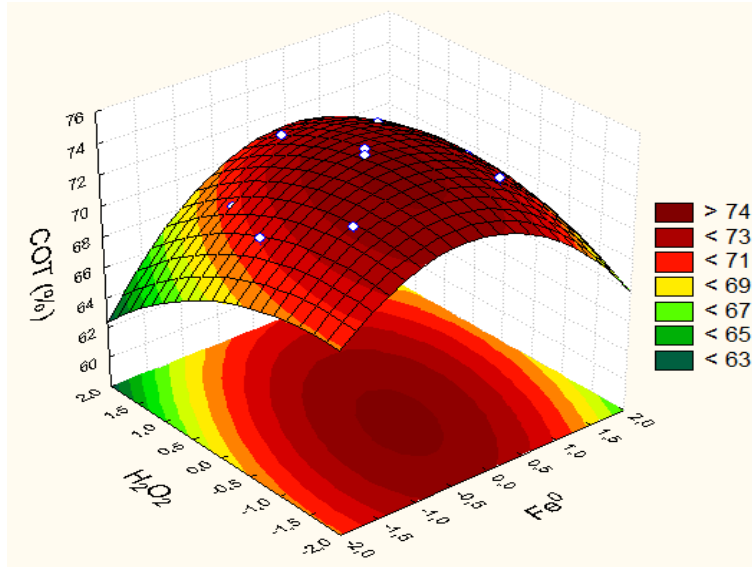


Figura 51 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de COT em função do H_2O_2 e Fe^0 (DCCR POA foto-Fenton avançado).

De maneira similar, os resultados da ANOVA para redução de DQO (Tabela 70) possibilitam considerar válido o modelo quadrático para redução de DQO, pois a falta de ajuste não foi significativa a 95% ($p = 0,201$). O modelo para redução de DQO é descrito pela Equação (47) e o gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno para as variáveis de controle são mostrados na Figura 52.

$$DQO(\%) = 48,9 - 1,082 \cdot Fe^0 - 2,430 \cdot Fe^0 \cdot Fe^0 \quad (47)$$

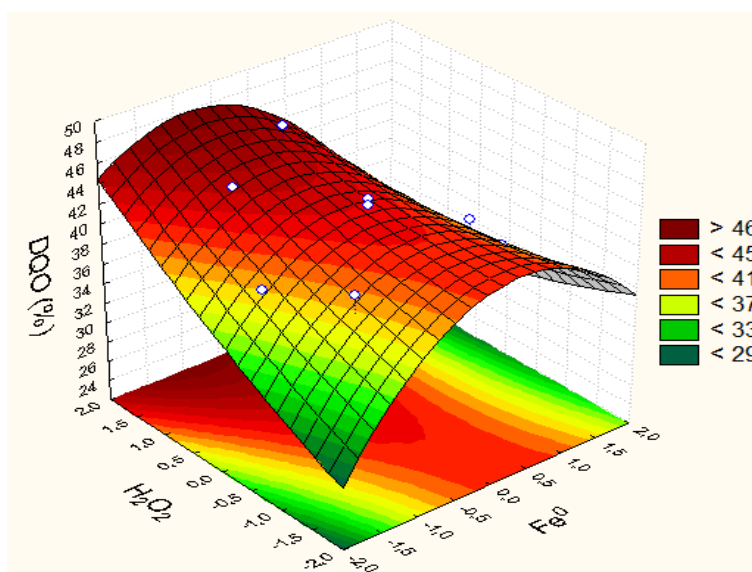


Figura 52 – Superfície de resposta e curvas de contorno para redução de DQO em função do H_2O_2 e Fe^0 (DCCR POA foto-Fenton avançado).

Analisando esta figura notou-se que em níveis intermediários de ferro zero forma obtidos os melhores resultados de redução de DQO havendo pouca mudança nesta resposta entre os níveis intermediário e alto de concentração de H_2O_2 .

Estes resultados corroboraram com as conclusões obtidas quando da análise da região de ótimo para redução de COT. Neste contexto, novamente a função *Desirability* do Minitab® 16, forma determinadas as condições otimizadas considerando ambas variáveis respostas, sendo os valores de 580 mM de H_2O_2 e 26,6 mM de Fe^0 . Completando, estas condições são válidas para 120 minutos de reação, temperatura ambiente e adição de H_2O_2 por 30 minutos.

5.6) Comparação entre processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado

Para análise comparativa final, a corrente 2 foi tratada por POAs tipo-Fenton e foto-Fenton avançado realizados nas condições otimizadas sugeridas através dos estudo anteriores. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 53. Para o POA foto-Fenton o tempo de reação foi limitado em 120 minutos e, para o POA foto-Fenton avançado a reação foi conduzida por o meio reacional foi avaliado em 120 minutos para comparação com o POA foto-Fenton e a partir disso a reação foi estendida até consumo mínimo de H_2O_2 de 80 %.

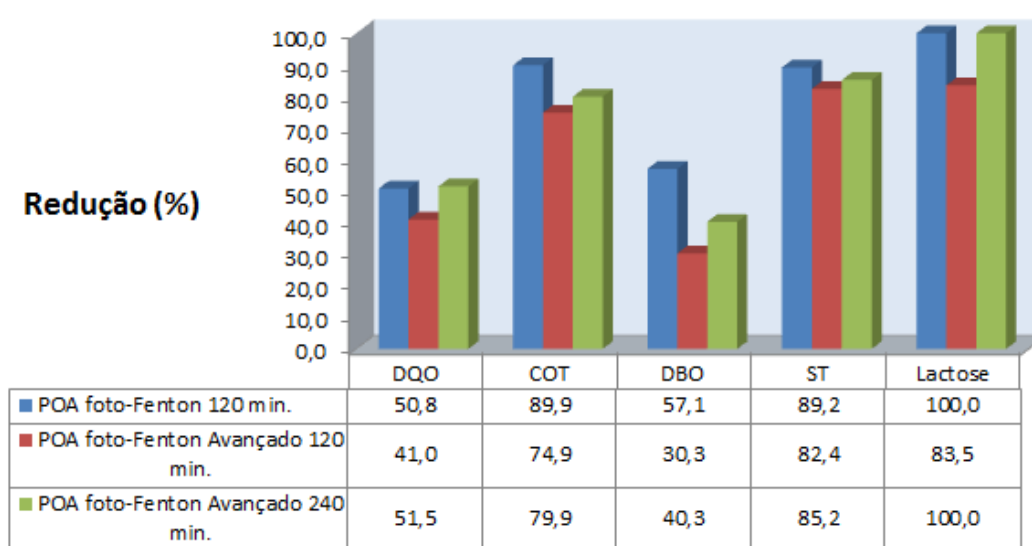


Figura 53 – Análise comparativa dos diferentes POAs investigados.

Com os resultados da Figura 53, é possível verificar que o POA foto-Fenton foi mais eficiente que o POA foto-Fenton avançado para um mesmo tempo de reação (120 min), onde os melhores valores das variáveis resposta reduções de COT e DQO foram de 89,9% e 50,8%, respectivamente. Quanto à redução de DBO, o uso de POA foto-Fenton também foi mais efetivo alcançando valores de 57,1%. Para ambos os POAs, após a precipitação do ferro do meio reacional, a turbidez praticamente se manteve inalterada quando comparada com a condição inicial. A redução dos sólidos totais em 89,2% provavelmente ocorreu principalmente pela degradação total da lactose. As concentrações de 31,9 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 15,1 mg L⁻¹ de Fe³⁺, presentes ao final da reação foram superiores ao permitido pela legislação vigente (CONAMA e CETESB – 15 mg L⁻¹), indicando a necessidade de tratamento posterior para remoção contaminante.

