

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

LÍVIA MARTINS PEREIRA

**Tratamento de efluente farmacêutico veterinário por meio de ozonização catalítica
homogênea em presença de íons Ferro**

Lorena-SP

2014

LÍVIA MARTINS PEREIRA

**Tratamento de efluente farmacêutico veterinário por meio de ozonização catalítica
homogênea em presença de íons Ferro**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Hércio José Izário Filho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena-SP
Dezembro, 2014

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

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
Chefia Técnica de Serviço de Biblioteca
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

Pereira, Livia Martins

Tratamento de efluente farmacêutico veterinário por meio de ozonização catalítica homogênea em presença de íons Ferro/ Livia Martins Pereira/orientador Hécio José Izário Filho. —edição reimpressa e corrigida - Lorena, 2014.

159 p.: fig..

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Efluentes (tratamento) 2. Fármacos 3. Poluentes emergentes 4. Planejamento de experimentos I.Título. II. Izário Filho, Hécio José , Orient.

CDU – 628.316.6.094.3

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às minhas filhas Victória e Melissa (esta, ainda no meu ventre). Ao meu marido, André, pelo amor, apoio e compreensão ao longo do período de elaboração desse trabalho. Aos meus pais Vanda e Sebastião, que são meu porto seguro. E à minha avó Carmen (em memória), que mesmo não estando mais aqui, está sempre presente na minha vida. Saudades!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me permitiu trilhar esse caminho e jamais me abandona

À minha filha, Victória, que me ama incondicionalmente. E que inúmeras vezes precisou dividir a mamãe com a pesquisa acadêmica.

Aos meus pais, Vanda e Sebastião, que são meu porto seguro. E que com muito amor, carinho e dedicação, me ensinaram a ser o que sou hoje.

Ao meu marido, André, pelo amor, apoio e compreensão ao longo desse período de elaboração desse trabalho.

Às amigas Graci, Adna e Renata por todo apoio que me deram na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho, pela orientação e aprendizado ao longo destes anos.

Aos colegas do laboratório de meio ambiente da Escola de Engenharia de Lorena, Guilherme, Otávio, Bruno, Thiago e Lígia. Em especial, aos amigos Brandão e Raquel que não mediram esforços para que este trabalho fosse concluído.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela minha formação acadêmica e pessoal.

Aos amigos e colegas que contribuíram de forma direta e indireta para que este trabalho se concretizasse.

RESUMO

PEREIRA, L.M. **Tratamento de efluente farmacêutico veterinário por meio de ozonização catalítica homogênea em presença de íons Ferro** 2014. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

A indústria farmacêutica acarreta a geração de uma quantidade significativa de resíduos potencialmente poluidores. Ao serem lançados em corpos d'água, os efluentes das indústrias farmacêuticas provocam desequilíbrio no ambiente, por transportarem compostos de difícil degradação. A ocorrência desses resíduos no ambiente pode favorecer a resistência de microrganismos frente a esses fármacos, além de causar problemas de ordem toxicológica a determinados organismos vivos. No intuito de minimizar os impactos causados pelos despejos dos efluentes desta atividade industrial, torna-se necessário estudar tratamentos alternativos para degradação de tais resíduos. Esta pesquisa teve como proposta avaliar um Processo Oxidativo Avançado: Ozonização Catalítica Homogênea em presença de íons Fe^{2+} como técnica para tratamento de efluente veterinário, para tanto foram estudados três diferentes reatores em sistema contínuo. Na primeira etapa do estudo, foi definido o modelo de reator mais adequado para o tratamento desse efluente farmacêutico veterinário. Na segunda etapa do estudo, utilizou-se um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} para otimizar as variáveis do processo: pH, concentração de Fe^{2+} g/L, potência do ozonizador (vazão mássica de O_3) e vazão de saída do efluente do reator. A eficiência do tratamento foi avaliada por meio da redução de Carbono Orgânico Total (COT) (%). Este estudo mostrou que a condição experimental na qual se observou a maior porcentagem de redução de COT (46,14%) ocorreu quando se combinou pH 4,0, $[\text{Fe}^{2+}]$ de 0,5 g/L, vazão de saída do reator de 1,23 L/h e potência do ozonizador de 56W. A avaliação estatística desse planejamento apontou para uma nova configuração experimental na qual se obteve 55,24% de redução de COT, degradação do ativo Fenbendazol de 71,24% e degradação do ativo Triclabendazol de 95,68%. Essa nova configuração combinou pH 4,0, $[\text{Fe}^{2+}]$ de 0,1g/L, vazão de saída do reator de 1,85 L/h e potência de 56W.

Palavras-chave: Efluente Farmacêutico Endoparasiticida; Processos Oxidativos Avançados; Ozonização Catalítica Homogênea; Planejamento de Experimentos.

ABSTRACT

PEREIRA, L.M. **Treatment of veterinary pharmaceutical by Catalytic Homogeneous Ozonization with iron ions.** 2014. 159p. Dissertation (Master of Science), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

The pharmaceutical industry generates a significant amount of potentially polluting waste. When released into stream, the pharmaceutical effluents cause imbalance in the environment, transporting compounds are difficult to degrade. The occurrence of these residues in the environment can improve the microbial resistance of these drugs and cause toxicological implication of certain organisms. In order to minimize the impacts caused by discharges of effluents of this industrial activity, it is necessary to study alternative treatments for degradation of the waste. The purpose of this work was to evaluate proposed system using continuous reactors as one treatment technique Advanced Oxidative Process: Catalytic Homogeneous Ozonization with Fe^{2+} . In the first stage of the study, the reactor model more suitable for treatment of this veterinary pharmaceutical effluent. In the second stage of the study, used a design factorial 2^{4-1} to optimize the variables of the process: pH, concentration of Fe^{2+} g/L, ozoniser power and output flow reactor. The efficiency of the treatment was evaluated by the reduction of Total Organic Carbon rate (TOC) (%). This study showed that the experimental condition in which it was observed the highest percentage of TOC reduction (46.14%) occurred when combined pH 4.0, $[\text{Fe}^{2+}]$ 0.5 g / L, the output flow reactor 1.23 L / h and ozoniser power of 56W. The statistical evaluation of this planning pointed to a new experimental setup in which we obtained 55.24% reduction of TOC, degradation of drug Fenbendazole 71.24% and degradation of 95.68% drug Triclabendazole. This new configuration combined pH 4.0, $[\text{Fe}^{2+}]$ of 0.1 g / L, output flow reactor of 1.85 L / h and ozoniser power of 56W.

Keywords: Wastewater pharmacist endoparasiticide; Advanced Oxidation Processes; Catalytic Homogeneous Ozonization; Design of Experiments

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Triclabendazol.....	26
Figura 2 – Fórmula estrutural da Fenbendazol.....	27
Figura 3 - Esquema eletrônico de um processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea (Teixeira e Jardim, 2004)	48
Figura 4 - Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MOox = matéria orgânica oxidada).....	56
Figura 5 - Foto reator 1.	65
Figura 6 - Foto do reator 1 evidenciando as entradas do reator.	66
Figura 7 - Reator 2 em funcionamento.....	68
Figura 8 – (a) Módulo reacional, reator 3 (b) módulo entrada de efluente e solução catalítica.	69
Figura 9 - Módulo para quebra da espuma formada, reator 3.	70
Figura 10 - Foto reator 3 (Modelo Proposto).	72
Figura 11 - Bloco digestor utilizado na análise de DQO.....	73
Figura 12 - Analisador Carbono Orgânico Total SHIMADZU, modelo TOC-VCPH.....	77
Figura 13 - Sistema de aferição da vazão de Ozônio.	78
Figura 14 - Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite utilizado na determinação de elementos metálicos.	80
Figura 15- Foto do efluente farmacêutico in natura.	87
Figura 16 - (a) Filtragem efluente tratado. (b) Acúmulo de precipitado nos filtros.....	91
Figura 17 - Perfil da redução de COT na ozonização catalítica do efluente no Reator 1, na vazão de oxigênio de 1/32 e em diversas potências do dielétrico: (a) Potência de 1 a 5 e (b) Potência de 6 a 10.	91
Figura 18 - Foto reator 1 em operação.	93
Figura 19 - Resultados obtidos no tratamento reator 2.	94
Figura 20 - Quebra da espuma reator 2.	95
Figura 21 - Efeitos principais sobre a % de redução de COT obtidos através do experimento fatorial fracionado do tipo 2^{4-1}	100

Figura 22 - Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo planejamento fatorial fracionado 2^{4+1} , em relação à percentagem de redução de COT.....	101
Figura 23 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados, obtidos no planejamento experimental 2^{4+1} na ozonização catalítica do efluente farmacêutico veterinário.	102
Figura 24 - Gráfico de efeitos padronizados.....	103
Figura 25 - Análise residual dos dados obtidos para fator resposta % redução de COT do planejamento fatorial 2^{4+1} para tratamento de efluente farmacêutico veterinário por ozonização catalítica.	104
Figura 26 – Probabilidade normal do percentual de redução de COT dos experimentos do fatorial fracionado 2^{4+1} para tratamento do efluente farmacêutico veterinário por ozonização catalítica. ..	105
Figura 27 – Superfície de Contorno para percentagem de redução de COT em função pH x $[Fe^{2+}]$ g/L.	110
Figura 28 – Gráfico de contorno para redução de COT em porcentagem em função do pH versus Potência do Ozonizador.....	111
Figura 29 – Gráfico de contorno para % de redução de COT em função do pH versus vazão de saída do reator.....	112
Figura 30 – Superfície de contorno para % de redução de COT em função de $[Fe^{2+}]$ g/L versus vazão de saída do reator.....	113
Figura 31 – Superfície de contorno para % de redução de COT em função de $[Fe^{2+}]$ g/L versus potência do ozonizador.....	114
Figura 32 – Superfície de contorno para % de redução de COT em função de vazão de saída do reator versus potência do ozonizador.....	115
Figura 33 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de pH versus vazão de saída do reator.	116
Figura 34 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de pH versus $[Fe^{2+}]$ g/L.....	117
Figura 35 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de pH versus potência do ozonizador.....	118
Figura 36 - Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de $[Fe^{2+}]$ g/L versus potência do ozonizador.....	119
Figura 37 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função da potência versus vazão de saída do reator.	120
Figura 38 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função da $[Fe^{2+}]$ g/L versus vazão de saída do reator.	121

Figura 39 – Amostra de Efluente tratado.	125
Figura 40 – Cromatograma do efluente farmacêutico veterinário <i>in natura</i>	125
Figura 41 – Cromatograma do efluente tratado, melhor condição de remoção de COT.....	126
Figura 42 – Cromatograma do efluente farmacêutico veterinário <i>in natura</i>	126
Figura 43 – Cromatograma do efluente tratado, melhor condição de remoção de COT.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Mercado Veterinário por Espécie Animal.....	28
Tabela 2 - Ecotoxicidade aquática de alguns fármacos veterinários em diferentes organismos.	30
Tabela 3 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.....	39
Tabela 4 - Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila (MORAIS, 2005).	44
Tabela 5 - Potencial de oxidação para vários oxidantes.	54
Tabela 6 - Planejamento experimental fracionado 2^{4-1}	84
Tabela 7 – Configuração do experimento para otimização dos fatores.....	86
Tabela 8- Resultados Analíticos referentes à caracterização efluente <i>in natura</i>	88
Tabela 9– Resultado de TOC obtidos para condição 1.....	96
Tabela 10- Resultados de teor de Ferro obtidos para condição 1.	97
Tabela 11 - Resultado de COT obtidos para condição 2.	97
Tabela 12 - Valores do percentual de redução de COT obtidos através do planejamento fatorial fracionado para o tratamento do efluente farmacêutico por Ozonização Catalítica.	99
Tabela 13 - Estimativas dos efeitos e coeficientes para o modelo em função da % de redução do COT obtida no processo de ozonização catalítica do efluente farmacêutico veterinário.	106
Tabela 14 - Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT.	107
Tabela 15 – Valores comparativos entre os percentuais de redução de COT experimental e os preditos pelo modelo ajustado.	108
Tabela 16– Resultados de percentagem de redução de COT para a configuração de otimização entre os níveis dos fatores.	122
Tabela 17– Resultados das análises obtidas na caracterização do efluente tratado na melhor condição.	123

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Medicamento.....	22
3.1.1 Composição do medicamento	22
3.2 Medicamento Veterinário.....	23
3.2.1 Medicamentos Endoparasitíctidas	24
3.2.1.1 Fármacos anti-helmínticos	25
3.2.1.1.1 Principais Fármacos anti-helmínticos	25
3.3 Mercado da Indústria Veterinária.....	27
3.4 Resíduos farmacêuticos.....	28
3.5 Efluente Farmacêutico Veterinário Endoparasitíctida.....	32
3.6 Legislação Ambiental e Qualidade das Águas	33
3.6.1 Parâmetros para controle da qualidade das águas	34
3.7 Tratamento de Efluentes Farmacêuticos	35
3.8 Processos de Tratamento de Efluentes	37
3.8.1 Processos Físicos.....	37
3.8.2 Processos biológicos	38
3.8.3 Processos Oxidativos Convencionais.....	40
3.8.4 Processos Oxidativos Avançados.....	40
3.8.4.1 Abstração de átomo de hidrogênio.....	41
3.8.4.2 Adição eletrofflica	42
3.8.4.3 Transferência eletrônica	43
3.8.4.4 Reações radical-radical	43
3.8.5 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados	45

3.8.6 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados	46
3.8.7 Processos Heterogêneos	47
3.8.8 Processos Homogêneos	48
3.8.8.1 Processos H ₂ O ₂ / UV	48
3.8.8.2 Processos H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton).....	49
3.8.8.3 Processos Foto Fenton.....	52
3.8.8.4 Ozônio	53
3.8.8.4.1 Utilização de ozônio em POA's	54
3.8.8.4.2 Ozonização Catalítica.....	57
3.9 Planejamento de Experimentos	60
3.9.1 Fatorial Fracionado.....	60
4 MATERIAS E MÉTODOS	62
4.1 Amostragem e preservação.....	62
4.2 Tratamento com POA, Ozonização Catalítica em presença de Fe ²⁺ e Fe ³⁺	62
4.2.1 Reagentes.....	62
4.2.2 Equipamentos	63
4.2.3 Testes Preliminares para Tratamento Efluente Farmacêutico Veterinário e escolha do reator	63
4.2.3.3 Reator 3:	69
4.3 Metodologias Analíticas	72
4.3.1 Determinação de pH.....	72
4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	73
4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	73
4.3.4 Razão de Biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO)	74
4.3.5 Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV)	74
4.3.5.1 Sólidos Totais (ST).....	75
4.3.5.2 Sólidos Totais Voláteis (STV).....	76
4.3.6 Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	76

4.3.7 Aferição Ozonizador	77
4.3.7.1 Quantificação da concentração de O ₃	78
4.3.8 Determinação de Ferro	80
4.3.9 Óleos e Graxas	81
4.3.10 Medida de Turbidez	81
4.3.11 Determinação de Elementos Metálicos	82
4.3.12 Análise de Cianeto	83
4.3.13 Análise de Fluoreto	83
4.3.14 Análise por Cromatografia Líquida.....	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1 Caracterização analítica do Efluente Farmacêutico In natura.	87
5.2 Testes preliminares para tratamento de efluente por ozonização catalítica.....	89
5.2.1 Reator 1: características reacionais e operacionais.	90
5.2.2 Reator 2: características reacionais e operacionais.	93
5.2.3 Reator 3: características reacionais e operacionais.	96
5.3 Análise do Planejamento Fatorial Fracionado 2 ⁴⁻¹ para delineamento das variáveis do processo por Ozonização Catalítica.....	98
5.3.1 Resultados de % redução de COT obtidos com o planejamento fatorial fracionado 2 ⁴⁻¹	98
5.3.2 Avaliação dos efeitos principais sobre a % de redução de COT	100
5.3.3 Avaliação dos efeitos das interações sobre a % redução de COT	101
5.3.4 Avaliação de Resíduos	104
5.3.5 Verificação de distribuição normal	105
5.3.6 Ajuste do modelo	106
5.3.7 Gráficos de Contorno	109
5.3.8 Gráficos de Superfície de Resposta.....	115
5.3.9 Experimentos para Otimização do tratamento após planejamento fatorial fracionado 2 ⁴⁻¹	122
5.3.10 Caracterização do efluente tratado	123

5.3.11 Análise Cromatográfica.....	125
6 CONCLUSÕES.....	128
REFERÊNCIAS	129
ANEXOS	142

1 INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA; EPÓSITO; DURÁN, 1997).

De maneira geral, os efluentes gerados pela atividade farmacêutica são caracterizados por uma fração orgânica rapidamente biodegradável e compostos recalcitrantes ou refratários, que não são removidos por tratamentos biológicos convencionais (BALCIOGLU; ÖTKER, 2003). Isso ocorre devido à ação biocida dos fármacos ou às estruturas químicas muito complexas não passíveis de biodegradação. Um tratamento não eficaz permite que esses compostos sejam lançados nos corpos receptores. E, devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal para alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALVARES; DIAPER; PARSONS, 2001).

Por essa razão, existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Os Processos Oxidativos Avançados, tais como, O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 , e a ozonização, têm sido utilizados como alternativa para o tratamento desses compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (MASTEN; DAVIES, 1994), (FREIRE; KUBOTA; DURAN, 2000).

O Ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 V$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 e o próprio cloro (KUNZ; FREIRE; DURÁN; MANSILLA; RODRIGUEZ, 1999). No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($\bullet OH$), cujo potencial de oxidação

é ainda mais elevado ($E^0 = 3,06V$), podendo ser mais eficiente no tratamento de certos compostos recalcitrantes. Os processos que implicam na formação do radical hidroxila são denominados Processos Oxidativos Avançados (POA's) (MASTEN; DAVIES, 1994).

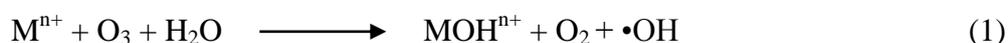
Além de apresentar alto poder de oxidação, o Ozônio possui outra propriedade vantajosa: seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas dos ecossistemas aquáticos (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Apesar das várias vantagens no uso do ozônio, também há uma série de desvantagens, as principais são: baixa solubilidade e estabilidade em água, além do alto custo. O problema de baixa estabilidade, aproximadamente 3 s na fase gasosa, que impede sua armazenagem, pode ser resolvido por meio da sua geração *in situ* (ROBINSON; McMULLAN; MARCHANT, 2001). Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que vem tornando a utilização deste processo bastante atrativa. Além disso, o presente trabalho visa tratar o efluente farmacêutico utilizando na construção do reator materiais simples e de baixo custo.

Dentro deste contexto, a ozonização catalítica é uma das mais interessantes tecnologias de oxidação desenvolvida nos últimos anos. Este processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores do processo, com objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional (BACIOGLU; ARSLAN, 2001).

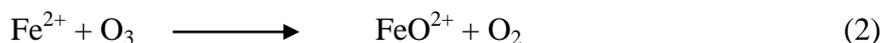
Dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, bem como ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica (utilizando metais) e a fotocatalise heterogênea-ozônio (utilizando nanopartículas do semicondutor) constituem as mais recentes variações do processo de ozonização encontradas na literatura (ALMEIDA; ASSALIN; DURAN, 2004).

A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional (BACIOGLU; ARSLAN, 2001). Dados da literatura indicam que a presença de íons metálicos aumenta a formação de radical hidroxila, o que possibilita um aumento na decomposição ou mineralização de substâncias orgânicas presentes.

O processo de decomposição de ozônio por íons metálicos pode seguir diferentes mecanismos que, de modo geral, levam à formação de radicais hidroxila. Hill (HILL 1948, 1949) encontrou evidências experimentais que mostram a geração de radicais hidroxila pela interação direta do ozônio com íons metálicos em meio aquoso (Equação 1):



Vários trabalhos (SAUDELA;BRILLAS, 2001) (PIERA;CALPE; BRILLAS; DOMÉNECH; PERAL, 2000) (ARSLAN, 2000) mostram, por ex., que Fe^{2+} catalisa a decomposição de O_3 para gerar radicais hidroxila seguindo um mecanismo distinto. Neste caso, o sistema catalítico O_3/Fe^{2+} envolve a reação direta de Fe^{2+} com ozônio, levando à formação do intermediário FeO^{2+} , espécie que promove a formação de OH (Equações 2 e 3):



Pouco se tem na literatura a cerca de tratamento de efluente farmacêutico Veterinário, não foram encontrados dados sobre a utilização da Ozonização Catalítica em sistema contínuo para tratamento desse tipo de efluente.

O presente trabalho tem como objetivo buscar, por meio da ozonização catalítica em presença de Fe^{2+} , uma alternativa de tratamento de efluente farmacêutico, a fim de minimizar a contaminação ambiental devido à carga orgânica, constituídas de compostos recalcitrantes e persistentes, além da toxicidade. Para avaliar a eficiência do processo em questão serão avaliados como variável resposta o porcentual de redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e do Carbono Orgânico Total (COT).

2 OBJETIVOS

Principal

Este trabalho tem como objetivo o tratamento de efluente gerado pela Indústria Farmacêutica MSD Saúde Animal por meio de Processos Oxidativos Avançados (POA's), especificamente por meio da técnica de *ozonização catalítica homogênea* (utilizando como catalisador, íons ferrosos) para a degradação da carga orgânica inerente a esse tipo de efluente. Objetiva-se com esse tratamento tornar o efluente apropriado para descarte em corpos receptores, conforme preconiza a Legislação vigente (Artigo 18 CETESB e Resolução CONAMA 430), ou, em função de sua recalcitrância, adequá-la para um tratamento híbrido, como por exemplo, o biológico.

Específicos

- ❖ Utilizar ferramentas estatísticas (Planejamento Fatorial e ANOVA) para avaliar o melhor ajuste dos níveis dos fatores Concentração de íons ferroso, potência do Ozonizador, pH e vazão de saída do reator, a fim de buscar a maior redução da carga orgânica e visando sempre o melhor custo benefício.
- ❖ Escolha do modelo do reator mais adequado para o tratamento por Ozonização catalítica homogênea desse efluente farmacêutico veterinário.
- ❖ Caracterizar físico-quimicamente o efluente, antes e após tratamento, através de técnicas espectrométricas, espectrofotométricas, cromatografia iônica, cromatografia líquida, gravimétricas, extração líquido-líquido, entre outras. A fim de se caracterizar de uma forma mais abrangente o efluente (constituintes orgânicos e inorgânicos), bem como as transformações causadas pelo tratamento, serão necessárias um grupo distinto de técnicas analíticas, em função da complexidade da matriz. Em destaque, utilizar a

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para verificar o efeito do tratamento sobre as moléculas dos ativos, por meio de análises comparativas entre cromatogramas do efluente *In Natura* e do efluente tratado. A preocupação maior com esse tipo de efluente se dá por conta do efeito do mesmo sobre a resistência de bactérias, dessa forma é de grande valia observar o que acontece com essas moléculas após tratamento.

- ❖ Otimizar o processo de Ozonização Catalítica no tratamento do efluente farmacêutico da MSD Saúde Animal, a fim de que o efluente tratado esteja de acordo com os padrões de qualidade exigidos pela legislação para descarte (Artigo 18 da CETESB e Resolução CONAMA 430). Caso o tratamento por ozonização catalítica não atinja níveis desejados de redução de matéria orgânica, sugere-se, posteriormente, associar a melhor condição experimental obtida a um processo de adsorção ou biológico, a fim de melhorar a eficiência do tratamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Medicamento

Segundo a lei 5991, de 17 de dezembro de 1973, Art. 4º, medicamento é produto farmacêutico, tecnicamente obtido ou elaborado, com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico (BRASIL, 1973). É uma forma farmacêutica terminada que contém o fármaco, geralmente em associações a adjuvantes farmacotécnicos (Resolução RDC, nº84/02).

3.1.1 Composição do medicamento

Os medicamentos são compostos por substâncias ativas (fármacos), adicionadas ou não de excipientes (adjuvantes).

Substâncias ativas ou fármacos, também chamado de princípios ativos farmacêuticos, constituem um conjunto de produtos químicos, em especial de natureza orgânica, que atendem aos requisitos químicos, físicos e físico-químicos (especificações técnicas) que constam nas farmacopeias internacionais, além de possuírem características de aplicações típicas muito bem definidas, como a atividade biológica, pelo que são também conhecidos na química fina, como intermediários químicos de performance. É a substância de estrutura química definida e ação farmacológica conhecida responsável pela ação terapêutica (OLIVEIRA, 2005).

Os excipientes são produtos químicos que, embora sem ação farmacológica, são usados para a elaboração de formas farmacêuticas que carregam os fármacos para os organismos a que se destinam (humano ou veterinário). Esses excipientes são também chamados de insumos farmacêuticos não ativos ou adjuvantes farmacotécnicos (PEREIRA, 2010).

3.2 Medicamento Veterinário

O artigo 2º do Decreto 1.662/95 assim define produto veterinário:

Entende-se por produto veterinário toda substância química, biológica, biotecnológica ou preparação manufaturada, cuja administração seja aplicada de forma individual ou coletiva, direta ou misturada com os alimentos, destinada à prevenção, ao diagnóstico, à cura ou ao tratamento das doenças dos animais, incluindo os aditivos, suplementos, melhoradores de produção animal, anti-sépticos, desinfetantes de uso ambiental ou equipamentos, pesticidas e todos produtos que, utilizados nos animais e/ou no seu habitat, protejam, restaurem ou modifiquem suas funções orgânicas e fisiológicas. Compreendem-se ainda, nesta definição os produtos destinados à higiene e ao embelezamento dos animais.

Os produtos veterinários, assim como os farmacêuticos dedicados à saúde humana, são subdivididos em classes terapêuticas: parasiticidas, biológicos (vacinas), tratamento de infecções, aditivos alimentares e outros farmacêuticos. A indústria de saúde animal é responsável, portanto, por manter a saúde e a produtividade dos diversos rebanhos em todo o mundo, bem como, por assegurar a sanidade e a abundância do alimento que produzem. Além disso, a indústria também é responsável por prover a saúde e o bem-estar de animais domésticos (CAPANEMA, et al., 2007).

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Saúde Animal (Sindan) o mercado está dividido em grupos de medicamentos veterinários:

- **Biológicos** – Denominação de produtos terapêuticos obtidos com base em organismos vivos ou derivados destes, como soros, vacinas, antitoxinas e antígenos.
- **Antimicrobianos** – Substâncias que inibem o crescimento de microrganismos ou os destroem. Quando esses agentes são originalmente produzidos por espécies de microrganismos, são denominados antibióticos. Quando são produzidos de forma sintética, denominam-se quimioterápicos.

- **Ectoparasiticidas** – Substâncias utilizadas para o tratamento de ectoparasitoses (parasitas externos) causadas por moscas, ácaros, pulgas e carrapatos.
- **Endectocidas** – Substâncias que combatem os principais ectoparasitos e endoparasitos que atacam os animais. Com o aparecimento de focos de resistência, os endectocidas são a primeira opção no controle das ecto/endoparasitoses.
- **Endoparasiticidas** – Substâncias farmacêuticas utilizadas no controle de parasitas internos, tais como vermes.
- **Terapêuticos** – Substâncias químicas utilizadas para a prevenção e o tratamento de doenças, tratamentos endócrinos, sintomas inflamatórios, entre outros. Nesse grupo estão incluídos antiinflamatórios, analgésicos e hormônios (natural e sintético).
- **Tônicos/Fortificantes** – Produtos utilizados para restabelecer e reestruturar o estado geral do animal.
- **Desinfetante** – Indicado para higienização de instalações e equipamentos de criação dos animais em geral. Nessa classe terapêutica encontram-se também os antissépticos utilizados para a desinfecção de ferimentos nos animais.
- **Dermatológicos** – Substâncias indicadas para prevenção e tratamento de doenças de pele.
- **Outros** – Nessa categoria encontram-se vários tipos de produtos, como suplementos nutricionais e embelezadores.

3.2.1 Medicamentos Endoparasiticidas

Os medicamentos Endoparasiticidas, classe estudada no presente trabalho, são usados para controlar parasitas internos, incluem anti-helmínticos (vermífugos) para o controle de vermes gastrointestinais, vermes de pulmão e trematódeos, bem como, antiprotozoários e coccidiostáticos, que estão incluídos na alimentação dos animais, principalmente para fins terapêuticos ou profiláticos. Uma vasta gama de ingredientes ativos é utilizada para tratar

vermes gastrointestinais, vermes de fígado, pulmão e vermes em aves, bovinos, ovelhas e cavalos (BOXALL et al., 2004).

3.2.1.1 Fármacos anti-helmínticos

Anti-helmínticos, vermífugos ou vermicidas são fármacos que agem localmente para expelir os vermes do trato gastrointestinal, ou sistematicamente para erradicar helmintos adultos ou formas de desenvolvimento, que invadem órgãos e tecidos em animais e humanos.

O anti-helmíntico pode atuar ao produzir paralisia do verme ou ao lesar a sua cutícula, resultando em digestão parcial ou rejeição do verme por mecanismos imunológicos. Os agentes anti-helmínticos podem também interferir no metabolismo do verme e, como as necessidades metabólicas desses parasitas variam acentuadamente de uma espécie para outra, as drogas que se mostram altamente eficazes contra determinado tipo de verme podem ser ineficazes contra outros tipos (RANG et al., 2006).

Para ser considerado eficaz, um medicamento anti-helmíntico precisa ser capaz de penetrar na cutícula do verme ou ter acesso a seu trato alimentar (RANG et al., 2006).

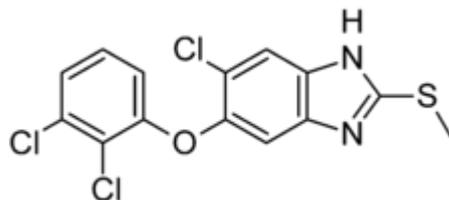
3.2.1.1.1 Principais Fármacos anti-helmínticos no efluente em questão

A) Triclabendazol

Esse fármaco age sobre os vermes, inibindo a enzima fumarato redutase, responsável pela síntese de adenosina trifosfato (ATP) nas mitocôndrias, levando o verme à morte por falta de energia para manter suas funções vitais. Pode ainda levar os helmintos à morte por inibir a produção de microtúbulos, que são estruturas essenciais para a vida do parasita por participarem de vários processos celulares como mitose, síntese protéica e metabolismo energético (CARVALHO et al., 2009).

Triclabendazol (5-chloro -6- (2,3-dichlorophenoxy) -2- (methylthio) -1*H*-benzimidazole) (Figura 1) tem alta atividade frente aos estágios imaturos e adultos da Fascíola Hepática, tendo demonstrado uma eficácia fasciolicida elevada em ovinos, caprinos e bovinos. Esta ação é principalmente associada com o metabólito ativo Triclabendazol Sulfóxido (TCBZSO), já que o fármaco original TCBZ é rapidamente metabolizado no fígado a sulfóxido e depois sulfona (TCBZSO₂), que é inativa (PALMA et al., 2006).

Figura 1 - Fórmula estrutural do Triclabendazol, presente no efluente estudado.

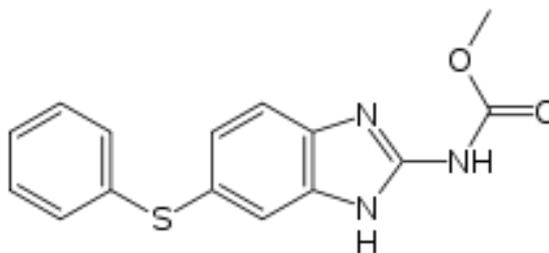


Fonte: Próprio autor.

B) Fenbendazol

O Fenbendazol (methyl *N*-(6-phenylsulfanyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)carbamate) (Figura 2) é um anti-helmíntico de largo espectro, há muito tempo utilizado no controle de verminoses de ruminantes (SANTIAGO et al., 1981). Ele é considerado um anti-helmíntico com ação vermícida, larvívica e ovívica sobre parasitas de diferentes gêneros (Ariel et al., 2011). No tratamento das parasitoses, o Fenbendazol tem demonstrado uma eficiência de quase 100% na remoção de adultos e 82,5 % na remoção de ovos. Ele funciona através da polimerização da tubulina, impedindo, assim, a formação de microtúbulos. Como consequência, produz alterações tegumentárias e intestinais, que levam a fome já que não há absorção adequada de nutrientes e alterações reprodutivas (na oviposição). É seguro para o hospedeiro devido as diferentes composições da tubulina. Atua sobre todas as fases do parasita (MONTAÑÉZ et al., 2007).

Figura 2 – Fórmula estrutural do Fenbendazol, presente no efluente estudado.



Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar que existem outros fármacos anti-helmínticos bastante utilizados pela indústria farmacêutica Veterinária, entretanto, neste trabalho, foi dada atenção especial apenas ao Fenbendazol e Triclabendazol, uma vez que são os anti-helmínticos encontrados em maior proporção no efluente em estudo.

3.3 Mercado da Indústria Veterinária

A melhoria das condições de vida da população do planeta, que cresce de forma acentuada, implica no aumento do consumo de alimentos, principalmente de origem animal.

O Brasil é um dos principais fornecedores mundiais deste tipo de alimentos e o aumento na produtividade com garantia da segurança alimentar, tanto química como microbiológica, é uma das metas da produção agropecuária nacional. Neste cenário, a criação intensiva de aves e suínos para corte e de bovinos, tanto para corte quanto para a produção de leite, cresceu e a produção animal tornou-se mais eficiente, utilizando áreas cada vez menores. Como consequência, a aglomeração de animais tornou-se maior e a ocorrência de infecções, ectoparasitoses (infestações por carrapatos, berne, sarnas etc) e verminoses, passou a ser uma preocupação constante. Assim, o regime de criação intensiva implica no uso de drogas veterinárias, principalmente fármacos com atividades antimicrobianas e antiparasitárias, que passaram a ser considerados insumos para a produção, e destacam-se como as classes de maior faturamento da indústria farmacêutica veterinária (DA COSTA et al., 2011).

