

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

RAQUEL DE AQUINO MESSIAS

**Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo
semi-batelada com reciclo**

Lorena

2015

RAQUEL DE AQUINO MESSIAS

**Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada
com reciclo**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de Concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos .

Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho

Versão Original

**Lorena
2015**

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Messias, Raquel de Aquino
Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada
com reciclo. / Raquel de Aquino Messias / orientador Hécio José Izário Filho.
- Versão Original. - Lorena, 2015.
219 p.: fig..

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia
Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) –
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Hécio José Izário Filho

1. Processo oxidativo avançado. 2. Ozonização catalítica. 3. Efluente lácteo.
 4. Processo semi batelada com reciclo. 5. Planejamento de experimentos.
- I. Título. II. Izário Filho, Hécio José, orient.

Dedico este trabalho àqueles que compartilham os meus ideais e os alimentam, incentivando-me a prosseguir quaisquer que sejam os obstáculos. Minha eterna gratidão a vocês

MEUS PAIS.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os dias de trabalho e por todas as realizações desta minha vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador, professor Dr. Hécio José Izário Filho pela disponibilidade em compartilhar sua experiência científica, pela confiança, apoio, pelas oportunidades oferecidas, pelos ensinamentos e por ser um grande exemplo profissional.

Ao meu amor Joelson, por toda ajuda, apoio, paciência e compreensão em todos os momentos.

Aos meus pais e irmãos (Jacqueline e Allan), pelo amor e confiança.

Aos amigos do laboratório, agradeço a Otávio e a Jéssica, pelo incentivo e colaboração, em especial a Brandão, pela acolhida, companheirismo, paciência e pela indispensável ajuda e dedicação que teve comigo durante este tempo. Obrigada pela amizade de todos vocês.

A minha querida sogra Marli, que me apoiou desde o começo para fazer o mestrado.

Ao Sr. Antônio Rodriguez de Lima, engenheiro responsável pela estação de tratamento de efluentes, pelo fornecimento das amostras.

À Prof^ª. Dra. Rita de Cássia L. B. Rodrigues e técnicos Bárbara, Fabrício e Lucinha.

Ao desenhista Jaime Alves Capucho.

Ao Sr. Raul Lapinskas.

Ao primo Marcos Cunha Aquino.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

A todos os amigos e familiares que participaram de alguma forma da realização desse trabalho.

E, a todos que me motivaram, para que minha fragilidade humana não me fizesse desistir, muito obrigada!

RESUMO

MESSIAS, R. A. **Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada com reciclo**. 2015. 219 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

O efluente lácteo é caracterizado pelo elevado teor de matéria orgânica. Os principais impactos ambientais causados pelas indústrias de laticínios estão relacionados ao lançamento dos efluentes líquidos, geralmente com ineficiente controle ou tratamento, sendo de fundamental importância a implementação de técnicas de tratamento eficazes e de baixo custo. Dentro desta proposta, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias eficientes para a oxidação (parcial ou total) de compostos orgânicos de difícil degradação. O presente trabalho de pesquisa objetivou a avaliação da potencialidade da ozonização catalítica, para a redução da carga orgânica do efluente proveniente da indústria de laticínio Cia de Alimentos Glória da cidade de Guaratinguetá, oriundos do processamento de beneficiamento de leite, utilizando-se Fe^{2+} como catalisador em processo semi-batelada com reciclo. A caracterização do efluente lácteo *in natura* foi realizada empregando-se métodos estabelecidos e otimizados de alguns parâmetros elencados nas legislações ambientais, destacando-se: DQO, COT, DBO_5 , Nitrogênio (orgânico e amoniacal), Fósforo total, Ferro, Sólidos (ST, STF, STV), surfactantes aniônicos, óleos e graxas e elementos metálicos. Através de planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , determinaram-se as melhores condições entre as variáveis potência do ozonizador, vazão de O_2 , concentração de Fe^{2+} e pH para a etapa de tratamento com POA, tendo como fator de resposta a redução da DQO e COT. Avaliou-se também uma nova configuração de reator em função de uma espuma formada durante o processo de tratamento. Os resultados obtidos para o conjunto de experimentos mostraram-se promissores, sendo que a redução média de COT com 63,95 % e de DQO com 70,50 % para o ensaio com as variáveis da reação otimizada, com o custo no valor de R\$ 0,056 / L de efluente. Após o processo de ozonização catalítica, a amostra do melhor experimento: pH 4,0, concentração de Fe^{2+} $1,0 \text{ g L}^{-1}$, potência 86 W, vazão de O_2 $0,5 \text{ L min}^{-1}$, tendo como vazão mássica de O_3 $3,10 \text{ mg min}^{-1}$, foi tratada por um processo biológico - Sistema Lodo Ativado (SLA), a fim de verificar a eficiência de degradação da matéria orgânica do efluente estudado através do sistema conjugado (POA – SLA). Os resultados para o tratamento híbrido apresentou percentuais de reduções para COT de 82,95 %, DQO de 95,60 % e DBO de 93,09 %.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado. Ozonização catalítica. Efluente lácteo. Processo semi-batelada com reciclo. Planejamento de experimentos.