Ao avaliar o POA foto-Fenton avançado, para o tempo de 120 minutos, observam-se reduções de 74,9% de COT, 41,0% de DQO e 30,3% de DBO. Para a redução dos sólidos totais houve redução de 82,4%, que ocorreu também provavelmente pela degradação da lactose. Após 240 minutos de reação, a DQO permaneceu praticamente inalterada e a lactose completamente degradada. As quantidades de 140,2 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 45,5 mg L⁻¹ de Fe³⁺ no fim da reação, também apresentaram valores maiores que aceitáveis para lançamento em corpos d'água conforme as legislações vigentes.

Para avaliar a eficiência energética dos POAs pode ser empregadas fatores de desempenho baseados no consumo de energia elétrica gasta para a degradação dos contaminantes presentes em efluentes (BOLTON et al., 2001) que depende da cinética de degradação do contaminante.

Conforme Bolton et al. (2001), o fator de desempenho utilizado para cinética de ordem zero é denominado **energia elétrica por massa (E_{EM})** que consiste na energia elétrica, em quilowatt-hora (kWh), requerida para degradar uma unidade de massa, 1 quilograma (kg), de contaminante em água ou ar poluído. A Equação (48) mostra como E_{EM}, em kWh kg⁻¹, pode ser calculado para operações em batelada.

$$E_{EM} = \frac{P \cdot t \cdot 10^6}{V \cdot (C_i - C_f)} \quad (48)$$

em que, P é a potência do sistema de POA [kW], t é o tempo de tratamento do efluente [h], V é o volume tratado [L], C_i e C_f são, respectivamente, as concentrações inicial e final do efluente [mg L⁻¹].

Para avaliar a eficiência de reações de degradação de 1ª ordem, o fator de desempenho empregado é denominado por **energia elétrica por ordem (E_{EO})** que consiste na energia elétrica, em quilowatt-hora (kWh), requerida para degradar uma ordem de magnitude em uma unidade de volume (m³). A Equação (49) mostra como E_{EO}, em kWh m⁻³ ordem⁻¹, pode ser calculado para operações em batelada. Uma ordem de magnitude equivale a reduzir em 10 vezes a concentração inicial do contaminante presente no efluente.

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot \log \left(\frac{C_i}{C_f} \right)} \quad (49)$$

P é a potência do sistema de POA [kW], t é o tempo de tratamento do efluente [h], V é o volume tratado [L], C_i e C_f são, respectivamente, as concentrações inicial e final do efluente [mg L⁻¹].

Para determinação das ordens de reação de degradação para COT e DQO foi utilizado o Método Integral de análise dos dados cinéticos. De acordo com Levenspiel (2011), o método integral de análise sempre testa uma equação particular de taxa integrando e comparando a curva estimada de concentração (C) *versus* tempo (t) com os respectivos dados experimentais. Este método é especialmente útil para ajuste de tipos simples de reação, como reações elementares. As equações para reações de ordem zero e 1ª ordem são mostradas pelas Equações (50) e (51), respectivamente.

Ordem Zero: $C_A = C_{A0} + k_0 \cdot t \quad (50)$

1ª Ordem: $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 \cdot t \quad (51)$

C_{A0} – Concentração do contaminante no tempo inicial (mM); C_A – Concentração do contaminante num dado tempo t (mM); k₀ - Constante cinética para reação de ordem zero (mM min⁻¹); k₁ – Constante cinética para reação de 1ª ordem (min⁻¹); t – tempo (min);

Com os resultados do estudo cinético da condição otimizada do POA foto-Fenton foram calculados os parâmetros para determinação da ordem de degradação de COT (Tabela 71). A partir destes valores foram elaborados testes para equação de ordem zero e de 1ª ordem (Figuras 54 e 55), conforme Levenspiel (2011). Primeiramente devem ser realizados os testes para cinética de 1ª ordem, caso os dados não se ajustem devem ser testadas outras cinéticas de reação, começando a partir da ordem zero. Os gráficos resultantes são mostrados a seguir.

Tabela 71 – Variação do COT em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton.

Tempo de Reação (min)	COT (mg L ⁻¹)	COT (mM)	$\ln \frac{COT_0}{COT}$
0	1060,0	88,33	0,00
15	257,7	21,47	1,41
30	199,5	16,62	1,67
45	171,5	14,29	1,82
60	144,7	12,06	1,99
80	121,7	10,14	2,16
100	108,6	9,05	2,28
120	107,0	8,92	2,29

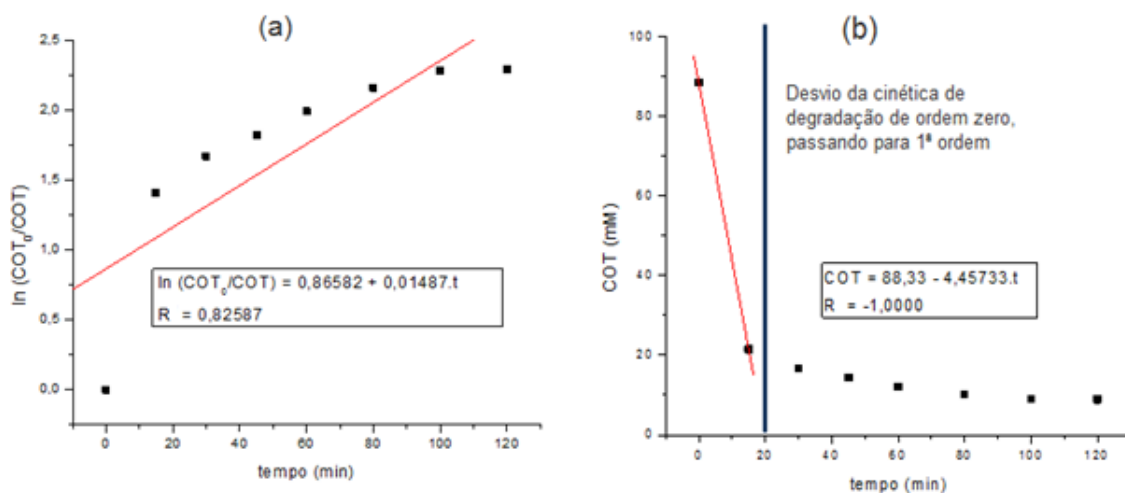


Figura 54 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de COT (POA foto-Fenton).

Através destes testes, pode-se observar que os parâmetros da concentração de COT não se ajustaram ao modelo de 1ª ordem, pois o coeficiente de correlação foi de 0,82587, demonstrando imprecisão no ajuste. Quando é testada a cinética de ordem zero é possível

verificar que nos primeiros 15 minutos de reação há ajuste perfeito, demonstrando que se comporta de acordo com este modelo, pois a concentração de COT inicial é alta. A partir deste tempo, como houve degradação de 75,7% do COT inicial, a reação passa a se comportar de acordo com cinética de 1ª ordem, devido às baixas concentrações de COT presentes no meio reacional. Assim sendo foi realizado um novo teste de 1ª ordem a partir dos 15 minutos de reação. A Figura 55 mostra o ajuste de 1ª ordem a partir deste tempo de reação. Observa-se que os parâmetros se ajustaram ao modelo de 1ª ordem proposto a partir dos 15 minutos.

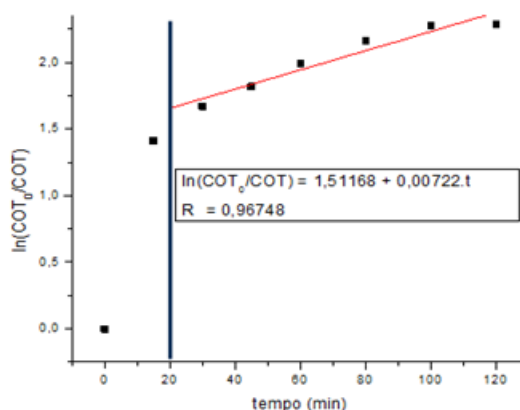


Figura 55 – Testes para equação de 1ª ordem após 15 minutos para degradação de COT (POA foto-Fenton).