A fim de assegurar a produtividade e a competitividade do setor, a utilização de medicamentos com fins terapêuticos e de profilaxia é uma prática bastante comum (THIELE-BRUHN, 2003). Cresce, então, a produção de medicamentos veterinários.

Um aumento da produção de medicamentos traz como consequência a geração de maior quantidade de resíduos, os quais, coletados ou dispostos inadequadamente, trazem significativos impactos à saúde pública e ao meio ambiente.

A Tabela 1 mostra a distribuição do mercado veterinário por espécie.

Tabela 1- Mercado Veterinário por Espécie Animal

ESPÉCIE	PARTICIPAÇÃO %	R\$ MIL
Bovinos	56,6	1.251.310
Aves	18,1	400.154
Pets	10,1	223.290
Suínos	9,2	203.393
Equinos	3	66.324
Ovinos e Caprinos	3	66.324

Fonte: Castro (2012); Capanema et al.(2007) e Sindan (2005)

De acordo com os dados da tabela 1, pode-se observar que o mercado veterinário é bastante representativo, o que infere uma alta produtividade e conseqüentemente geração de grande volume de efluentes. Dos quais se estima que metade é descartado sem passar por um tratamento específico (ENICK; MOORE, 2007).

3.4 Resíduos farmacêuticos

Anualmente são produzidas grandes quantidades de produtos farmacêuticos com aplicação nas áreas da saúde humana e animal.

A principal fonte de contaminação ambiental que tem sido observada é a consequente ineficiente disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo nas cercanias do aterro.

Fármacos vêm sendo introduzidos no ambiente há décadas, entretanto, apenas recentemente (nos últimos 10 anos), a ocorrência e o potencial impacto dessas moléculas no ambiente começaram a ser efetivamente investigados (Boxall, 2004). Ainda assim, estima-se que aproximadamente metade das águas residuais de indústrias farmacêuticas produzidas em todo o mundo são descartadas sem passar por um tratamento específico (ENICK; MOORE, 2007).

Os fármacos residuais merecem uma atenção especial, pois têm sido amplamente discutidos na literatura, devido ao seu potencial de desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente e por serem usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana, quanto na medicina veterinária (crescimento do gado, na aquicultura e produção avícola e suína) (BILA, 2003).

O uso desenfreado de diversos princípios ativos acarreta dois problemas ambientais, um é a contaminação dos recursos hídricos e, o outro, é que alguns microrganismos presentes na biota tendem a criar resistência a esses fármacos. As bactérias podem fazer e, frequentemente, fazem mudanças no seu material genético, adquirindo resistência aos fármacos. Assim, uma bactéria presente em um rio que contenha traços do princípio ativo, ou até mesmo de seus metabólicos, pode adquirir resistência a essas substâncias (CAPANEMA, 2007).

Além disso, os fármacos são desenvolvidos com a intenção de desempenhar um efeito biológico, ou seja, são lipofílicos, capazes de passar pelas membranas, e são persistentes, pois não são inativados antes de ter o efeito de cura. Assim, os fármacos têm muitas propriedades necessárias para bioacumular e provocar efeitos nos ecossistemas aquáticos e terrestres (SORENSEN et al. 1998).

Em adição às questões já mencionadas, sabe-se muito pouco sobre os efeitos, em diferentes organismos animais, da exposição crônica, em longo prazo, a baixas concentrações desses compostos (BOXALL, 2004). No ambiente, organismos aquáticos e terrestres estão expostos a uma ampla gama de moléculas residuais (JORGENSEN; HALLING;BSORENSEN, 2000), que podem interagir entre si, manifestando efeitos aditivos, antagônicos, sinérgicos, etc. (SARMAH et al., 2006).

Atualmente, uma avaliação de risco ambiental devido à contaminação por fármacos tem sido requerida em vários países. Com isso, vários pesquisadores vêm desenvolvendo metodologias de testes ecotoxicológicos e modelos para avaliação de risco ambiental, para alguns fármacos de uso veterinário (BILA, 2003).

Poucos dados de toxicidade aquática foram avaliados para vermífugos endoparasiticidas, como abamectina, triclabendazol, fenbendazol e levamisol, e para os vermífugos coccidiostáticos, como dimetrizole e endectocida doramectin (BOXALL et al., 2004).

A tabela 2 apresenta dados de toxicidade aquática de alguns fármacos veterinários em diferentes organismos. Os dados de LC 50 expostos nesta tabela salientam a importância de um tratamento eficaz para efluentes com ativos anti-helmínticos, já que pequenas quantidades se mostram tóxicas.

Outro aspecto, que evidencia a importância de se buscar alternativas de tratamento para esse efluente, se dá pelo fato de que os fármacos são desenvolvidos para serem resistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico, ou seja, 50 a 90 % de uma dosagem do fármaco pode se manter inalterada e persistir no meio ambiente (TERNES, 1998).

Tabela 2 - Ecotoxicidade aquática de alguns fármacos veterinários em diferentes organismos.

Composto	Organismo teste	Efeito Tóxico	Concentração mg L⁻¹
Abamectina	<i>Crassostrea virginica</i>	96 h LC50	430
	<i>Daphnia magna</i>	48 h LC50	0,34
	<i>Panaeus duorarum</i>	96 h LC50	1,6
	<i>Mysidopsis bahia</i>	96 h LC50	22
	<i>Callinectes sapidus</i>	96 h LC50	153
	<i>Pseudodactylogyrus</i>	Decréscimo da população após 24 h	1-10
Fenbendazol	<i>Anguilla anguilla</i>	24 h (fisiologia e efeito de crescimento)	1-10
	<i>D. magna</i>	48 h LC50	1000

continua

LC50 - dose necessária de uma dada substância para matar 50% de uma população em teste.

continuação			
Composto	Organismo teste	Efeito Tóxico	Concentração mg L ⁻¹
Fenbendazol	<i>D. magna</i>	48 h LC50	1000
	<i>A. marina</i>	10 d LC50	0,018 mg kg ⁻¹
	<i>S. gardneiri</i>	96 h LC50	0,003
	<i>L. macrochirus</i>	96 h LC50	0,0048
	<i>Crangon septemspinosa</i>	96 h LC50	0,021
	<i>Neomysis integer</i>	96 h LC50	0,07
	<i>N. integer</i>	48 h LC50	0,000026
	<i>Gammarus spp.</i>	96 h LC50	0,000033
	<i>A. salina</i>	24 h LC50	>0,03
	<i>Tapes semidecassata</i> (larvae)	96 h LC50	0,38
	<i>Tapes semidecassata</i> (spat)	96 h LC50	0,6
	<i>Pecten maximus</i>	96 h LC50	0,3
	<i>Hydrobia ulvae</i>	96 h LC50	>10
	Ivermectina	<i>Potamopyrgus jenkinsii</i>	96 h LC50
<i>Nereis diversicolor</i>		96 h LC50	0.0075
<i>Biomphalaria glabrata</i> M		24 h LC50	0,03
<i>D. magna</i>		48 h LC50	0,000025
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>		4 d LC50	1 >10000
Unspecified algae		72 h LC50	45
Triclabendazol	<i>D. magna</i>	48 h LC50	133
	Unspecified fish	96 h LC50	117

Fonte: BOXALL et al., 2004

LC50 - dose necessária de uma dada substância para matar 50% de uma população em teste.

3.5 Efluente Farmacêutico Veterinário Endoparasiticida

O efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida utilizado nesse estudo foi cedido pela empresa MSD Saúde Animal (grupo Merck Sharp & Dohme), localizada na cidade de Cruzeiro-SP.

A MSD Saúde Animal (grupo Merck Sharp & Dohme) é reconhecida mundialmente no mercado de saúde animal pela inovação e pesquisa, oferecendo novas e inéditas soluções para o tratamento e prevenção de enfermidades que acometem os animais, seja de criação industrial ou de companhia.

A fábrica de Cruzeiro é responsável pela produção de medicamentos antiparasitários Ectoparasiticidas e Endoparasiticidas.

Os produtos endoparasiticidas fabricados nesta unidade apresentam em sua composição os princípios ativos anti-helmíntico, tais como: Abamectina, Febendazol e Triclabendazol, sendo que os dois últimos são encontrados em maior proporção.

O efluente gerado na produção desses medicamentos é composto por resíduos do próprio produto e, também, por águas de lavagem dos tanques e utensílios utilizados nas formulações. Este processo gera efluentes com características e volumes variáveis, dependente da demanda produtiva.

No início desse trabalho, esses efluentes eram armazenados em um tanque com capacidade de 15 m³ e enviados para tratamento na Sabesp em Suzano/SP, gerando custos com transporte (frete) e tratamento do efluente propriamente dito. Atualmente, está sendo construída uma estação para captação desse efluente, entretanto está em fase de estudo o tipo de tratamento ao qual esse efluente será submetido.

A utilização de um Processo Oxidativo Avançado como tratamento ou pré-tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida bruto, como por exemplo, a ozonização catalítica homogênea pode ser uma alternativa para o tratamento *in situ*.

3.6 Legislação Ambiental e Qualidade das Águas

As descobertas dos inúmeros danos ambientais, resultantes das práticas inadequadas das disposições dos resíduos, têm aumentado o conhecimento e a preocupação da população do planeta sobre esta questão. Nos últimos anos, esta preocupação tem sido manifestada e concretizada, através da promulgação de uma série de legislações federais, estaduais e municipais.

Com a legislação ambiental cada vez mais rígida, os prejuízos advindos de seu não-cumprimento podem apresentar um custo muito elevado aos infratores. Paralelamente, a conscientização do consumidor impulsiona-os a adquirir produtos que sejam considerados “verdes/limpos”, “ambientalmente corretos”, ou seja, produtos que, além de apresentarem boa qualidade, possuam uma linha de produção que não gera comprometimento ambiental. Esses aspectos vêm incentivando, a cada dia, a indústria a procurar sistemas eficazes que provoquem a redução de seus impactos ambientais, com custo de mercado compatível (MACÊDO, 2000).

Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos convencionais, como por exemplo, coagulação/floculação ou biodegradação (MULBRY et al., 2008; AL-MOMANI et al., 2007), sendo, geralmente, descartados inadequadamente, causando grandes danos. Com isso, foram elaborados decretos, leis e normas que têm por finalidade, resguardar os recursos naturais e normatizar o uso destes resíduos.

Os dispositivos legais que limitam o conteúdo de poluentes nos efluentes descartados são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA – Resolução 430/2011) e pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB.

A Resolução CONAMA 430, publicada em 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Já a legislação vigente para o Estado de São Paulo sobre emissão de efluentes é fiscalizada pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam as condições estabelecidas pela Legislação Ambiental (CETESB, 2009).

3.6.1 Parâmetros para controle da qualidade das águas

Além dos problemas relacionados à quantidade de água tais como escassez, estiagens e cheias, há também aqueles relacionados à qualidade da água. A contaminação de mananciais impede, por exemplo, seu uso para abastecimento humano. A alteração da qualidade da água agrava o problema de escassez desse recurso (BRAGA et. al., 2002).

A qualidade da água pode ser representada por meio de vários parâmetros, que traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. O artigo 18 da CETESB e a Resolução CONAMA 430 estabelecem alguns parâmetros para controle de descarte de efluentes em corpos receptores. A seguir serão citados os principais parâmetros físicos e químicos de qualidade de água, os quais serão investigados para o efluente *in natura* e para o efluente tratado, a fim de verificar, se após o tratamento químico proposto, este apresentará dentro dos padrões estabelecidos pelas legislações vigentes. São eles: Cor, Turbidez, pH, Demanda Química e Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Carbono Orgânico Total (COT), sólidos totais, fixos e voláteis, óleos e graxas, Fenol, Ferro solúvel, Arsênio, Cádmio, Boro, Chumbo, Cianeto, Cobre, Cromo Total, Estanho, Fluoreto, Manganês solúvel, material sedimentável, Mercúrio, Níquel, Prata, Selênio, Cobalto e razão DBO₅/DQO.

Dentre os parâmetros supracitados destacam-se os indicadores de matéria orgânica, como DQO, DBO₅ e COT.

Tais parâmetros serão descritos a seguir de forma sucinta.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é o parâmetro fundamental para o controle da poluição das águas por matéria orgânica. Nas águas naturais, a DBO representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que poderá ocorrer devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, o que poderá trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte, bem como a biota como um todo (PIVELI; MORITA, 1996; RASTOGI et al., 2003; LIMA et al., 2006).

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada juntamente com a DBO, para observar e, de certa forma, avaliar a biodegradabilidade de despejos (HU; GRASSO, 2005). Sabe-se que o poder de oxidação do Dicromato de Potássio é maior do que a que resulta mediante a ação de microrganismos,

exceto raríssimos casos, como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO, que utiliza o Dicromato de Potássio como agente de oxidação de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (PIVELI; MORITA, 1996; HU; GRASSO, 2005; AQUINO et al., 2006).

A relação DBO/DQO é bastante útil para detectar a presença de substâncias resistentes à degradação biológica. A razão (DBO_5/DQO) tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000, 2002a; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004).

$DBO_5/DQO < 0,2$ – Não biodegradável

$0,2 < DBO_5/DQO < 0,4$ – Passível de biodegradação

$DBO_5/DQO > 0,4$ – Biodegradável

3.7 Tratamento de Efluentes Farmacêuticos

Águas residuais da indústria farmacêutica têm sido tratadas tradicionalmente com o uso de processos físico-químicos (KULIK et al, 2008) e biológicos aeróbios (SUMAN RAJ; ANJANEYULU, 2005), pois a remoção de substâncias contidas em efluentes de indústria farmacêutica é uma tarefa difícil, devido à grande variedade de substâncias químicas produzidas nesta atividade, o que conduzirá a águas residuais de composição variável (MELERO et al, 2009).

Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos. Em estudos de biodegradação de fármacos as taxas de remoção foram da ordem de 50% para sistemas convencionais de lodo ativado (MELO et al., 2009). Compostos refratários são removidos mais eficientemente por processos químicos de remediação (ALMEIDA, 2004).

Os processos físicos (decantação, flotação, filtração, adsorção) são caracterizados pela transferência de fase do contaminante, sem que este seja de fato degradado. Por outro lado, costumam ser bastante eficientes, podendo ser úteis como pré ou pós-tratamento do processo final (MELO et al., 2009).

A coagulação, seguida de separação por flotação ou sedimentação são muito eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares (NOGUEIRA et al., 2007).

Os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização deste tipo de tratamento não promove a mineralização completa dos contaminantes a CO_2 , havendo a formação de uma grande variedade de sub-produtos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização de Cl_2 , há a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (MELO et al., 2009).

A eficiência de remoção dos fármacos em ETE depende das propriedades físico-químicas de cada composto. Vários trabalhos relatam a presença de fármacos em efluentes de ETE, sendo um indicativo da baixa eficiência de remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento e leva à contaminação de águas superficiais. Tal situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao ambiente (MELO et al., 2009).

Por essa razão, existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes, que garantam um baixo nível das concentrações de contaminantes. Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Os Processos Oxidativos Avançados, tais como O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 , e a ozonização catalítica, têm servido como alternativa para o tratamento desses compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (MASTEN; DAVIES, 1994), (FREIRE; KUBOTA; DURAN, 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados têm sido bastante estudados como uma tecnologia para o tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais, uma vez que os

radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (não seletivo), demonstrando ser uma alternativa bastante promissora para o tratamento de efluentes farmacêuticos, como os provenientes da produção de medicamentos veterinários endoparasiticidas.

3.8 Processos de Tratamento de Efluentes

3.8.1 Processos Físicos

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- ❖ Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- ❖ Transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
- ❖ Transferência de fases: adsorção, “air-stripping”, extração por solventes;
- ❖ Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. A utilização dos métodos físicos como etapa de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo. Neste sentido, tecnologia de filtração com membranas vem demonstrando um alto potencial, principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos industriais (ROBINSON et al., 2001).

3.8.2 Processos biológicos

Sem dúvida, os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos, em função dos tipos de microorganismos (aeróbio e anaeróbio) em CO_2 e H_2O ou CH_4 e CO_2 , com custos relativamente baixo; porém para muitos efluentes industriais não são satisfatórios, devido a presença de alguns poluentes altamente recalcitrantes e tóxicos (REY et al., 2008).

Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios (utilizam bactérias e fungos, que requerem oxigênio molecular, formando CO_2 e H_2O) ou anaeróbios (utilizam bactérias, que levam à formação de CO_2 e CH_4 , na ausência de oxigênio molecular) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o aceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex.: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2).

A principal aplicação deste tipo de processo está condicionada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Na Tabela 3 são mostrados processos biológicos tradicionais, adotados com a finalidade de estabilização da matéria a ser tratada.

Tabela 3 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.

Sistemas biológicos	Funções
Lagoa de estabilização	Fornecimento natural pelo desenvolvimento de algas em lagoas, para a degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes e conversão a CO ₂ e água.
Lodos ativados, filtros biológicos, lagoas aeradas e valas de oxidação	Degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes por meio do metabolismo aeróbio, facilitado pela disponibilidade artificial do oxigênio em reatores ou em lagoas, e conversão a dióxido de carbono e água.
Sistemas de nitrificação	Conversão de compostos orgânicos nitrogenados e amônia a nitritos.
Sistemas de desnitrificação	Conversão de nitrito e nitrato gerados durante a nitrificação a N ₂ .
Sistema alternado anaeróbio e aeróbio	Remoção de nutrientes, particularmente de fosfatos.
Biodigestão anaeróbia	Degradação microbiana de compostos orgânicos a ácidos orgânicos álcoois, hidrogênio, CO ₂ e metano.

Fonte: MENDES, 2004a

Conforme Mendes (2004a), “os processos anaeróbios são conduzidos”, principalmente, por bactérias e arqueas (classe de bactérias que sobrevivem em condições ambientais extremas)”. A eficiência global de conversão da matéria orgânica em produtos estabilizados e/ou mineralizados depende da eficiência de cada reação, e o equilíbrio entre as espécies e entre os grupos de bactérias presentes no sistema anaeróbio (LEMA; MENDEZ; POLANCO, 2004).

Contrário aos processos aeróbios, os processos anaeróbios não necessitam de equipamentos de aeração artificial e há geração de biogás (CH₄), que pode ser aproveitado na indústria como fonte de energia.

3.8.3 Processos Oxidativos Convencionais

A incineração é um processo utilizado no tratamento de resíduos em geral, por ser o método oxidativo mais antigo conhecido. Este método baseia-se na oxidação dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas. Entretanto, apresenta desvantagens como o custo e a dificuldade de operação, devido à necessidade de se trabalhar em temperaturas geralmente superiores a 850 °C. Além disso, todo o material é incinerado, não apenas o contaminado, possibilitando a formação de compostos ainda mais tóxicos (OPPELT, 1986).

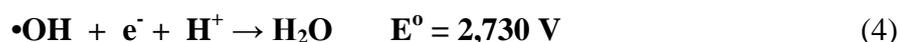
Comparado ao valor econômico, o tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao baixo custo e versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, a possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in situ*, o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis. Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para parcial ou total oxidação da matéria orgânica, a dificuldade de disposição do lodo, a estreita faixa de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (HIDAKA et al., 1989; AUGUGLIARO et al., 1991).

3.8.4 Processos Oxidativos Avançados

Novas tecnologias estão sendo incorporadas na indústria com o intuito de melhorar os processos de tratamento, reduzindo a quantidade de lodo gerado e eliminando compostos recalcitrantes. Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o O₃ e o H₂O₂ estão sendo cada vez mais incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados. Esses tratamentos são chamados de processos oxidativos avançados (POA's).

Os POA's são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante (ANDREOZZI et al., 1999).

Por essa razão, são definidos como processos com grande potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (POULOPOULOS et al., 2006; KUSIC et al., 2007). Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 4), este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.



A grande vantagem é que os POA's são processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como ocorre, por exemplo, em processos físico-químicos de adsorção, filtração, precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004) onde, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução, ou seja, um passivo (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 combinados ou não com radiação UV, com sais de Ferro II ou III combinados ou não com radiação, fotocatalise com TiO_2 ou fotólise de água com radiação UV (FERREIRA; DANIEL, 2004).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica às substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical, como descritas a seguir.

3.8.4.1 Abstração de átomo de hidrogênio

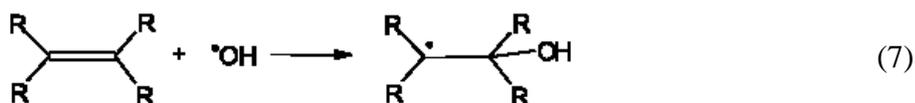
Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 5). Posteriormente ocorre

adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 6), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

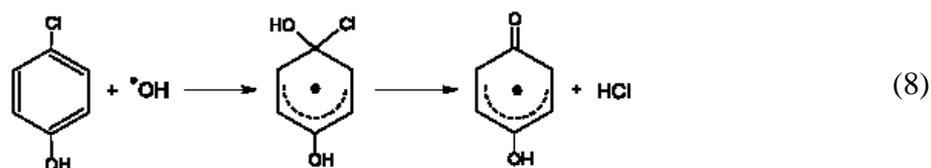


3.8.4.2 Adição eletrofílica

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 7. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 8).



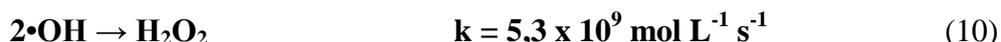
3.8.4.3 Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 9) (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



3.8.4.4 Reações radical-radical

Outras reações radicalares também podem ocorrer (Equações 10 e 11). No entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como sua recalcitrância.

Os vários Processos Oxidativos Avançados (POA's) encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, H_2O_2 ou reagente de Fenton (mistura de H_2O_2 com sal de Fe^{2+}) como geradores de radicais hidroxila. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco etc.) (TOBALDI et al., 2008). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxila e a consequente oxidação do efluente. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. A Tabela 4 mostra os sistemas mais utilizados para a produção de radical hidroxila.

Tabela 4 - Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila (MORAIS, 2005).

	Com Irradiação	Sem Irradiação
Sistemas Homogêneos	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
Sistemas Heterogêneos	*sc/O ₃ /UV	Eletro-Fenton
	*sc/H ₂ O ₂ /UV	-
	*sc/UV	-

*sc: semicondutor (ZnO, TiO₂, entre outros).

Se o nível de toxicidade de um efluente é bastante alto, impossibilitando o tratamento pelos métodos biológicos convencionais, a oxidação química pode ser utilizada como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade à montante de um processo biológico convencional. Pode também ser utilizada como pós-tratamento, para oxidar resíduos não biodegradados no processo biológico.

A maioria dos POA's são processos à temperatura ambiente, que utilizam energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial padrão de redução, que, então, mineralizam os compostos orgânicos, através da geração de quantidades significativas de radicais livres hidroxila, •OH. Segundo Kiwi, Lopez; Nadtochenko (2000), a eficiência dos POA's é fortemente influenciada pela presença de altas concentrações de espécies sequestradoras de radicais hidroxila, como carbonato, bicarbonato e íon cloreto que reduzem a eficiência destes processos.

Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar, assim, as oxidações, é usada frequentemente radiação ultravioleta (UV). Comumente, adiciona-se à água poluída peróxido de hidrogênio, H₂O₂, que é irradiado na solução com radiação ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a radiação ultravioleta (mais especialmente próxima a 200 nm do que a 300 nm), e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O–O, o que resulta na formação de dois radicais •OH, conforme mostrado na Equação 12.



De maneira alternativa, mas menos comum, o ozônio é produzido e decomposto por via fotoquímica mediante UV; o átomo de oxigênio resultante reage com água para produzir $\bullet\text{OH}$ de forma eficiente, via produção intermediária de peróxido de hidrogênio, que é fotolisado (Equações 13 e 14) (RUFINO; FARIA, 2007). A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de H_2O_2 ao meio reacional e/ou o uso de radiação UV (AGUIAR et al., 2006), onde ambas as técnicas aumentam a geração de $\bullet\text{OH}$ (RATHI et al., 2003; KURBUS et al., 2003).



Uma fração dos átomos de oxigênio, produzidos pela fotólise do ozônio, está excitada eletronicamente e reage com a água para produzir radicais hidroxila.

A degradação de amoxicilina, bezafibrato, diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol em concentrações entre 1,51 a 365 mg L⁻¹ foi estudada empregando o processo de ozonização. A ozonização direta mostrou-se eficiente na oxidação dos fármacos (>90%), com exceção de ibuprofeno, cuja degradação só foi possível pela combinação de O_3 com H_2O_2 , atingindo 90% de oxidação após 10 min de reação. No entanto, a remoção de COT variou entre 10 e 30%, evidenciando a formação de intermediários recalcitrantes (MELO et al., 2009)

3.8.5 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam uma série de vantagens, conforme descrito a seguir por Gabardo Filho (2005), Domènech et al. (2001), Teixeira e Jardim (2004):

- Em comparação às tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente oxidantes e não alcançam a total oxidação, através dos POA's geralmente consegue-se a mineralização completa dos poluentes;
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção;
- Mineralizam o poluente e não somente o transferem de fase;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Quando comparado aos processos de destruição térmica (incineração) para efluentes líquidos, em muitos casos, os POA's consomem menos energia;
- Possibilitam tratamento *in situ*;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós tratamento);
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar sub-produtos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;

3.8.6 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente ao tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicação, dentre as quais é possível destacar (DOMÉNECH et al., 2001; MORAIS, 2005):

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- Pode haver formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos; ou subprodutos passivos (“lama”) após a precipitação de reações oxidativas específicas, como, por exemplo, o processo Fenton;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes;

- Podem sofrer alteração em função do pH, como afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas e as posições das bandas de condução e valência (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Em função destas características desfavoráveis, ainda são poucos os processos POA's utilizados em escala industrial.

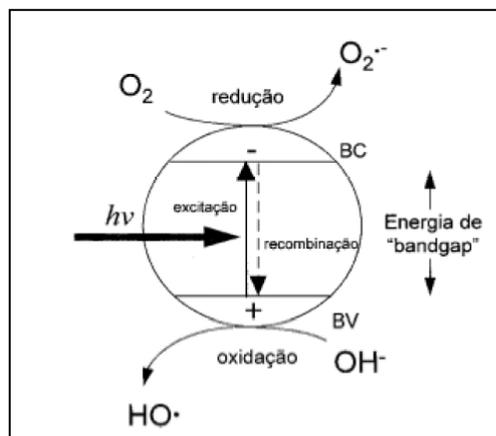
3.8.7 Processos Heterogêneos

Os POA's podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de catalisadores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos.

A fotocatalise heterogênea vem sendo apontada como uma das formas mais promissoras no tratamento de resíduos recalcitrantes. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Neste processo criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, podendo ser utilizados no tratamento de efluentes industriais e domésticos (FREIRE et al., 2000).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor geralmente TiO_2 por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de Valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas "bandgap". Uma representação da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 3.

Figura 3 - Esquema eletrônico de um processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea (Teixeira e Jardim, 2004)



Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

3.8.8 Processos Homogêneos

Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Nestes processos, tem-se a utilização de Peróxido de Hidrogênio e/ou Ozônio (Tabela 4) e do Reagente Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou ausência de irradiação luminosa.

3.8.8.1 Processos H_2O_2 / UV

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, cujo potencial padrão de redução de 1,8 V. Sob irradiação UV, ocorre a quebra homolítica da molécula de H_2O_2 produzindo radicais hidroxila (Equação 15), com rendimento quântico quase unitário ($\phi \cdot OH = 0,98$ em 254 nm) (DOMÈNECH et al., 2001).



Geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem em comprimento de onda de 254 nm. No entanto, a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa nesta região do espectro ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sendo necessárias altas concentrações do oxidante para atingir eficiente oxidação dos contaminantes (DOMÈNECH et al., 2001). A concentração ótima de H_2O_2 depende da concentração, do tipo dos poluentes contidos no efluente e da constante cinética da reação de recombinação. A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório ou, caso contrário, se houver dados disponíveis na literatura com condições similares de operação (PEIXOTO, 2008; CARROCCI, 2009).

3.8.8.2 Processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)

Em 1894, Fenton publicou um estudo descrevendo como o íon ferroso, na presença de certos agentes oxidantes, produzia uma solução com uma extraordinária capacidade oxidante, sendo esta mistura tipicamente conhecida como Reagente de Fenton, que é a geração catalítica do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), resultante da reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (Equação 16) (ZHANG; HUANG, 2005;)



Normalmente trabalha-se em pH ótimo variando entre 2,0 e 4,5 para os valores empregados ao processo Fenton convencional (Y.Deng e Engelhardt, 2006). A degradação de poluentes através do processo fenton é mais eficaz em meio ácido, devido à maior produção de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$) na faixa mais baixa de pH (ZAMORA,2005); (KOCHANY, 2009).

DENG (2006) estudou a aplicação dos reagentes Fenton em vários intervalos de pH, obtendo a maior remoção da carga orgânica com o pH próximo de 3. Em contrapartida, o pH abaixo de 3, a eficiência de remoção de DQO diminuiu, principalmente devido à menor taxa de reação de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e H_2O_2 , sendo que o excesso de radicais livres de hidroxila pode gerar sub-produtos tóxicos e a inibição da reação entre Fe^{2+} , H_2O_2 . Por outro lado, a

eficiência de remoção de DQO diminuiu principalmente como o valor de pH superior a 5, devido ao aumento da taxa de decomposição do H_2O_2 , como consequência a desativação de íons de ferro em hidróxidos de ferro.

O sistema Fenton requer quantidades estequiométricas de Fe^{2+} e certa quantidades de ácido, usualmente H_2SO_4 , para chegar ao pH ótimo (em torno de 3). Após o processo, o efluente deve ser neutralizado para descarte. Na neutralização é formada há uma quantidade significativa de lodo, que é uma importante variável para o custo operacional à retirada do resíduo ativo. Mas não deve ser encarado como uma limitação do processo, uma vez que o volume gerado é bem menor comparado ao efluente como um todo, e que há aplicações para alguns tipos deste resíduo, como por exemplo, em composição de argilas para tijolos similares gerando sub-produto do próprio processo, pela NBR 10004 (2004) qualquer sub-produto gerado no processo, não é mais classificado como resíduo, sendo este lodo uma fonte de renda extra para a empresa viabilizando o processo.

A coagulação química pode ocorrer associada ao reagente de Fenton, e é explicada pela geração de íons Fe^{3+} que, ao reagirem com íons hidróxido, dão origem a complexos hidróxidos-férricos (NEYENS; BAEYENS, 2003; NEYENS et al., 2004; AMORIM, 2007).

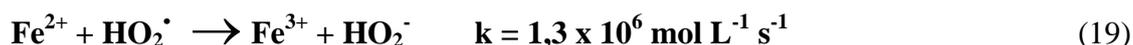
Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon $\text{Fe}(\text{II})$ (Equação 17).



Onde Fe^{2+} e Fe^{3+} representam as espécies hidratadas, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente. A (Equação 17) é conhecida como a reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram nos sistemas Fenton, a formação do radical hidroxila é a etapa principal da reação de Fenton, pois o radical hidroxila é um oxidante muito forte e não seletivo, capaz de degradar uma grande variedade de poluentes. Vários estudos têm relatado a aplicabilidade do reagente de Fenton na degradação de poluentes e remediação de ambientes contaminados (AMORIM, 2007).

Como pode ser visto na Equação 18, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) que $\bullet\text{OH}$, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois neste caso, a concentração de

Fe^{2+} no meio é baixa em relação a de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 18) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 19). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado por diversos autores (OLIVEIRA et al., 2009; PEIXOTO, 2008), o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada.



Estas reações mostram que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução do Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro existe em solução principalmente no forma de Fe^{3+} (CARDEÑA, 2009).

O reagente Fenton é atualmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não respondem aos tratamentos biológicos. Pode ser aplicado a uma grande variedade de águas residuais ou mesmo na remediação de solos contaminados, sendo vários os seus efeitos (OLIVEIRA, 2009).

GOTJAVAN (2009) e seus colaboradores estudaram a aplicação do reagente Fenton no chorume gerado na cidade de Ljubljama na Eslovênia, onde conseguiram uma remoção de DQO acima de 80% num período de 30 minutos, numa relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ próxima a 3,0.

Hermosilia (2009) estudou a aplicação do reagente Fenton no lixiviado gerado na cidade de Colmenar Viejo em Madri na Espanha, obtendo uma remoção de carga orgânica de 65% em COT e 75 % em DQO através do processo Fenton.

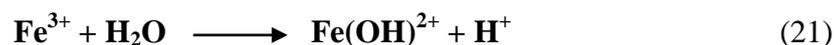
Lange et al., (2006) analisou a viabilidade técnica do tratamento de lixiviado de aterro sanitário empregando reagente de Fenton. Os ensaios foram executados no Aterro Sanitário de Belo Horizonte, onde o processo foi realizado em batelada, com capacidade de produção de 1000 L, usando um reator de mistura simples. Os resultados mostraram elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos, onde as remoções de DQO foram, em média, em torno de 61 %, sendo a maior remoção alcançada de 75 %, a qual demandou a menor quantidade de reagente e menor tempo de agitação e, conseqüentemente, menor custo de operação.

3.8.8.3 Processos Foto Fenton

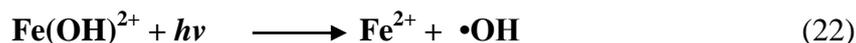
A utilização de Fe^{2+} e Fe^{3+} na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de reação Foto-Fenton.

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\bullet\text{OH}$, responsável pelas reações de oxidação (NOGUEIRA et al., 2007).

Segundo Nogueira et al. (2007) a geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotocatalise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre a hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. A Equação 21 mostra o primeiro equilíbrio de hidrólise.



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada e transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe(III) e oxidação do ligante (Equação 22), formando radical hidroxila (NOGUEIRA, 2007; Apud LANGFORD, 1975).



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton. Assim, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado.