ABSTRACT

MESSIAS, R. A. **Catalytic ozonation of dairy effluent in semi-batch process with recycle**. 2015. 219 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Dairy effluent is characterized by the high content of organic material. The major environmental impacts caused by dairy industries are related to the release of liquid effluents, generally with an inefficient control or treatment, which makes it essential to implement effective treatment techniques, at a low cost. Within this proposal, Advanced Oxidation Processes (AOPs) are efficient technologies for oxidation (partial or total) of organic compounds of difficult degradation. This research study aimed at assessing the potential of catalytic ozonation for reduction of the effluent organic load from the dairy industry Cia de Alimentos Glória located in the city of Guaratinguetá, State of São Paulo, Brazil, derived from milk processing, using Fe^{2+} as catalyst in a semi-batch process with recycle. The characterization of milky effluent *in natura* was performed by using established and optimized methods of some parameters listed in environmental legislation, among them: COD, TOC, BOD_5 , Nitrogen (organic and ammoniacal), total Phosphorus, Iron, Solids (TS, FTS, VTS), anionic surfactants, oils and greases and metallic elements. Through fractional factorial design 2^{4-1} , the best conditions among the power variables of the power ozonator, O_2 flow, Fe^{2+} concentration and pH were determined for the treatment stage with AOP, with a response factor of COD and TOC reduction. A new configuration of reactor was also assessed due to the presence of foam during the treatment process. The obtained results for the set of experiments were found to be promising, with an average reduction of TOC of 63.95 % and of 70.50 % for COD for the test with optimized reaction variables, with a cost of U\$\$ 0.02 / L of effluent. After the catalytic ozonation process, the sample of the best experiment was: pH 4.0, concentration of Fe^{2+} 1.0 g L^{-1} , power of 86 W, flow of O_2 0.5 L min^{-1} , with mass flow of O_3 3.10 mg min^{-1} , was treated by a biological process in order to verify to verify the efficiency of degradation of the organic matter of the effluent studied through the conjugated (AOP – AS) system. The results for the hybrid treatment showed percentages of reductions for TOC of 82.95 %, COD of 95.60 % and BOD_5 of 93.09 %.

Keywords: Advanced Oxidation Process. Catalytic ozonation. Dairy effluent. Semi-batch process with recycle. Experimental Planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da lactose.....	28
Figura 2 – Ponto isoelétrico da caseína.	29
Figura 3– Micela de caseína.	30
Figura 4 – Indústria de Laticínio Cia de Alimentos Glória.	34
Figura 5 – Evolução da produção e consumo de leite no Brasil de 1974 a 2012. .	35
Figura 6 – Evolução da produção de leite no Brasil, por Estado, em milhões de litros por ano.	36
Figura 7 – Fluxograma geral da produção de laticínios.	37
Figura 8 – Sistema CIP de limpeza.	39
Figura 9 – Fluxograma geral de um sistema de tratamento de efluentes.	48
Figura 10 – Esquema de um floco de lodo ativado.	52
Figura 11 – Tanque de equalização da indústria de Laticínios	57
Figura 12 – Tanque de aeração da indústria de Laticínios Cia de	58
Figura 13 – Tanque secundário de decantação da indústria de.....	59
Figura 14 – Esquema eletrônico do processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea.	64
Figura 15 – Reação direta do ozônio com a matéria orgânica:.....	71
Figura 16 – Mecanismos de decomposição direta e indireta do	72
Figura 17 – Síntese de ozônio pelo método de descarga.....	77
Figura 18– Colônias de <i>V. fisheri</i> fotografadas sob luz normal e no escuro.	95
Figura 19 – Aparelho Microtox Model 500 Analyser.....	104
Figura 20 – Espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizado para determinação de metais, enxofre e fósforo.	105
Figura 21 – Esquema ilustrativo dos componentes do reator.	107
Figura 22– Esquema do procedimento geral do teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente <i>V. fischeri</i>	118
Figura 23 – Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de O_2 e potência do ozonizador: (A) antes da aferição, com solução levemente amarela e (B) após 15 minutos de reação, com solução amarela intensa ou castanha.	124
Figura 24 – Cone de Lmhoff.....	128