Quanto à variável concentração de DQO, os parâmetros cinéticos calculados são apresentados na Tabela 72. A partir destes parâmetros foram calculadas as ordem de reação para a degradação da DQO e foram elaborados testes para equação de ordem zero e de 1ª ordem. Os gráficos resultantes são mostrados nas Figuras 56 e 57, onde podem ser observados que os parâmetros de DQO não se ajustaram ao modelo de 1ª ordem, pois o coeficiente de correlação foi de 0,75317 demonstrando, também a imprecisão no ajuste. Similarmente ao caso anterior, quando é avaliada a cinética de ordem zero é possível verificar que nos primeiros 15 minutos de reação se comportam de acordo com este modelo. A partir deste tempo, como houve degradação de 41,3% da DQO inicial, a reação passa a se comportar de acordo com cinética de 1ª ordem.

Tabela 72 – Variação da DQO em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton.

Tempo de Reação (min)	DQO (mg L ⁻¹)	DQO (mM)	$\ln \frac{DQO_0}{DQO}$
0	2310,0	72,2	0,000
15	1355,3	42,4	0,533
30	1349,2	42,2	0,538
45	1250,3	39,1	0,614
60	1203,0	37,6	0,652
80	1170,6	36,6	0,680
100	1142,3	35,7	0,704
120	1136,3	35,5	0,709

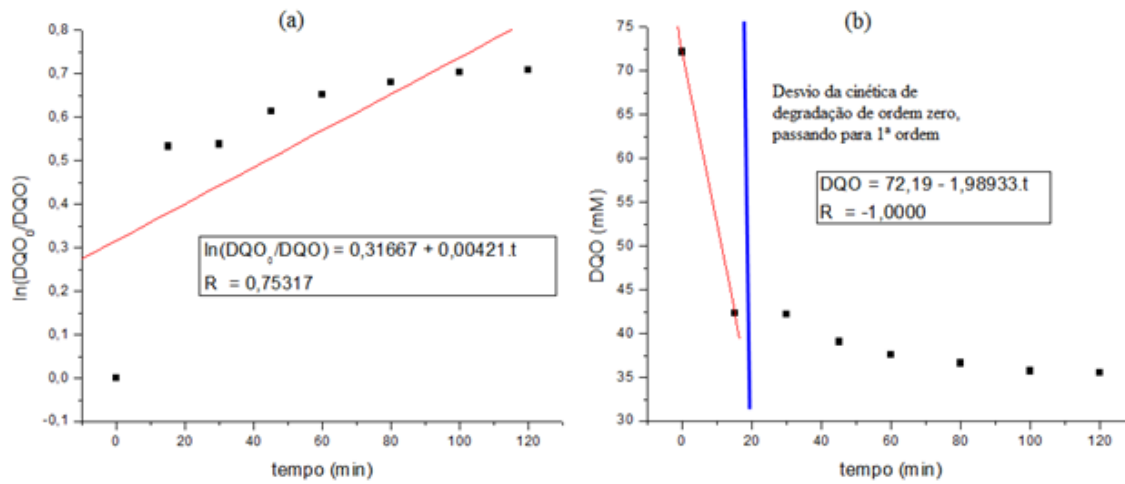


Figura 56 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de DQO (POA foto-Fenton).

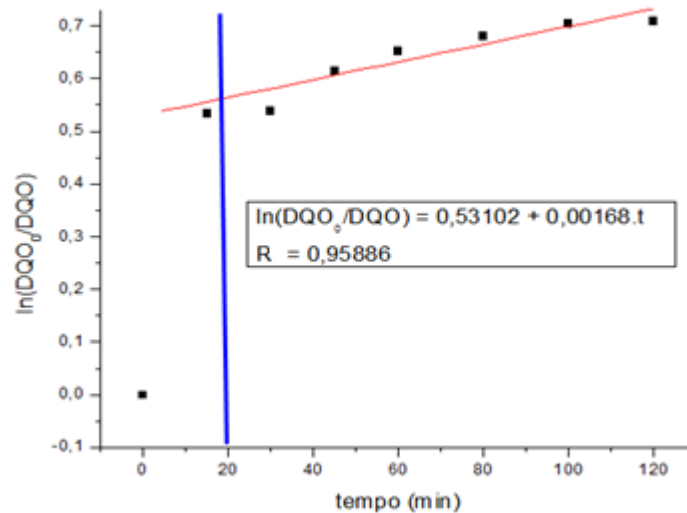


Figura 57 – Testes para equação de 1ª ordem após 15 minutos para degradação de DQO (POA foto-Fenton).

Estudo similar foi realizado para o uso do POA foto-Fenton avançado, apresentado a seguir para avaliar o estudo cinético de degradação de COT da condição otimizada do POA foto-Fenton avançado (Tabela 73). Os parâmetros foram avaliados utilizando o método integral. A partir destes resultados obtidos foram realizados testes para as equações de 1ª ordem e ordem zero (Figuras 58 e 59).

Tabela 73 – Variação do COT em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton avançado.

Tempo de Reação (min)	COT (mg L ⁻¹)	COT (mM)	$\ln \frac{COT_0}{COT}$
0	1060,0	88,33	0,00
15	886,5	73,88	0,18
30	708,1	59,00	0,40
45	546,9	45,57	0,66
60	444,2	37,02	0,87
80	357,9	29,82	1,09
100	297,8	24,81	1,27
120	266,4	22,20	1,38
140	245,5	20,46	1,46
160	234,6	19,55	1,51
180	233,0	19,42	1,51
210	219,7	18,31	1,57
240	212,6	17,72	1,61

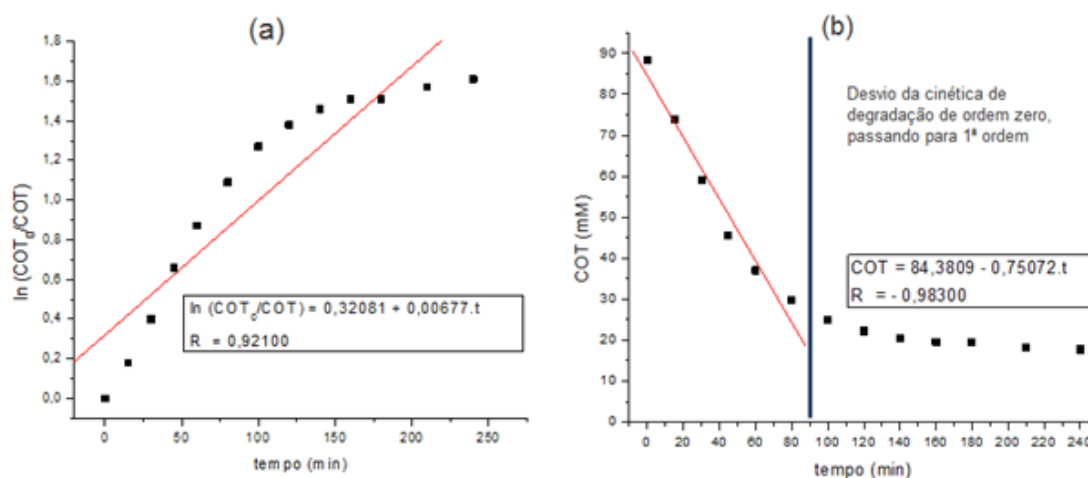


Figura 58 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de COT (POA foto-Fenton avançado).