3.8.8.4 Ozônio

O gás Ozônio foi descoberto em 1840 na Suíça por Christian Friedrich Schobein enquanto trabalhava com alta eletricidade na presença de oxigênio, ao ser produzida uma descarga elétrica detectou a formação de um gás de odor desagradável. Werener Von Siemens, 1854, construiu o primeiro gerador de Ozônio, refazendo as condições de formação desse gás. Nessa época já estava certo de que o Ozônio era instável, tendo que ser produzido e logo em seguida utilizado (BOCCI, 2005).

Com a construção de geradores de Ozônio iniciou-se sua utilização na aplicação industrial, ou mesmo na limpeza da água, provando sua potente ação bactericida (BOCCI, 2005).

O tempo de vida da molécula de Ozônio está diretamente relacionado à temperatura. Quanto maior a temperatura ambiente menor o tempo de vida do Ozônio, conseqüentemente seu poder de ação. Por exemplo, a meia vida do Ozônio é de 140 minutos a 0°C, já a 20°C atinge apenas 40 minutos (OLIVEIRA, 2008; BOCCI, 2005). Devido à sua instabilidade, torna-se necessária sua geração *in situ* (ROBINSON, 2001). O Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O₂ à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica (BALAKRISHNAN, 2002). Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o que utiliza descarga elétrica, conhecido por efeito corona, é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em Ozônio (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Neste método, o Ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10kV), conforme Equações 23 e 24. O rendimento desse processo varia entre 1 e 4% (m/m) e 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente (LIN, 1993; ROBINSON, 2001; BALAKRISHNAN, 2002; ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).



Ozônio é um dos oxidantes mais versáteis que existe superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com reatividade inferior apenas ao flúor. A Tabela 5 mostra o potencial de oxidação dos mais importantes agentes oxidantes utilizados.

Tabela 5 - Potencial de oxidação para vários oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical Hidroxil (OH)	2,80
Ozônio	2,10
Peróxido de Hidrogênio	1,80
Permanganato de Potássio	1,70
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,40

Fonte: (US Peroxide, 2008)

O ozônio é um gás incolor de odor pungente e com alto poder oxidante ($E^0 = 2,10 \text{ V}$). Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (KUNZ et al., 2002). O ozônio tem sido estudado há muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos, pois é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável (KANG et al., 1997). Camel e Bermond (1998) relataram em seu trabalho os diferentes usos de ozônio, como pré-tratamento, oxidação e desinfecção para água potável. Além disso, pode ser utilizado tanto na degradação de poluentes na fase líquida como na remoção de odores em fase gasosa (HWANG et al., 1994)

3.8.8.4.1 Utilização de ozônio em POA's

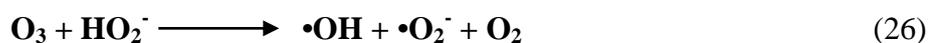
Ozonização é uma alternativa promissora para o tratamento de água na remoção de poluentes, odores, cor e gosto, ou para aumentar a razão entre DBO_5 e DQO, por meio da

degradação de moléculas de alto peso molecular para ácidos de baixo peso molecular, visando preparação para tratamento biológico. Ozônio é empregado no tratamento de água potável e efluentes industriais, devido ao seu alto poder oxidante. Produtos provenientes do processo de ozonização são, geralmente, menos complexos, constituídos por moléculas menores e mais facilmente biodegradáveis que seus precursores (BILA et al., 2005).

Ozônio e os processos Oxidativos Avançados relacionados, tais como O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 , têm servido como alternativa para o tratamento de compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2004).

A decomposição do ozônio em águas naturais é caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial do ozônio, seguida de uma segunda fase, na qual a concentração de ozônio diminui segundo uma cinética de primeira ordem, sendo que o principal produto de decomposição é o radical hidroxila (ALMEIDA et al., 2004).

A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas equações (25) e (26).

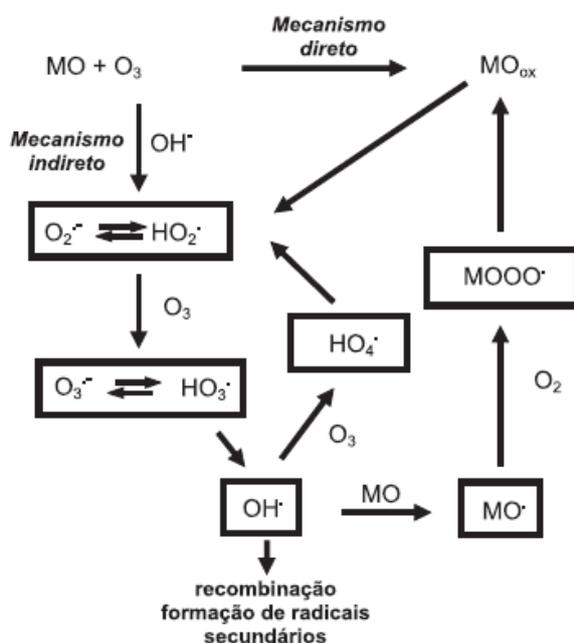


De acordo com as equações (25) e (26), a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio.

Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta – predominantemente em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta – predominantemente em meio alcalino), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (ALMEIDA et al., 2004).

A reação direta (ataque eletrofílico pelo ozônio molecular) é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo $C=C$, grupos funcionais específicos (OH, CH_3 , OCH_3) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta é não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos com cinéticas da ordem de 10^6 - 10^9 mol $L^{-1} s^{-1}$, mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o H_2O_2 e o próprio O_3 (Figura 4).

Figura 4 - Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO_{ox} = matéria orgânica oxidada).



Fonte: ALMEIDA, 2004.

A ozonização de águas naturais contendo matéria orgânica natural foi recentemente reportada por Chang et al. (2002). A matéria orgânica natural (MON) inclui hidrocarbonetos aromáticos, grupos funcionais C-H, C=C, C-O, e O-H. Depois da ozonização, foi encontrado que a estrutura de O-H e C-H estavam ainda presente na água, mas a força da ligação dupla aromática C=C diminuiu significativamente, devido à oxidação de compostos aromáticos.

De acordo com Ikehata et al. (2006), sulfametoxazol é facilmente degradável por ozonização, como muitos outros antibióticos da classe sulfonamida. Ternes et al. (2003) demonstraram que uma dosagem de 5 mg/L de ozônio é capaz de eliminar completamente 0,62 µg/L de sulfametoxazol, presente em efluente municipal tratado biologicamente abaixo do seu limite de detecção. Resultados semelhantes também foram reportados por Huber et al. (2003).

Adams et al. (2002) observaram uma rápida conversão de trimetoprima por ozonização em uma amostra de água de rio pré-filtrada, contaminada com esse antibiótico a uma concentração de 50 µg/L. Mais de 95% desse antibiótico foi convertido por ozonização em 1,5 minutos com uma dose de ozônio utilizada de 0,3 mg/L em pH 7,5. Ternes et al. (2003) também reportaram uma similar reatividade de trimetoprima, originalmente presente em efluente biologicamente tratado por ozonização.

Este trabalho pretende verificar se o Ozônio atua no tratamento de medicamentos anti-helmínticos da mesma forma que atua em antibióticos.

3.8.8.4.2 Ozonização Catalítica

A ozonização catalítica é um método efetivo na remoção de vários compostos orgânicos presentes em águas e efluentes aquosos. No entanto, esse método é empregado principalmente em escala laboratorial (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003; PEIXOTO et al., 2008).

Pesquisas recentes têm mostrado que a presença de metais de transição pode aumentar a eficiência da oxidação, de uma série de espécies poluentes orgânicas, por ozônio em meio aquoso. No processo de Ozonização Catalítica ocorre a ativação do ozônio pelos metais presentes no efluente.

Vários metais de transição podem ser empregados para este fim, dentre eles destacam-se Fe, Mn, Ni, Co, Cd, Cu, Ag, Cr e Zn, e suas diversas formas (sal, metal reduzido, óxido sólido, metal depositado em suporte). O tipo de metal de transição usado no processo de ozonização assistida e a natureza da matriz a ser remediada influem na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, na taxa de degradação/mineralização e no mecanismo de reação.

É bem estabelecido na literatura que a decomposição do ozônio em meio aquoso, pode ser iniciada, pela presença de íons metálicos. Inúmeros trabalhos relatam a utilização de sais metálicos de diferentes naturezas, no tratamento de água e efluentes por ozônio, resultando em aumento na razão de degradação da carga orgânica e redução no consumo de ozônio (ADDAMO, 2005).

Hewes e Davinson (1972) mostraram que a ozonização de efluentes na presença de Fe (II), Mn (II), Ni (II) e Co (II) resultou num aumento da eficiência de remoção de carbono orgânico total comparativamente ao processo de ozonização convencional (sem adição de catalisadores) (ARSLAN, 2000).

Canton et al.(2003) estudaram a eficiência da degradação de uma solução de fenol (100 mg L^{-1}) pelo processo de ozonização catalisado por íons Fe (II) e Cu (II). Para processos em que íons Fe são utilizados como catalisadores, o meio deve ser essencialmente ácido (pH

< 3) devido à baixa solubilidade destes íons em meio básico. A remoção de COT pelo processo de ozonização convencional, após 50 minutos de tratamento atingiu 30% de remoção, enquanto que o processo realizado na presença de Fe (II) a eficiência de remoção foi igual a 60% para um mesmo período de tratamento. Após 120 min, a eficiência de degradação de ambos os processos tornou-se similar, sendo obtidos 62 e 66 % respectivamente, indicando que a presença dos íons metálicos pode influenciar na velocidade de degradação do processo.

Geralmente, dois processos principais são considerados como hipóteses para o mecanismo da ozonização catalítica homogênea: decomposição do ozônio pelo metal, seguida pela geração de radicais e, a formação de complexos entre o catalisador e o composto orgânico, seguido por uma reação final de oxidação.

O processo de decomposição de ozônio por íons metálicos pode seguir diferentes mecanismos que, de modo geral, levam à formação de radicais hidroxila. Hill (1948) encontrou evidências experimentais que mostram a geração de radicais hidroxila pela interação direta do ozônio com íons metálicos em meio aquoso (Equação 27):



O estado de oxidação original do metal pode ser restabelecido, devido a reações paralelas com espécies radicalares, por ex., o radical hidroperoxila (Equação 28).



Também há evidências que o íon metálico presente em solução aquosa pode iniciar a reação de decomposição do ozônio via geração do íon radical $\cdot O_2^-$. A transferência de elétrons de $\cdot O_2^-$ para a molécula de O_3 conduz a formação de $\cdot O_3^-$ e este, por sua vez, leva à produção de radicais $\cdot OH$.

Vários trabalhos mostram, por ex., que Fe^{2+} catalisa a decomposição de O_3 para gerar radicais hidroxila seguindo um mecanismo distinto. Neste caso, o sistema catalítico O_3/Fe^{2+} envolve a reação direta de Fe^{2+} com ozônio, levando à formação do intermediário FeO^{2+} , espécie que promove a formação de $\cdot OH$ (Equação 29 e 30).



O intermediário FeO^{2+} é também capaz de oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} , mas com uma velocidade menor e esta reação pode limitar a geração de radicais hidroxila, principalmente na presença de altas concentrações de Fe^{2+} (Equação 31).



O mecanismo do processo de ozonização catalítica ainda não está completamente estabelecido e pode variar em função do tipo de espécie metálica empregada, pH, composto-alvo, matriz, etc. Dentre estas variáveis, o estudo de diferentes metais de transição tem recebido grande destaque. Vários metais foram estudados por diferentes grupos de pesquisa, sendo que, mais uma vez, a eficiência destas espécies depende de vários fatores experimentais. Entretanto, o consumo de ozônio, a toxicidade do metal, possibilidade de reaproveitamento e o custo também devem ser considerados na avaliação do processo.

A ozonização catalítica homogênea constitui uma importante tecnologia de tratamento para a remoção de compostos refratários ao processo de ozonização, seja pelo processo direto ou indireto. É capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido, o que não é observado pelo processo de ozonização convencional devido à formação de compostos refratários. Além disso, compostos sequestradores de radicais hidroxila não interferem no processo de ozonização catalítico, provavelmente devido à formação do complexo entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo Ozônio. Como resultado, os processos catalíticos apresentam maior eficiência na remoção de carga orgânica e reduzido consumo de ozônio. No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) solubilidade do catalisador no meio reacional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN; DURAN, 2007).

É importante ressaltar que a ozonização catalítica homogênea deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. O caráter tóxico de alguns metais pode limitar a aplicação deste tipo de processo. Além disso, a presença de íons, menos preocupante do ponto de vista toxicológico, como é o caso do ferro, pode estar associado com efeitos indesejáveis, como por exemplo, o aparecimento de manchas em roupas, sabor e odor desagradável na água. (ASSALIN, 2007)

3.9 Planejamento de Experimentos

O Planejamento de Experimentos tem sido usado em várias áreas e, suas aplicações têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento de processos garantindo previsibilidade nos resultados com menores custos e maior produtividade.

Planejamento de experimentos é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros (BRUNS et al., 2003; PEIXOTO et al., 2008). Seu princípio básico permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados (PEIXOTO et al., 2008).

3.9.1 Fatorial Fracionado

A maior aplicação prática deste tipo de experimento fatorial é na seleção de variáveis. Nesta aplicação, consideramos um grande número de variáveis ou fatores que podem influenciar no sistema ou processo. Neste caso, o experimento fatorial é fracionado a fim de identificar quais variáveis ou fatores influenciam no processo e, posteriormente, realizar um experimento mais detalhado, somente com os fatores que influenciam.

Segundo Heyden et. al (DEJAEGHER et. al.2009), os delineamentos fatoriais são frequentemente utilizados para identificar os fatores mais importantes durante a primeira fase do método de otimização.

Rodrigues e Iemma (2005) afirmaram que quando o número de fatores for muito grande, é mais conveniente realizar primeiro um delineamento fatorial fracionado, por reduzir o número de ensaios. Segundo os autores, dessa forma, todo o tempo e recurso para o desenvolvimento da pesquisa não serão gastos diretamente num primeiro planejamento, já que muitas vezes nesse estágio inicial se está longe das condições ótimas. Portanto, a análise dos efeitos como informação inicial pode dirigir sequencialmente o pesquisador, por meio de novos fatoriais fracionados até se chegar ao completo, atingindo as condições desejadas.

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma ideia clara do objetivo do estudo, de forma a realizar uma coleta de dados apropriados para posterior análise. O cumprimento de 4 etapas é de fundamental importância: planejamento; execução dos experimentos; análise dos dados e conclusão.

No planejamento são definidas as ações para a realização dos experimentos. Para o caso em estudo, tem-se:

- Identificação do problema: Estudo de variáveis resposta específicas num processo analítico e a análise dos efeitos principais e das interações das variáveis mais importantes.
- Escolha dos fatores e dos níveis.
- Seleção da Variável Resposta.

Na etapa da execução do experimento, faz-se a aplicação de todos os procedimentos e premissas propostas, monitorando a sua aplicação para verificar se não estão ocorrendo erros que invalidarão o experimento. Na análise dos dados são utilizados métodos estatísticos que permitirão maior objetividade à tomada de decisão. Na conclusão, a utilização de gráficos permite uma melhor apresentação dos resultados.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e preservação

O efluente utilizado é proveniente da MSD Saúde Animal, indústria farmacêutica veterinária localizada na região do Vale do Paraíba, na cidade de Cruzeiro - SP. Foram recolhidos 200 L do efluente bruto, a amostragem foi realizada por meio de bombonas de plástico com capacidade de 50 L as quais foram estocada no laboratório de Engenharia Química de Lorena - USP. A quantidade necessária de amostra necessária era separada no mesmo dia da realização dos experimentos, minimizando, assim, possíveis alterações físico-químicas na amostra. A cada experimento realizado foi determinado o Carbono Orgânico Total (COT) do efluente *In natura*, a fim de garantir que as condições de armazenamentos estavam sendo adequadas.

4.2 Tratamento com POA, Ozonização Catalítica em presença de Fe^{2+} e Fe^{3+}

4.2.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes/soluções:

a) Soluções para ajuste de pH: solução de hidróxido de sódio (NaOH , 5 eq L^{-1}) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 5 eq L^{-1});

b) Para determinação da DQO: solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,0 eq L^{-1}), solução de ácido sulfúrico concentrado/sulfato de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$), biftalato de potássio ($\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) PA Vetec, solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 eq L^{-1}).

c) Catalisador Fe^{3+} : Solução Sulfato Férrico comercial (17 % Fe_2O_3 – BAUMINAS)

d) Catalisador Fe^{2+} : Solução de Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA da marca Synth)

e) Para aferição Ozonizador: Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 eq L^{-1} , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 eq L^{-1} , H_2SO_4 98 % m/m e 1,84 Kg/L (Vetec), solução de KI 6% m/v (Synth), HCl 36 % m/m (Vetec) e goma de amido 1% m/v (Vetec).

4.2.2 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Ozonizador – marca Ozone & Life, modelo O&L 30RM
- Espectrofotômetro – FEMTO, modelo 600.
- pHmetro digital – marca HANNA, modelo PH21
- Balança Analítica – marca SHIMADZU, modelo AY220
- Bloco Digestor - construído no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio.
- Incubadora – MARCONI BOD, modelo MA 415/5.
- Espectrofotômetro de absorção atômica – PERKING ELMER, modelo Analyst 800.
- Analisador de Carbono Orgânico Total – SHIMADZU, modelo TOC- VCPH.
- HPLC - marca PERKIN ELMER, modelo FLEXAR
- Bomba de compressão – QUIMIS modelo 355
- Cromatógrafo de íons Methrom, modelo 881, Compact IC Pro

4.2.3 Testes Preliminares para Tratamento Efluente Farmacêutico Veterinário e escolha do reator

Pouco se tem na literatura a cerca de tratamento de efluente farmacêutico Veterinário, não foram encontrados dados sobre a utilização da Ozonização Catalítica em sistema contínuo para tratamento desse tipo de efluente.

Em vista disso, foi de suma importância realizar testes preliminares para se definir um reator que fosse adequado a esse fim e também selecionar quais os melhores fatores a serem estudados.

Os testes preliminares foram realizados em 3 reatores distintos, 2 confeccionados em cano de PVC (Cloroeto de Polivinila) e um, em vidro Borossilicato.

As características de cada reator estão descritas a seguir.

4.2.3.1 Reator 1:

Os primeiros testes preliminares foram realizados em um reator de PVC de 2” de diâmetro e 1 m de comprimento, com volume nominal de 2,0 L, utilizando ozonização catalítica em presença de ferro metálico (Figura 5).

O tratamento foi desenvolvido em sistema contínuo, onde o efluente a ser tratado foi bombeado para o reator pela parte superior do mesmo, na vazão média de 2,6 L/h, enquanto que o Ozônio foi introduzido pelo fundo do reator, por meio de um difusor cerâmico tipo de aquário, de forma contínua e em contracorrente, durante todo o tempo de reação. Utilizou-se um difusor cerâmico a fim de gerar microbolhas de Ozônio, melhorando assim a dispersão do gás dentro do reator. Ao longo do reator, dispostas uniformemente pela sua extensão, foram instaladas três válvulas para coleta de amostra. Utilizou-se um frasco coletor para recebimento de Ozônio não reagido (Figura 6).

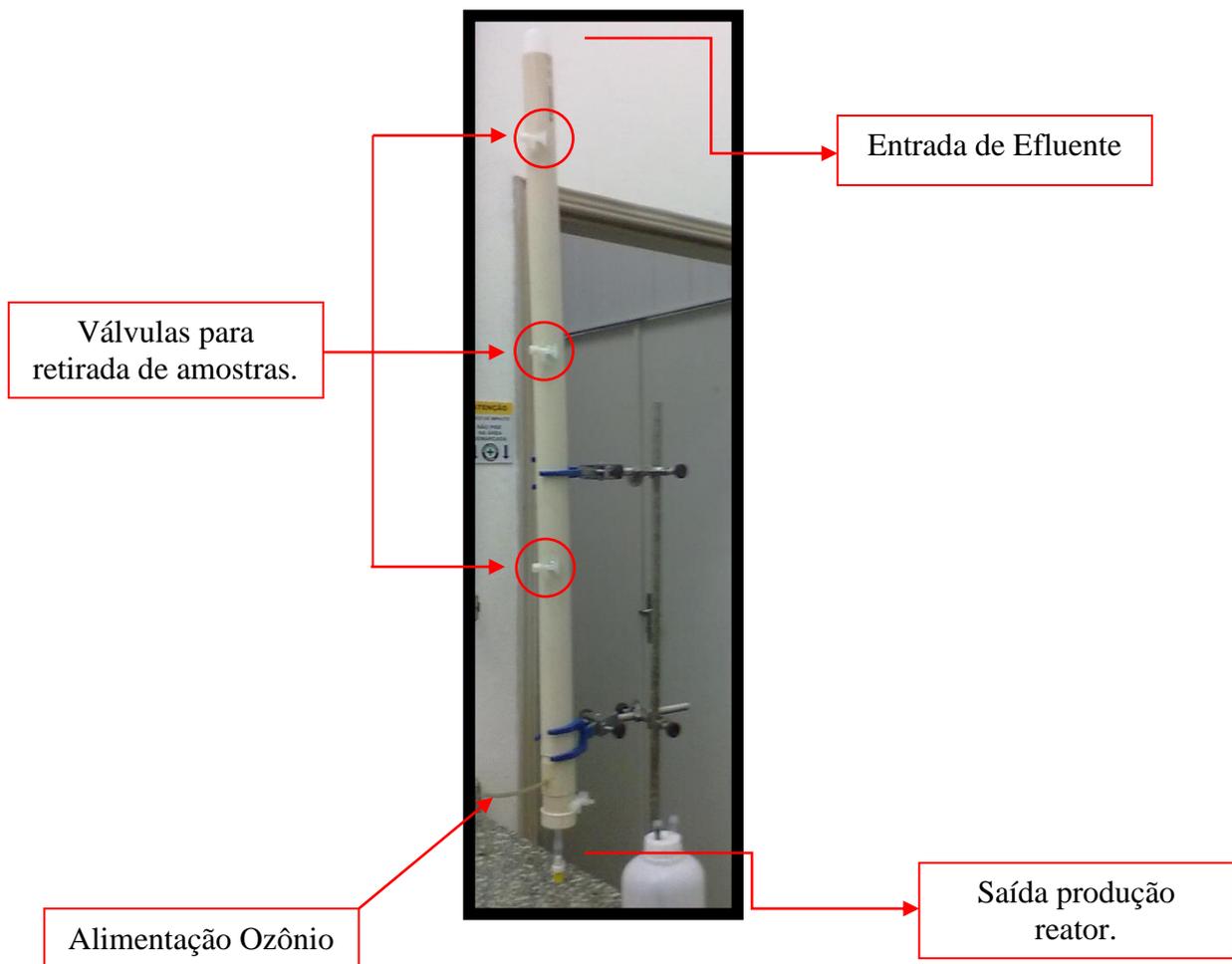
Com esse reator, foram realizados testes em todas as potências do Ozonizador O&L 30RM e a vazão do oxigênio ajustada em $1/32 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Antes de se definir a vazão de Oxigênio a $1/32 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, foram testadas as vazões de $1/8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1/16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, entretanto o volume de retorno do Ozônio não reagido para o frasco coletor era muito elevado.

Antes de iniciar a ozonização, ajustou-se o pH para 3,0 de aproximadamente 6,0 L de efluente *in natura*, utilizando-se H_2SO_4 concentrado (98 % m/m), com constante agitação. O pH foi medido por meio de um eletrodo de vidro, previamente calibrado com soluções tampão 2,0 e 4,0. O nível da variável pH em 3,0 foi o ponto de partida da etapa exploratória para ajustes operacionais (André Souza, 2010 – tese mestrado).

A eficiência do tratamento exploratório foi avaliada por meio da variável resposta Carbono Orgânico Total, em função do percentual de redução inicial e após a ozonização catalítica.

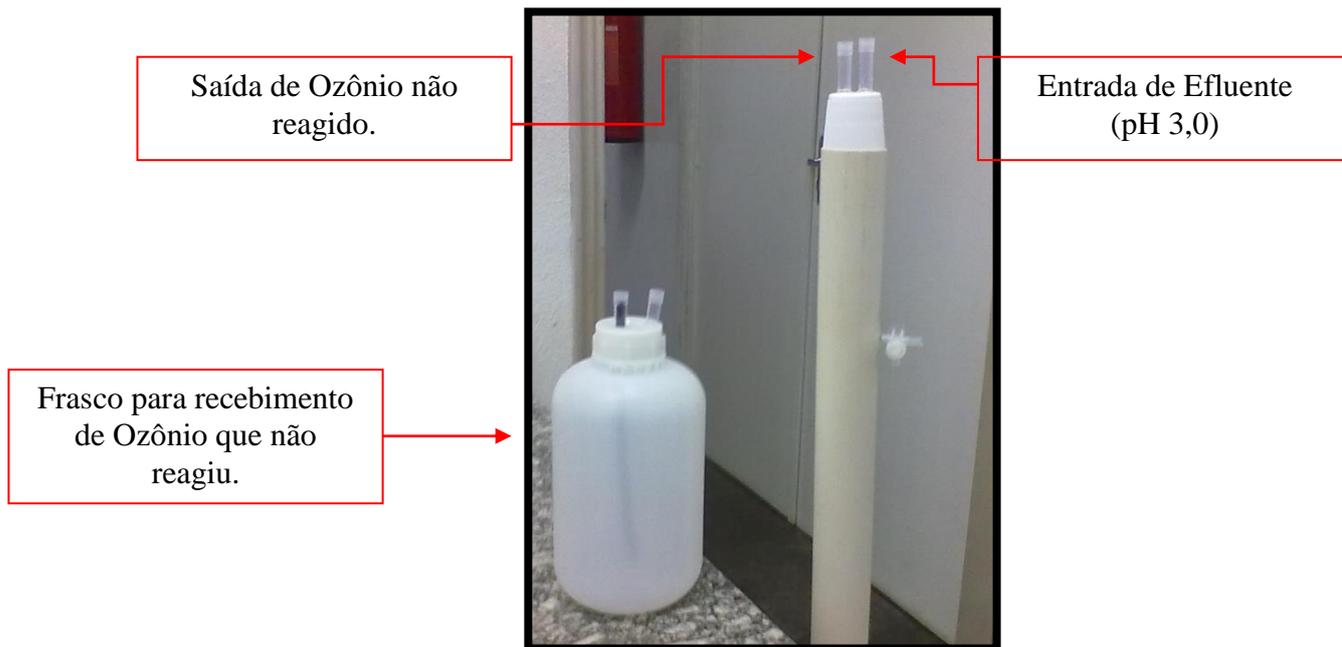
Inicialmente, a proposta foi utilizar Ferro metálico como catalisador para Ozonização, o qual era fornecido por meio da utilização de palha de aço, marca BOM BRIL, (3 unidades – 22,5g), disposta dentro do reator a cima da entrada de Ozônio.

Figura 5 - Foto reator 1



Fonte: Próprio autor.

Figura 6 - Foto do reator 1 evidenciando as entradas do reator e o frasco coletor de Ozônio.



Fonte: Próprio autor.

Seguem descritas abaixo as etapas operacionais desse procedimento:

- 1° - Homogeneizou-se 6,0 L do efluente farmacêutico veterinário;
- 2° - Ajustou-se o pH para 3,0 com ácido sulfúrico concentrado PA;
- 3° - Colocaram-se 22,5 g de palha de aço no interior do reator, acima da entrada de Ozônio;
- 4° - Ligou-se a bomba dosadora de efluente na vazão de alimentação de 2,6 L/h e iniciou-se o enchimento do reator;
- 5° - Depois de transferidos 2000 mL de efluente para o reator (enchimento completo do reator), ligou-se a bomba de ar e em seguida, ligou-se o ozonizador na potência desejada, juntamente com o oxigênio na vazão de $1/32 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,
- 6° - Foram retiradas amostras após 20, 40 e 60 minutos de tratamento;
- 7° - Os seis passos supracitados foram realizados para cada potência do Ozonizador, testaram-se as potências de 1 a 10.

4.2.3.2 Reator 2:

Com base nos experimentos realizados com o reator 1, verificou-se a necessidade de se fazer algumas modificações, para tanto construiu-se o reator 2.

O segundo reator testado foi confeccionado em PVC com 3" de diâmetro e 1 m de comprimento (Figura 7). Com essas dimensões, aumentou-se o volume do reator e, para uma mesma vazão, aumentou-se também o tempo de residência do efluente dentro do reator, favorecendo o tratamento do mesmo pelo ozônio.

No topo do reator, acoplou-se uma espécie de sifão, no qual a espuma se quebrava e retornava ao estado líquido, a fim de auxiliar a quebra da espuma formada e arrastada pelo gás de ozônio não reagido.

Como no reator 1, o tratamento foi desenvolvido em sistema contínuo.

Com essa nova configuração, antes de se iniciar o tratamento, adicionou-se ao efluente *in natura* H₂SO₄ conc. ajustando o pH para 3,0, a fim de favorecer a reação direta da Ozonização.

No reator 1, após adição de solução catalítica houve formação de muito precipitado dentro do reator, na tentativa de sanar esse problema, no reator 2, paralelo à entrada do efluente colocou-se um capilar para alimentação da solução catalítica (íons férrico).

Iniciou-se a transferência do efluente e da solução catalítica diluída por entradas diferentes, mas concomitantemente, nas seguintes vazões de alimentação:

Vazão de alimentação do efluente foi constante e igual a 1230 mL/h e a vazão de alimentação da solução catalítica, 84 mL/h. Utilizou-se uma vazão menor de alimentação do efluente com o intuito de aumentar o tempo de residência no reator.

A adição de solução de Sulfato Férrico diluída foi feita mantendo-se a proporção de 1 mL dessa solução para cada litro de efluente. Para preparar a solução de Sulfato Férrico diluída diluiu-se a solução de Sulfato Férrico Líquido BAUMINAS 17%, na proporção de 6 mL q.s.p. 250 mL com água (Concentração de 185 mg/L).

A eficiência do tratamento foi avaliada por meio da variável resposta Carbono Orgânico Total. Comparando-se a carga orgânica inicial à carga orgânica final (após tratamento), pôde-se avaliar a % de redução da matéria orgânica.

Para este reator, foram testadas as potências do Ozonizador de 1 a 5, e a vazão de oxigênio ajustada para 1/32 L.min⁻¹.

Seguem descritas abaixo as etapas operacionais desse procedimento:

- 1° - Homogeneizou-se o efluente farmacêutico veterinário;
- 2° - Ajustou-se o pH do efluente para 3,0 com ácido sulfúrico concentrado PA;
- 3° - Ligou-se a bomba dosadora de efluente na vazão de alimentação de efluente 1,2 L/h e a bomba dosadora de solução catalítica na vazão de alimentação de 3,53 mL/L , iniciou-se o enchimento do reator;
- 4° - Depois de transferidos 2000 mL de efluente para o reator, ligou-se a bomba de ar, em seguida, ligou-se o ozonizador na potência desejada (testou-se as potências de 1 a 5), juntamente com o oxigênio na vazão de $1/32 \text{ L.min}^{-1}$;
- 6° - Depois de passados aproximadamente, 4 L de efluente pelo reator iniciou-se a contagem do tempo para retiradas de amostras. Foram retiradas amostras após 20, 40 e 60 minutos de tratamento.

Figura 7 - Reator 2 em funcionamento.



Fonte: Próprio autor.

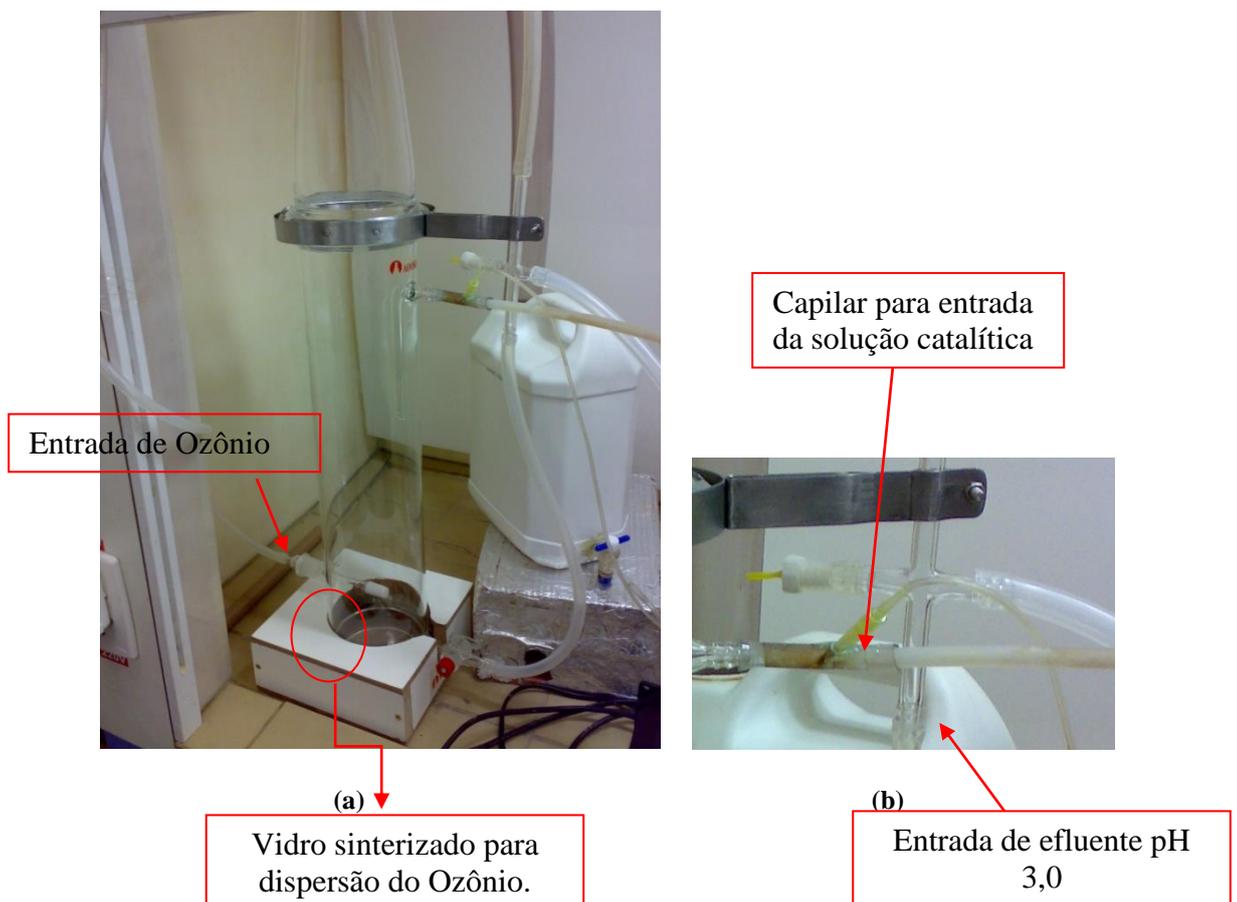
4.2.3.3 Reator 3:

Após diversas observações e correções realizadas com os dois reatores anteriores, um terceiro tipo de reator foi construído para a oxidação do efluente da produção de medicamentos veterinário endoparasiticida. Para uma melhor observação durante a reação, esse reator foi confeccionado em vidro borossilicato, com volume nominal de aproximadamente 4,0 L.