Figura 25 – Esquema do sistema usado no tratamento biológico em batelada..	130
Figura 26 – Efluente de laticínio	131
Figura 27 – Perfis experimentais de ozonização catalítica	139
Figura 28 – Gráfico da probabilidade normal relativa à %	143
Figura 29 – Gráfico da probabilidade normal relativa à %	143
Figura 30 – Gráficos residuais para a % de redução de COT.	144
Figura 31 – Gráficos residuais para a % de redução de DQO.....	145
Figura 32 – Efeitos principais das medidas de variação COT _{red.}	146
Figura 33 – Efeitos principais das medidas de variação da % DQO _{red.}	146
Figura 34 – Avaliação das interações de 2 ^a ordem sobre	147
Figura 35 – Avaliação das interações de 2 ^a ordem sobre o %DQO _{red.}	148
Figura 36 – Análise de Pareto para os efeitos sobre os resultados.....	151
Figura 37 – Análise de Pareto para os efeitos sobre os resultados do planejamento fatorial (2 ⁴⁻¹) para a %DQO _{red.}	151
Figura 38 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus potência e vazão.	153
Figura 39 – Superfície de contorno para o percentual de redução COT versus potência e concentração de Fe ²⁺	154
Figura 40 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus potência e pH.....	154
Figura 41 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus vazão e concentração de Fe ²⁺	155
Figura 42 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus vazão e pH.....	156
Figura 43 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus concentração de Fe ²⁺ e pH.....	156
Figura 44 – Cromatograma utilizando o detector UV a 210 nm dos efluentes....	159
Figura 45 – Cromatograma utilizando o detector UV a 276 nm dos efluentes....	159
Figura 46 – Micrografia do lodo utilizado no tratamento biológico	161
Figura 47 – Porcentagem de redução de DQO do efluente <i>in natura</i>	164
Figura 48 – Porcentagem de redução de COT do efluente <i>in natura</i> após.....	164
Figura 49 – Valores dos parâmetros analisados no efluente <i>in natura</i> e após ...	167

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Tipos de leite e suas características.	31
Quadro 2 – Normas e padrões para a qualidade das águas e lançamento	43
Quadro 3 – Problemas comuns nos lodos ativados e suas possíveis causas.	55
Quadro 4 – Testes de toxicidade padronizados pela ABNT e CETESB.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média do leite de vaca.....	26
Tabela 2 – Principais ácidos graxos encontrados no leite.	27
Tabela 3 – Concentração de ácidos orgânicos no leite.....	28
Tabela 4 – Principais proteínas presentes no leite.....	29
Tabela 5 – Participação estimada no destino de leite disponível no Brasil.	36
Tabela 6 – Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes lácteos. ...	42
Tabela 7 – Padrões da Resolução CONAMA 430/11 de algumas variáveis.....	44
Tabela 8 – Potenciais de redução de algumas espécies.	60
Tabela 9 – Posição das bandas para algumas espécies semicondutoras empregadas como fotocatalisadores em solução aquosa, com pH igual a 1.....	65
Tabela 10 – Propriedades do ozônio.	76
Tabela 11 – Fatores e níveis para o estudo exploratório do tratamento de 2 L de	120
Tabela 12 – Matriz experimental exploratória fatorial fracionada 2^{4-1} , em duplicatas aleatórias, com triplicata no ponto central, no estudo de tratamento de efluente lácteo por ozonização catalítica.	121
Tabela 13 – Características físico-químicas do efluente lácteo <i>in natura</i> com os valores das legislações para descarte.	132
Tabela 14 – Caracterização dos metais presentes no efluente lácteo.	135
Tabela 15 – Valores para a vazão média de O_3 em função de cada potência....	136
Tabela 16 – Valores para a vazão média de O_3 em função de cada potência e vazão de O_2 proveniente do ar atmosférico no ozonizador.....	138
Tabela 17 – Percentuais de redução de COT, DQO e razão mássica.....	140
Tabela 18 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução	149
Tabela 19 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de DQO da matriz 2^{4-1} para o tratamento do efluente lácteo por processo de ozonização catalítica.	149
Tabela 20– Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2^{4-1} para COT.	150
Tabela 21 – Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2^{4-1} para DQO.....	150