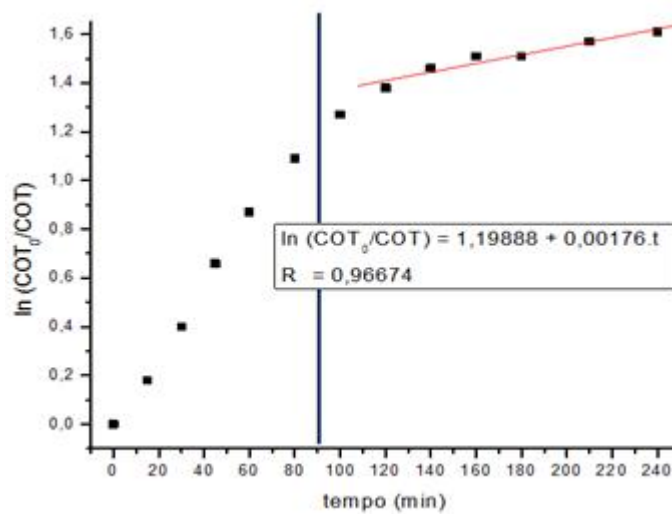


Figura 59 – Testes para equação de 1ª ordem após 80 minutos para degradação de COT (POA foto-Fenton avançado).

De acordo com estes testes, pode-se observar que os parâmetros da concentração de COT também não se ajustaram ao modelo de 1ª ordem. Quanto à cinética de ordem zero foi possível verificar que os primeiros 80 minutos de reação se comportam de acordo com este modelo. A partir deste tempo, a reação passou a se comportar de acordo com cinética de 1ª ordem. Assim foi realizado um novo teste de 1ª ordem a partir dos 80 minutos de reação, demonstrando que os parâmetros se ajustaram a este modelo (Figura 59).

Testes similares foram realizados para variável concentração de DQO, os parâmetros são mostrados na Tabela 74. Posteriormente, foram realizados testes para as equações de ordem zero e 1ª ordem. Os resultados destes são mostrados nas Figuras 60 e 61, observando-se que os parâmetros não se ajustaram ao modelo de 1ª ordem, pois o coeficiente de correlação demonstra imprecisão. Do mesmo modo, quando avaliada a cinética de ordem zero é possível verificar que nos primeiros 45 minutos a reação ajusta-se a modelo. A partir deste tempo, a reação passa a degradar a concentração de DQO por cinética de 1ª ordem, conforme teste de ordem realizado a partir deste tempo (Figura 60).

Tabela 74 – Variação da DQO em função do tempo para condição otimizada do POA foto-Fenton avançado.

Tempo de Reação (min)	DQO (mg L ⁻¹)	DQO (mM)	$\ln \frac{DQO_0}{DQO}$
0	2310,0	72,2	0
15	1835,5	57,4	0,230
30	1699,6	53,1	0,307
45	1567,0	49,0	0,388
60	1542,8	48,2	0,404
80	1473,3	46,0	0,450
100	1368,5	42,8	0,524
120	1362,9	42,6	0,528
140	1260,0	39,4	0,606
160	1201,1	37,5	0,654
180	1177,7	36,8	0,674
210	1131,6	35,4	0,714
240	1121,0	35,0	0,723

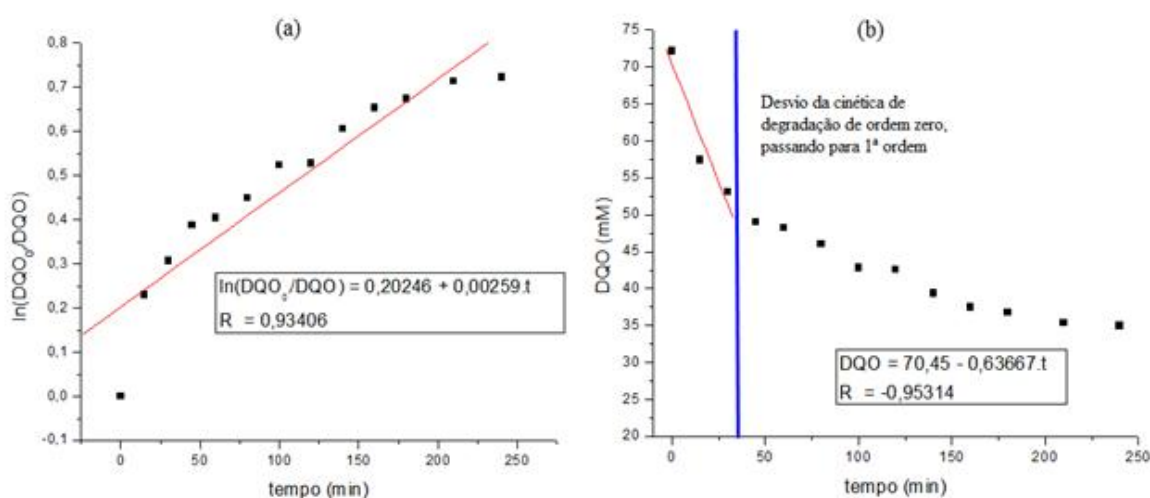


Figura 60 – Testes para equação de 1ª ordem (a) e de ordem zero (b) para degradação de DQO (POA foto-Fenton avançado).

Concluindo, para avaliar a eficiência energética das reações de degradação de COT e DQO para os POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado estudados, necessariamente deve-se conhecer a cinética de degradação. Para ambos os processos avaliados, nos primeiros minutos da reação há um comportamento cinético de ordem zero, e o restante, como 1ª ordem, conforme demonstrado anteriormente. Assim sendo, o fator de desempenho a ser calculado é a energia elétrica por massa (E_{EM}) para ordem zero e a energia elétrica por ordem (E_{EO}) para 1ª ordem.

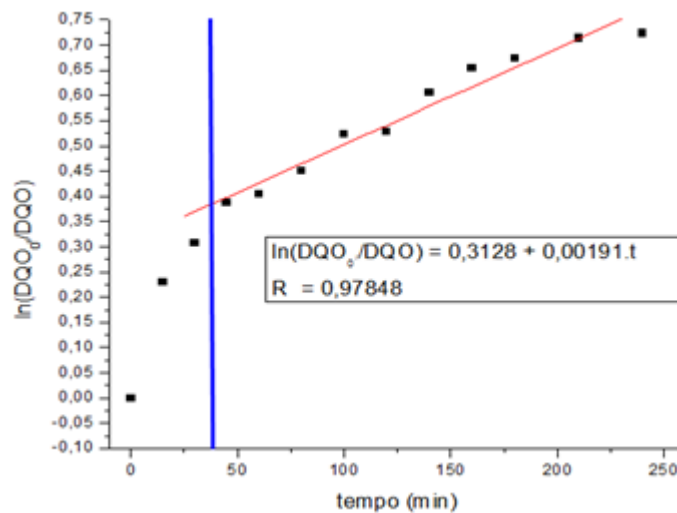


Figura 61 – Testes para equação de 1ª ordem após 120 minutos para degradação de DQO (POA foto-Fenton avançado).

A partir das equações (50) e (51) de E_{EM} e E_{EO} para as variáveis de resposta estudadas considerando o volume de efluente tratado de 2 litros e potência da lâmpada de 250 W. Para representar um valor mais próximo da realidade foram incluídos na potência do sistema, além da potência da lâmpada (250 W), os valores teóricos de potência consumida para os gastos relacionados aos consumos dos reagentes. Para estes cálculos foram considerados os custos dos reagentes: H_2O_2 35% (R\$ 2,90/kg)³, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ comercial (R\$ 3,95/kg)⁴ e Fe^0 (palha de aço comercial) (R\$ 0,015/g)⁵. Para conversão destes gastos para o equivalente em energia, foi considerado o preço de 1 kWh atual (R\$ 0,305)⁶.

A Tabela 75 mostra o cálculo da potência do sistema para os POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado para o tratamento de 2 litros de efluente em 120 minutos (2 horas), para ambos os POAs e 240 minutos (4 horas), para o POA foto-Fenton avançado. A partir da potência do sistema, foram determinados os fatores de desempenho, conforme Tabela 76.

³ J K Comércio e Representação de Produtos Químicos Ltda (10/05/2014);

⁴ Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. (10/05/2014);

⁵ Palha de aço comercial Bombriil® 60 g- Preço médio de supermercados de Guaratinguetá/SP – (10/05/2014);

⁶ Secretaria de Energia do Estado de São Paulo – Resumo Executivo de Energia Elétrica – 1º bimestre/2014 (10/05/2014).