Para o reator 3, mantiveram-se as características do reator 2, entretanto, devido ao grande volume de espuma formado, foi adicionada uma entrada para retorno dessa espuma que sai pelo topo do reator arrastada pelo gás ozônio não reagido.

As Figuras de 8 e 9 evidenciam os 3 módulos principais do reator 3: módulo reacional, módulo entrada de efluente e solução catalítica e módulo para quebra de espuma.

Figura 8 – (a) Módulo reacional, reator 3 (b) módulo entrada de efluente e solução catalítica.



Fonte: Próprio autor.

Figura 9 - Módulo para quebra da espuma formada, reator 3.



Fonte: Próprio autor.

Nos testes realizados com o reator 3, inicialmente, antes de iniciar o tratamento, ajustou-se o pH para 3,0 por meio da adição de ácido H_2SO_4 concentrado.

Em um recipiente a parte preparou-se a solução de Sulfato Férrico diluído (185 mg/L de efluente) , mantendo a proporção utilizada para reator 2, 6 mL da solução concentrada q.s.p. 250 mL com água.

Como nos outros reatores, o tratamento também foi desenvolvido em sistema contínuo, promoveu-se a transferência do efluente para o reator na vazão de alimentação 1230 mL/h por meio de uma bomba, e simultaneamente procedeu-se a transferência da solução de sulfato férrico diluído por meio de uma bomba, mantendo sempre a proporção de 1 mL de catalisador para cada litro de efluente transferido (vazão de 84 mL/h).

A injeção de ozônio no interior do reator foi feita pela sua base, por meio de uma placa de vidro sinterizado, em contracorrente à injeção do efluente e da solução catalítica que foram bombeados, separadamente, pela parte superior do reator. Foram testadas as potências 5 e 10, e o oxigênio foi ajustado para $\frac{1}{2} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para este reator foram-se testadas as seguintes condições experimentais:

- **Condição 1:** Potência 5 (Vazão Mássica Nominal de O_3 – 17 mg/min) e 1,0 mL de Solução de Sulfato Férrico para cada Litro de efluente (Concentração +).

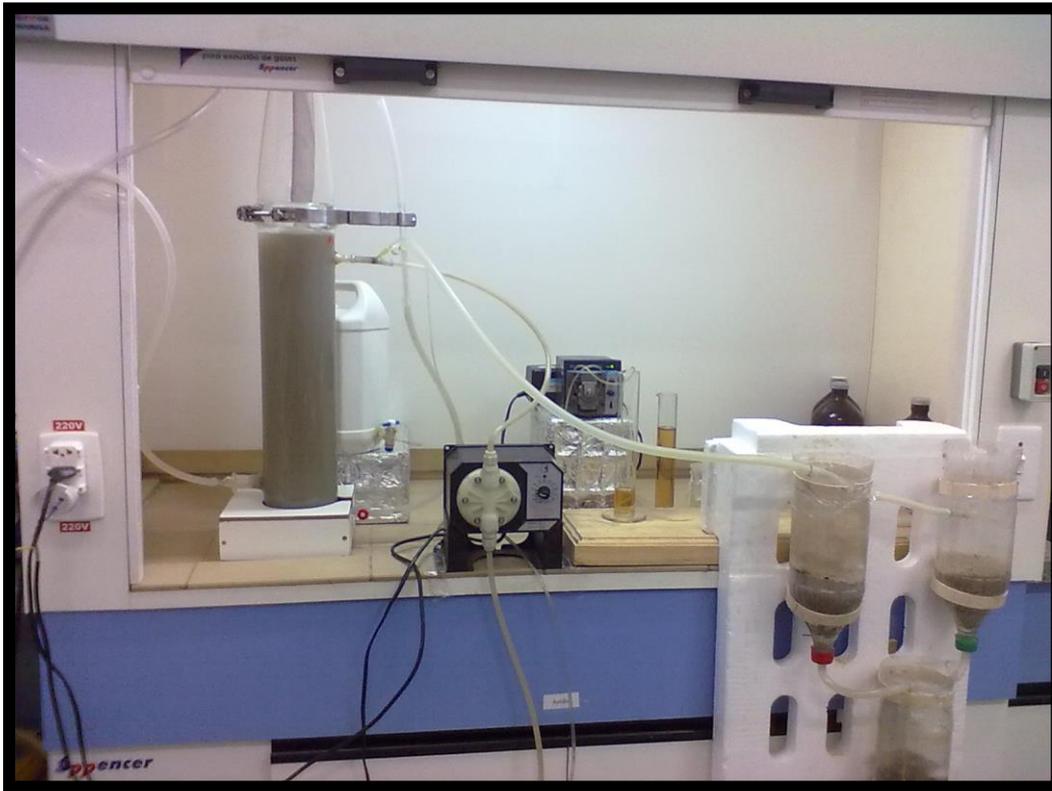
- **Condição 2:** Potência 5 (Vazão Mássica Nominal de O_3 – 17 mg/min) e 0,5 mL de Solução de Sulfato Férrico para cada Litro de efluente (Concentração de Ferro -).

Foram testadas duas concentrações de Ferro (185 mg/L de efluente e 92,5 mg/L de efluente) para a mesma potência do ozonizador (Potência 5) e mesma vazão de oxigênio ($1/2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), a fim de se verificar qual a influência do aumento da quantidade de catalisador no tratamento.

Seguem descritas abaixo as etapas operacionais desse procedimento:

- 1° - Homogeneizou-se o efluente farmacêutico veterinário;
- 2° - Ajustou-se o pH para 3,0 com ácido sulfúrico concentrado PA;
- 3° - Preparou-se a solução catalítica, Sulfato Férrico diluído, concentração mais alta 6 mL diluída para 250 mL com água deionizada e concentração mais baixa 3 mL diluída para 250 mL com água deionizada.;
- 4° -Ligou-se a bomba dosadora de efluente e a bomba dosadora da solução catalítica nas vazões de alimentação desejadas e iniciou-se o enchimento do reator;
- 5° - Depois de transferidos 800 mL de efluente para o reator, ligou-se a bomba de ar, e ligou-se o ozonizador na potência desejada, juntamente com o oxigênio;
- 6° - Após passados 4,0 L de efluente pelo reator, iniciou-se a contagem de tempo para retirada das amostras,
- 7° - Foram retiradas 3 amostras a cada hora de reação, para avaliar a repetibilidade da reação de ozonização.

Figura 10 - Foto reator 3 (Modelo Proposto).



Fonte: Próprio autor.

Em função da presença da formação de precipitado no meio reacional, também foi realizado uma reação semelhante, conforme descrito com o Reator 3, exceto na utilização do catalisador, onde o Sulfato Férrico foi substituído pelo Sulfato Ferroso. Nesta reação, utilizou-se uma massa de ferro de 500 mg/L de efluente e potência 5 do ozonizador.

4.3 Metodologias Analíticas

4.3.1 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, pela medida direta em um aparelho modelo PH21 pH/mV HANNA.

4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseia-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida à temperatura elevada, e posterior medida de absorvância no comprimento de onda 620 nm (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é aquecida por 2 horas com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Os reagentes utilizados também contêm íons prata e mercúrio. Prata é um catalisador, e o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Para determinar a linearidade, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L^{-1} , que deve apresentar um resultado de $1065 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (SALAZAR et al., 2008). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras estão descritos no ANEXO C.

Figura 11 - Bloco digestor utilizado na análise de DQO.



Fonte: Próprio autor.

4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica estável. A DBO₅ é

normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C é frequentemente usado e referido como DBO₅ (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO₅ nas amostras de efluente farmacêutico endoparasiticida foram adaptadas do trabalho desenvolvido por Lima et al. (2006) e colaboradores, baseado no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, adotaram-se os procedimentos reportados no ANEXO D.

4.3.4 Razão de Biodegradabilidade (DBO₅/DQO)

A razão (DBO₅/DQO) tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000, 2002a; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004).

$DBO_5/DQO < 0,2$ – Não biodegradável

$0,2 < DBO_5/DQO < 0,4$ – Passível de biodegradação

$DBO_5/DQO > 0,4$ – Biodegradável

4.3.5 Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV)

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente foram divididos em: sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis.

4.3.5.1 Sólidos Totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 32

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (32)$$

Onde: S.T.: Sólidos Totais (mg.L^{-1});

M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem a 105°C (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (10^6 , neste caso);

V: volume de amostra (mL).

Sólidos Totais Fixos (STF)

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos.

Para determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 33

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (33)$$

Onde: S.T.F.: Sólidos Totais Fixos (mg.L^{-1});

M_1 : massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (10^6 , neste caso);

V: volume de amostra (mL).

4.3.5.2 Sólidos Totais Voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivale ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 34 fornece os valores de sólidos totais.

$$\mathbf{S.T.V = (S.T. - S.T.F).f} \quad (34)$$

Onde: S.T.F.: Sólidos Totais Fixos (mg.L^{-1});

S.T.V.: Sólidos Totais Voláteis (mg.L^{-1});

S.T.: Sólidos Totais (mg.L^{-1}).

4.3.6 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de Carbono Orgânico Total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Figura 17), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho. Para determinação de carbono orgânico, a curva foi preparada a partir de um padrão de Biftalato de Potássio, na faixa linear de 0 – 500 mg.L^{-1} . Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , na faixa compreendida entre 0 e 500 mg.L^{-1} . O limite de detecção do método é de 2 mg.L^{-1} e o coeficiente de variação estabelecido para análises de CT e CI foi de 2%.

A preparação da amostra foi realizada da seguinte forma: elevou-se o pH a 9,0-10,0 com NaOH 5 Eq. L^{-1} a fim de precipitar todo Ferro adicionado à amostra. Depois de realizada a precipitação, filtrou-se a amostra com algodão e papel de filtro qualitativo. Em seguida, acertou-se o pH para $3,0 \pm 0,1$ com H_2SO_4 5 Eq. L^{-1} . Retirou-se uma alíquota de 5,0 mL e diluiu para 25,0 mL com água destilada, em balão volumétrico. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara a alta temperatura (680°C), contendo platina adsorvida 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). Em ambas as etapas, o CO_2 foi determinado por analisador de infravermelho

não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão (Equação 35):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (35)$$

Onde: COT=Carbono Orgânico Total; CT=Carbono Total; CI=Carbono Inorgânico

Figura 12 - Analisador Carbono Orgânico Total SHIMADZU, modelo TOC- VCPH.



Fonte: Próprio autor.

4.3.7 Aferição Ozonizador

Para realizar a aferição do Ozonizador foi montado um sistema com duas provetas: Uma de 2000 mL e outra de 1000 mL. A cada uma delas foram adicionados 90g de KI, 10 mL H₂SO₄ 98% e completou-se com água deionizada até volume final de 2000 mL e 1000 mL, respectivamente. Após adaptação de tubos de polipropileno (mangueiras) e vedação das provetas, borbulhou-se Ozônio na solução de KI até atingir-se coloração escura (indicativa de oxidação da solução de KI) (Figura 18).

A segunda proveta de 1000 mL foi utilizada a fim de garantir que se a solução de KI da primeira saturasse, o Ozônio passaria para a segunda e dessa forma podia-se garantir que a aferição foi quantitativa.

Foram medidas as vazões efetivas de ozônio em duas potências diferentes do Ozonizador (potências 5 e 10), combinadas com a vazão de O₂ de entrada de ½.

Para isso, coletaram-se alíquotas de 25,0 mL após 15 min e 30 min de reação para cada potência. Cada alíquota foi titulada contra uma solução previamente padronizada de Tiosulfato de Sódio 0,1 eq L⁻¹, empregando a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981) e utilizando como indicador, goma de amido 1%.

Figura 13 - Sistema de aferição da vazão de Ozônio.

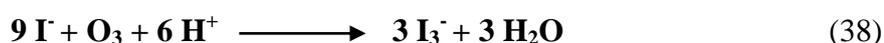
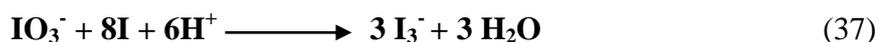


Fonte: Próprio autor.

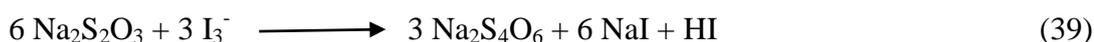
4.3.7.1 Quantificação da concentração de O₃.

Para quantificação da concentração de O₃ borbulhado em uma solução de KI em meio ácido, a metodologia aplicada na determinação de ozônio gerado foi a iodometria clássica (KURNIAWAN;LO;CHAN, 2006).

O íon triiodeto (I³⁻), produto reacional estável e solúvel, que possui mesmo número de equivalentes do Ozônio, é obtido conforme mostram as equações 35, 36 e 37.



Como pode ser observado na equação 36, o Ozônio é transformado em íon iodato, que simultaneamente é reduzido ao íon triiodeto (equação 37). A equação 38 mostra de uma forma geral, o processo de oxidação-redução entre o Ozônio (reduzido) e o íon iodeto (oxidado). Após a reação se processar, a concentração do íon triiodeto foi dosada pelo padrão de Tiosulfato de Sódio, segundo a reação da Equação 39.



O cálculo teórico da vazão mássica de Ozônio, em cada potência do Ozonizador, foi realizado da seguinte forma:

Pela estequiometria das reações entre a solução de iodeto e o Ozônio tem-se a seguinte relação:



Pela equivalência química entre estes compostos pode-se mostrar a seguinte igualdade (Equação 41):



Como o número de equivalência é função da massa reagida de Ozônio sobre seu respectivo equivalente-grama com o volume do padrão de Tiosulfato de Sódio, pode substituir na Equação 10 as seguintes variáveis (Equação 42):



Substituindo-se o valor de cada variável obtida nas titulações de cada alíquota (25,0 mL), e considerando o volume final na proveta após a retirada de cada alíquota.

Para realizar a Aferição do Ozonizador, foi necessário padronizar a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $0,1 \text{ Eq.L}^{-1}$ (Ver Anexo C).

4.3.8 Determinação de Ferro

Os procedimentos mais adequados para a análise de ferro em água e efluentes em relação a limite de detecção e sensibilidade são: métodos espectrométricos de absorção atômica, método espectrométricos de emissão atômica com plasma acoplado indutivo e os procedimentos espectrofotométricos. Quando se deseja determinar a espécie, agentes complexantes são utilizados em procedimentos espectrofotométricos e são específicos para a determinação de íon ferroso, pois os procedimentos de absorção atômica não são capazes de distinguir Fe^{2+} e Fe^{3+} (especiação) (APHA-AWWA, 1998).

Para determinação de Ferro as amostras foram preparadas da seguinte forma:

Transferiu-se 0,5 mL da amostra para um béquer de 100 mL, adicionou-se 3 mL de H_2SO_4 conc. à amostra e aqueceu-se a amostra em chapa de aquecimento, a 80°C , por 30 minutos. Deixou-se esfriar e adicionou-se 1 mL de HNO_3 , adicionou-se gotas de H_2O_2 até amostra se apresentar límpida (amarelada, mas não apresenta turvação). Depois diluiu-se essa amostra para 100 mL e fez-se a medição no equipamento Espectrômetro de absorção atômica (Figura 14).

Figura 14 - Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite utilizado na determinação de elementos metálicos.



Fonte: Próprio autor.

4.3.9 Óleos e Graxas

O método mais indicado para a determinação de óleo e graxa é a de extração com solvente, conhecido como método Soxhlet. Neste, a amostra é inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra é, em seguida, filtrada em filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105 °C, o material retido no filtro é extraído com hexano, sob aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a destilação do solvente. Após esta operação, o balão permanece com o óleo retido e é pesado em balança analítica. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado e o balão vazio, relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. Para o cálculo da concentração de O&G's no efluente utilizou-se a Equação 43.

$$[\text{O\&G}] = m_{xf} / V_{am} \quad (43)$$

4.3.10 Medida de Turbidez

O teste de turbidez é usado para controlar a quantidade de coagulantes e de reagentes auxiliares que são necessários para produzir água de clareza desejável. Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras de efluente investigadas, utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000, com precisão de 2 %. Para a calibração do equipamento utilizaram-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. Para a análise do efluente bruto foi necessário uma diluição de 5 vezes com água deionizada, tomando-se 20 mL da amostra para a realização da medida.

4.3.11 Determinação de Elementos Metálicos

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte conforme o CONAMA 430 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Desta forma, estudos e metodologias foram desenvolvidas, padronizadas e adotadas como referência para a análise de águas residuárias e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998). Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras — in natura foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Analyst 800, que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anti corrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de background, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. Controle automático via software, que permite um programa analítico com até 12 steps de parâmetros programáveis, tais como temperatura (até 2600 °C com intervalos de 10 °C) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s). Para a determinação dos elementos metálicos fez-se a adaptação da metodologia do Standard Methods (3000 - Metals), sendo que para o bário (Ba), boro (B), cobalto (Co), cromo (Cr), Estanho (Sn), manganês (Mn), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn) utilizou-se a atomização por chama [Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)], e para a determinação de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e prata (Ag) utilizou-se a atomização eletrotérmica [Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)] (APHA-AWWA, 1998). As lâmpadas utilizadas para a determinação de As, Pb, Hg, Se e Sn foram do tipo EDL (“Electrodeless Discharge Lamp”) e para os outros elementos, as lâmpadas utilizadas foram do tipo HCL (“Hollow Cathode Lamp”). As condições analíticas para a determinação dos elementos no efluente farmacêutico endoparasiticida via EAA - Chama estão apresentadas no ANEXO E.

4.3.12 Análise de Cianeto

Para a análise de cianeto são utilizados 50,0 mL da amostra em cápsula de porcelana de 100 mL. 0,5 mL de solução de polissulfeto de amônio a 6 Eq/L são adicionados e a cápsula é aquecida brandamente até secar. O produto da reação consiste de álcali, tiocianato de amônio e, polissulfeto residual é dissolvido com 5 mL de H₂O e gotas de HCl concentrado. Após a dissolução, são adicionados 0,5 mL de solução de FeCl₃.6H₂O a 3 % m/V. A presença de um precipitado róseo indica cianeto na amostra e, passa-se então a quantificação do mesmo. (VOGEL, 2005).

4.3.13 Análise de Fluoreto

A análise de flúor foi realizada no cromatógrafo de íons Methrom, acoplado com detector de condutividade. As condições cromatográficas utilizadas foram: Eluente 3,2 mM Na₂CO₃/1,0 mM NaHCO₃, fluxo de 0,7 mL/min, pressão de 8,43 Mpa, coluna Metrosep A Supp 5 150 / 4.0 e temperatura de 21°C.

4.3.14 Análise por Cromatografia Líquida

As amostras iniciais (efluente in natura) e amostras finais (após tratamento) foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com uso de um cromatógrafo PERKIN ELMER, modelo FLEXAR com detector de arranjo de diodos DAD. Para a determinação do princípio ativo Fenbendazol foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: temperatura da coluna de 35°C, coluna Eclipse Zorbax XDB C18 (comprimento 150 mm, diâmetro 4,6 mm e tamanho da partícula de 5µm), fase móvel composta de Metanol, Água e Ácido Acético (70:30:1 v/v/v), fluxo de 1,0 mL/min e comprimento de onda de 280 nm. A extração das amostras foram realizadas com o reagente metanol clorídrico (metanol: HCL 99/1 v/v). Para a determinação do princípio ativo

Triclabendazol foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: temperatura da coluna de 25°C, coluna Lichrospher 100 RP-18 (comprimento 250 mm, diâmetro 4,0 mm e tamanho da partícula de 5µm), fase móvel composta de Metanol, Água e Ácido Acético (435:87:0,5 v/v/v), fluxo de 1,5 mL/ min e comprimento de onda de 242 nm. O solvente utilizado na extração das amostras foi metanol. A eficiência da degradação do Fenbendazol e Triclabendazol foi avaliada comparando-se as áreas sob os picos da amostra final com a área do pico da amostra inicial, a partir dos cromatogramas obtidos em cada análise.

4.4 Fatorial fracionado 2⁴⁻¹ para tratamento do efluente farmacêutico veterinário

A primeira etapa do trabalho dedicou-se a definir o reator mais adequado para o tipo de efluente em questão. Uma vez definido o tipo de reator e tendo realizado alguns experimentos exploratórios. Iniciou-se a segunda etapa do estudo.

Na segunda fase dessa pesquisa, a otimização dos parâmetros testados foi realizada por meio de um planejamento estatístico fatorial representado pelo fatorial fracionado 2⁴⁻¹ para o qual a variável resposta foi COT. As variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foi: pH, concentração de Fe²⁺, potência do ozonizador e vazão de saída do reator. A Tabela 6 apresenta os fatores com seus respectivos níveis e o planejamento fatorial utilizado para otimização do tratamento do efluente farmacêutico veterinário por meio de Ozonização Catalítica em processo contínuo.

Tabela 6 - Planejamento experimental fracionado 2⁴⁻¹

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Potência Ozonizador W	Vazão de saída L/h	[Fe ²⁺] g/L	pH
1	-1	-1	-1	-1	32	1,23	0,1	2,0
2	-1	-1	-1	-1	32	1,23	0,1	2,0
3	1	-1	-1	1	80	1,23	0,1	4,0
4	1	-1	-1	1	80	1,23	0,1	4,0
5	1	-1	1	-1	80	1,23	0,5	2,0
6	1	-1	1	-1	80	1,23	0,5	2,0
7	-1	-1	1	1	32	1,23	0,5	4,0
8	-1	-1	1	1	32	1,23	0,5	4,0
9	1	1	-1	-1	80	2,46	0,1	2,0

continua

Continuação								
Experimento	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Potência Ozonizador W	Vazão de saída L/h	[Fe ²⁺] g/L	pH
10	1	1	-1	-1	80	2,46	0,1	2,0
11	-1	1	-1	1	32	2,46	0,1	4,0
12	-1	1	-1	1	32	2,46	0,1	4,0
13	-1	1	1	-1	32	2,46	0,5	2,0
14	-1	1	1	-1	32	2,46	0,5	2,0
15	1	1	1	1	80	2,46	0,5	4,0
16	1	1	1	1	80	2,46	0,5	4,0
17	0	0	0	0	56	1,85	0,3	3,0
18	0	0	0	0	56	1,85	0,3	3,0
19	0	0	0	0	56	1,85	0,3	3,0

Nessa segunda fase do estudo foram feitas algumas modificações em relação a etapa inicial, são elas:

- 1) Utilização de ar comprimido ao invés de cilindro de Oxigênio, tentativa de baratear o custo desse processo de Tratamento. Foi utilizado como fonte de ar comprimido uma bomba de compressão marca QUIMIS modelo 355 (pressão de trabalho) 2Kgf/cm²
- 2) A adição do catalisador foi feita diretamente no efluente e não mais alimentado o reator com catalisador concomitantemente à alimentação do efluente. A adição de catalisador concomitantemente a alimentação de efluente se tornou mais uma variável do processo já que era necessário controlar essa vazão de alimentação. Como o catalisador foi alterado para Fe²⁺ a não formação de precipitado dispensou esse mecanismo e então o catalisador passou a ser adicionado no início do tratamento.

Foi utilizado um planejamento com 4 fatores e dois níveis mais o ponto central. Totalizando 19 experimentos. Os experimentos foram executados em duplicata e triplicata no ponto central.

4.5. Otimização do tratamento após planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}

Após aplicação do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , obtiveram-se resultados mais expressivos em torno de 46% de redução de COT. Avaliando os dados experimentais estatisticamente, observou-se que a melhor combinação entre os níveis dos fatores se dava quando o pH estava ajustado em 4,0, a vazão de saída do reator em 1,85 L/h e a potência do ozonizador em 56W. Apenas o fator concentração de Ferro foi testado em quatro níveis diferentes: 0,1 , 0,3, 0,5 e 1,0 g/L.

Foram realizados então novos experimentos de acordo com a tabela 7.

Tabela 7 – Configuração do experimento para otimização dos fatores.

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
1	56W	1,85 L/h	0,1 g/L	4,0
2	56W	1,85 L/h	0,3 g/L	4,0
3	56W	1,85 L/h	0,5 g/L	4,0
4	56W	1,85 L/h	1,0 g/L	4,0

Fator A – potência do ozonizador **Fator B** – vazão de saída do reator

Fator C – $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L **Fator D** – pH

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização analítica do Efluente Farmacêutico *In natura*.

Inicialmente, foi realizada a caracterização do efluente farmacêutico veterinário mediante determinação de alguns parâmetros físico-químicos considerados mais relevantes, tais como: Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos, Sólidos Totais Voláteis, DQO, DBO₅, COT, turbidez, pH, razão DBO₅/DQO, Ferro solúvel, Arsênio, Cádmio, Boro, Chumbo, Cianeto, Cobre, Cromo Total, Estanho, Fluoreto, Manganês solúvel, material sedimentável, Mercúrio, Níquel, Prata, Selênio, Cobalto. Utilizou-se como referência para essa caracterização alguns parâmetros que constam no artigo 18 da CETESB e Resolução CONAMA 430/11. A Figura 15 mostra o aspecto físico do efluente *In natura* e a tabela 8 apresenta os resultados analíticos obtidos na caracterização analítica do Efluente farmacêutico *in natura*.

Figura 15- Foto do efluente farmacêutico *in natura*.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8- Resultados Analíticos referentes à caracterização efluente *in natura*

Parâmetros	Característica	Padrões de Lançamentos *
Aspecto	Turvo	-
Turbidez (NTU)	14.000	Ausência
pH	6,8	5,0 - 9,0
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	3.227,30	-
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	---	60
DBO ₅ /DQO	---	-
COT (mg L ⁻¹)	449	-
Ferro (mg L ⁻¹)	46,08	15,0
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	< 2,0	50,0
Fenol (mg L ⁻¹)	14,98	0,5
Cobre (mg L ⁻¹)	78,45	1,0
Manganês solúvel (mg L ⁻¹)	2,86	1,0
Fluoreto (mg L ⁻¹)	< 0,10	10,0
Selênio (mg L ⁻¹)	50,86	0,02
Cobalto (mg L ⁻¹)	8,81	-
Arsênio (mg L ⁻¹)	< 0,001	0,2
Bário (mg L ⁻¹)	< 0,5	5,0
Boro (mg L ⁻¹)	< 0,5	5,0
Cádmio (mg L ⁻¹)	0,12	0,2
Chumbo (mg L ⁻¹)	< 0,05	0,5
Cianeto (mg L ⁻¹)	< 0,005	0,2
Cromo Total (mg L ⁻¹)	0,21	5,0
Cromo Hexa (mg L ⁻¹)	< 0,05	0,1
Estanho (mg L ⁻¹)	< 0,01	4,0
Material Sedimentável	4,4	1,0
Mercúrio (mg L ⁻¹)	<0,0001	0,01
Níquel (mg L ⁻¹)	0,23	2,0
Prata (mg L ⁻¹)	< 0,01	0,02
Zinco (mg L ⁻¹)	0,31	5,0
¹ ST (g L ⁻¹)	3,403	-
² STF (g L ⁻¹)	1,907	-
³ STV (g L ⁻¹)	1,497	-

¹ST – Sólidos Totais, ²STF – Sólidos Totais Fixos, ³STV – Sólidos Totais Voláteis

*Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos: ANEXO A e B, Artigo 18 CETESB e resolução CONAMA 430/11, respectivamente. (-) Não especificado

Não foi possível realizar a determinação da DBO_5 do efluente *In Natura* devido à ação biocida de compostos presentes nele.

Avaliando-se os valores das séries de sólidos observa-se que 44 % da carga sólida contida nesse efluente, provavelmente, é de origem orgânica.

Na tabela 8, verifica-se que alguns parâmetros de caracterização do efluente farmacêutico estão acima da concentração permitida pela legislação vigente (artigo 18 da CETESB e Resolução CONAMA 430/11).

A partir da tabela 6 observa-se que a concentração de Ferro é o triplo da permitida (15 mg L^{-1}), a concentração de Cobre é 78,45 vezes superior ao limite estabelecido pela legislação ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), a concentração de fenol é cerca de 31 vezes maior que o permitido ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$). Observam-se valores elevados de DQO e turbidez no efluente em estudo. A concentração de ferro é 3 vezes superior ao permitido (15 mg L^{-1}). A concentração de cobre é 78,45 vezes superior ao permitido ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e a concentração de fenol é cerca 30 vezes superior ao permitido ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$). Observam-se também valores elevados de concentração de selênio.

Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização de efluentes líquidos incluem-se o carbono orgânico total (COT), a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o pH, o nitrogênio total e amoniacal, série de sólidos, metais pesados, entre outros. Porém, dentre esses parâmetros, destacam-se a DBO, a DQO e o COT (CATILHOS JUNIOR, 2006).

As concentrações dos parâmetros encontrados no efluente farmacêutico quando comparadas àquelas permitidas pela legislação, indicam que há a necessidade de um tratamento antes do descarte deste efluente ao rio.

De forma geral, com base no resultado de DQO, pode-se dizer que efluente apresenta alta carga orgânica $3227,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

5.2 Testes preliminares para tratamento de efluente por ozonização catalítica.

Pela característica desconhecida do efluente pesquisado foram realizados alguns experimentos preliminares a fim de avaliar a ocorrência ou não da degradação de compostos orgânicos pelo sistema de ozonização catalítica homogênea e definir quais fatores e seus respectivos níveis devem ser estudados.

5.2.1 Reator 1: características reacionais e operacionais.

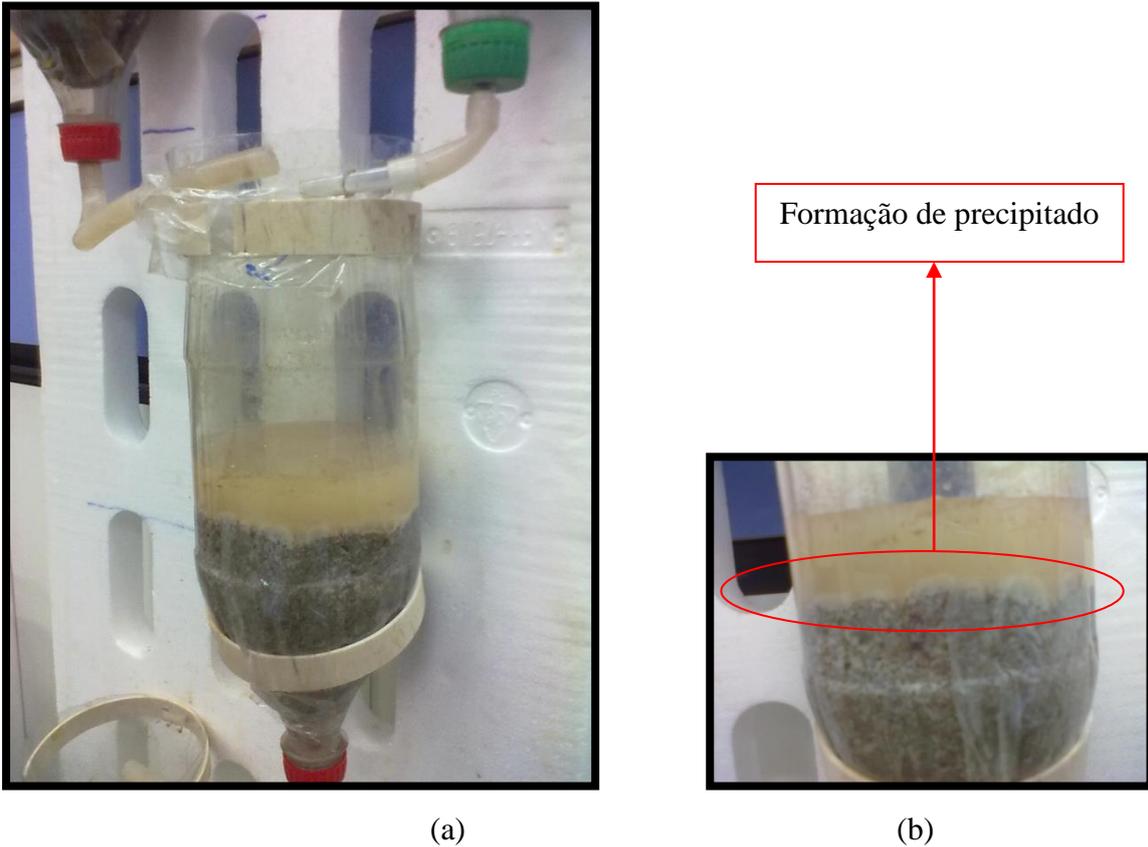
Alguns autores apontam como desvantagem para o processo de Ozonização Catalítica o alto custo desse processo devido ao consumo de energia para geração de ozônio. A fim de minimizar essa desvantagem, construiu-se um reator com materiais de fácil acesso e de baixo custo.