Tabela 22 – Valores de SS e IVL para a nova biomassa nos reatores.....	163
Tabela 23 – Resultados de percentual de redução do COT, DQO e DBO ₅ , para o efluente lácteo tratado com os diferentes processos propostos.	165
Tabela 24 – Resultados das análises físico-químicas no efluente lácteo após cada tratamento oxidativo.....	168
Tabela 25 – Caracterização dos metais presentes no efluente in natura e após	170
Tabela 26 – Valores de CE ₅₀ para <i>Vibrio fischeri</i> expostos aos.....	171
Tabela 27 – Quantidade de energia consumida no processo de.....	173
Tabela 28 – Quantidade dos reagentes usados no processo de.....	173
Tabela 29 – Valores de consumo de energia e de reagentes por Litro de.....	174
Tabela 30 – Quantidade dos reagentes usados no processo de ozonização	175
Tabela 31 – Quantidade de energia consumida no processo de ozonização	175
Tabela 32 – Valores de consumo de energia e de reagentes por Litro de efluente lácteo tratado por processo de ozonização catalítica do experimento Modelo Matemático.	175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIP	Clear in Place
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias de incubação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAA	Espectrômetro de Absorção Atômica
EAEW	Environment Agency of England and Wales
EPA	Environmental Protection Agency
FAO	Food and Agriculture Organization
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LOB	Departamento de Básico e de Ciências Ambientais
LOQ	Departamento de Química
LOM	Departamento de Materiais
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal
N-org	Nitrogênio Orgânico
NTK	Nitrogênio Total de Kjeldhal
POA	Processo Oxidativo Avançado
ST	Sólidos Totais
STS	Sólidos Totais Suspensos
STF	Sólidos Totais Fixos
UHT	Ultra High Temperature

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 O Leite e sua composição.....	26
2.2 Tipos de leite e suas características	30
2.2.1 Influência do tratamento térmico sobre os constituintes do leite	32
2.3 Cia de Alimentos Glória e a produção de leite Longa Vida	34
2.3.1 Laticínios	35
2.3.2 Processos produtivos das indústrias de laticínios	37
2.4 Geração de efluentes	38
2.4.1 Sistema <i>Clean in Place</i>	38
2.4.1.1 Vazão dos efluentes líquidos em indústrias de laticínios	39
2.4.1.2 Características físico-químicas dos efluentes lácteos	40
2.5 Legislação ambiental e qualidade das águas.....	43
2.5.1 Parâmetros de controle para a qualidade das águas	45
2.6 Tratamento de efluentes líquidos	47
2.6.1 Tratamentos Biológicos	50
2.6.1.1 Tratamento de efluentes por Lodos Ativados	51
2.6.1.2 Filtros Biológicos	55
2.6.1.3 Lagoas Aeradas	56
2.7 Tratamento de efluentes na indústria de Laticínios Cia de Alimentos Glória	56
2.8 Novas alternativas para tratamento de efluentes	59
2.8.1. Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados	62
2.8.1.1. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados	62
2.8.1.2 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados	63
2.9 Sistemas Heterogêneos	63
2.9.1 Fotocatálise	63
2.9.2 Sistemas Homogêneos	66
2.9.2.1 Processos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou visível)....	66

2.9.3 Sistemas Fundamentados em Ozônio	70
2.9.3.1 Processos O ₃ /H ₂ O ₂	78
2.9.3.2 Ozonização catalítica	80
2.9.4 Processos integrados	85
2.9.4.1 Integração de POAs com Processos Biológicos	86
2.9.5 Condições de compatibilidade	90
2.9.6 Biodegradabilidade	91
2.9.7 Toxicidade	92
2.9.7.1 Organismos-teste	93
2.9.7.2 Ensaio ecotoxicológicos envolvendo <i>Vibrio fischeri</i>	95
2.9.7.3 Fatores que afetam o ensaio com <i>V. fischeri</i>	97
2.9.8 Planejamento de Experimentos	98
3 OBJETIVOS	100
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	101
4.1 Amostragem e preservação	101
4.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados.....	101
4.2.1 Reagentes	101
4.2.2 Equipamentos	103
4.2.3 Análise de Toxicidade	104
4.2.4 Análise de metais.....	105
4.3 Processos de Ozonização catalítica para o efluente lácteo	106
4.4 Metodologias analíticas	109
4.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO)	110
4.4.2 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	110
4.4.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico	111
4.4.4 Determinação de fósforo.....	111
4.4.5 Determinação de carbono orgânico total (COT)	112
4.4.6 Determinação de sólidos	112
4.4.6.1 Sólidos totais (ST).....	113
4.4.6.2 Sólidos totais fixos (STF)	113