Tabela 75 – Cálculo da potência do sistema para os POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado.

Condição otimizada	Tempo (h)	Consumo H ₂ O ₂ (g)	Gasto H ₂ O ₂ (kWh)	Consumo Ferro ¹ (g)	Gasto Ferro (kWh)	P _{sistema} ² (kW)
POA foto-Fenton	2	31,3	0,295	4,51	0,058	250,18
POA foto-Fenton avançado	2	25,1	0,239	0,134	0,007	250,12
POA foto-Fenton avançado	4	38,4	0,365	0,186	0,009	250,09

¹ Ferro: POA foto-Fenton (FeSO₄·7H₂O) e POA foto-Fenton avançado (Fe⁰);

² P_{sistema} = P_{lâmpada} + P_{H₂O₂} + P_{Ferro}.

Tabela 76 – Valores calculados de E_{EM} e E_{EO} para os POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado.

Condição otimizada	Tempo (h)	Ordem da Reação	E _{EM} (kWh kg ⁻¹)		E _{EO} (kWh m ⁻³ ordem ⁻¹)	
			COT	DQO	COT	DQO
POA foto-Fenton	0,25 (0-15 min)	Zero	39,0	32,8	-	-
	1,75 (15-120 min)	Primeira	-	-	573,5	2860
POA foto-Fenton avançado (COT)	1,33 (0-80 min)	Zero	236,9	-	-	-
	0,67 (80-120 min)	Primeira	-	-	653,4	-
	2,00 (120-240 min)	Primeira	-	-	2553	-
POA foto-Fenton avançado (DQO)	0,50 (0-30 min)	Zero	-	102,4	-	-
	1,50 (30-120 min)	Primeira	-	-	-	1956
	2,00 (120-240 min)	Primeira	-	-	-	2947

Com relação ao COT, os valores encontrados de E_{EM} para esta variável pode-se observar que o POA foto-Fenton na parte da reação de degradação de ordem zero consumiria 39,0 kWh para reduzir um 1 kg de COT, enquanto para o POA foto-Fenton avançado esse consumo aumentaria para 236,9 kWh, um consumo cerca de 6 vezes maior.

Para os resultados de COT avaliados a partir do tempo da cinética de ordem zero até os 120 minutos, em que a reação é de 1^a ordem, o POA foto-Fenton consumiria 573,5 kWh de energia elétrica para reduzir uma ordem de COT em 1 m³ de efluente. Ao

comparar com o POA foto-Fenton avançado, para o tempo de 120 minutos, o consumo seria inferior, com valor de 653,4 kWh para degradar a mesma quantidade de COT. Após os 120 minutos até 240 minutos, o POA foto-Fenton avançado consumiria 2553 kWh para degradar uma ordem de COT em 1 m³ de efluente. A Figura 62 mostra a degradação da COT ao longo do tempo de reação para os dois tipos de POAs.

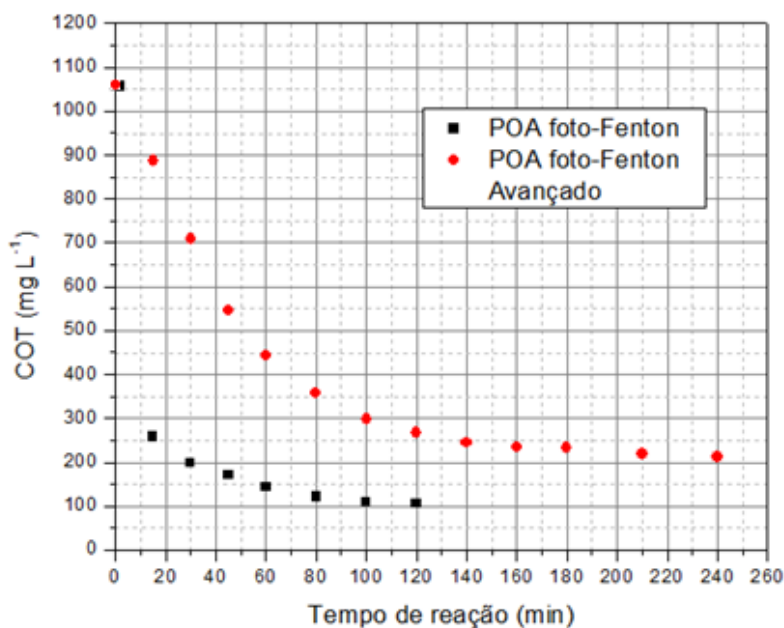


Figura 62 – Perfil de degradação de COT em função do tempo de reação na condição otimizada (POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado).

Pelos resultados obtidos é possível verificar que o POA foto-Fenton foi mais eficiente para degradação da matéria orgânica presente na corrente 2, pois como o ferro que está disponível está solúvel e ainda como íon ferroso, a cinética de reação com o H₂O₂ é muito mais alta (Reação 3) quando comparada com as reações do POA foto-Fenton avançado.

Para os valores encontrados de E_{EM} para a variável de resposta DQO pode-se observar que o POA foto-Fenton na parte da reação de degradação de ordem zero consumiriam 32,8 kWh para reduzir um 1 kg de DQO, enquanto o POA foto-Fenton avançado esse consumo aumentaria para 102,4 kWh, um consumo 3 vezes maior.

Quando os resultados de DQO forem avaliados a partir do tempo da cinética de ordem zero até os 120 minutos, em que a reação é de 1^a ordem, o POA foto-Fenton consumiriam 2860 kWh de energia elétrica para reduzir uma ordem de DQO em 1 m³ de efluente. Ao comparar com o POA foto-Fenton avançado, para o tempo de 120 minutos, o

consumo cairia para 1956 kWh para degradar a mesma quantidade de DQO. Após os 120 minutos até 240 minutos, o POA foto-Fenton avançado consumiria 2947 kWh para degradar uma ordem de DQO em 1 m³ de efluente. A Figura 63 mostra a degradação da DQO ao longo do tempo de reação para os dois tipos de POAs.

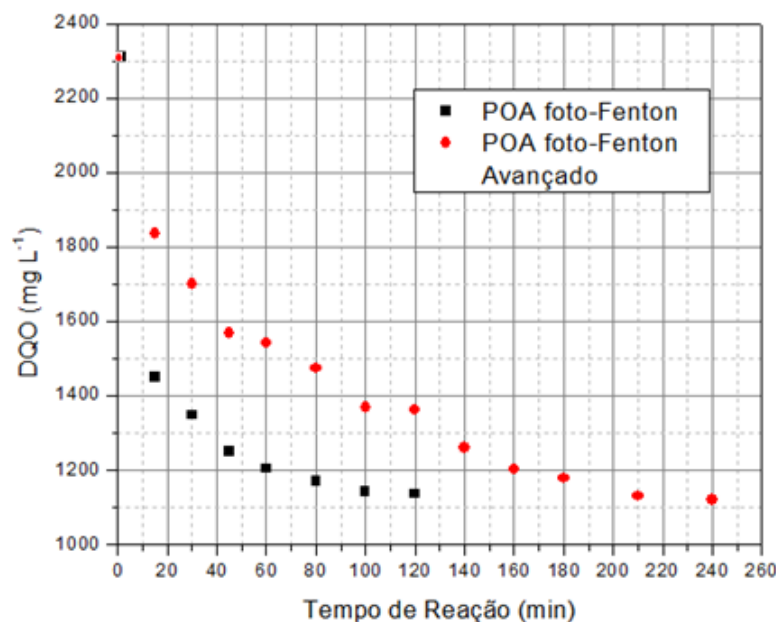


Figura 63 – Perfil de degradação de DQO em função do tempo de reação na condição otimizada (POAs foto-Fenton e foto-Fenton avançado).