Além disso, buscou-se confeccionar um reator de volume reduzido, facilitando o manuseio em função da toxicidade do efluente, além de maximizar a colisão ozônio-efluente, em contra-fluxo, quando se faz reações em fase líquido-gás.

Entretanto, esse reator de baixo volume não comportou o volume de espuma gerado durante o tratamento. Somado a isso, os resultados obtidos, mostrados nas Figuras 21, evidenciam que mesmo com um aumento do tempo de residência do efluente no reator, em determinada vazão fixa de oxigênio ($1/32 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), não houve um aumento significativo no porcentual de redução de COT, o que mostra a ineficiência reacional ocorrida neste reator. A própria formação de espuma durante todo o processo de ozonização, dificultou o controle da vazão do efluente a ser tratado, tornando-se praticamente um processo sem controle das variáveis intrínsecas das reações contínuas. Outro fator importante é que durante toda a vazão do efluente tratado, observou-se sempre a formação de produtos pouco solúveis em grande quantidade, visivelmente separados pelos filtros de areia (Figura 20 a e b), descaracterizando a catálise homogênea proposta. Essa formação dos produtos pouco solúveis nesta condição experimental pode estar condicionada pela ação flocculante do íon férrico. Outro fator observado foi que o material do difusor utilizado para reduzir o tamanho das bolhas de gás Ozônio, não resistiu à sua ação oxidante (esfarelou-se), o que obrigou a buscar outro material resistente a este meio reacional.

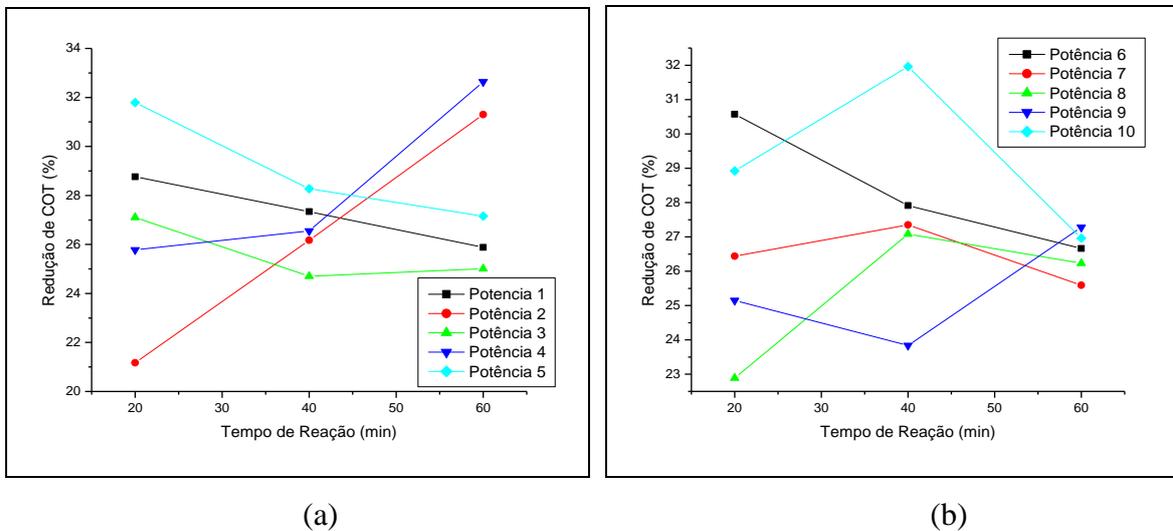
Surgiu então a necessidade de se construir um reator com dimensões maiores (reator 2) e que possuísse um sistema para quebra da espuma formada durante toda a reação de ozonização do efluente.

Figura 16 - (a) Filtragem efluente tratado. (b) Acúmulo de precipitado nos filtros.



Fonte: Próprio autor.

Figura 17 - Perfil da redução de COT na ozonização catalítica do efluente no Reator 1, na vazão de oxigênio de 1/32 e em diversas potências do dielétrico: (a) Potência de 1 a 5 e (b) Potência de 6 a 10.

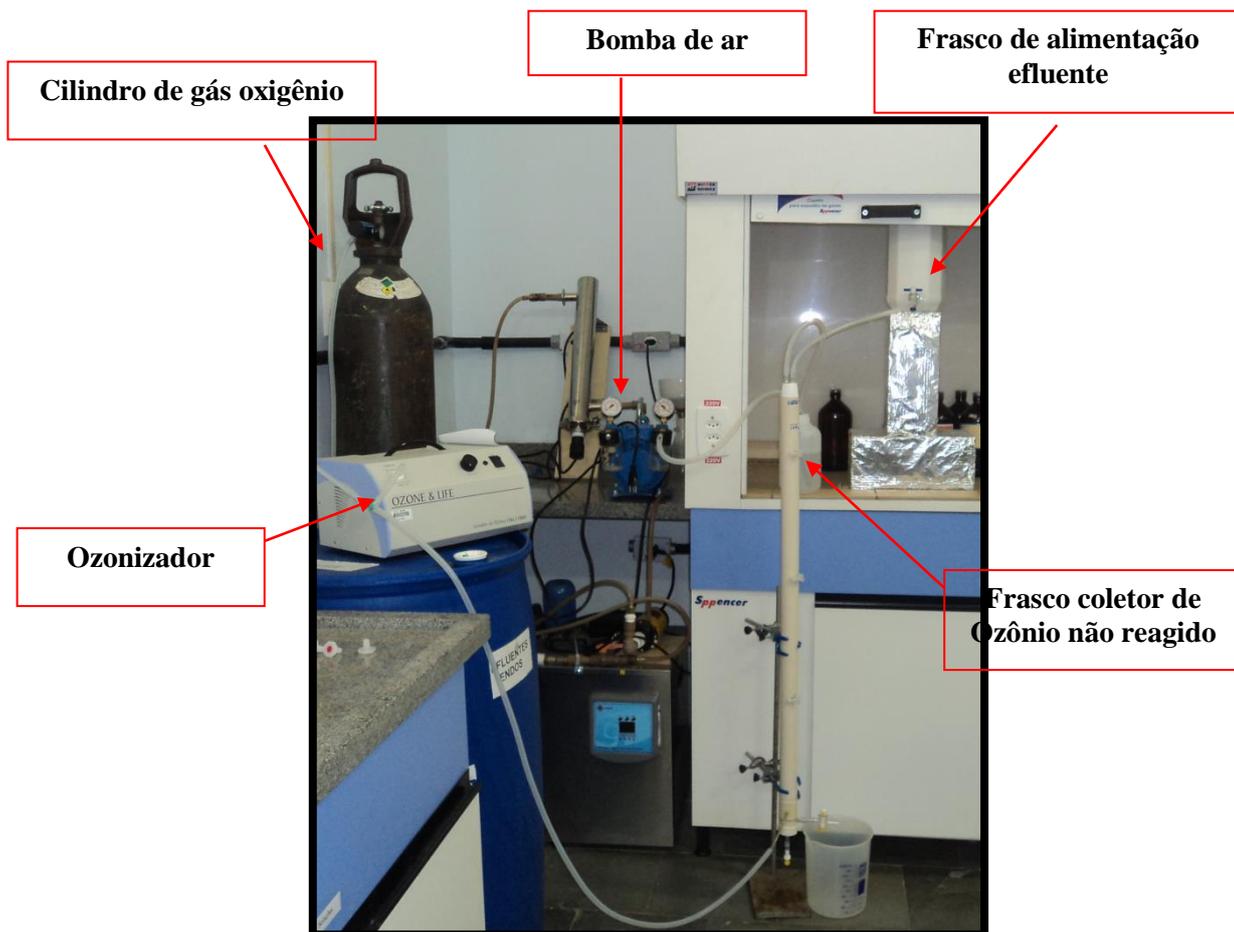


Fonte: Próprio autor.

Avaliando-se especificamente os perfis de percentual de redução do COT observa-se uma aleatoriedade (a maioria decrescente) em todas as diferentes potências, exceto na 1

(menor vazão mássica de ozônio no reator), que por mecanismo cinético apresentou uma certa linearidade, mas deveria ser a de menor redução. Em geral, o que ocorreu foi uma redução do percentual de redução do COT, onde os resultados mais efetivos foram nas potências 1 e 4 (aproximadamente 32 %), e as demais em torno de 27 %.

Quanto ao catalisador, a utilização de palha de aço para fornecimento do Ferro à reação de ozonização, se fez mais uma incógnita desse processo: a concentração de Ferro no tratamento é desconhecida e seria necessário quantificá-la. A adição de uma concentração conhecida de catalisador facilita o controle do tratamento, e permite que se teste qual a concentração ideal para o tratamento. Lembrando que quanto menor a quantidade de ferro adicionada à reação melhor, já que se está adicionando um elemento que não estava presente no efluente *In Natura* e, sendo o Ferro um parâmetro de controle da qualidade da água, faz-se necessário, portanto, retirá-lo após o tratamento. Em vista disso, resolveu-se testar a quantidade de ferro em solução. Outro fator, também influenciou para a escolha do mesmo catalisador em solução: a composição química da palha de aço, que pode proporcionar a adição de outras substâncias metálicas ao efluente (como por exemplo, manganês), que, além de aumentar as variáveis de controle, estes devem também ser retirados após o tratamento, em função da concentração contida no efluente tratado.

Figura 18 - Foto reator 1 em operação

Fonte: Próprio autor.

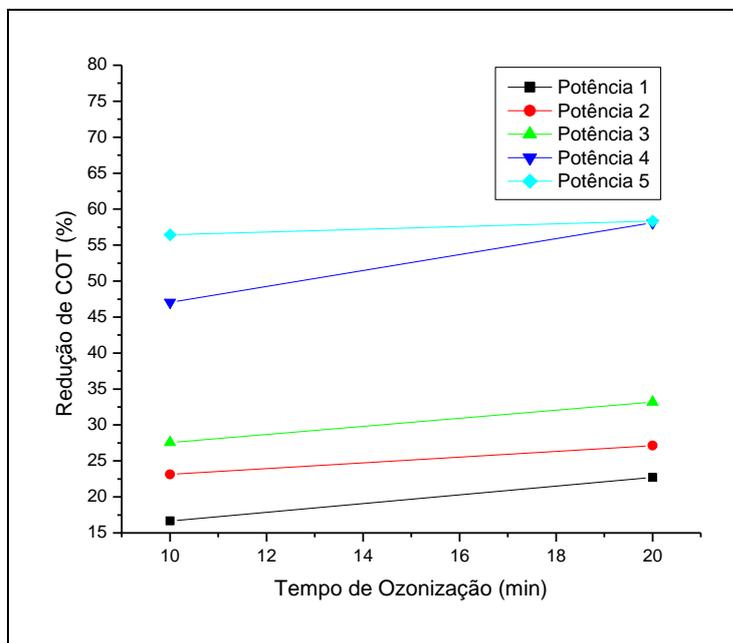
5.2.2 Reator 2: características reacionais e operacionais.

O reator 2 foi confeccionado a fim de otimizar o processo de tratamento de ozonização realizado no reator 1, considerando-se todas as características reacionais e operacionais. Para isso, construiu-se um reator com dimensões maiores, volume nominal de 4,0 L. Dessa forma foi possível aumentar o tempo de residência no reator aliado a um melhor controle reacional das vazões de entrada e saída, em função do grande volume de espuma formado durante o tratamento.

A Figura 23 mostra os resultados obtidos com o tratamento realizado no reator 2, sendo a variável do processo a potência do dielétrico do ozonizador e parâmetros constantes

como a vazão do O_2 $1/2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, vazão de entrada do efluente 1230 mL/h e alimentação da solução de sulfato férrico a 84 mL/h .

Figura 19 - Resultados obtidos no tratamento reator 2.



Fonte: Próprio autor.

Com os dados obtidos na Figura 19 observa-se uma concordância na cinética da reação, ou seja, em todos os perfis houve um aumento efetivo na redução de COT com o aumento da vazão mássica de O_3 . Desta forma, essa nova configuração do reator 2 mostrou-se melhor (mais eficiente), comparado a do reator 1. Em relação à formação de espuma foi similar ao Reator 1, porém a ação do ar comprimido mostrou-se eficiente, como pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Quebra da espuma reator 2.



Fonte: Próprio autor.

Continuando a avaliação operacional, ainda foram observadas algumas deficiências, que deverão ser otimizadas para viabilizar o processo de ozonização catalítica de tratamento de contínuo desse efluente:

- 1) Há formação de muita espuma durante todo o processo reacional, que se não voltar para o sistema contínuo, altera consideravelmente o fluxo de saída do efluente tratado, dificultando todo o controle das variáveis do processo. Neste reator 2 não foi previsto o retorno da espuma, pois se imaginava que aparentemente o volume da espuma formada não geraria um volume líquido, após quebra da tensão da bolha pelo ar, muito grande;
- 2) Ainda há formação de muito produto insolúvel durante toda a reação de ozonização, que visualmente pode ser observado que quanto maior a quantidade de ferro alimentado ao reator, maior é a quantidade de insolúvel formado (isso também é observado com a formação de espuma, que aumenta significativamente com uma maior alimentação de ferro).

Desta forma, apesar da reação de ozonização mostrar-se eficiente (aproximadamente, 58 % na redução do COT em potência 5), faz-se necessário otimizar a melhor combinação entre os fatores quantidade mássica de ferro, potência do ozonizador, vazão de O_2 , aliado ao ajuste de pH, a fim de alcançar um maior rendimento na redução do COT .

Em função deste significativo resultado, decidiu-se fazer, em etapas futuras, uma avaliação química para mostrar a efetiva reação de ozonização, ou seja, analisar se o produto reacional formado possui característica química: inorgânica ou orgânica. Para essa avaliação química, será utilizada a metodologia da série de sólidos (fixo ou volátil).

5.2.3 Reator 3: características reacionais e operacionais.

Em função das etapas operacionais e reacionais observadas no Reator 2, uma nova configuração do reator foi realizada. Como praticamente todas as etapas para a ozonização catalítica do efluente pelo processo contínuo foram evidenciadas utilizando o reator 2, decidiu-se que seria melhor construir um reator similar ao Reator 2, mas de vidro. Essa escolha foi principalmente por ser inerte ao ozônio e poder observar realmente todo o processo reacional.

As principais diferença entre os reatores 2 e 3 são:

- o reator 2 foi confeccionado em PVC, já o reator 3 confeccionado em vidro borossilicato, o que permite melhor acompanhamento da reação de Ozonização. É possível verificar, a quantidade de espuma formada, se há ou não formação de precipitado dentro do reator, entre outros.

- o reator 3 possui uma entrada para retorno da espuma (sob forma líquida) para o reator, o que permite um maior controle das condições operacionais, como por exemplo, a vazão.

As Tabelas 9, 10 e 11 mostram os resultados de COT e Ferro obtidos para cada condição experimental.

Tabela 9– Resultado de TOC obtidos para condição 1.

Resultados TOC Experimento Reator 3	
Descrição Amostra	Redução (%)
1 hora tratamento	59,24
2 horas de tratamento	58,97
3 horas de tratamento	55,60
3 horas de tratamento	58,86

Com base nos resultados obtidos para o reator 3 na condição 1, pode - se observar que houve redução de matéria orgânica avaliada em termos de COT, da ordem de 58%.

Comprova-se também o funcionamento em sistema contínuo do reator já que há uma repetitividade entre os resultados obtidos para cada hora de tratamento avaliada.

Tabela 10- Resultados de teor de Ferro obtidos para condição 1.

Resultados teor de Ferro Experimento Reator 3	
Descrição Amostra	Resultado (mg/L)
<i>In natura</i>	150,4
1 hora tratamento	243,8
2 horas de tratamento	324,4
3 horas de tratamento	410,4

Para condição 1 foi determinada a quantidade de ferro presente no efluente *in natura* e após o tratamento no reator 3. Observou-se a partir desse resultado que o efluente *in natura* já apresenta determinada concentração de Ferro (150,4 mg/L). Por essa, em etapas futuras pretende-se realizar ensaios sem adição de Ferro, a fim de verificar se a quantidade de Ferro já existente no efluente pode atuar como catalisador.

Tabela 11 - Resultado de COT obtidos para condição 2.

Resultados COT Experimento Reator 3	
Descrição Amostra	Redução (%)
Início Produção	52,45
1 hora tratamento	45,72
2 horas tratamento	51,72
3 horas tratamento	47,95

Quando se reduziu a concentração de Fe^{3+} pela metade, obteve-se uma redução de COT da ordem de 49,5%.

Os resultados obtidos para essas condições experimentais mostram que a redução da concentração de Ferro pela metade pouco influenciou no tratamento, já que se observam resultados muito próximos para ambas as situações, redução de COT de 58% para ferro na concentração 185 mg/L e 49,5% para ferro na concentração 92,5 mg/L.

Apesar de alcançados resultados satisfatórios, a proposta inicial de se utilizar ozonização catalítica homogênea não foi atingida, já que quando adicionado Fe^{3+} há formação de grande quantidade de precipitado, o que caracteriza um sistema heterogêneo.

A fim de eliminar esse problema, decidiu-se testar como catalisador o Fe^{2+} , em condição ácida. No teste com Sulfato Ferroso não houve formação de precipitado como

ocorria com Sulfato Férrico. Para a execução do planejamento experimental futuro será realizada com Sulfato Ferroso, a fim de se garantir Ozonização Catalítica Homogênea. Em testes preliminares, os resultados de redução de COT (%), obtidos utilizando Sulfato Ferroso, foram da ordem de 50%.

Após as diversas avaliações, o reator 3 se mostrou mais adequado para o tratamento do efluente em questão. Com ele todas as dificuldades identificadas até o presente momento foram sanadas. Na segunda etapa desse trabalho, que se iniciou a partir desse ponto, utilizou-se esse reator, Fe^{2+} como catalisador e planejamento fatorial fracionado a fim de otimizar as variáveis do processo.

5.3 Análise do Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1} para delineamento das variáveis do processo por Ozonização Catalítica.

5.3.1 Resultados de % redução de COT obtidos com o planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}

A Tabela 12 mostra os resultados de COT obtidos no tratamento do Efluente Farmacêutico por Ozonização catalítica, segundo planejamento de experimentos descrito na tabela 6.

Tabela 12 - Valores do percentual de redução de COT obtidos através do planejamento fatorial fracionado para o tratamento do efluente farmacêutico por Ozonização Catalítica.

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	Redução COT (1)	Redução COT(2)	Média
1	-1	-1	-1	-1	30,92%	31,23%	31,16%
2	-1	-1	-1	-1	31,69%	30,80%	
3	1	-1	-1	1	22,88%	22,96%	22,71%
4	1	-1	-1	1	22,84%	22,15%	
5	1	-1	1	-1	13,82%	13,96%	13,85%
6	1	-1	1	-1	13,32%	14,28%	
7	-1	-1	1	1	46,31%	46,62%	46,14%
8	-1	-1	1	1	45,62%	46,00%	
9	1	1	-1	-1	36,85%	36,88%	34,66%
10	1	1	-1	-1	32,00%	32,89%	
11	-1	1	-1	1	42,25%	42,85%	41,35%
12	-1	1	-1	1	39,50%	40,81%	
13	-1	1	1	-1	12,80%	13,45%	12,63%
14	-1	1	1	-1	12,95%	11,33%	
15	1	1	1	1	40,46%	40,62%	40,28%
16	1	1	1	1	39,96%	40,07%	
17	0	0	0	0	38,92%	39,12%	38,20%
18	0	0	0	0	39,23%	39,36%	
19	0	0	0	0	36,02%	36,57%	

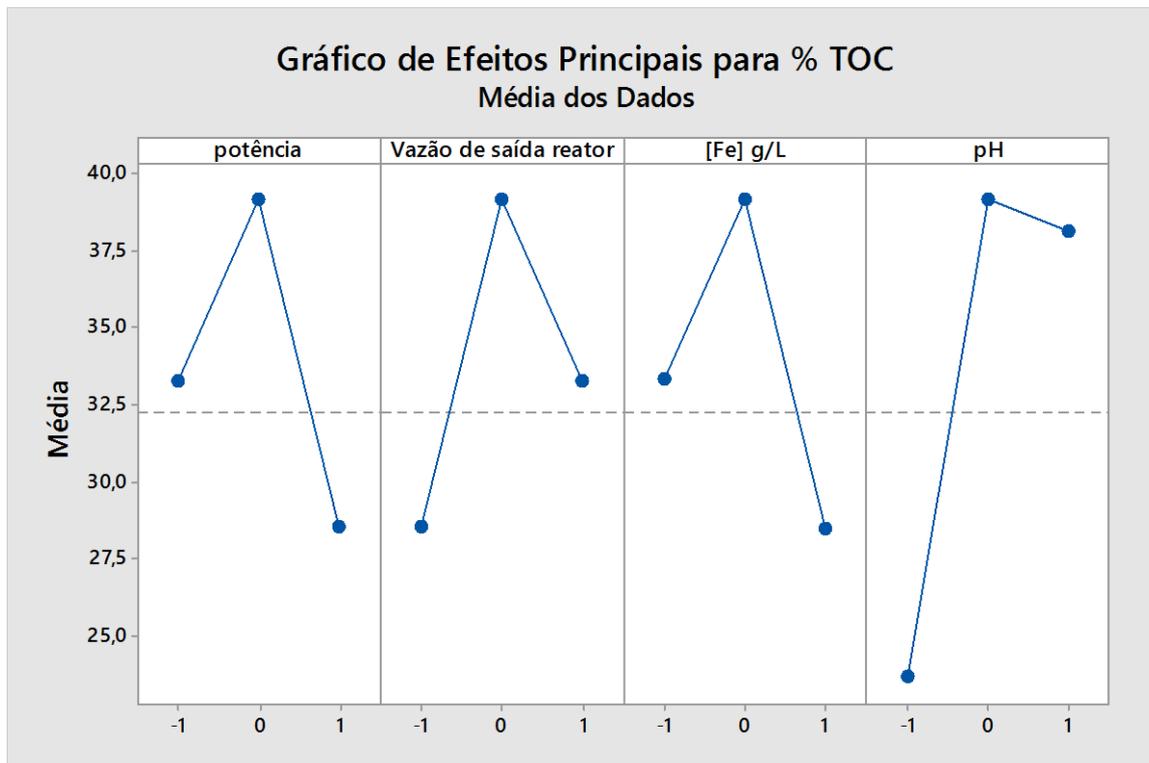
Fator A – Potência **Fator B** – Vazão de saída do reator **Fator C** – [Fe²⁺] g/L
Fator D - pH

A tabela 12 mostra que a menor % redução de COT, 12,63%, foi obtida nos experimentos 13 e 14 nos quais os fatores estavam ajustados nos níveis baixos para pH (2,0) e potência do Ozonizador (32W) e nos níveis altos para Vazão de Saída do reator (2,46 L/h) e [Fe²⁺] g/L (0,5 g/L). Já o melhor resultado em termos de % redução de COT, 46,14%, foi encontrado nos experimentos 7 e 8 nos quais os níveis dos fatores estavam ajustados na seguinte configuração: níveis altos para pH (4,0) e [Fe²⁺] g/L (0,5 g/L) e níveis baixos para vazão de saída do reator (1,23 L/h) e potência do Ozonizador (32W).

5.3.2 Avaliação dos efeitos principais sobre a % de redução de COT

Com base na figura 21, gráfico de efeitos principais, avaliando os efeitos individuais de cada fator, observa-se que a maior influencia sobre a redução da % de COT se dá quando os níveis estão ajustados no ponto central de cada fator.

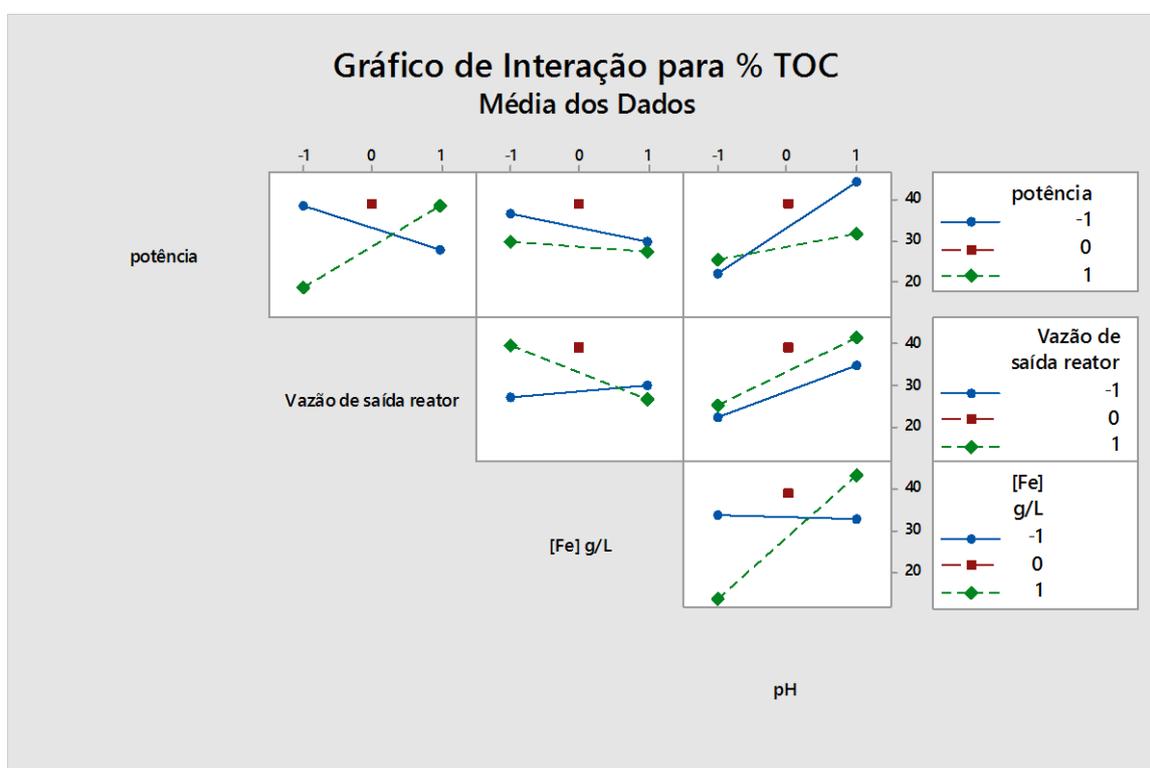
Figura 21 - Efeitos principais sobre a % de redução de COT obtidos através do experimento fatorial fracionado do tipo 2^{4-1} .



Fonte: Próprio autor.

5.3.3 Avaliação dos efeitos das interações sobre a % redução de COT

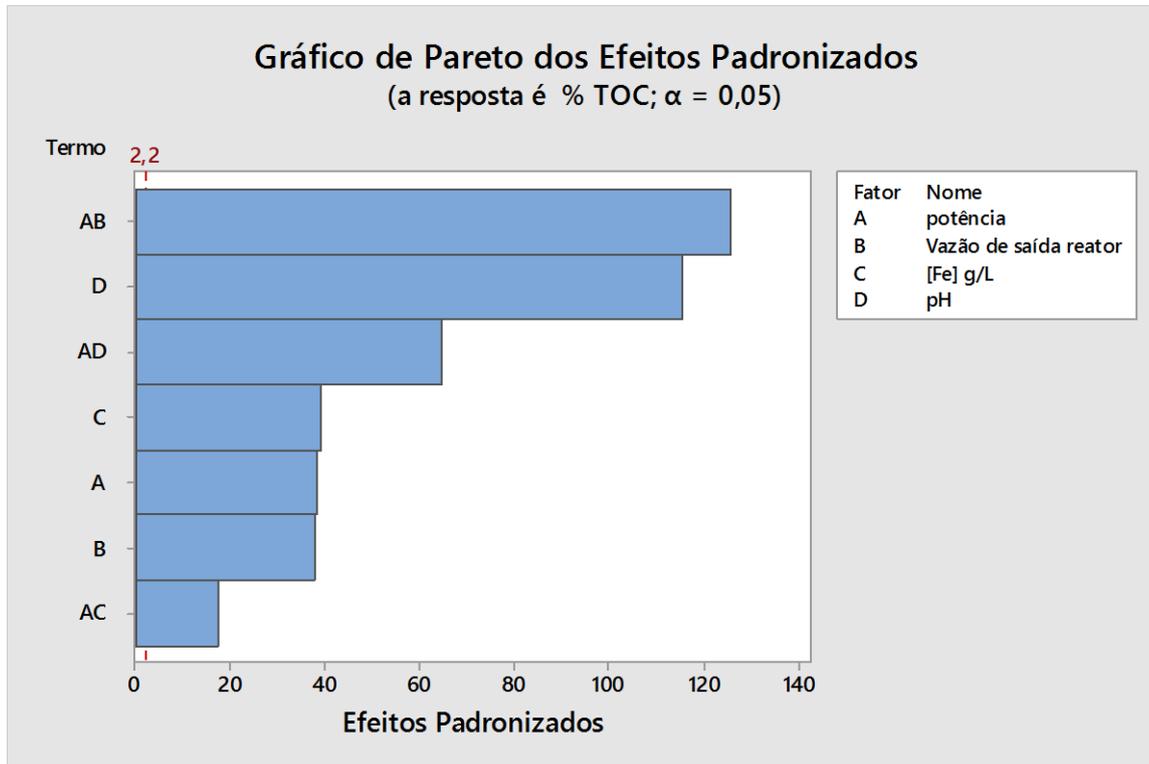
Figura 22 - Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , em relação à percentagem de redução de COT.



Fonte: Próprio autor.

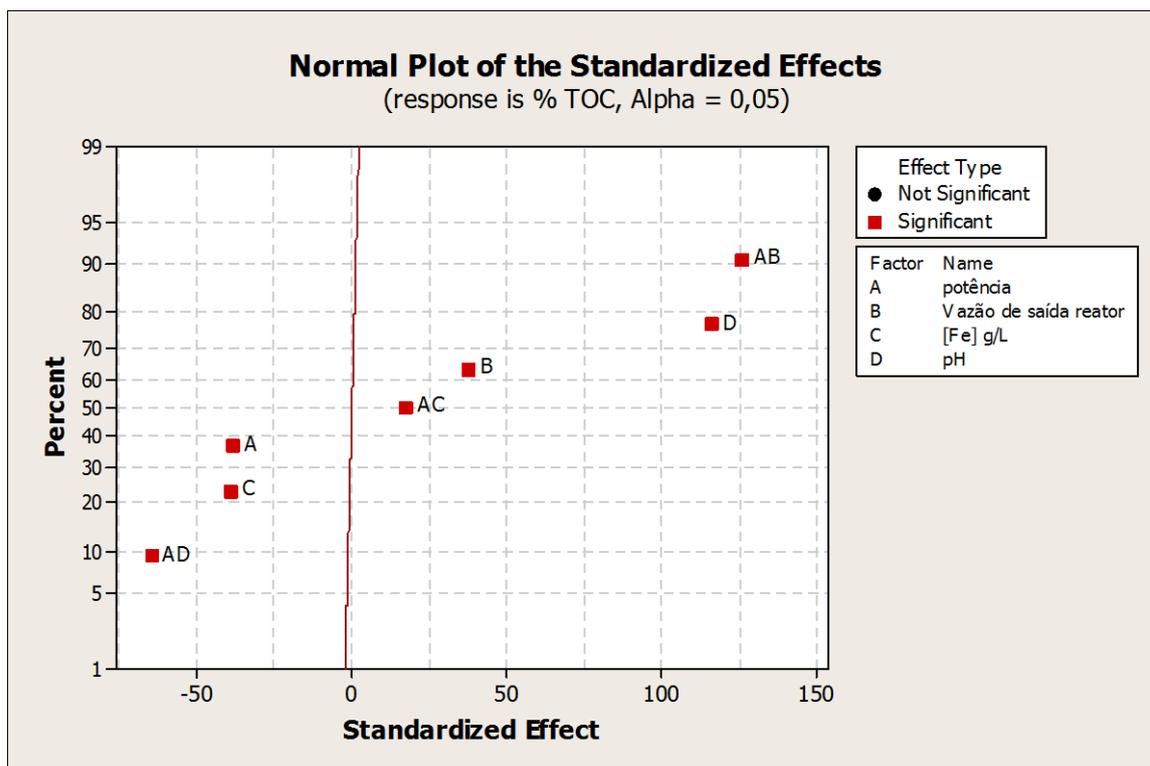
Conforme a figura 22, verifica-se que há interações entre os fatores A (potência do Ozonizador) e B (Vazão de saída do reator), A (potência do Ozonizador) e C (concentração de Fe^{2+}), A (potência do Ozonizador) e D (pH), sendo a interação AB menos significativa, uma vez que as retas se cruzam apenas no prolongamento das mesmas. São observadas também interações entre os fatores B (Vazão de saída do reator) e C (concentração de Fe^{2+}) e entre os fatores B (Vazão de saída do reator) e D (pH), entretanto verifica-se que a interação BD é pouco significativa já que as retas se cruzam apenas no prolongamento das mesmas.

Figura 23 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados, obtidos no planejamento experimental 2^{4-1} na ozonização catalítica do efluente farmacêutico veterinário.



Fonte: Próprio autor.

No Diagrama de Pareto, quaisquer efeitos que se estendam além da linha de referência (2,2) são significativos, com 95% de confiança. Como mostra a figura 23, todos os fatores e suas interações de segunda ordem se mostraram significativos ao processo de ozonização catalítica do efluente veterinário farmacêutico.

Figura 24 - Gráfico de efeitos padronizados.

Fonte: Próprio autor.

A figura 24 vem reafirmar o que já foi mostrado pelo Diagrama de Pareto. Como pode ser observado, tanto os fatores principais quanto suas interações de segunda ordem se mostraram significativos, ao nível de confiança de 95%.