4.4.6.3 Sólidos totais voláteis (STV)	114
4.4.7 Determinação de turbidez	114
4.4.8 Determinação de cor	114
4.4.9 Determinação de óleos e graxas.....	115
4.4.10 Determinação de surfactante aniônico.....	116
4.4.11 Determinação de metais	116
4.4.12 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	116
4.4.13 Determinação de Toxicidade com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	117
4.5 Delineamento experimental para o efluente lácteo por POA.....	119
4.5.1 Aplicação do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} com 3 pontos centrais e duplicata.....	119
4.5.2 Aferição do Ozonizador	123
4.5.2.1 Quantificação da concentração de O_3	124
4.6 Tratamento com lodo ativado.....	126
4.6.1 Monitoramento do processo de lodo ativado.....	127
4.6.1.1 Determinação de sólidos em suspensão no reator de lodo ativado	127
4.6.1.2 Determinação do índice volumétrico de lodo	128
4.6.2 Avaliação da microbiota do lodo ativado	129
4.7 Tratamento biológico do efluente de laticínio	129
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	131
5.1 Caracterização analítica do efluente “in natura”	131
5.2 Vazão Mássica de O_3 do Ozonizador.....	136
5.2.1 Aferição do Ozonizador em função da potência e da vazão de O_2 , utilizando-se oxigênio puro.....	136
5.2.2 Aferição do Ozonizador em função da potência e da vazão de O_2 , utilizando-se oxigênio do ar atmosférico	137
5.3 Avaliação Preliminar do Tempo de degradação do POA	139
5.4 Avaliação da redução de COT segundo o planejamento fatorial na ozonização catalítica em processo semi-batelada com reciclo, utilizando oxigênio puro	140
5.5 Resultados de análises por CLAE.....	158
5.6 Tratamento Biológico	161

5.6.1 Observações microscópicas do Lodo ativado.....	161
5.6.2 Processo de aclimação do lodo	163
5.6.3 Avaliação dos parâmetros após os diferentes processos de tratamento do efluente de laticínio.....	165
5.6.4 Resultados dos ensaios ecotoxicológicos com <i>Vibrio fischeri</i>	171
5.7 Avaliação econômica do processo semi-batelada com reciclo	172
6 CONCLUSÕES	177
REFERÊNCIAS	179
ANEXO A	195
ANEXO B	197
ANEXO C	202
ANEXO D	203
ANEXO E.....	206
ANEXO F.....	209
ANEXO G	213
ANEXO H	218
ANEXO I.....	219

1 INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios representa uma atividade de grande influência na economia mundial. Sua importância econômica e ambiental é em razão, principalmente, do crescente consumo de leite, seus derivados e dos seus reflexos na disposição de efluentes em corpos d'água. O processamento de derivados do leite utiliza grande quantidade de água gerando elevadas vazões residuárias que necessitam de tratamento, pois se tratam de efluentes ricos em compostos orgânicos resultantes das diferentes etapas do processo (VOURCH et al., 2008).

Efluentes lácteos são constituídos por leite e seus subprodutos, detergentes, desinfetantes, areia, lubrificantes, açúcar, pedaços de frutas (em caso de produção de iogurte), essências e condimentos diversos (no caso de produção de queijos e manteigas) que são diluídos na água de lavagem de equipamentos, tubulações, pisos e demais instalações da indústria (PRADO; CABANELLAS, 2008). A quantidade e a carga poluente das águas residuárias das indústrias de laticínios variam bastante, dependendo, sobretudo, da água utilizada, do tipo de processo e do controle exercido sobre as várias descargas de resíduos.

Em decorrência do caráter extremamente orgânico desses resíduos na forma de lactose, proteínas e gorduras, estas se tornam altamente poluentes. O lançamento destas águas residuárias, sem tratamento prévio nos corpos hídricos, gera diversos impactos ambientais como elevação da DBO da água, o que provoca diminuição do oxigênio dissolvido no meio, alteração da temperatura, aumento da concentração de sólidos solúveis (aumento da turbidez), eutrofização dos corpos hídricos e proliferação de doenças veiculadas pela água (MOREIRA, 2007).

Nesse sentido, as instituições responsáveis pela preservação do meio ambiente têm ganhado força e têm ampliado sua atuação, no que tange à fiscalização de empreendimentos e ao controle da poluição por meio de legislações, que se tornam cada vez mais restritivas.

Diversos problemas durante o tratamento convencional desses efluentes, que normalmente inclui tratamento primário para remoção de sólidos suspensos e gorduras e tratamento secundário biológico, têm sido relatados. Esses problemas estão relacionados à elevada produção de espuma, à baixa sedimentabilidade do lodo, à baixa resistência a choques de carga, às dificuldades na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e aos problemas na degradação de gorduras, óleos e outros tipos específicos de poluentes, como corantes (CAMMAROTA; FREIRE, 2006; MACHADO et al., 2002).

Assim, tecnologias eficientes e viáveis economicamente constituem uma necessidade (REY et al., 2009). Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação, podendo essa ser parcial (clivagem e/ou molécula e/ou geração de moléculas) ou total (formação de CO_2 e H_2O).

Os POAs foram definidos como processos físico-químicos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Este radical possui alto poder oxidante ($E_{\text{PH}_{\text{HO}\cdot}/\text{HO}^-} \sim +2,8\text{V}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$), sendo capaz de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas com a degradação total (FERREIRA; DANIEL, 2004; MORAIS, 2005).