De acordo com a Figura 63, é possível avaliar que o POA foto-Fenton foi mais eficiente na redução de DQO, bem como na eficiência energética que o POA foto-Fenton avançado, devido à reação de geração de radicais hidroxila acontecer de maneira mais rápida a partir do Fe²⁺, que está em solução (Reação 3), pois para o POA foto-Fenton avançado, primeiramente deve ocorrer a reação do H₂O₂ com o Fe⁰ para a geração dos íons Fe²⁺ (Reação 22), que é uma reação mais lenta.

6) CONCLUSÃO

As amostras dos efluentes oriundas da etapa de nanofiltração (NF) da Empresa Danubio (corrente 1 e corrente 2) apresentaram características físico-químicas distintas. A corrente 1 possui altas concentrações de DQO, COT, DBO e sólidos totais, valores expressivos devido principalmente a elevada quantidade de lactose presente nesta corrente. Isto justifica a necessidade de tratamento, pois seus parâmetros estão acima dos valores permitidos para o descarte. A corrente 2, também possui alguns valores acima do permitido, em destaque a DQO, COT e DBO o que também justifica a necessidade de tratamento prévio antes da disposição final.

A utilização da metodologia da superfície de resposta mostrou-se uma ferramenta eficiente para determinação das condições ótimas para os processos de tratamento sugeridos para ambas as correntes.

Na etapa de coagulação/floculação da corrente 1 as condições otimizadas determinadas foram de 265 mg L⁻¹ de moringa e 430 mg L⁻¹, estes valores possibilitaram reduções de 19,1% para COT, 13,6% para DQO e 19,5% para turbidez.

A partir da condição otimizada da etapa de coagulação/floculação o efluente que foi submetido a processos com membranas, merecendo destaque a MF (0,40 µm - PEI) que reduziram em 5,21%, 1,25%, 19,6% e 87,4%, de DQO, COT, DBO e turbidez, respectivamente. Os testes de recuperação de fluxo para a MF investigada demonstraram que esta membrana apresenta viabilidade de uso por longos períodos.

A ação combinada da coagulação/floculação e processos de separação por membranas possibilitaram reduções de 20,1% o COT, 18,0% a DQO, 32,4% a DBO e 89,8% a turbidez.

Para o tratamento da corrente 2 por processos oxidativos avançados foi constatado que o uso de POA foto-Fenton possibilitou alcançar os melhores resultados, com reduções de para redução de 89,9% em COT, 50,8% em DQO e 57,1% em DBO. Para o POA foto-Fenton avançado onde foi empregado o ferro metálico, as reduções alcançadas foram de 79,9% em COT, 51,5% em DQO e 40,3% em DBO.

Comparando a eficiência energética dos POAs foi verificado que os resultados de E_{EM} e E_{EO} obtidos para ambas as respostas foram melhores para o POA foto-Fenton. Quando a reação passou de 120 minutos para o POA foto-Fenton avançado o consumo de energia aumentou significativamente.

Com a realização das sequências de tratamento para a corrente 1 e 2, tem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- **Corrente 1**

- **Coagulação/floculação**

- Ampliação de escala do processo e melhor estudo dos fenômenos ocorridos no processo, como tamanho de flocos e turbidez;
 - Aproveitamento do sobrenadante e do sedimentado gerado;
 - Sobrenadante: Tratamentos para a recuperação de nutrientes presentes, como lactose e proteínas do soro, e transformação em produtos de maior valor agregado;
 - Sedimentado: Análise da composição e aproveitamento dos nutrientes.

- **Processos de separação por membranas**

- Ampliação para escala piloto e estudos dos fenômenos ocorridos durante a permeação.

- **Corrente 2**

- **Processos oxidativos avançados**

- Na condição otimizada do POA foto-Fenton, a realização de um projeto piloto de ampliação de escala para o tratamento prévio desta corrente antes do tratamento biológico empregado pela indústria.

REFERÊNCIAS

AFONSO, M. A.; FERRER, J.; BÓRQUEZ, R. An economic assessment of protein recovery from fish meal wastewaters by ultrafiltration. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, p. 506-512, 2004.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

AZBAR, N.; DOKGÖZ, F. T. Ç.; KESKIN, T.; KORKMAZ, K. S.; SYED, H. M. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7441-7447, 2009.

BALANNEC, B.; VOURCH, M.; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 195-200, 2005.

BALDASSO, C.; BARROS T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, v. 278, p. 381-386, 2011.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 3ª ed. Campinas: UNICAMP, 2007.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination**, v. 249, p. 353-358, 2009.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa Oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo da substrato. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 2, abr./jun., 2004.

BERGAMASCO, R.; BOUCHARD, C.; SILVA, F. V. da.; REIS, M. H. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R. An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural water. **Desalination**, v. 245, p. 205-213, 2009.

BERGAMASCO, R.; KONRADT-MORAES, L. C.; VIEIRA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S. Performance of coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, 483-489, 2011.

BERGENDAHL, J. A.; THIES, T. P. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. **Water Research**, v. 38, p. 327-324, 2004.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for technical development and application of Advanced Oxidation Technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, p. 627-637, 2001.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**. São Paulo, 1993. 764 p.

BREMNER, D. H.; BURGESS, A. E.; HOULLEMARE, D.; NAMKUNG, K.-C. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 15-19, 2006

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para reuso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 134-138, 2007.

CARDOSO, K. C; BERGAMASCO, R; COSSICH, E.S; MORAES, C.K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Scientiarum – Technology**, v. 30, n.2, p. 193-198, 2008.

CARVALHO, G. R. **A indústria de laticínios no Brasil: passado, presente e futuro**. Juiz de Fora: Embrapa, Juiz de Fora, dez. 2010. Circular Técnica.

CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of the Total Environment**, v. 445-446, p. 385-396, 2013.

CHOLLANGI, A.; HOSSAIN, M. Separation of proteins and lactose from dairy wastewater. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 398-404, 2007.

CISSE, M.; VAILLANT, F.; SORO, D.; REYNES, M.; DORNIER, M. Crossflow microfiltration for the cold stabilization of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 20-27, 2010.

CUARTAS-URIBE, B.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; SORIANO-COSTA, E.; MENDOZA-ROCA, J. A.; IBORRA-CLAR, M. I.; LORA-GARCÍA, J. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. **Desalination**, v. 241, p. 244-255, 2009.

DALLA VILLA, R.; SILVA, M. R. A.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Potencial de Aplicação do Processo Foto-Fenton/Solar como Pré-Tratamento de Efluente da Indústria de Laticínios. **Química Nova**, v. 30, p. 1799-1803, 2007.

DELGADO, S.; DIAZ, F.; GARXIA, D.; OTERO, N. Behaviour of inorganic coagulants in secondary effluents from a conventional wastewater treatment plant. **Filtration & Separation**, v. 40, p. 42-46, 2003.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2583-2595, 2005.

DRAGONE, G.; MUSSATTO, S. I.; OLIVEIRA, J. M.; TEIXEIRA, J. A. Characterisation of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. **Food Chemistry**, v. 112, p. 929-935, 2009.

EPOLITO, W. J.; YANG, H.; BOTTOMLEY, L. A.; PAVLOSTATHIS, S. G. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 594-600, 2008.

FANG, H. H. P. Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic process. **Journal of Dairy Science**, v. 74, p. 2015-2019, 1991.

FONSECA, C. R. **Uso combinado de processos de separação visando destoxificação de hidrolisado hemicelulósico**. 2012. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

FRIGON, J. -C.; BRETON, J.; BRUNEAU, T.; MOLETTA, R.; GUIOT, S. R. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4156-4163, 2009.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. **Solar detoxification**. Almeria (Spain): United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2003.

GHEBREMICHAEL, K. A.; GUNARATNA, K. R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMAR, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. **Water Research**, v. 39, p. 2338-2344, 2344, 2005.

GIROTO, J. M.; PAWLOWSKY, U. O soro do leite e as alternativas para seu beneficiamento. **Brasil Alimentos**, nº 10, set./out. 2001.