5.3.4 Avaliação de Resíduos

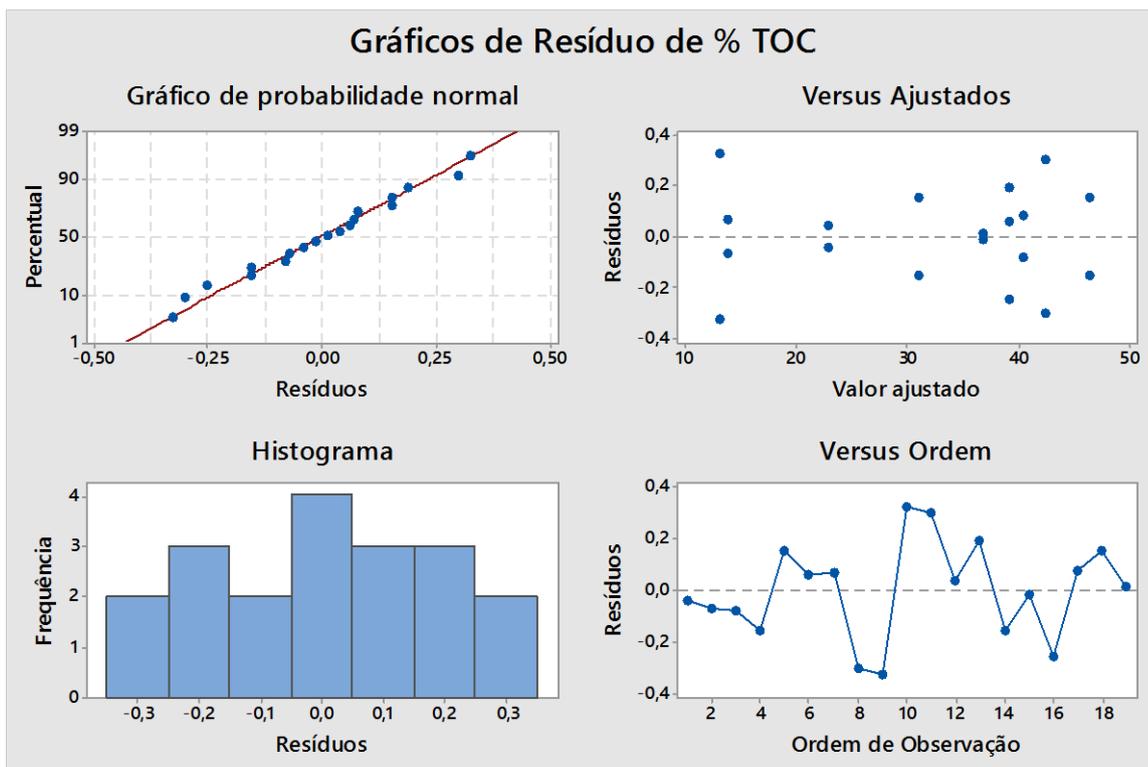
De acordo com o gráfico de probabilidade normal (Figura25), observa-se que os resíduos se aproximam bastante da reta.

Do gráfico de resíduos versus valores ajustados pode-se observar que os resíduos são distribuídos aleatoriamente em torno da reta, o que indica a ausência de erros sistemáticos. Não se observa nenhuma tendência nesse gráfico.

A partir da análise do gráfico de resíduos versus ordem de observação pode-se concluir que os resíduos se distribuem aleatoriamente, não seguindo nenhum padrão, o que comprova a independência entres os erros e a ausência de erros sistemáticos.

E, com base no histograma de resíduos, observa-se que a curva é simétrica.

Figura 25 - Análise residual dos dados obtidos para fator resposta % redução de COT do planejamento fatorial 2^{4-1} para tratamento de efluente farmacêutico veterinário por ozonização catalítica.



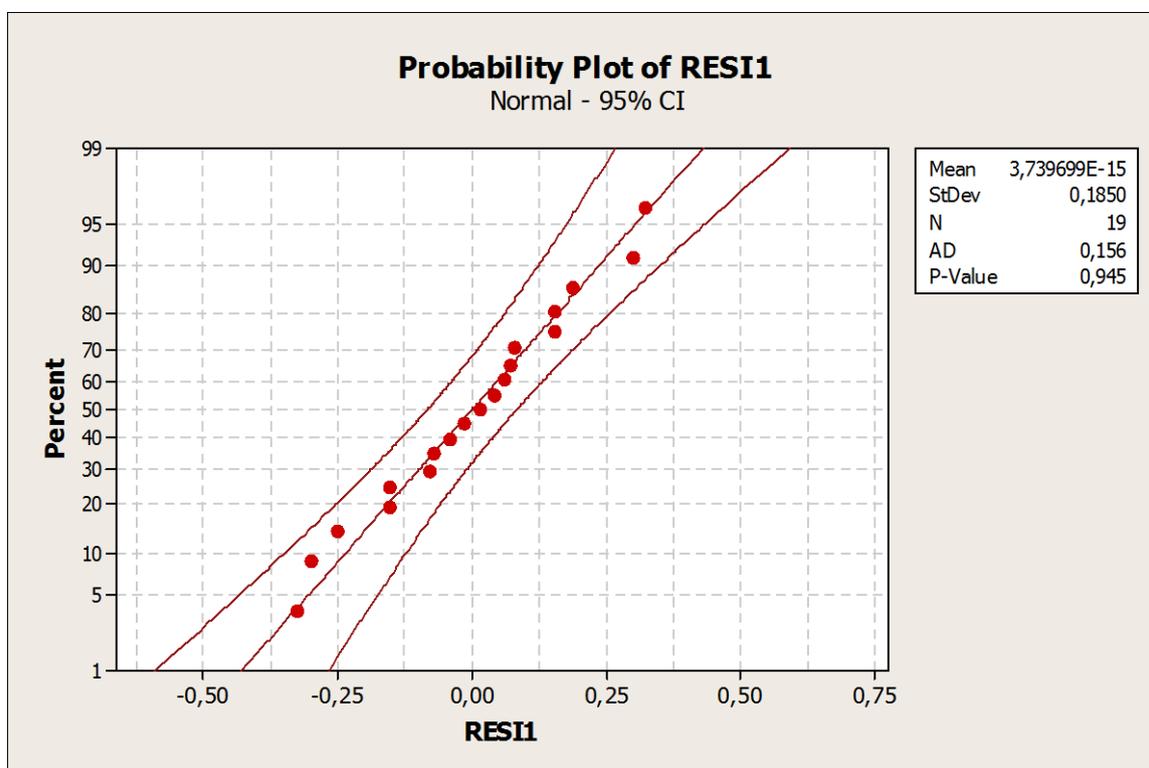
Fonte: Próprio autor.

5.3.5 Verificação de distribuição normal

A fim de confirmar a normalidade dos dados, foi construído um gráfico (Figura 26) de probabilidade normal, a partir do qual se pode verificar que os pontos experimentais analisados possuem um comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003).

A média dos resíduos tendendo a zero, mostra a distribuição aleatória dos resíduos em torno da reta de forma que os resíduos tendem a anular-se.

Figura 26 – Probabilidade normal do percentual de redução de COT dos experimentos do fatorial fracionado 2^{4-1} para tratamento do efluente farmacêutico veterinário por ozonização catalítica.



Fonte: Próprio autor.

5.3.6 Ajuste do modelo

A tabela 13 apresenta os valores dos efeitos e dos coeficientes de ajuste do modelo, obtidos no tratamento do efluente farmacêutico veterinário utilizando planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} .

Tabela 13 - Estimativas dos efeitos e coeficientes para o modelo em função da % de redução do COT obtida no processo de ozonização catalítica do efluente farmacêutico veterinário.

Fonte	Coefficientes	SE*Coefficientes	T	P
Constante	30,929	0,06204	498,54	0,000
A	-2,375	0,06204	-38,28	0,000
B	2,341	0,06204	37,74	0,000
C	-2,424	0,06204	-39,07	0,000
D	7,19	0,06204	115,9	0,000
AB	7,808	0,06204	125,85	0,000
AC	1,085	0,06204	17,49	0,000
AD	-4,014	0,06204	-64,7	0,000
	8,241	0,15613	52,79	

S=0,248153; R-Sq=99,98%; R-Sq(pred)=99,91%; R-Sq(adj)=99,96%

Avaliando o coeficiente de determinação ($R^2 = 99,98\%$), verifica-se que o modelo obtido consegue explicar bem a variação da variável resposta. Em outras palavras, significa que 99,98% da percentagem de redução de COT pode ser descrita ou explicada pela variabilidade dos fatores, e apenas 0,02% é explicado por outros fatores não medidos.

Tabela 14 - Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT.

FATOR	GL	SQ	SMQ	F
A	1	90,25	90,25	1465,57
B	1	87,703	87,703	1424,22
C	1	93,993	93,993	1526,36
D	1	827,138	827,138	13431,92
AB	1	975,31	975,31	15838,14
AC	24	18,836	18,836	305,87
AD	43	257,763	257,763	4185,82
Erro Residual	10	0,62	0,62	
Erro Puro	10	0,62	0,62	
Total	18	2523,19		

GL – Graus de Liberdade

SQ – Soma dos Quadrados

SMQ – Soma Média dos Quadrados

F - Coeficiente calculado pela distribuição Fisher-Snedecor

Fator A- Potência **Fator B**- Vazão de saída **Fator C** – [Fe²⁺] **Fator D** – pH

Com base na análise de variância (ANOVA) mostrada na tabela 14, verifica-se que os quatro fatores (A,B,C e D) são estatisticamente significativos ($F > 2,0$), assim como, as interações entre esses fatores. Segundo Phadke (1989), um valor maior que 2 da estatística F é considerado como um efeito (fator) significativo. O teste F ($F=13431,92$) nos mostra que o fator D (pH) é o que mais influencia na variável resposta (porcentagem de redução de COT). Observa-se também, que embora, os fatores A e C sejam significativos, a interação entre eles atua de forma antagônica, uma vez que o valor de F encontrado para essa interação ($F=305,87$) é menor que o valor apresentado pelos efeitos principais de A e C quando avaliados separadamente, $F=1465,57$ e $F=1526,36$, respectivamente. A partir dessa análise, pode-se verificar que o efeito do Ozônio sozinho, demonstrado pelo fator A na tabela ANOVA, é mais significativo que a interação AC (Ozônio-Ferro), que o foco desse trabalho. Entretanto, essa avaliação não é suficiente para inferir que uma ozonização convencional (sem catalisador) seria mais eficiente, já que se deve levar em consideração a complexidade da

matriz, cujos compostos orgânicos e produtos de transformação podem competir pelos radicais hidroxilas.

A interação de segunda ordem AB se mostrou mais expressiva ($F= 15838,14$) do que os efeitos principais de A e B avaliados separadamente, $F=1465,57$ e $F=1424,22$, respectivamente.

Ainda com relação ao teste F, pode-se concluir que o fator D é 9,2 vezes mais expressivo que o fator A, 9,4 vezes maior que o fator B e 8,8 vezes maior que o fator C.

De forma resumida, o fator que se mostrou mais expressivo foi pH, seguido de concentração de íons de Fe^{2+} , depois potência do Ozonizador e por último Vazão de saída do reator.

Tabela 15 – Valores comparativos entre os percentuais de redução de COT experimental e os preditos pelo modelo ajustado.

Pontos	95% CI		95% PI		Fit Resíduos
	Observados		Preditos		
1	22,5290	23,3110	22,2428	23,5972	0,1755
2	13,4990	14,2810	13,2128	14,5672	0,1755
3	40,1490	40,9310	39,8628	41,2172	0,1755
4	30,6840	31,4660	30,3978	31,7522	0,1755
5	30,6840	31,4660	30,3978	31,7522	0,1755
6	38,8508	39,4892	38,5315	39,8085	0,1433
7	13,4990	14,2810	13,2128	14,5672	0,1755
8	42,1590	42,9410	41,8728	43,2272	0,1755
9	12,7340	13,5160	12,4478	13,8022	0,1755
10	12,7340	13,5160	12,4478	13,8022	0,1755
11	42,1590	42,9410	41,8728	43,2272	0,1755
12	22,5290	23,3110	22,2428	23,5972	0,1755
13	38,8508	39,4892	38,5315	39,8085	0,1433
14	46,0740	46,8560	45,7878	47,1422	0,1755
15	36,4740	37,2560	36,1878	37,5422	0,1755
16	38,8508	39,4892	38,5315	39,8085	0,1433

continua

Continuação					
17	40,1490	40,9310	39,8628	41,2172	0,1755
18	46,0740	46,8560	45,7878	47,1422	0,1755
19	36,4740	37,2560	36,1878	37,5422	0,1755

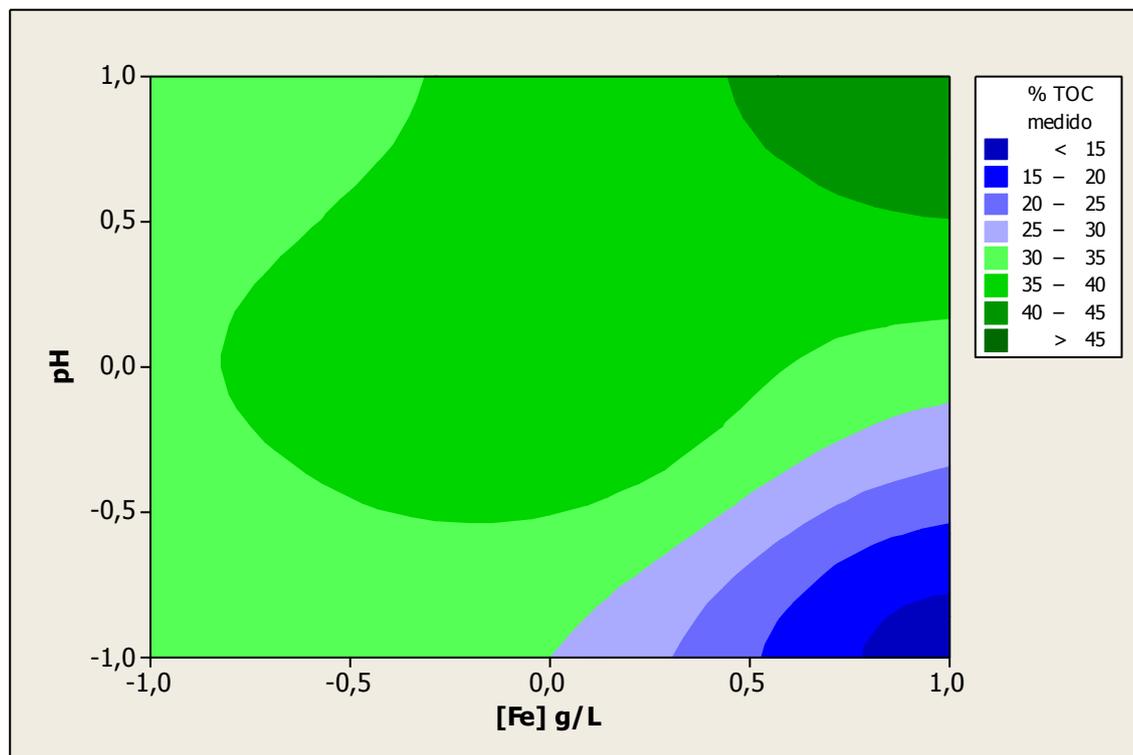
Para uma melhor avaliação do modelo proposto, a Tabela 15 apresenta os valores observados versus os valores preditos pelo modelo.

De acordo com os dados da tabela 15, pode-se concluir estatisticamente que os valores observados e os preditos são similares, o que significa que o modelo real (valores medidos experimentalmente) e o modelo empírico (valores estimados matematicamente) apresentam uma proximidade.

5.3.7 Gráficos de Contorno

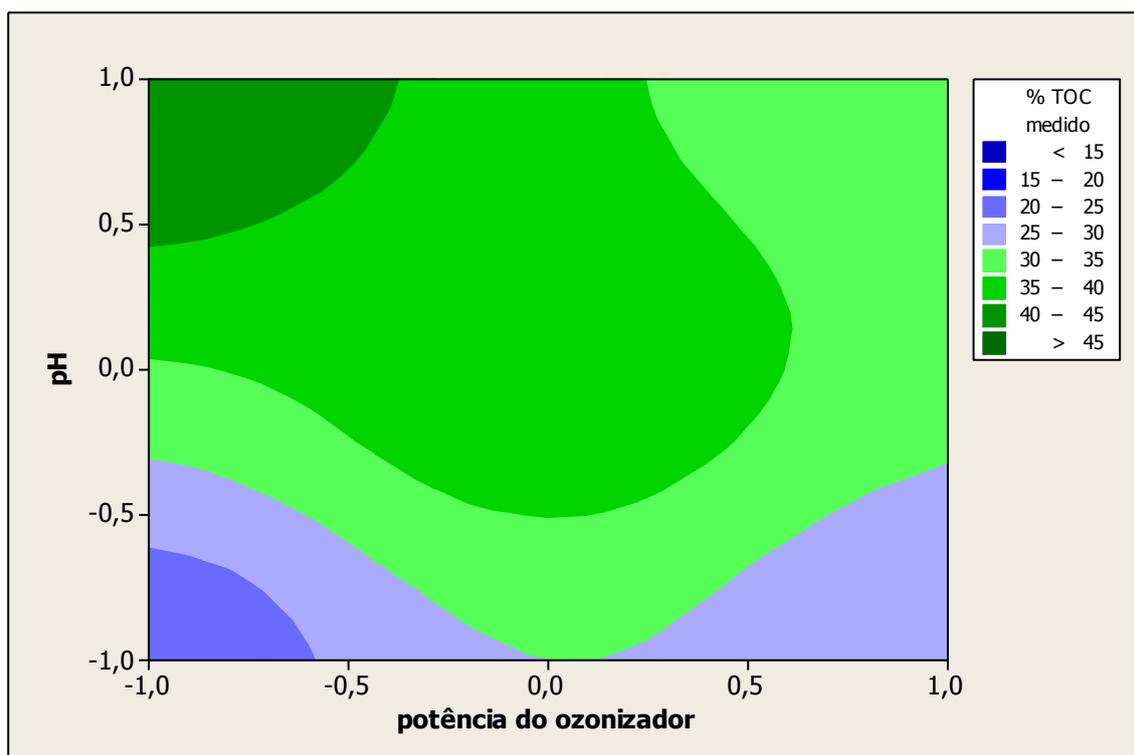
Na figura 27, pode-se observar que o nível alto para pH (4,0) combinado com nível alto de [Fe] g/L (0,5 g/L) são responsáveis por uma redução de COT superior a 45%.

Figura 27 – Superfície de Contorno para percentagem de redução de COT em função pH x $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L.



Fonte: Próprio autor.

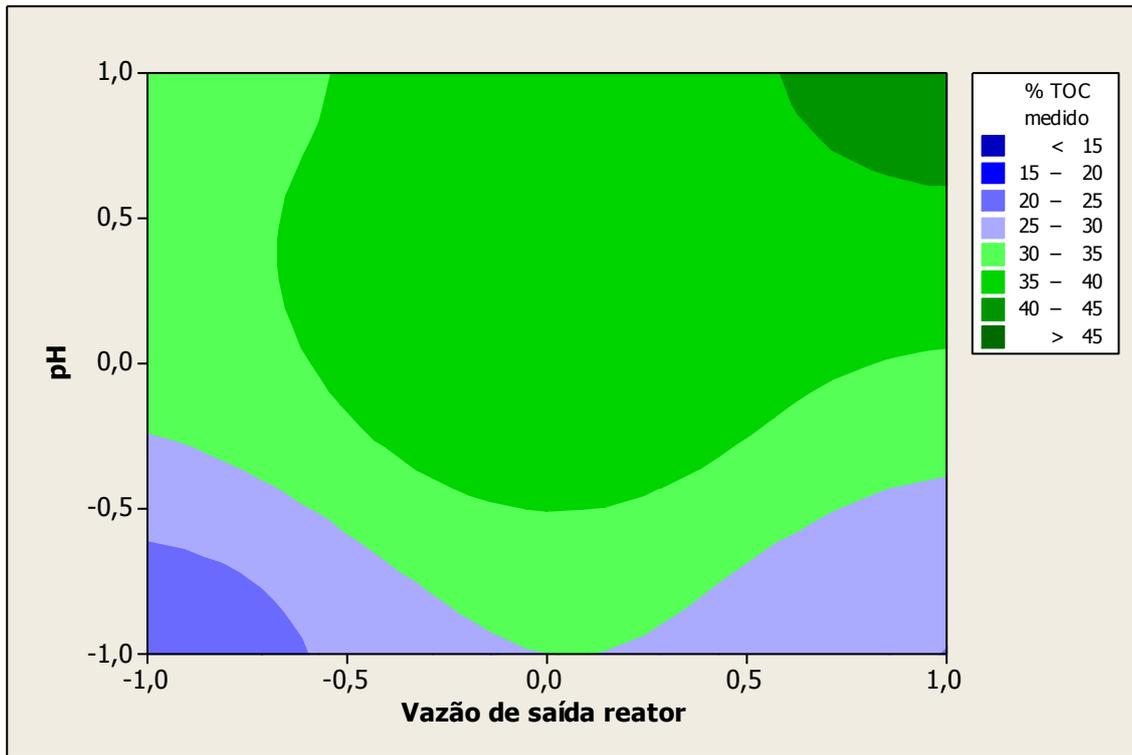
Figura 28 – Gráfico de contorno para redução de COT em porcentagem em função do pH versus Potência do Ozonizador.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 28, os melhores resultados, ou seja, a maior % de redução de COT é verificada quando se combina altos níveis de pH (4,0) com baixos níveis de potência do Ozonizador (32W).

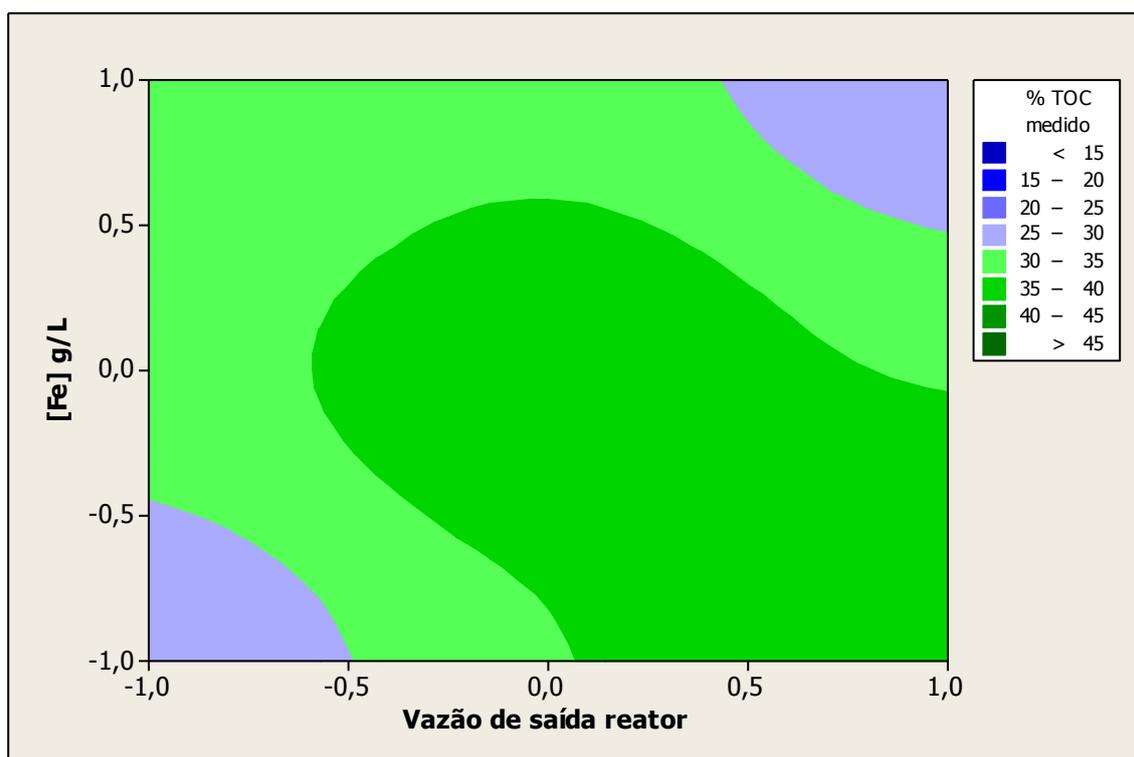
Figura 29 – Gráfico de contorno para % de redução de COT em função do pH versus vazão de saída do reator.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 29, observa-se que a interação entre os fatores pH e vazão de saída do reator apresenta maior influência sobre a variável resposta quando combinados nos seus níveis mais altos, ou seja, pH=4,0 e vazão de saída do reator=2,46L/h.

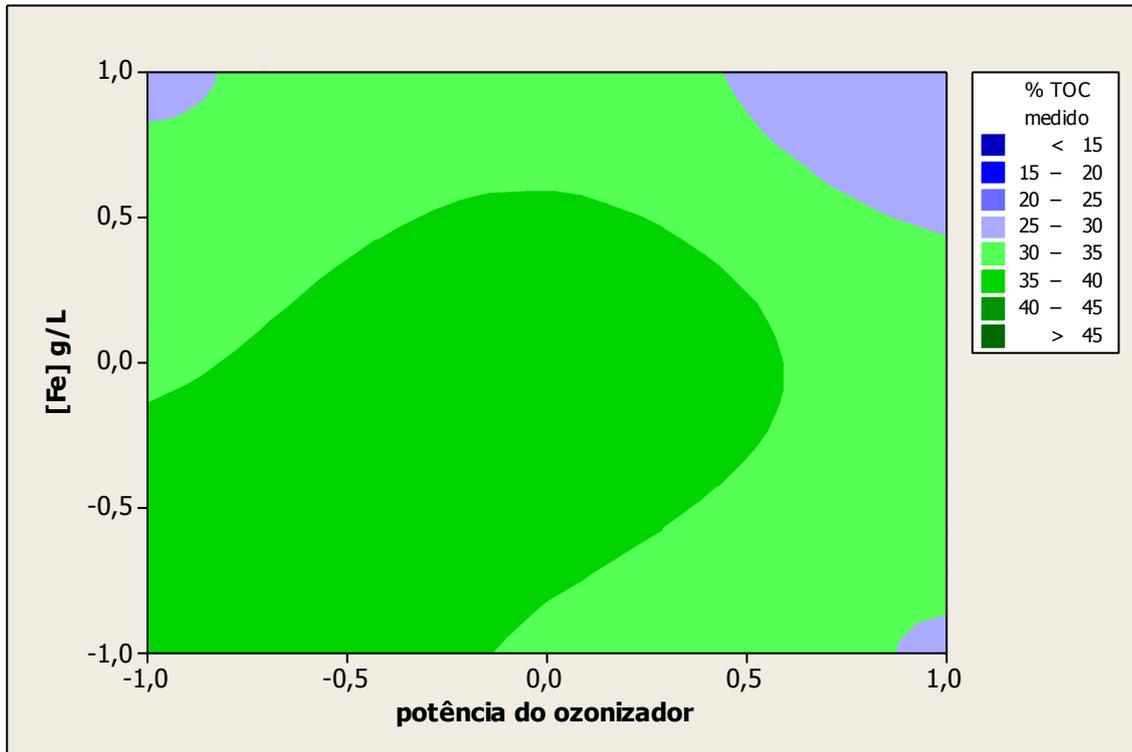
Figura 30 – Superfície de contorno para % de redução de COT em função de $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L versus vazão de saída do reator.



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na figura 30, concentrações mais baixas e medianas de Fe^{2+} (0,1 e 0,3 g/L) em conjunto com vazões medianas e mais altas de saída do reator (1,85 e 2,46 L/h) são as interações que influenciaram de forma mais positiva na variável resposta. Entretanto, com essa configuração não se obtém os melhores resultados de % de redução de COT.

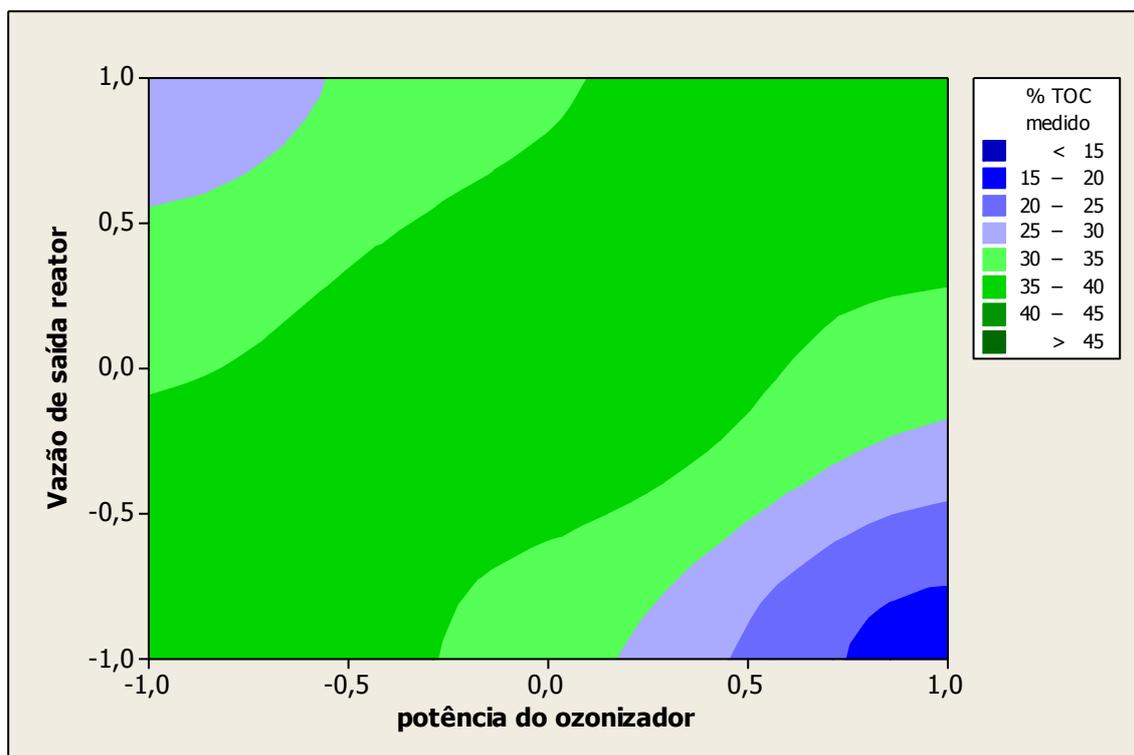
Figura 31 – Superfície de contorno para % de redução de COT em função de $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L versus potência do ozonizador.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 31, representada pela porcentagem de redução de COT em função da concentração de Fe^{2+} e potência do ozonizador, observa-se que há uma interação positiva entre esses fatores, de forma que combinando baixos níveis de $[\text{Fe}^{2+}]$ (0,1 g/L) e potência do ozonizador (32W) ou médios níveis de $[\text{Fe}^{2+}]$ (0,3 g/L) e médios níveis de potência do ozonizador (56W), obtém-se resultados de % de redução de COT em torno de 40%.

Figura 32 – Superfície de contorno para % de redução de COT em função de vazão de saída do reator versus potência do ozonizador.



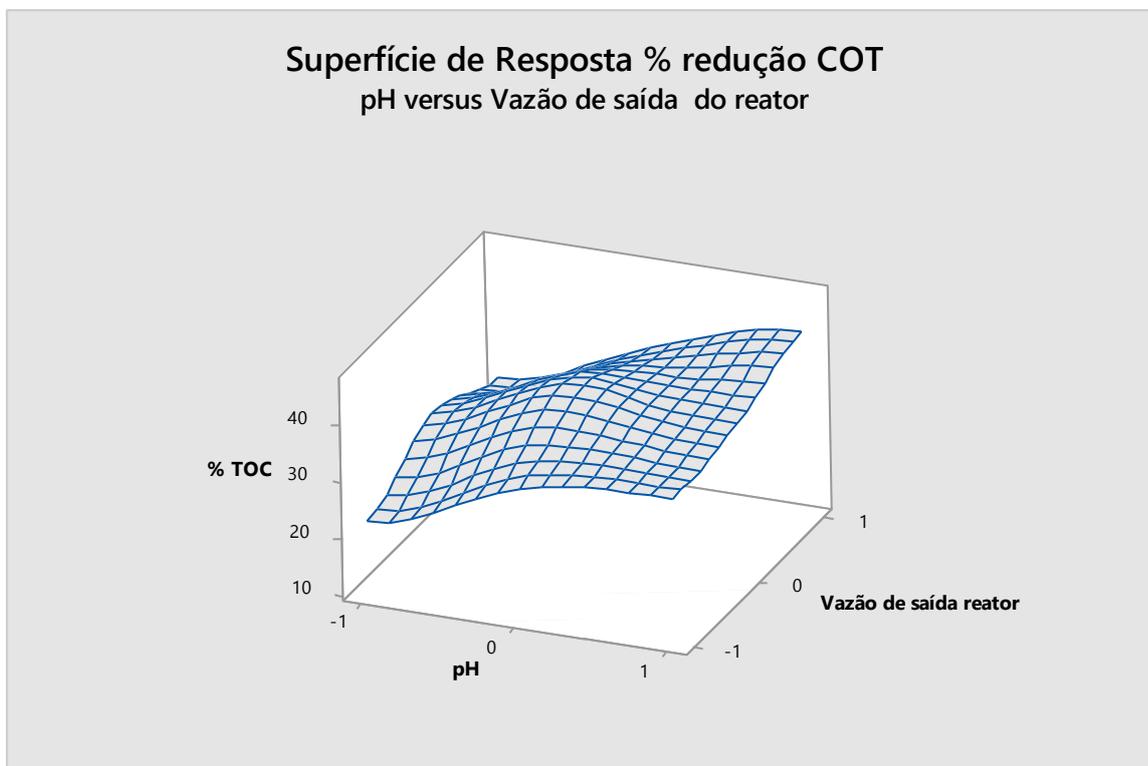
Fonte: Próprio autor.