Dentre esses processos, a Ozonização catalítica pode apresentar importante papel com relação às tecnologias emergentes, devido ao alto poder oxidante do ozônio, que, se catalisado, podem influenciar na velocidade da reação, no consumo de ozônio, na taxa de degradação e no mecanismo de reação.

Este trabalho visa um estudo experimental na avaliação da eficiência do sistema de tratamento de efluente lácteo proveniente da Companhia de Alimentos Glória, da cidade de Guaratinguetá-SP, por meio de Processos Oxidativos Avançados, com uso da técnica de Ozonização catalítica, utilizando Fe^{2+} como catalisador em processo semi-batelada com reciclo, aliando-se uma nova configuração de reator e processo. Essa busca de um reator versátil, com bom desempenho cinético em processos batelada e contínuo, com abrangência e fácil ajuste das variáveis de processo, em função do tipo e demanda do efluente a ser tratado, possibilita um melhor controle dos parâmetros intrínsecos à reação de

degradação, em destaque à formação de espuma (comum nesse tipo de tratamento, em função da formação de CO₂, concomitante a presença de detergentes e outros produtos de caráter tensoativos), controle do volume do efluente no reator durante todo o tratamento e da vazão do produto tratado, da eficiência na degradação, dos parâmetros físico-químicos do processo (como o pH e concentração catalítica), entre outros.

Este trabalho busca uma inovação tecnológica, mesmo que em escala bancada, uma vez que há muito pouco trabalho científico sobre ozonização catalítica homogênea com esta tipologia de efluente (lácteo *in natura*, sem prévia separação da caseína, entre outros compostos, em pH ácido), especificamente em processo semi-batelada com reciclo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Leite e sua composição

O leite, produto de secreção das glândulas mamárias, é um fluido viscoso constituído de uma fase líquida e partículas em suspensão, formando uma emulsão natural, estável em condições normais de temperatura ou de refrigeração (SGARBERI, 2004).

De acordo com Oliveira (2004) é constituído por uma mistura complexa e heterogênea de substâncias, apresentando uma combinação de vários componentes com a água, contendo:

- **Suspensão coloidal:** pequenas partículas de caseína (micelas de caseína ligadas ao cálcio e fósforo);
- **Emulsão:** glóbulos de gordura do leite e vitaminas lipossolúveis, que se encontram em suspensão;
- **Solução:** lactose, proteínas solúveis em água, sais minerais e vitaminas.

A composição química do leite é variável devido à diferença individual das espécies, raças, período de lactação, saúde do animal, alimentação (tipo de pastagem), intervalo entre as ordenhas, estação do ano e clima (SGARBIERI, 2005). A composição aproximada do leite de vaca é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição média do leite de vaca.

Constituinte	Teor (g/Kg)	Varição (g/Kg)
Água	873	855 – 887
Lactose	49	38 – 53
Gordura	39	24 – 55
Proteínas	35	23 – 44
Substâncias minerais	7	5,3 – 8,0
Ácidos orgânicos	1,8	1,3 – 2,2
Outros	1,4	–

Fonte: Adaptado (WALSTRA; JENNESS, 1984).

A água é o constituinte quantitativamente mais importante, no qual estão dissolvidos, dispersos ou emulsionados os demais componentes. A maior parte encontra-se como água livre, embora haja água ligada a outros componentes, como proteínas, lactose e substâncias minerais.

A gordura no leite ocorre como pequenos glóbulos contendo principalmente triacilgliceróis, envolvidos por uma membrana lipoproteica. Os ácidos graxos que se encontram em maiores quantidades no leite são o mirístico, palmítico, esteárico e oleico, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais ácidos graxos encontrados no leite.

Ácidos graxos	% total
Butírico	3,0 – 4,5
Capróico	1,3 – 2,2
Caprílico	0,8 – 2,5
Cáprico	1,8 – 3,8
Láurico	2,0 – 5,0
Mirístico	7,0 – 11,0
Palmítico	25,0 – 29,0
Esteárico	3,0 – 7,0
Oleicos	30,0 – 40,0
Linoleico	2,0 – 3,0

Fonte: (COSTA, 2011).

Outros ácidos orgânicos aparecem em produtos lácteos como resultado da hidrólise de gordura de leite (ácidos graxos como acético e butírico), metabolismo bioquímico normal do animal (cítrico, orótico e úrico) ou crescimento bacteriano (lático, acético, pirúvico, propiônico e fórmico). Também, eles são os principais produtos do catabolismo de carboidrato pelas bactérias lácticas. A habilidade das bactérias lácticas em produzirem ácidos e reduzir o pH é o principal fator da fermentação de leite (TORMO; IZCO, 2004). Os teores de ácidos orgânicos no leite encontrados por Marsili et al. (1981) estão apresentados na Tabela 3.