GUERRA FILHO, D. **Estudo do tratamento de efluentes de laticínio utilizando processos oxidativos avançados integrados a processos biológicos**. 2007. 102 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

GUTIÉRREZ, J. L. R.; ENCINA, P. A. G.; POLANCO, F. F. Anaerobic Treatment of Cheese-Production Wastewater using a UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 37, p. 271-276, 1991.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por Membranas**. Rio de Janeiro: Escola Piloto de Engenharia Química, 2006.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Biosource Technology**, v. 99, p. 4199-4205, 2008.

KALYUZHNYI, S. V.; MARTINEZ, E. P.; MARTINEZ, J. R. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB reactors. **Bioresource Technology**, v. 60, p. 59-65, 1997.

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.; ASMA, M.; GHANI, L. A. A.; THAMER, A. M.; AZNI, I.; AHMAD, J.; KHOR, B. C.; SULEYMAN, A. M. Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1455- 1460, 2006.

KUŠIĆ, H.; BOŽIĆ, A. L.; KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewater: Part I: Processes optimization. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 380-387, 2007.

LEITE, Z. T. C.; VAITSMAN, D. S.; DUTRA, P. B. Leite e alguns de seus derivados – da antiguidade à atualidade. **Química Nova**, v. 29, p. 876-880, 2006.

LEITE BRASIL. **Ranking das Maiores Empresas de Laticínios do Brasil**: em 2012. Disponível em:

<<http://www.leitebrasil.org.br/DOWNLOAD/maiores%20laticinios%202012.pdf>>

Acesso em: 25 nov 2013.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed. Tradução: Verônica M. Calado. Revisão técnica Frederico W. Tavares. São Paulo: Blucher, 2011.

LIAO, C.-H.; KANG, S.-F.; HSU, Y.-W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 37, p. 4109-4118, 2003.

LIU, Y. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. **Chemosphere**, v. 50, p. 1-7, 2003.

MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **Water Air Soil Pollut**, v. 211, p. 409-415, 2010.

MADUREIRA, A. R.; TAVARES, T.; GOMES, A. M. P.; PINTADO, M. E.; MALCATA, F. X. Invited review: Physiological properties of bioactive peptides obtained from whey proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 93, p. 437-455, 2010.

MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; CRESTANI, K. S.; SCHMIDT JÚNIOR, P. R.; NASCIMENTO, R. do. Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 11, nº 1, 2009.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) – **Sumário Executivo do Leite**, Dezembro/2013. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/politica-agricola/publicacoes/sumario-executivo>> Acesso em: 12 dez 2013.

MARTINS, R. C.; ROSSI, A. F.; CASTRO-SILVA, S.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Fenton's process for post-biologically treated cheese production wastewaters final remediation. Toxicity Assessment. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, article A84, 2010.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistema de lodo ativado com pós-tratamento de efluente de reator anaeróbico de leito expandido**. 2002. 240 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

METCALF; EDDY. **Waste engineering: treatment and reuse**. 4th ed. Boston: McGraw Hill, 2003. 1819 p.

MEYSSAMI, B.; KASAEIAN. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 303-307, 2005.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P. de; ARAÚJO, E. de L.; AMORIM, E. L. C. de. Taninos: Uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 7th ed. New York: John Wiley, 2013. 698 p.

MORAIS, J. P. de. **Estudo da potencialidade de processos Oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para o tratamento de chorume de aterro sanitário**. 228 p. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1996.

NDABIGENGERESE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid water using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, p. 703-710, 1995.

NDABIGENGERESE, A.; NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, p. 781-791, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Improvement of the extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. **Water Research**, v. 33, p. 3373-3378, 1999.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. **Water Research**, v. 35, p. 405-410, 2001.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

OMIL, F.; GARRIDO, J. M.; ARROJO, B.; MÉNDEZ, R. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. **Water Research**, v. 37, p. 4099-4108, 2003.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-VchVerlag, 2003.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 229, p. 85-99, 2003.

PANESAR, P. S.; KENNEDY, J. F.; GANDHI, D. N.; BUNKO, K. Bioutilisation of whey for lactic acid production. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1-14, 2007.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N.; ŠINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1137-1145, 2009.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v. 13, n. 6, p. 765-771, 2009.

PATTNAIK, R.; YOST, R. S.; PORTER, G.; MASUNAGA, T.; ATTANANDANA, T. Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent. **Ecological Engineering**, v. 32, p. 1-10, 2008.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 222 p. 2001. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

PELEGRINO, E. C. F. **Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação**. 160 p. 2011. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

PEREIRA, C. D.; DIAZ, O.; COBOS, A. Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. **International Dairy Journal**, v. 12, p. 773-783, 2002.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, p. 130-136, 2005.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEIROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PINHA, L. C.; OLIVEIRA, M. C. Análise da Balança Comercial de Lácteos do Brasil em 2010. **Panorama do Leite on line, Centro de Inteligência do Leite (CILEite)**, v. 4, n. 47, out. 2010. Disponível em : <<http://www.cileite.com.br/160leifera/an%C3%A1lise-da-balan%C3%A7-comercial-de-l%C3%A1cteos-do-brasil-em-2010>>. Acesso em: 14 mar. 2012.

PRASAD, R. K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa Oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 804-811, 2009.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 110, 48-68, 2012.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemicals coagulants in the purification of drinking water: Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse An alternative sustainable solution for development countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p. 791-797, 2010a.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A study of the parameters affecting the effectiveness of *Moringa oleifera* in the drinking water purification. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p. 798-805, 2010b.

QASIM, W.; MANE, A. V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 1-12, 2013.

QUEIROZ, C. R. A. dos A.; MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. de. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 485-492, 2002.

RAMOS, R. O. **Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de *Moringa oleifera***. 2005. 276 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation process: An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1337-1348, 2009.

REUTERS. Fusão cria maior empresa de laticínios do Brasil. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 22 dez. 2010. Disponível em: < http://www1.folha.uol.com.br/mercado/849875-fusao-cria-maior-empresa-de-laticinios-do-brasil.shtml?utm_source=feedburner&utm_medium=feed&utm_campaign=Feed%3a+uolnoticias+%28UOL+Not%C3%Adcias+Atualizadas%29 > Acesso em: 02 abr. 2012.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; RODRÍGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 69-77, 2008.

RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F. Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 2511-2517, 2011.

RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; BELTRÁN, F. Treatment of cheese whey wastewater: coagulation – flocculation and Aerobic Biodegradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7871-7877, 2010.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

RODGERS, M.; PAOR, D.; CLIFFORD, E. Dairy washwater treatment using a horizontal flow biofilm system. **Journal of Environmental Management**, v. 86, p. 114-120, 2008.

SADDOUD, A.; HASSAÏRI, I.; SAYADI, S. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2102-2108, 2007

SANTOS, E. P. C. C. dos; TEIXEIRA, A. R.; ALMEIDA, C. P.; LIBÂNIO, M.; PÁDUA, V. L. de. Estudo da coagulação aplicada à filtração direta ascendente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 361-370, 2007.

SANTOS, H. R. dos. **Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação**. 330 p. 2006. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

SARAIVA, C. B.; MENDONÇA, R. C. S.; SANTOS, A. de L.; PEREIRA, D. A. Consumo de água e geração de efluentes em uma indústria de laticínios. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 64, n. 367-368, p. 10-18, mar/jun 2009.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse. **Desalination**, v. 195, p. 141-152, 2006.

SETOR de alimentos cresce menos. **Valor Econômico**, São Paulo, 21 jan. 2013. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/2977042/setor-de-alimentos-cresce-menos>> Acesso em: 25 nov 2013.

SGARBIERI, V. C. Revisão: propriedades estruturais e físico-químicas das proteínas do leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, p. 43-56, 2005.

SIRIANUNTAPIBOON, S.; JEEYACHOK, N.; LARPAI, R. Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 76, p. 177-183, 2005.