De acordo com a figura 32, combinações nos níveis baixos de potência (32W) e vazão de saída do reator (1,23L/h), níveis médios de potência (56W) e vazão de saída do reator (1,85 L/h) e níveis altos de potência e vazão de saída influem da mesma forma sobre a variável resposta. Ou seja, essa interação provoca uma % de redução de COT em torno de 35 a 40%.

5.3.8 Gráficos de Superfície de Resposta

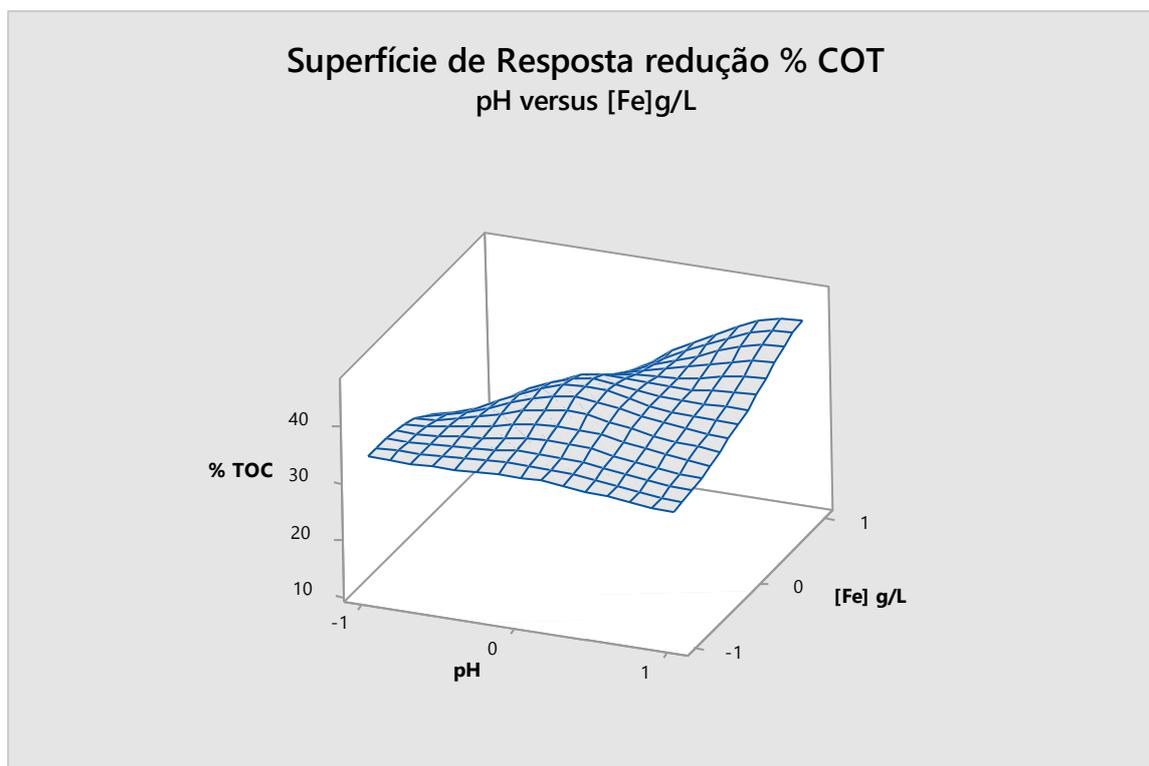
Analisando a superfície de resposta da % porcentagem de redução de COT para os fatores pH e vazão de saída do reator (figura 33), observa-se que os melhores resultados são alcançados quando se ajusta o pH no nível mais alto (4,0) e a vazão de saída também no nível mais alto (2,46 L/h).

Figura 33 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de pH versus vazão de saída do reator.



Fonte: Próprio autor.

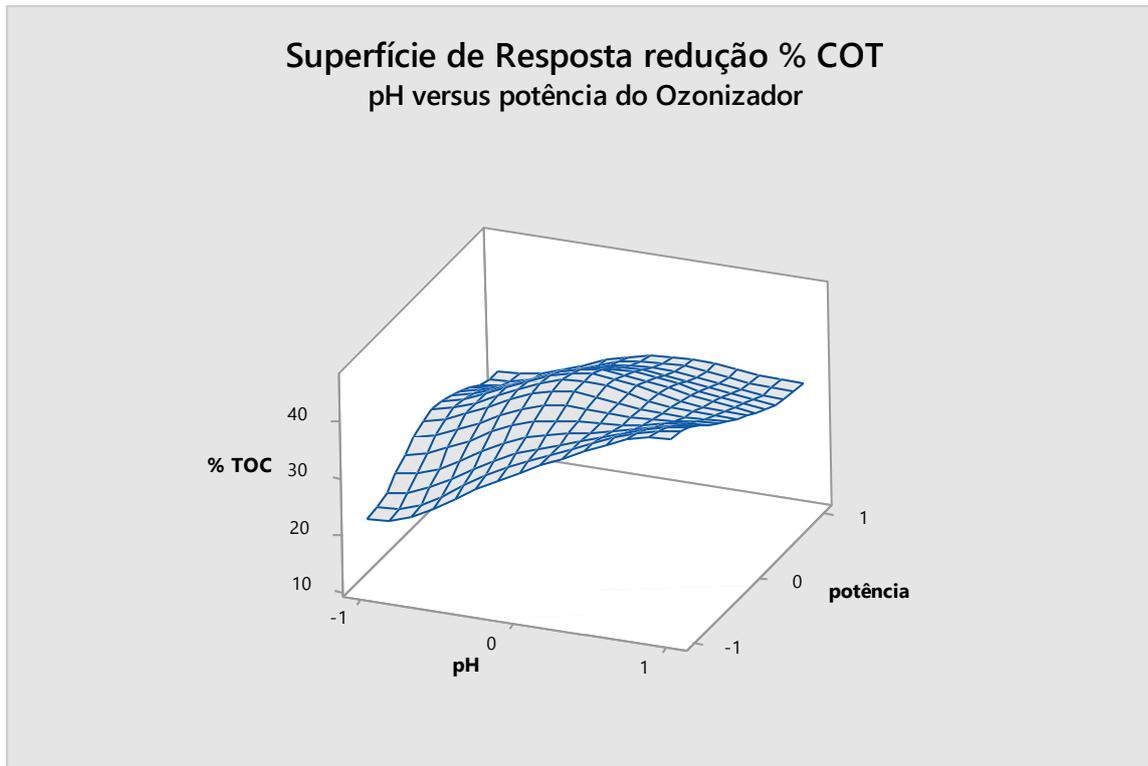
Figura 34 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de pH versus $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L.



Fonte: Próprio autor.

Com base na figura 34, pode-se verificar que a percentagem de redução de COT foi beneficiada por valores mais altos de pH e $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L, ou seja, pH ajustado em 4,0 e $[\text{Fe}^{2+}]$ ajustada para 0,5 g/L.

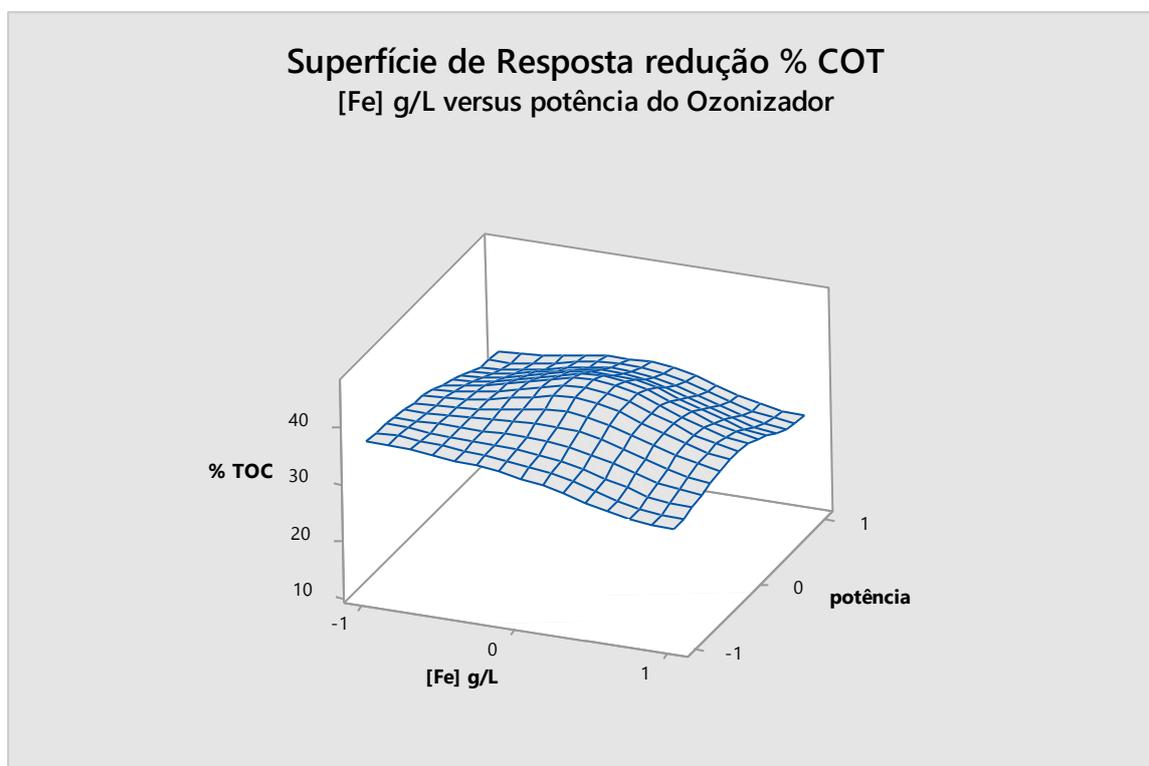
Figura 35 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de pH versus potência do ozonizador.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 35, observa-se que altos níveis de pH (4,0) aliados a baixos níveis de potência do ozonizador (32W) garantem um boa resposta em termos de % de redução de COT.

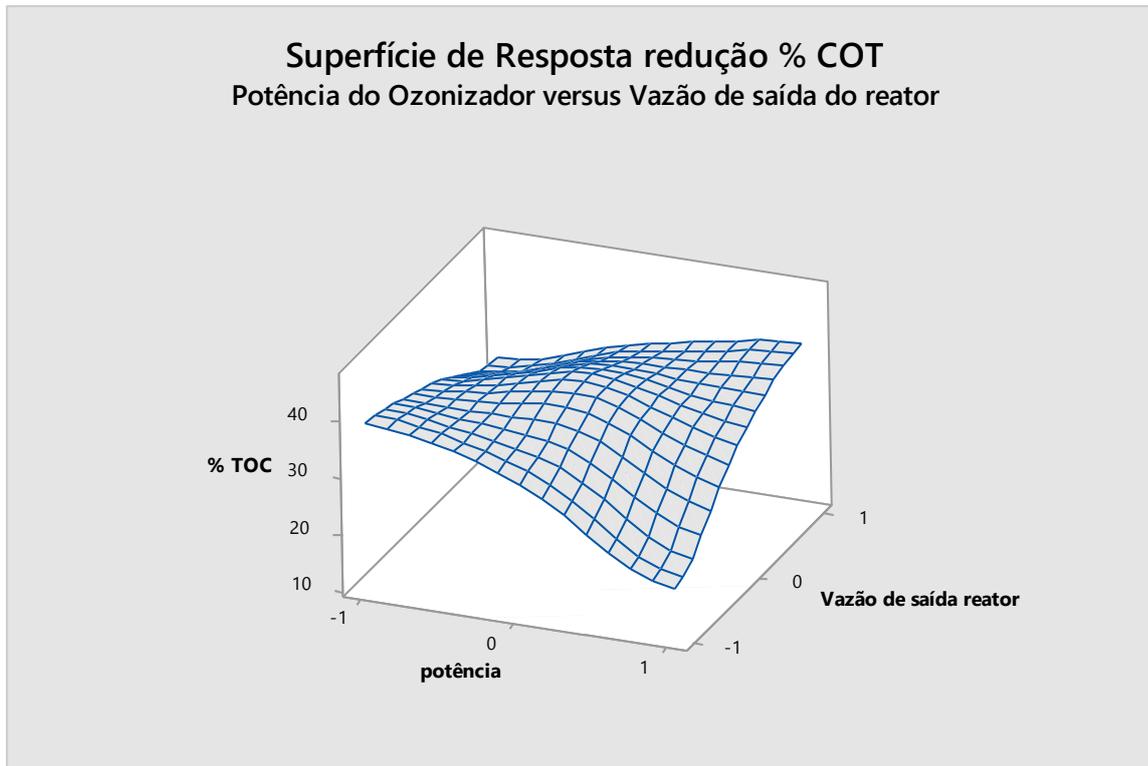
Figura 36 - Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função de $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L versus potência do ozonizador.



Fonte: Próprio autor.

A figura 36, que avalia a influência da concentração de Fe^{2+} e potência do ozonizador na remoção de COT em porcentagem, mostra que a combinação desses fatores ajustados no nível central ($\text{Fe}^{2+}=0,3$ g/L e potência do ozonizador=56W) alcança melhores resultados da variável resposta.

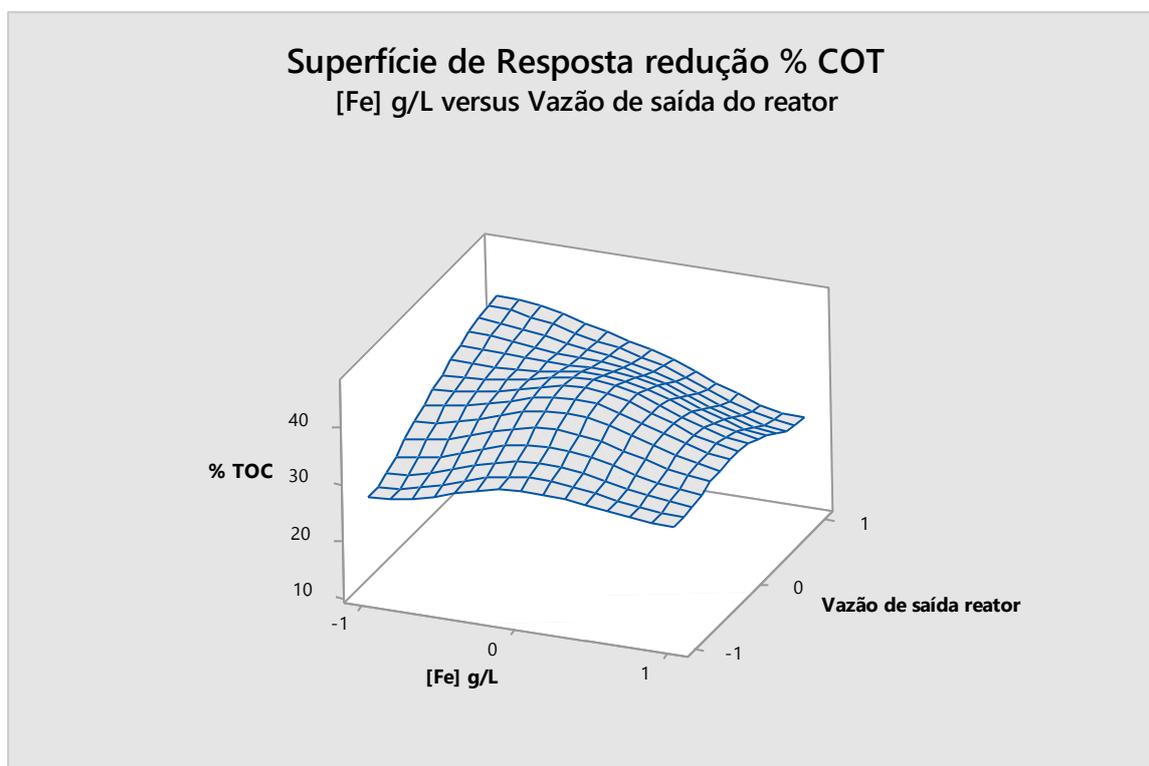
Figura 37 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função da potência versus vazão de saída do reator.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a figura 37, melhores resultados de remoção de COT (%) são observados quando se combina potência e vazão de saída do reator nos pontos centrais (potência=56W e vazão de saída do reator=1,85 L/h).

Figura 38 – Gráfico de superfície de resposta para % de redução de COT em função da $[Fe^{2+}]$ g/L versus vazão de saída do reator.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 38, observa-se que combinação do nível baixo da $[Fe^{2+}]$ (0,1 g/L) com nível alto de vazão de saída do reator (2,46 L/h) proporciona resultados acima de 40% para remoção de COT (%). A combinação desses fatores no ponto central (concentração de $Fe^{2+}=0,3$ g/L e vazão de saída do reator=56W) também provoca bons resultados na remoção de COT (%).

5.3.9 Experimentos para Otimização do tratamento após planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}

Após avaliação dos resultados obtidos no tratamento do efluente farmacêutico veterinário, por meio do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , buscou-se a máxima degradação desse efluente e a otimização dos níveis do processo de ozonização catalítica.

Dessa forma, utilizou-se a tabela 16 para realização de novos experimentos que comprovassem o que a avaliação estatística dos dados estava apontando. Segue a tabela 16 com os resultados obtidos nos experimentos de confirmação.

Tabela 16– Resultados de percentagem de redução de COT para a configuração de otimização entre os níveis dos fatores.

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D	% Redução de COT
1	4,0	0,1	1,85	7,0	55,24%
2	4,0	0,3	1,85	7,0	49,39%
3	4,0	0,5	1,85	7,0	49,16%
4	4,0	1,0	1,85	7,0	46,84%

Fator A – pH **Fator B** – [Fe] g/L **Fator C** – vazão de saída do reator

Fator D – potência do ozonizador

O experimento 1, comprovou a otimização dos níveis dos fatores estudados, uma vez que foram encontrados resultados melhores em termos de redução de COT, 55,24%.

Para o melhor resultado, ou seja, maior % de redução de COT (configuração do experimento 1) foi executado outro experimento em duplicata com essa mesma configuração, obtendo como resultado médio 54,66% de remoção de COT. Sendo assim, pode-se dizer que essa configuração está validada.

5.3.10 Caracterização do efluente tratado

A tabela 17 mostra os resultados analíticos utilizados para caracterização do efluente após melhor condição de tratamento.

Tabela 17– Resultados das análises obtidas na caracterização do efluente tratado na melhor condição experimental.

Parâmetros	Característica	Padrões de Lançamentos *
Aspecto	Límpido	-
Turbidez (NTU)	9,8	Ausência
pH	7,8	5,0 - 9,0
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	1.220,5	-
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	---	60
DBO ₅ /DQO	---	-
COT (mg L ⁻¹)	201	-
Ferro (mg L ⁻¹)	120,18	15,0
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	< 2,0	50,0
Fenol (mg L ⁻¹)	0,5	0,5
Cobre (mg L ⁻¹)	0	1,0
Manganês solúvel (mg L ⁻¹)	2,94	1,0
Fluoreto (mg L ⁻¹)	< 0,10	10,0
Selênio (mg L ⁻¹)	0	0,02
Cobalto (mg L ⁻¹)	0,59	-
Arsênio (mg L ⁻¹)	< 0,001	0,2
Bário (mg L ⁻¹)	< 0,5	5,0
Boro (mg L ⁻¹)	< 0,5	5,0
Cádmio (mg L ⁻¹)	0,005	0,2
Chumbo (mg L ⁻¹)	< 0,05	0,5
Cianeto (mg L ⁻¹)	< 0,005	0,2
Cromo Total (mg L ⁻¹)	0,1	5,0
Cromo Hexa (mg L ⁻¹)	< 0,05	0,1
Estanho (mg L ⁻¹)	< 0,01	4,0
Material Sedimentável	1,0	1,0

continua

continuação		
Parâmetros	Característica	Padrões de Lançamentos *
Níquel (mg L ⁻¹)	0,10	2,0
Mercúrio (mg L ⁻¹)	<0,0001	0,01
Prata (mg L ⁻¹)	< 0,01	0,02
Zinco (mg L ⁻¹)	2,86	5,0
¹ ST (g L ⁻¹)	5,156	-
² STF (g L ⁻¹)	2,817	-
³ STV (g L ⁻¹)	1,315	-

¹ST – Sólidos Totais, ²STF – Sólidos Totais Fixos, ³STV – Sólidos Totais Voláteis

*Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos: ANEXO A e B, Artigo 18 CETESB e resolução CONAMA 430/11, respectivamente. (-) Não especificado

Observa-se, por meio da tabela 14, a caracterização do efluente farmacêutico veterinário após tratamento na configuração que trouxe melhor resultado de remoção de COT (%)

Os resultados de óleos e graxas, Fenol, Cobre, Selênio, Fluoreto, Arsênio, Cádmio, Chumbo, Bário, Boro, Cromo total, Cromo hexa, Estanho, material sedimentável, Mercúrio, Níquel, Prata, Zinco e Cianeto são inferiores ao estipulado pela legislação, ou seja, para estes parâmetros o efluente está adequado para descarte conforme o padrão de lançamento. Entretanto, observa-se que os resultados de Ferro e Manganês ainda estão acima do estabelecido pelo padrão de lançamento. Esses valores elevados podem ser atribuídos ao fato de que o efluente tratado não foi submetido à elevação de pH a fim de precipitar o Ferro adicionado como catalisador, acredita-se que a presença de Manganês possa ser justificada como impureza do Ferro utilizado para tal tratamento.

As Legislações Federal e do Estado de São Paulo não têm definidos valores de DQO e COT para descarte de efluentes nos corpos receptores, estabelece apenas valores para DBO. Mesmo depois de submetido a tratamento por ozonização catalítica e alcançando uma redução da carga orgânica em torno de 55% e a degradação dos ativos Triclabendazol e Fenbendazol, em 71,24% e 95,68%, respectivamente, não foi possível realizar análise de DBO desse efluente, o que indica a persistência da toxicidade desse efluente. Essa toxicidade pode ser atribuída aos ativos farmacêuticos presentes nesse efluente, que mesmo em concentrações reduzidas podem causar ação biocida.

Figura 39 – Amostra de Efluente tratado.



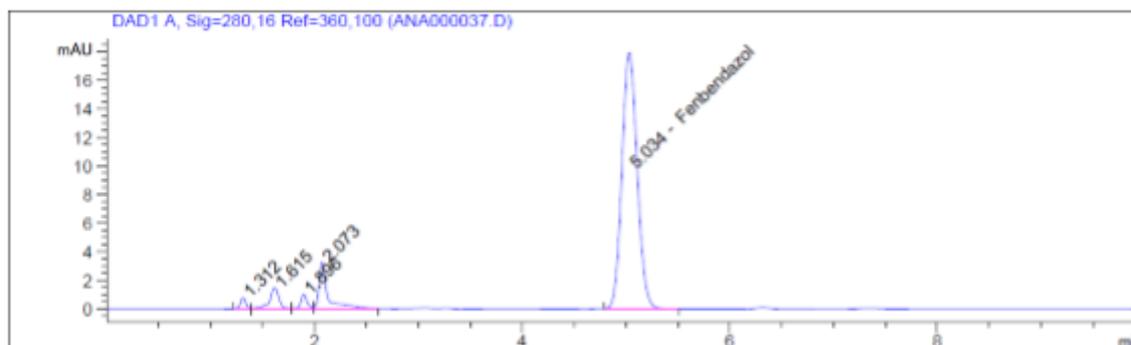
Fonte: Próprio autor.

5.3.11 Análise Cromatográfica

5.3.11.1 Degradação do ativo Fenbendazol

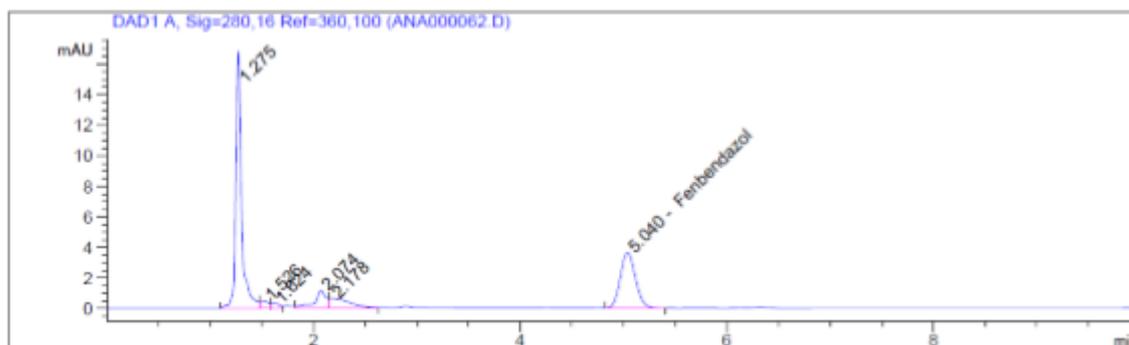
As figuras 40 e 41 mostram os cromatogramas do efluente *in natura* e do efluente tratado na configuração em que se obteve a maior porcentagem de redução de COT.

Figura 40 – Cromatograma do efluente farmacêutico veterinário *in natura*.



Fonte: Próprio autor.

Figura 41 – Cromatograma do efluente tratado, melhor condição de remoção de COT.



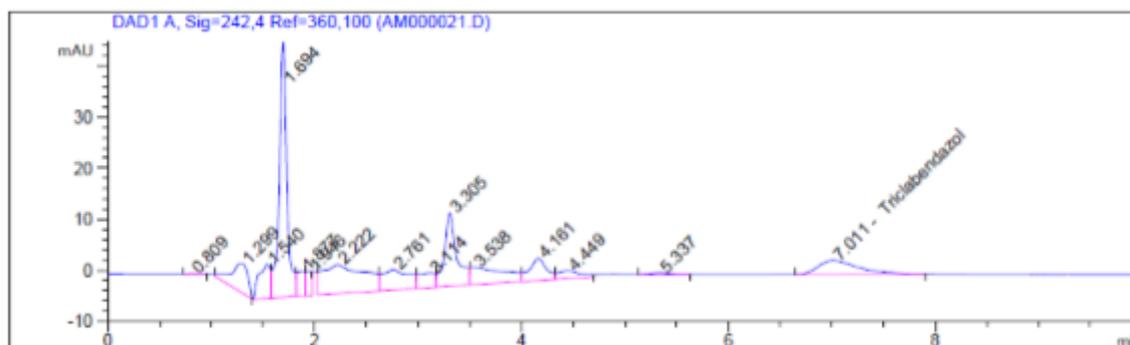
Fonte: Próprio autor.

Os cromatogramas evidenciam que a redução de COT em porcentagem foi acompanhada da degradação do Fenbendazol. Nota-se comparando a figura 40 com a figura 41, uma redução na intensidade do sinal do pico (mAU) e conseqüente redução da área do pico desse ativo. Comparando-se as áreas encontrou-se uma degradação do ativo em torno de 71,24 %.

5.3.11.2 Degradação do ativo Triclabendazol

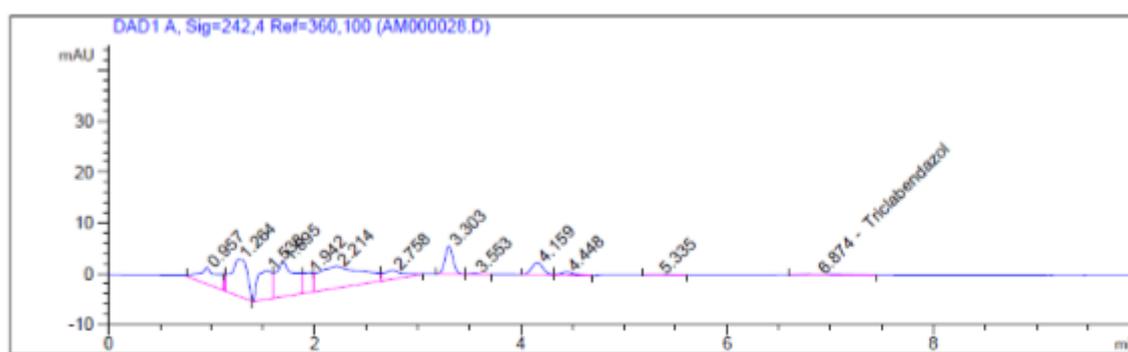
As figuras 42 e 43 mostram os cromatogramas do efluente *in natura* e do efluente tratado na configuração em que se obteve a maior porcentagem de redução de COT.

Figura 42 – Cromatograma do efluente farmacêutico veterinário *in natura*.



Fonte: Próprio autor.

Figura 43 – Cromatograma do efluente tratado, melhor condição de remoção de COT.



Fonte: Próprio autor.

Os cromatogramas evidenciam que a redução de COT em porcentagem foi acompanhada da degradação do Triclabendazol. Nota-se comparando a figura 42 com a figura 43, uma redução na intensidade do sinal do pico (mAU) e conseqüente redução da área do pico desse ativo. Comparando-se as áreas encontrou-se uma degradação do ativo Triclabendazol em torno de 95,68 %.

6 CONCLUSÕES

Na primeira etapa desse trabalho, depois de testados 3 reatores chegou-se a conclusão que a configuração mais apropriada foi a relatada para o reator 3, o qual tem um módulo para quebra da espuma e retorno da espuma sob forma Líquida para o reator, facilitando assim o controle do grande volume de espuma gerado.

Apesar de alcançados resultados satisfatórios, a proposta inicial de se utilizar ozonização catalítica homogênea não foi atingida, já que quando adicionado Fe^{3+} há formação de grande quantidade de precipitado, o que caracteriza um sistema heterogêneo. Para solucionar tal problema, no planejamento fatorial fracionado utilizado na segunda etapa desse trabalho, substituiu-se o Fe^{3+} por Fe^{2+} , foi utilizado como catalisador solução de Sulfato Ferroso.

Na segunda etapa da pesquisa, com a utilização do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} foi possível identificar os fatores mais significativos na porcentagem de redução de COT. Verificou-se que todos os fatores (pH, vazão de saída do reator, potência do ozonizador e $[\text{Fe}^{2+}]$ g/L) se mostraram significativos, sendo o pH o fator mais significativo ($F=13431,92$). E, a melhor redução na porcentagem de TOC obtida foi 46,14%.

Uma vez realizados os testes preliminares e avaliados os resultados obtidos no planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , testou-se uma nova configuração dos níveis dos fatores, sugerida pela avaliação estatística, na qual foi alcançada a redução de porcentagem do TOC de 55,24%.

Em função dos resultados encontrados, pode-se concluir que a Ozonização Catalítica se mostrou um meio promissor de tratamento do efluente farmacêutico veterinário, uma vez que foi alcançada redução de COT em torno de 55%, degradação do ativo Fenbendazol em torno de 71,24% e do ativo Triclabendazol em torno de 95,68%. Entretanto, mesmo atingindo um bom resultado, esse efluente não está adequado para descarte ou mesmo tratamento biológico, uma vez que houve a persistência de toxicidade.

Após tratamento, o efluente apresentou resultados de caracterização físico-química adequados para descarte, segundo padrões de lançamento preconizados pelas Legislações vigentes, com exceção do teor de Ferro e Manganês que estiveram acima do permitido. E, a DBO que não pode ser determinada, devido à toxicidade ainda existente nesse efluente.

REFERÊNCIAS

- ADDAMO, M; AUGUGLIARO, V; GARCÍA-LOPEZ, E; LODDO, V; MARCÍ, G; PALMISANO, L. *Catal. Today* 107-108, 612, 2005.
- AGUIAR, D.T.; GIUDICI, R.; WILL, I.B.S. **Sistema de degradação de efluentes industriais contendo polímeros utilizando o processo UV/H₂O₂**. PIC-EPUSP, n. 3, 2006.
- AITKEN, M. D.; MASSEY, I. J.; CHEN, T.; HECK, P. E. *Wat. ReS.* v.28, pg.1879, 1994.
- ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH, H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 288–294, 2008.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 8, p. 818-824, 2004.
- ALMEIDA, E.; DURAN, N.; In: FÓRUM DAS UNIVERSIDADES PÚBLICAS PAULISTAS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS, 2003, São Pedro, Brasil.
- AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J.R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v. 153, p. 191– 197, 2007.
- ALTURKMANI, A. Anaerobic Treatment of Whey in Stirred Batch Reactor In: DAIRY Industry Effluents Treatment, 2006. Homs Dairy Company Publication, 2006. Disponível em: <http://www.homs-dairy.com> Acesso em: 11 jan. 2012.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; *Catal. Today*, v. 53, 1999.
- APHA-AWWA. **Standart methods for examination of water and wastewater**. 20.ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.
- 0- ARIEL, T.; LOUDES, V.; WILLY, M. L.; LOSA, M. M. Determination of the antihelmintic efficacy of albendazole and fenbendazole in *Moniezia expanza* (Rudolphi 1810) & *Thysanosoma actinioides* (diesing 1834) (Cestoda: Anoplocephalidae) in Creole ovinos infected naturally in a stay of the community of Comanche, Country Pacajes Department of The La Paz, Bolivia. *Journal of the Selva Andina. Research Society* v. 1, n.1, p.2-16,2011.

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, 818-824, 2004.

- AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios (nota técnica)**. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 295 – 304, 2006.

- AUGUGLIARO, V, ET AL. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. **Appl. Catal**, v.69, p. 323-340, 1991.

- ARSLAN, I; AKMEHMET BACIOGLU, I; TUHKANEN, T. *Water Sci. Technol.*, v.42, p.13, 2000.

- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117/130, 2008.

- BAE, T. H.; HAN, S. S.; TAK, T. M. Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 2, p. 221 – 231, 2003

- BALDANI L.A., SOUSA R.V.; MIGUEL A.G. **Farmacologia dos principais antiparasitários de uso na medicina veterinária**. Lavras, UFMG, 1999, 39p.

- BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 226–230, 2008.

- BATES, H. G. C.; URI, N.; **J. Amer. Chem. Soc.**, v.75, p. 2754, 1953.

- BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S. Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos dedifusão gasosa. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p.125-130, 2009

- BILA, D. M.; DEZZOTTI, M. *Fármacos no meio ambiente.*, v. 26, n. 4, p.523-530, 2003.

- BOXALL, A. B. A.; FOGG, L. A.; BLACKWELL, P. K. Veterinary medicines in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol*, v.180, p.1–91, 2004.