A lactose é o glucídio característico do leite, formado a partir da glicose e da galactose (Figura 1), sendo o constituinte sólido predominante e menos variável, conforme já apresentado na Tabela 1. Tratamentos térmicos ocasionam

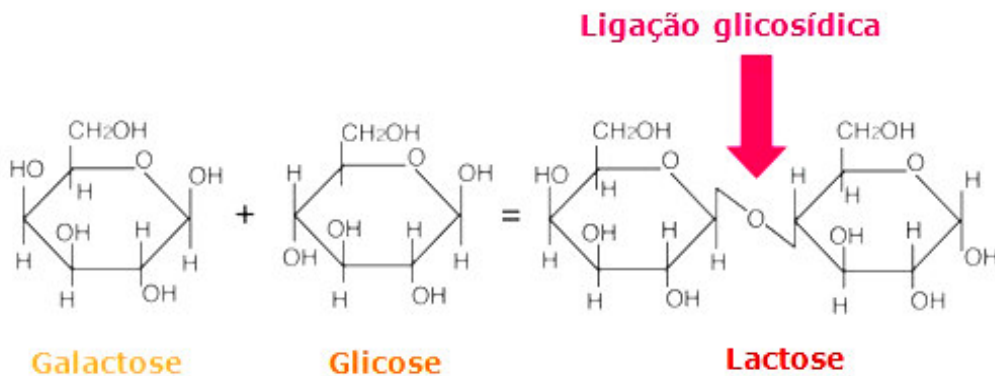
reações de escurecimento a partir da lactose, com uma diminuição do valor nutricional diretamente proporcional à intensidade e o tempo de aquecimento.

Tabela 3 – Concentração de ácidos orgânicos no leite.

Ácidos orgânicos	Concentração em leite (µg/g)
Orótico	83,6 ± 1,0
Cítrico	940 ± 40
Pirúvico	< 4
Lático	< 60
Úrico	21,8 ± 0,2
Fórmico	< 40
Acético	< 100
Propiônico	< 120
Hipúrico	15,4 ± 0,9

Fonte: (MARSILI et al.,1981).

Figura 1 – Estrutura química da lactose.



Fonte: Adaptado (LOURES, 2011)

As proteínas do leite são distribuídas em duas grandes classes, 80 % de caseína e 20 % de proteínas de soro, percentual que pode variar em função da raça, da ração e do país de origem. As principais encontram-se detalhadas na Tabela 4.

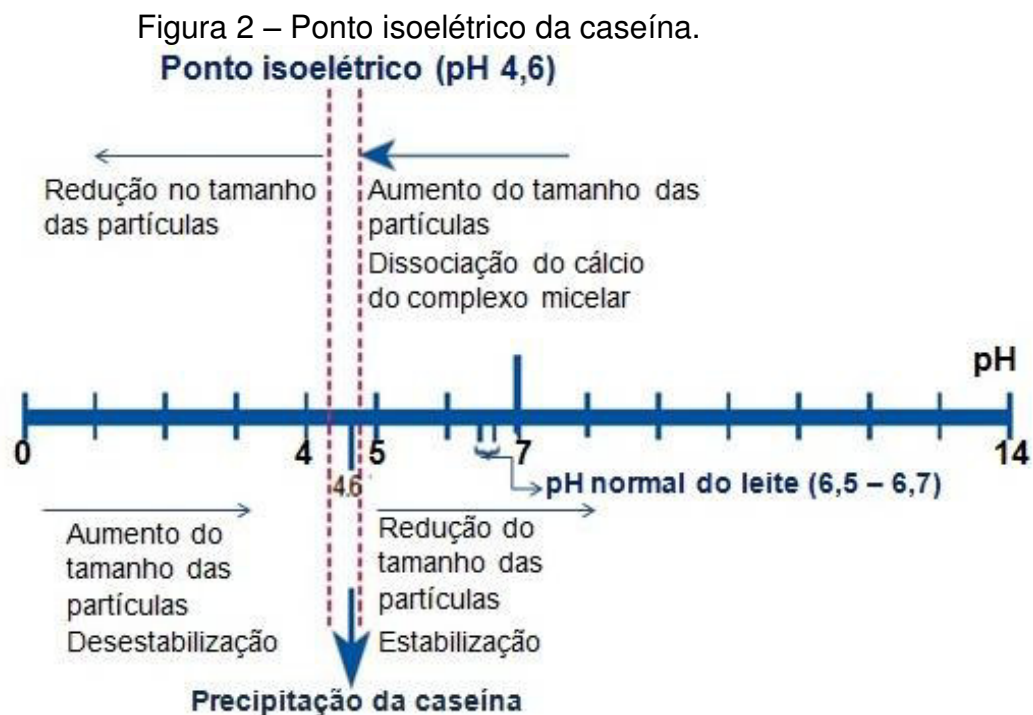
As proteínas do soro são um grupo de proteínas que permanecem solúveis no mesmo, após a precipitação da caseína a pH 4,6 e temperatura de 20 °C, tal como mostrado na Figura 2 (FARRELL JR et al., 2006).