SISO, M. I. G. The biotechnological utilization of cheese whey: A review. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 1-11, 1996.

SOUZA, C. L. R. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, p. 226-228, 2005.

STANDARD methods for the examination of water and wastewater, 20th edition. Washington: American Public Health Association, 1998.

TAWFIK, A.; SOBHEY, M.; BADAWY, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in a up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). **Desalination**, v. 227, p. 167-177, 2008.

TRUGILHO, P. F.; CAIXETA, R. P.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. 1997. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **Cerne**, v. 3, n. 1, p. 1-13, 1997.

VENETSANEAS, N.; ANTONOPOULOU, G.; STAMATELATOU, K.; KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in two-stage continuous process with alternative Ph controlling approaches. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3713-3717, 2009.

VIEIRA, A. M.; VIEIRA, S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. Use of *Moringa Oleifera* seed as a natural adsorbent for wastewater treatment. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, p. 273-281, 2010.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, v. 219, 190-202, 2008.

WIENER LAB. **ISE TAR PLUS Íons. Para determinação de íons utilizando módulo I.S.E. acoplado a analisador automático**. Rosário (Argentina), 2000a. 4 p.

WIENER LAB. **Ca-Color Arsenazo III AA. Método colrimétrico direto para determinação de cálcio em soro, plasma e urina**. Rosário (Argentina), 2000b. 6 p.

WIENER LAB. **Mg-Color AA. Método colorimétrico direto para determinação quantitativa de magnésio em líquidos biológicos.** Rosário (Argentina), 2000c. 11 p.

WIENER LAB. **Fer-Color AA. Método colorimétrico direto para determinação de ferro em soro ou plasma.** Rosário (Argentina), 2000d. 9 p.

WIENER LAB. **Fosfatemia. Método UV para determinação de fósforo inorgânico (P_i) em soro, plasma ou urina.** Rosário (Argentina), 2000e. 9 p.

YANG, K.; YU, Y.; HWANG, S. Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. **Water Research**, v. 37, p. 2467-2477, 2003.

YIN, C.-Y. Emerging usage plant-based coagulants for and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1437-1444, 2011.

ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LIU, F.; ZHANG, D. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 325-330, 2009.

ANEXOS

ANEXO A – Padrões para lançamento de efluentes industriais de acordo com a Resolução do CONAMA 430/2011 e da CETESB Decreto nº 8468/1976.

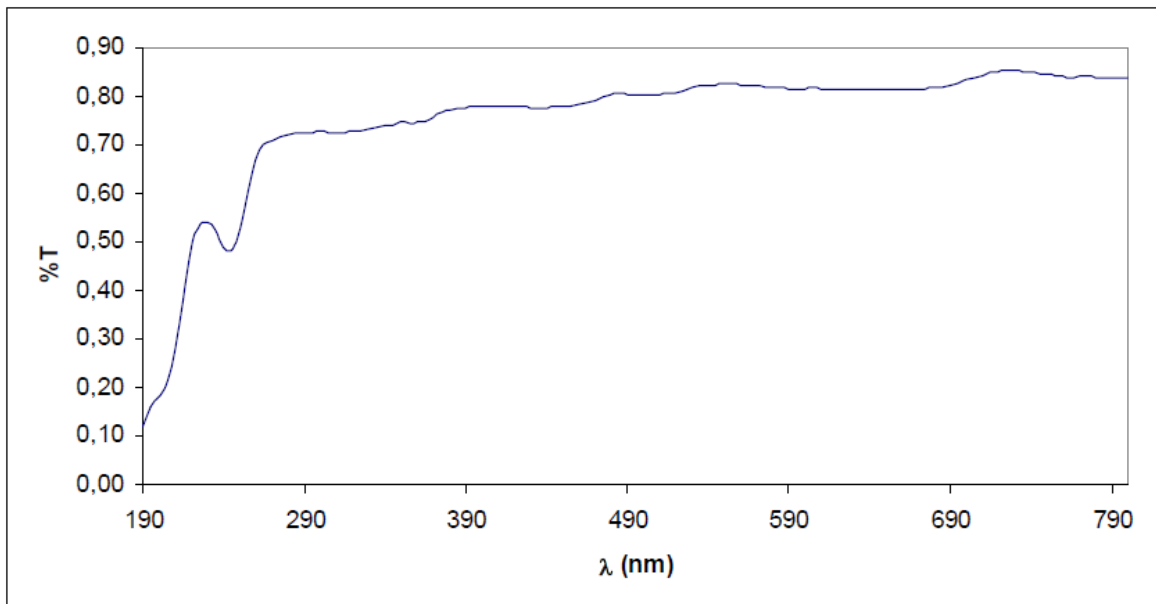
Parâmetros	FEDERAL CONAMA Resolução 430/2011 13/05/2011 (artigo 16)	SÃO PAULO CETESB Decreto nº 8468, 08/09/1976 (artigo 18)
pH	5,0-9,0	5,0-9,0
Temperatura (°C)	< 40	< 40
Material sedimentável (mL L ⁻¹)	1,0	1,0
Material flutuante (mg L ⁻¹)	Ausente	Ausente
Óleos vegetais e gorduras animais (mg L ⁻¹)	50	-
Óleos minerais (mg L ⁻¹)	20	-
DBO 5 dias a 20 °C (% remoção)	≥ 60 %	≥ 80 %*
DBO 5 dias a 20 °C (mg L ⁻¹)	-	60*
Arsênio total (mg L ⁻¹)	0,5	0,2
Bário total (mg L ⁻¹)	5,0	5,0
Boro total (mg L ⁻¹)	5,0	5,0
Cádmio total (mg L ⁻¹)	0,2	0,2
Chumbo total (mg L ⁻¹)	0,5	0,5
Cianeto total (mg L ⁻¹)	1,0	0,2
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) (mg L ⁻¹)	0,2	-
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹)	1,0	1,0
Cromo hexavalente (mg L ⁻¹)	0,1	0,1
Cromo trivalente (mg L ⁻¹)	1,0	-
Estanho total (mg L ⁻¹)	4,0	4,0
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	15,0	15,0
Fluoreto total (mg L ⁻¹)	10,0	10,0
Manganês dissolvido (mg L ⁻¹)	1,0	1,0
Mercúrio total (mg L ⁻¹)	0,01	0,01
Níquel total (mg L ⁻¹)	2,0	2,0
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹)	20,0	-
Prata total (mg L ⁻¹)	0,1	0,02
Selênio total (mg L ⁻¹)	0,30	0,02
Sulfeto (mg L ⁻¹)	1,0	-
Zinco total (mg L ⁻¹)	5,0	5,0
Benzeno (mg L ⁻¹)	1,2	-
Clorofórmio (mg L ⁻¹)	1,0	-
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans) (mg L ⁻¹)	1,0	-

(Continua)

Parâmetros	FEDERAL CONAMA Resolução 430/2011 13/05/2011 (artigo 16)	SÃO PAULO CETESB Decreto nº 8468, 08/09/1976 (artigo 18)
Estireno (mg L ⁻¹)	0,07	-
Etilbenzeno (mg L ⁻¹)	0,84	-
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) (mg L ⁻¹)	0,5	0,5
Tetracloroeto de carbono (mg L ⁻¹)	1,0	-
Tricloroeteno (mg L ⁻¹)	1,0	-
Tolueno (mg L ⁻¹)	1,2	-
Xileno (mg L ⁻¹)	1,6	-

* O valor de DBO 5 dias a 20 °C não deve ultrapassar 60 mg L⁻¹ ou a redução deve ser de 80 %.

ANEXO B – Espectro de transmitância da radiação UV/Visível do poço de quartzo do fotorreator.



ANEXO C – Espectro de emissão da lâmpada de alto vapor de mercúrio Philips de 250 W sem o bulbo protetor (fluxo fotônico total – $1,2 \cdot 10^{-4}$ einstein s^{-1}).