- BOXALL, A.B.A. The environmental side effects of medication. **EMBO Rep.**, v. 5, p.1110-1116, 2004.

- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 1993.

- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; *J. Phys. Chem.*, v.17, p.513, 1988.

- BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. Como fazer experimentos. Campinas: Editora Unicamp, 2003, 401p.

- CANTON, C; ESPLUGAS, S; CASADO, J. **Appl. Catal.**, v.43, p.139, 2003.

- CAPANEMA, L. X. L.; VELASCO, O. M.; SOUZA, J. O. B.; NOGUTTI, M. B. **Panorama da indústria farmacêutica veterinária**. BNDES Setorial, n. 25, p. 157-174, mar. 2007.

- CAPLETON, A.C.; COURAGE, C.; RUMSBY, P.; HOLMES, P.; STUTT, E.; BOXALL, A.B.A.; LEVY, L.S. Prioritising veterinary medicines according to their potencial indirect human exposure and toxicity profile. **Toxicol. Lett.**, v.163, p.213-223, 2006.

- CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.

- CARNEIRO, L. M. **Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena-SP, p. 37, 2007.

- CARR, S.A.; BAIRD,R.B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. **Water Research**, v. 34, n.16, p. 4036-4048, 2000.

- CARROCCI, J. S. **Aplicação de catálise heterogênea com TiO₂ fotoirradiada por luz solar como pré-tratamento da vinhaça para posterior tratamento biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena, 2009.

- CARVALHO, E. V.; FERREIRA, E.; MUCINI, L.; SANTOS, C. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia** v.22, n.1-2, p.1-8, 2009.
- CARVALHO, R. O.; ARAÚJO, J. V. Eficácia do fembendazol e do pamoato de pirantel sobre nematóides intestinais de cães. **Revista Ceres** v.56, n.3: p.303-307, 2009.
- CASTILHO JUNIOR, A. B. **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água; prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2006.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical. **Biodegradability. Wat. Res.**, v.35., n.4, p.1047, 2001.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis de qualidade das águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#dbo>>, Acesso em: 09 fev. 2010.
- COOKSON Jr, J. T. **Biodegradation Engineering– Design and Application**. McGraw-Hill. 1995, 134p.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. CONAMA Nº 357: disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: < www.mma.gov.br/port/conama >. Acesso em: julho de 2012.
- CORDI, S., ASSALIN, M.R., DIEZ, M.C. E DURAN, N. Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetros físico-químico e biológicos. **Engenharia Ambiental**. Espírito Santo do Pinhal, v.5, n.1, p. 97-115, jan/abr 2008.
- DA COSTA, M. F.; NETTO, A. D. P.; Desenvolvimento e aplicação de métodos para a determinação de ivermectina em medicamentos de uso veterinário. **Quim. Nova**, v.15, p. 1-7, 2011.
- DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.

- DAVIS, S.; BURNS, R. G.; **Biodegradation**, v.5, p.13, 1994.

- DEETH, C.L.I.F.; TAMINE, A Y. Yogurt: Nutritive and therapeutic aspect. **Journal of Food Protection**, v. 44, n.1, p.78, 1981.

- DEZOTTI, M.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; DURÁN, N. J. **Biotechnol.** v.43, p.161, 1995.

- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: ELIMINACIÓN de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. La Plata: Rede CYTED, 2001.Cap. 1.

- ENRIQUEZ, M. R.; SHAHIM, N.; BAZÚA, C. D.; LANG, J.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology. **Solar Energy**, v. 77, p. 491 – 501, 2004.

- FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada otratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004

- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT database, 2006. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/faostat/collections?subset=agriculture>>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2012.

- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUTOTA, L. T; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Quim. Nova**, v.23, p.504, 2000.

- GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- GENNARI, S. M., KASAI, N.; PENA, H. F. J.; CORTEZ, A. Ocorrência de protozoários e helmintos em amostras de fezes de cães e gatos da cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Parasitologia Veterinária**, v.6, p. 365, 1997.

- GOBLOS, S. Sz, PORTORO, P., BORDÁS, D., Kálmán, M., KISS, I., Comparison of the effeciveness of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment, **Renewable Energy** v.33, p.960-965, 2008.

- GONZÁLEZ, O., ESPLUGAS, M., SANS, C., TORRES, A. ESPLUGAS, S. Performance of a Sequencing Batch Biofilm Reactor for the treatment of pre-oxidized Sulfamethoxazole solutions. **Water Research**, 2009. n. 43, p. 2149 – 2158, 2009
- GORNIK, S. L. **O porquê de se Prescrever Medicamentos Veterinários**. Revista da ANCLIVEPA-SP, 2005
- GUEDES, A. M. F. M. **Oxidação química com reagente de Fenton: aplicações às águas de cozimento da cortiça**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2000.
- GUIMARÃES, O. L. C.; AQUINO, H. O. Q; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SIQUEIRA, A. F. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Pho-Fenton Processes for Effluent Treatment. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, n. 8, p. 1134–1139, 2007.
- HARRIS, W. G.; WILKIE, A. C.; CAO, X.; SIRENGO, R. Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. **Bioresource Technology**, p. 3036 – 3043, 2007.
- HASSEMER, M.E.N., LAPOLLI, F.R., AMORIM, M.T.S.P. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
- HEWES, CG; DAVINSON, RR. **Water AIChE Symposium Series** v.69,p.71, 1972.
- HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 47, p. 103-112, 1989.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da pecuária nacional**. 2006. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2006/default.shtm>>. Acesso em: jan. 2012.
- INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA). Os números da crise dos alimentos. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 3, n. 7, 2008. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br> Acesso em: 13 jan, 2012.

- JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, v.99, n. 10, p. 4199 – 4205, 2008.

- JARDIM, W. F., CANELA, M. C. **Caderno temático: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluente e remediação de solos**. Campinas, IQ/UNICAMP, UENFIRJ, 2004.

- JORGENSEN, S.E. **Chemosphere**, 1998.v. 36, p.357, 1998.

- JORGENSEN, S.E.; HALLING-SØRENSEN, B. **Drugs in the environment. Chemosphere**, v.40, p.691-699, 2000.

- KATZUNG, B. G. **Farmacologia: básica e clinica**. 9 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006

- KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH⁻ radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 2162, 2000.

- KOSCHORRECK, J.; KOCH, C.; NNEFAHRT, I. R. Environmental risk assessment of veterinary medicinal products in the EU—a regulatory perspective. *Toxicology Letters* v.131, p.117–124, 2002.

- KULIK, N., TRAPIDO, M., GOI, A., VERESSININA, Y., MUNTER, R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. **Chemosphere**, v.70, p.1525–1531, 2008.

- KURBUS, T.; SLOKAR Y. M.; LE MERECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water. **Dyes And Pigments**, v. 58, p. 171, 2003.

- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181 p. 195–202, 2007.

- LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H.; **Can. J. Chem.** v.43, p.2430, 1975.

- LANSING, S.; MARTIN, J. F. Use of an ecological treatment system (ETS) for removal of nutrients from dairy wastewater. **Ecological Engineering**, v. 28, n. 3, p. 235 – 245, 2006.

- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; *Chem. Rev.*, v.93, p.671, 1993.
- LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R.; IZA, J. POLANCO, F. F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of treatment processes. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 79 – 86, 1991.
- LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. **Revista Analítica** (São Paulo), v. 25, p. 52-57, 2006.
- MACÊDO, J.A.B. As Indústrias Farmacêuticas e o Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **Revista Fármacos & Medicamentos. Editorial Racine**. p.46-50 Maio/junho 2000.
- MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, 2002a.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009
- MENDES, A. A. **Avaliação da biodegradabilidade de efluentes com alto teor de lipídios previamente tratados com enzimas hidrolíticas**. 2004. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.
- MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- MORGAN, J.; MARTIN, J. F. Performance of an ecological treatment system at threestrengths of dairy wastewater loading. **Ecological Engineering**, v. 33, n. 3 – 4, p. 195 – 209, 2008
- MULBRY, W.; KONDRAD, S.; PIZARRO, C.; KEBEDE-WESTHEAD, E. Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: Algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8137–8142, 2008.

- NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. J. **Photochem. Photobiol.** v. 87, p. 161, 2003.
- OELLER, H.J.; DEMEL, I; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluent by means of combined ozone and ozone/ UV reactor stages. **Water Science Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 260-276, 1997.
- OLIVEIRA, I. S. **Integração do tratamento microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (processos oxidativos avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil.** Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT. São Paulo, 2009.
- 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 de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.
- OLIVEIRA, N. B. **Os fármacos e a saúde pública no Brasil** – Uma visão da cadeia produtiva. In: SEMINÁRIOS TEMÁTICOS PARA A 3ª CONFERÊNCIA NACIONAL DE C, T & I, PARCERIAS ESTRATÉGICAS – 20 – junho 2005.
- OPPELT, E.T. Hazardous waste destruction – thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. **Environ. Sci. Technol.**, v.20, n.4, p.312-318, 1986.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air.** Weinheim: Wiley-Vch, 2000.
- PAN, S. H.; LO, K. V.; LIAO, P. H.; SCHREIER, H. Microwave pretreatment for enhancement of phosphorus release from dairy manure. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 41, p. 451 – 458, 2006.
- PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment.** 2 ed. United Kingdom, 2005.
- 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.

- PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Prediction of chemical oxygen demand in mature landfill leachate doped with Fenton's reagent, using empirical mathematical model obtained by full factorial design. **Química Nova**, v. 31, n.7, 2008.
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN, N. **Chemosphere**, v. 38, p. 835, 1998.
- PEREIRA, O. A. **Dicionário de substâncias farmacêuticas comerciais**. 4.ed. – revista e ampliada. Rio de Janeiro: ABIQUIF 2010.
- PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. **Caracterização de águas Residuárias / Sólidos**. 1998, 11p.(apostila)
- PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. 2. ed. Editora Prentice Hall. 1989.
- POULOPOULOS, S.G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C.J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 64–68, 2006.
- PUPO NOGUEIRA, R. F., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- RAJ, C.B.; QUEN, H.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5305 – 5311, 2005.
- RANG, H.P. **Farmacologia**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006
- RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, p. 231, 2003.
- REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1571-1582, 2003.

- RIBEIRO, A. C. P.; CONCEIÇÃO Jr., J. C.; ROSA, D. R.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C. Aplicação de Enzimas Hidrolíticas no Tratamento Aeróbio de Efluentes de Laticínios. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 6., Julho 24 – 27, 2005, Campinas, Brasil. (CD-ROM).

- RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n.1, p.164-171, 2008.

- RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J.; **J. Chem. Phys.** 1954, 22, 575;

-ROBINSON, T.; McMULLAN; G. MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

- ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 30, p. 1-31, 2009.

- ROSA, M.A. **Tratamento de efluente de indústria papelreira por processo combinado Químico (ozonização) e enzimático (lacase)**. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Química. Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

- RUFINO, E. C. G.; FARIA, L. A. Degradação de corantes têxteis através de ozônio gerado eletroquimicamente sob eletrodos de B-PbO₂. **Horizonte Científico**, v. 1, p.9, 2007.

- ROUSSEAU, D. P. L.; VANROLLEGHEM, P. A.; PAWN, N. Constructed wetlands in Flanders: a performance analysis. **Ecological Engineering**, v. 23, n. 3, p. 151 – 163, 2004.

- SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. Qualificação (Dissertação de Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

- SANTIAGO, M.; DA COSTA, U.; BENEVENGA, S.F. Atividade anti-helmíntica do fenbendazole em nematódeos adultos de bovinos. **Rev. Centro de ciências rurais**, v.11, n.2-3, p.139-142, 1981.

- SGARBIERI, V. C. Revisão: Propriedades estruturais e físico-químicos das proteínas do leite. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 8, n. 1, p 43-56, 2005.

- SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

- SPERLING, M . V. **Lodos Ativados**, 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

- SOUZA, L. G., SANTOS, G. T., DAMASCENO, G. C. MATSUHITA, M. SAKAGUTI, E. S., RIBAS, N.P., VILLALBA, R.G. Avaliação da composição e do perfil de ácidos graxos do leite de vaca cru e pasteurizado em mini laticínios. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 25, n. 2, p. 331-332, 2003.

- TERNES, T. A.; **Water Res.** v. 32, p.3245, 1998.

- SARMAH, A.K.; MEYER, M.T. & BOXALL, A.B.A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. **Chemosphere**, v.65, p.725-759, 2006.

- SOUZA, M. G.; TALIERI, I. C.; JORGE, A. T. B.; COSTA, M. T. **Reação farmacodérmica decorrente do uso do levamisol: relato de caso**. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., v.57, supl. 2, p.154-157, 2005.

- SOUZA, L.C.; MODULO,J.R.; PADOVANI, C.R.; MENDONÇA, A.O.; LOPES, A. L. S.; SILVA, W.B.; **Revista de Educação Continuada**. v.5. 2002.

- SORENSEN, B. H.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H.C.H.; 1998.

- SUMAN Raj, D.S., ANJANEYULU, Y. **Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment**. Process Biochemistry, v.40, n.1, p.165-175, 2005.

- TAWFIK, A.; SOBHEY, M.; BADAWEY, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up – flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS System). **Desalination**, v. 227, n. 1 – 3, p. 167 – 177, 2006

- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos oxidativos avançados** – conceitos teóricos. Campinas: Instituto de Química (IQ) e Laboratório de Química Ambiental (LQA). Universidade de Campinas. Caderno Temático, v. 3, 2004.

- TEZCANLI-GUYER, G.; INCE, N.H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. **Ultrasonics**, v. 42, p. 603-609, 2004.

- THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, v.166, p.145-167, 2003.

- TOBALDI, D. M.; TUCCI, A.; CAMERA-RODA, G.; BALDI D, G.; ESPOSITO, L. Photocatalytic activity for exposed building materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2645–2652, 2008.

- VILLA, RD.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799 – 1803, 2007.

- VOGEL, ARTHUR ISRAEL. **Química analítica quantitativa**. 5. ed. São Paulo, 1981.

- VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, v. 219, p. 190 – 202, 2008.

- WALLING, C.; GOOSEN, A.; *J. Am. Chem. Soc.* v. 95, p. 1987, 1973.

- WELLINGTON S. PEREIRA S. FREIRE. Ferro zero uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos. *Quim.Nova*, Vol.28, no.1, p. 130-136, 2005.

- WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 339-346, 2000.

- ZHANG, Y.; CHOI, J.; HUANG, C. Optimization of Fenton process for the treatment fo landfill leachate. **Journal of Hazardous Materils**, v. B125, p. 16-174, 2005.

- ZHOU, J. L. , ZHANG, Z.L; BANKS, E.; GROVER, D., JIANG, J.Q. **Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water**. *J Hazard Mater.* v. 166, p. 655-661, 2009.

ANEXO A
ARTIGO 18 CETESB

Decreto No. 8.468, de 8/9/1976, Governo do Estado de São Paulo

Artigo 18 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

I - pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);

II - temperatura inferior a 40 °C (quarenta graus Celsius);

III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL L⁻¹ (um mililitro por litro) em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - substâncias solúveis em hexano até 100 mg L⁻¹ (cem miligramas por litro);

V - DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mg L⁻¹ (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20 °C do despejo em no mínimo 80 % (oitenta por cento);

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

a) Arsênio - 0,2 mg L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

b) Bário - 5,0 mg L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

c) Boro - 5,0 mg L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

d) Cádmio - 0,2 mg L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

e) Chumbo - 0,5 mg L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);

f) Cianeto - 0,2 mg L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

g) Cobre - 1,0 mg L⁻¹ (um miligrama por litro);

h) Cromo hexavalente - 0,1 mg L⁻¹ (um décimo de miligrama por litro);

i) Cromo total - 5,0 mg L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

j) Estanho - 4,0 mg L⁻¹ (quatro miligramas por litro);

k) Fenol - 0,5 mg L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);

l) Ferro Solúvel (Fe²⁺) - 15,0 mL L⁻¹ (quinze miligramas por litro)

m) Fluoretos - 10,0 mL L⁻¹ (dez miligramas por litro)

n) Manganês solúvel (Mn²⁺) - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);

o) Mercúrio - 0,01 mL L⁻¹ (um centésimo de miligrama por litro);

p) Níquel - 2,0 mL L⁻¹ (dois miligramas por litro);

q) Prata - 0,02 mL L⁻¹ (dois centésimos de miligrama por litro);

r) Selênio - 0,02 mL L⁻¹ (dois centésimos de miligrama por litro);

s) Zinco - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

VII - outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII - regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com variação máxima de vazão de 50 % (cinquenta por cento) da vazão horária média.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

ANEXO B
RESOLUÇÃO CONAMA n° 430/11

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - Condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL L-1 em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas: 1. óleos minerais: até 20 mg L-1; 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L-1; e
- f) ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluente

Os Padrões de lançamento de efluentes estão apresentados conforme as Tabelas B1 e B2.

Tabela B1 – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Orgânicos.

Parâmetros Orgânicos	Valor Máximo
Clorofórmio	1,0 mg L ⁻¹
Dicloroetano	1,0 mg L ⁻¹
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg L ⁻¹
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg L ⁻¹

Tabela B2 - Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Inorgânicos.

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg L ⁻¹ Ba
Boro total	5,0 mg L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹ Pb
Cianeto total	0,2 mg L ⁻¹ CN ⁻
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,5 mg L ⁻¹ Cr
Estanho total	4,0 mg L ⁻¹ Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg L ⁻¹ Fe
Fluoreto total	10,0 mg L ⁻¹ F ⁻
Manganês dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Mn
Mercúrio total	0,01 mg L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg L ⁻¹ Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg L ⁻¹ N
Prata total	0,1 mg L ⁻¹ Ag
Selênio total	0,30 mg L ⁻¹ Se
Sulfeto	1,0 mg L ⁻¹ S
Zinco total	5,0 mg L ⁻¹ Zn

ANEXO C

Procedimentos analíticos para a determinação da concentração de DQO (Standard Methods)

Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.
- Soluções padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $0,1 \text{ eq L}^{-1}$ e $1,0 \text{ eq L}^{-1}$: primeiramente, secou-se o sal a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrão de dicromato de potássio a $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e $0,1 \text{ eq L}^{-1}$, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é apresentada na Tabela C1, e representa o esquema sequencial de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

Em frascos de digestão foram adicionados 40,0 mg de Sulfato de Mercúrio PA, 2,5 mL da solução de Ácido Sulfúrico com Sulfato de Prata, 0,5 mL da Solução de Dicromato de Potássio, 0,3 mL de água deionizada e 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas da absorbância de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

Tabela C1 - Relação e respectivas quantidades de reagentes para o preparo dos frascos para a determinação de DQO.

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

A concentração de O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de Biftalato de Potássio. Foram preparados padrões com valores de DQO de 20 a 1065 mg L⁻¹. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 mg L⁻¹, as amostras foram diluídas com água deionizada.

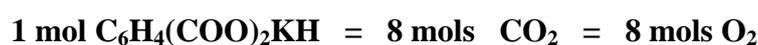
Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de Biftalato de Potássio a 850 mg.L⁻¹, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 mg O₂ L⁻¹. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de Biftalato de Potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 850 mg L⁻¹ tem-se a seguinte proporção:

$$850 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL}$$

$$X = 1,70 \text{ mg} \quad \leftarrow \quad 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)}$$

Pela estequiometria tem-se a seguinte decomposição do biftalato de potássio:



$$204,22 \text{ g mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad 8 \times 32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$1,70 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 2,1312 \text{ mg}$$

Então, a concentração de O₂ expresso em mg/L será:

$$C_{O_2} = \frac{m_{O_2} \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg } O_2/L$$

Para a preparação da curva analítica utilizou-se 6 alíquotas com concentrações diferentes do padrão Biftalato de Potássio, a Tabela C2 mostra as concentrações utilizadas para determinação da curva de calibração para determinação da DQO.

Tabela C2 – Preparo da curva analítica para determinação de DQO alto teor.

Pontos	Conc. Biftalato (mg.L ⁻¹)	Concentração O ₂ (mg.L ⁻¹)	Absorbância
Branco	0,00	0,00	0,006
1	254,80	319,50	0,092
2	382,20	479,25	0,141
3	509,64	639,00	0,187
4	637,05	798,75	0,236
5	764,46	958,50	0,280
6	849,40	1065,00	0,323

Após a medida espectrofotométrica de cada tubo digerido, plotou-se as coordenadas concentração de DQO em mg.L⁻¹ (eixo X) e valores de absorbância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura C1.

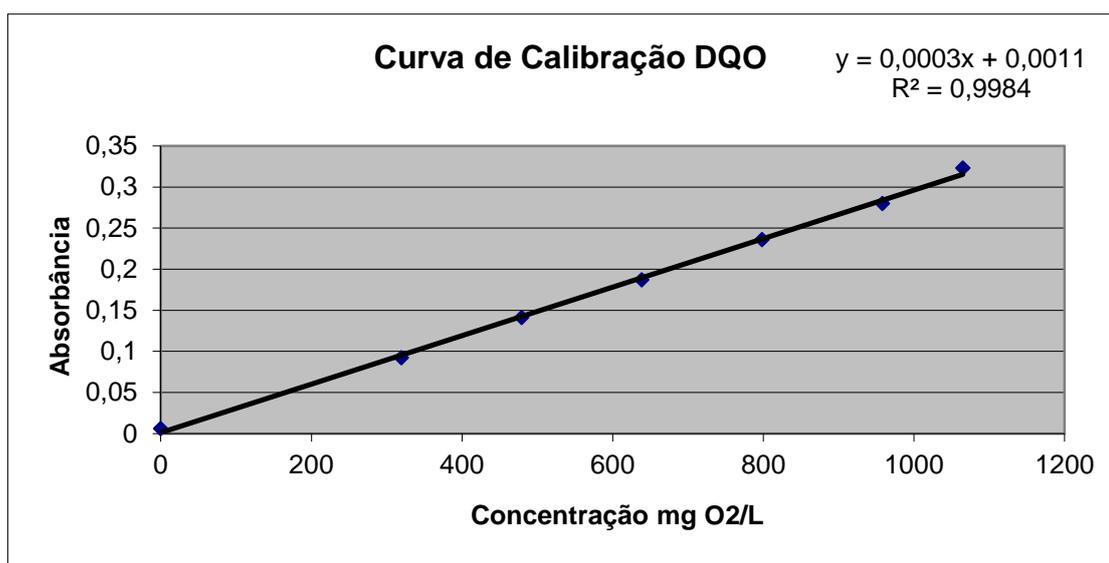


Figura C1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO.

Observa-se na **Figura C1** que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica (CORR=0,9992).

Anexo D

Metodologia de DBO

Aferição da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

A aferição do padrão secundário $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ foi feita por iodometria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,0042 \text{ mol.L}^{-1}$.

O volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido é igual a concentração de OD em cada frasco, conforme é demonstrado na sequência.

Pela relação estequiométrica tem-se:

Portanto, a relação de número de mols entre o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e o O_2 será:

Substituindo-se os valores específicos para cada variável, conforme a metodologia adotada, tem-se:

Então, a concentração de O_2 é determinada como:

Assim, cada 1,0 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ consumido na titulação das alíquotas das soluções corresponde a $1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$.

Preparação e condicionamento da água de diluição.

Em um barrilhete plástico foram aerados, mecanicamente, de forma intensa, dez litros de água deionizada, fazendo-se uso de uma bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20°C (dentro da Incubadora).

Preparação da solução contendo os nutrientes.

Após repouso, adicionou-se à água deionizada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico ($0,25 \text{ mg.L}^{-1}$), cloreto de cálcio ($36,42 \text{ mg.L}^{-1}$), sulfato de magnésio ($22,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e tampão fosfato pH 7,2 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$) para cada litro de água. Para homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada para preparar a amostra em branco da determinação de DBO_5 .

Preparação da solução *SEED*.

Para a preparação do *SEED* (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1,0L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do *SEED*. Agitou-se a solução durante 1 hora.

Procedimento para incubar o “branco”.

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se de que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por 5 dias a 20°C (foram denominados de soluções branco B1 e B2), reservou-se, o terceiro frasco (B3) para quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

Procedimento para incubar o “SEED”.

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução *SEED*, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se o volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-se de soluções *SEED* (S1 e S2), e reservou-se o terceiro (S3), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras.

Primeiramente, preparou-se uma solução diluída contendo 10,0 mL do efluente bruto em 1000,0 mL de água deionizada. Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra diluída, cujos volumes foram de 25,0 mL, 50,0 mL, 75,0 mL e 100,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20°C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Esse procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (*SEED*) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

Quantificação após 5 dias.

Tanto no frasco sem incubar quanto nos incubados, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $36,40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e 2,0 mL de azida de sódio ($\text{NaOH} / \text{NaI} / \text{NaN}_3$, 50:14:1), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso

na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marrom. Deixou-se o precipitado formado sedimentar e agitou-se por mais duas vezes. Por fim, adicionou-se 2,0 mL de H_2SO_4 concentrado e tampou-se o frasco, descartando o excesso com cuidado. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após a aferição do padrão de Tiosulfato de Sódio $0,025 \text{ eq.L}^{-1}$ e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionou-se 2,0 mL de goma de amido a 1% m/v, a solução adquiriu coloração azul escuro. Por fim, prosseguiu-se com a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (mg.L^{-1}) utilizou-se a expressão abaixo (Equação D1):

Onde: DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{mg.L}^{-1} \text{ O}_2$);

V_0 : Volume gasto na titulação do frasco DBO que não foi incubado (mL);

V_f : Volume gasto na titulação do frasco DBO incubado por 5 dias (mL);

B_c : Volume gasto na titulação do branco (mL);

V_{frasco} : Volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil.: fator de diluição adotado (dil=100, neste caso);

V_{aliqu} : Volume de amostra utilizada para os testes (mL).

Para o cálculo de B_c utilizou-se a expressão abaixo (Equação D2):

Onde: S.T.: Sólidos Fixos (mg.L^{-1});

M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secada a 105°C (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (106, neste caso);

V: Volume de amostra (mL).

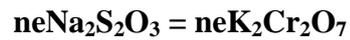
Anexo E

Aferição do Ozonizador

Padronização Tiosulfato de Sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 Eq. L^{-1}

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,4903 / [(294,19/6) * 0,1]$$

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0999966 \text{ Eq.L}^{-1}$$



$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$0,1 \times 0,0245 \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0999966 \times 0,025$$

$$f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,020367347$$

Cálculo aferição Ozonizador

a) Aferição na potência de 5, vazão de oxigênio de $\frac{1}{2}$ e tempo reacional de 15 min.

$$a_1) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0015 \times 1,020 \times (2000/25) = m / (48/6)$$

$$m = 0,09792 \text{ g}$$

$$C = 0,09792 \text{ g} / 15 \text{ min} = 6,528 \cdot 10^{-3} \text{ g/min} = 6,528 \text{ mg/min}$$

$$a_2) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0014 \times 1,020 \times (1975/25) = m / (48/6)$$

$$m = 0,09025 \text{ g}$$

$$C = 0,09025 \text{ g} / 15 \text{ min} = 6,017 \cdot 10^{-3} \text{ g/min} = 6,017 \text{ mg/min}$$

Com a análise feita em duplicata, o resultado médio foi de: $C_{\text{média}} = 6,2725 \text{ mg O}_3/\text{min}$

b) Aferição na potência 5, vazão de oxigênio 1/2 e tempo reacional 30 min.

$$b_1) (N \times V \times f) Na_2S_2O_3 = (m/E) O_3$$

$$0,1 \times 0,0027 \times 1,020 \times (1950/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,17185g$$

$$C = 0,17185g/30 \text{ min} = 5,728 \cdot 10^{-3} \text{ g/min} = 5,728 \text{ mg/min}$$

$$b_2) (N \times V \times f) Na_2S_2O_3 = (m/E) O_3$$

$$0,1 \times 0,0027 \times 1,020 \times (1925/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,16965g$$

$$C = 0,16965g/30 \text{ min} = 5,655 \cdot 10^{-3} \text{ g/min} = 5,655 \text{ mg/min}$$

Com a análise feita em duplicata, o resultado médio foi de: $C_{\text{média}} = 5,6915 \text{ mg/min}$

c) Aferição potência 5, vazão de oxigênio 1/2 e tempo reacional de 45 min.

$$c_1) (N \times V \times f) Na_2S_2O_3 = (m/E) O_3$$

$$0,1 \times 0,004 \times 1,020 \times (1900/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,24806g$$

$$C = 0,24806g/45 \text{ min} = 5,512 \cdot 10^{-3} \text{ g/min} = 5,512 \text{ mg/min}$$

$$c_2) (N \times V \times f) Na_2S_2O_3 = (m/E) O_3$$

$$0,1 \times 0,004 \times 1,020 \times (1875/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,24480g$$

$$C = 0,2448g/45 \text{ min} = 5,44 \cdot 10^{-3} \text{ g/min} = 5,44 \text{ mg/min}$$

Com a análise feita em duplicata, o resultado médio foi de: $C_{\text{média}} = 5,476 \text{ mg/min}$

d) Aferição potência 10, vazão de oxigênio 1/2 e tempo reacional de 15 min.

$$d_1) (N \times V \times f) Na_2S_2O_3 = (m/E) O_3$$

$$0,1 \times 0,0029 \times 1,020 \times (2000/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,18931g$$

$$C = 0,18931\text{g}/15 \text{ min} = 0,01262 \text{ g/min} = 12,621 \text{ mg/min}$$

$$d_2) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0029 \times 1,020 \times (1975/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,18695\text{g}$$

$$C = 0,18695\text{g}/15 \text{ min} = 0,01246 \text{ g/min} = \text{mg/min}$$

Com a análise feita em duplicata, o resultado médio foi de: $C_{\text{média}} = 12,542 \text{ mg/min}$.

e) Aferição potência 10, vazão de alimentação $\frac{1}{2}$ e tempo reacional 30 min.

$$e_1) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0056 \times 1,020 \times (1950/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,35643\text{g}$$

$$C = 0,35643\text{g}/30 \text{ min} = 0,011881 \text{ g/min} = 11,881 \text{ mg/min}$$

$$e_2) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0056 \times 1,020 \times (1925/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,35186\text{g}$$

$$C = 0,35186\text{g}/30 \text{ min} = 0,011729 \text{ g/min} = 11,729 \text{ mg/min}$$

Com a análise feita em duplicata, o resultado médio foi de: $C_{\text{média}} = 11,805 \text{ mg/min}$.

f) Aferição potência 10, vazão de alimentação $\frac{1}{2}$ e tempo reacional 45 min.

$$f_1) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0085 \times 1,020 \times (1900/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,52714\text{g}$$

$$C = 0,52714 \text{ g}/45 \text{ min} = 0,011714 \text{ g/min} = 11,714 \text{ mg/min}$$

$$f_2) (N \times V \times f) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E) \text{O}_3$$

$$0,1 \times 0,0084 \times 1,020 \times (1875/25) = m/(48/6)$$

$$m = 0,51408\text{g}$$

$$C = 0,51408 \text{ g}/45 \text{ min} = 0,011424 \text{ g}/\text{min} = 11,424 \text{ mg}/\text{min}$$

Com a análise feita em duplicata, o resultado médio foi de: $C_{\text{média}} = 11,569 \text{ mg}/\text{min}$.

Resultado Aferição:

Potência 5 – 5,8133 mg/min

Potência 10 – 11,972 mg/min

OBS: Não houve reação no volume da segunda proveta (1000 mL) em nenhum dos testes, ou seja, a concentração de KI foi suficiente para a dosagem das duas potências nos três tempos de coleta de alíquotas (15 min, 30 min e 45 min).

Anexo E

Condições analíticas para a determinação dos elementos metálicos por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

As condições analíticas para a determinação dos elementos no efluente farmacêutico endoparasiticida via EAA - Chama estão apresentadas nas Tabelas E1 e E2.

Tabela E1- Parâmetros para a determinação elementar via EAA - Chama.

Fluxo de gás (L min⁻¹)	Ba	B	Co	Cr	Sn
Ar / C ₂ H ₂	-	-	17,0/2,0	12,0/2,5	-
N ₂ O / C ₂ H ₂	16,0/6,0	18,0/2,5	-	-	18,0/2,5
<i>Tampão Espectroscópico</i>	KCl (0,1%)	-	-	-	-

Tabela E2 - Parâmetros para a determinação elementar via EAA - Chama.

Fluxo de gás (L min⁻¹)	Mn	Ni	Se	Zn
ar / C ₂ H ₂	-	-	17,0 / 2,0	15,0 / 2,0
N ₂ O / C ₂ H ₂	17,0 / 2,0	17,0 / 2,5	-	-
<i>Tampão Espectroscópico</i>	-	-	-	-

A programação utilizada para as determinações via – EAA-FG e via – EAA-Chama é mostrado na Tabela E3.

Tabela E3 - Condições experimentais para determinação de metais em espectrometria de absorção atômica com atomização por chama e forno de grafite.

Elementos	Parâmetros				
	Comprimento de Onda (nm)	Abertura da Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Alíquota da Amostra (µL)	Modificador Químico (50 µg NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg Mg(NO ₃) ₂)
As	193,7	0,70	380	10	10
Ba	422,7	0,70	25	-	-
B	249,7	0,70	30	-	-
Cd	228,8	0,70	4	10	10
Co	324,8	0,70	30	-	-
Cr	357,9	0,20	25	-	-
Pb	283,3	0,70	440	10	10
Sn	286,3	0,70	322	-	-
Mn	403,1	0,20	20	-	-
Hg	253,7	0,70	185	10	-
Ni	232,0	0,20	25	-	-
Ag	328,1	0,70	10	-	-
Se	196,0	2,0	290	-	-
Zn	213,9	0,70	15	-	-

Fonte: Próprio autor.

As programações utilizadas para as determinações espectrométricas por atomização eletrotérmica (ou ETAAS) estão apresentadas na Tabela G4. As condições adotadas para a determinação elementar por ETAAS obedecem às condições SPTF (Standard Platform Temperature Furnace).