Aproximadamente 95 % da caseína no leite estão presentes na forma de partículas coloidais, conhecidas como micelas, conforme a Figura 3, que é a responsável pela estabilidade térmica do leite (FOX; BRODKORB, 2008).

Tabela 4 – Principais proteínas presentes no leite.

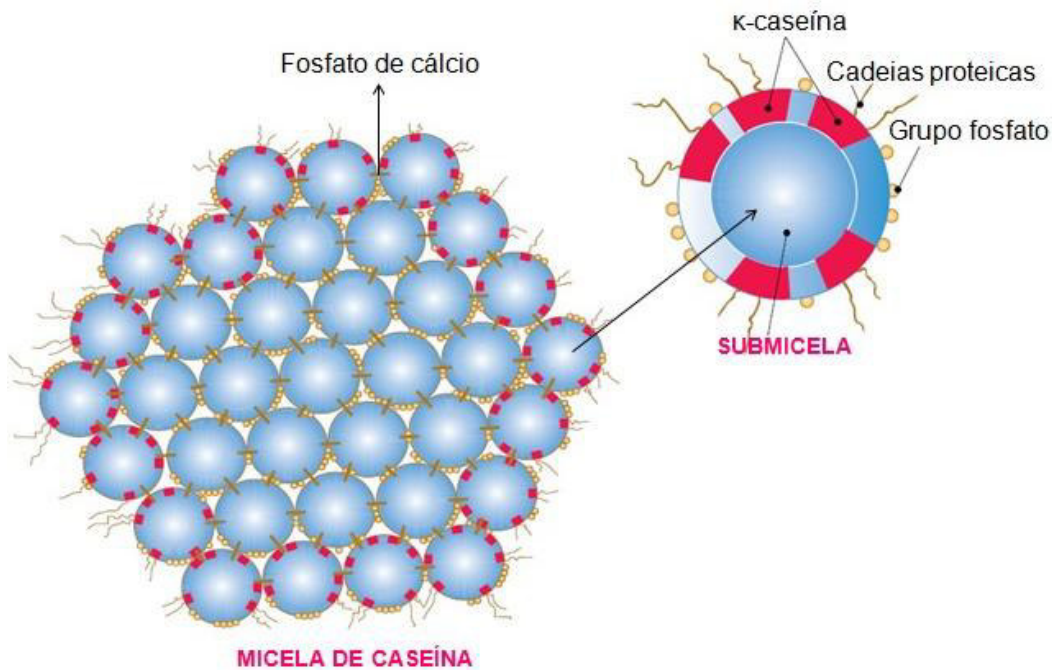
Proteínas	Quantidade no leite (g L⁻¹)
Caseínas	24 – 28
α _{s1}	12 – 15
α _{s2}	3 – 4
B	9 – 11
K	3 – 4
Proteínas do soro	5 – 7
β-lactoglobulina	2 – 4
α-lactalbumina	1 – 1,5
Albumina sérica	0,1 – 0,4
Imunoglobulina	0,6 – 1,0
Lactoferrina	~ 0,1
Proteína da membrana dos glóbulos de gordura	~ 0,4
Total de proteínas do leite	30 – 35

Fonte: Adaptada (LIVNEY, 2010).



Fonte: Traduzido de Tetra Pak Processing Systems AB (1995).

Figura 3– Micela de caseína.



Fonte: Traduzido de Tetra Pak Processing Systems AB (1995).

As substâncias minerais, como cloro, fósforo, potássio, sódio, cálcio e magnésio, juntamente com baixos teores de ferro, alumínio, bromo, zinco e manganês, formam os sais orgânicos e inorgânicos presentes no leite. A associação entre os sais e as proteínas do leite é um fator determinante para a estabilidade das caseínas em presença de agentes desnaturantes. O fosfato de cálcio, particularmente, faz parte da estrutura das micelas de caseína.

2.2 Tipos de leite e suas características

Existem diferentes tipos de leite no mercado, cada qual com suas características, conforme apresentado no Quadro 1.

A utilização de altas temperaturas busca a segurança ou conservação do leite pelos efeitos deletérios do calor sobre os microrganismos.

Os tratamentos para o leite UHT, segundo o método de aquecimento são dois: a esterilização com equipamentos de aquecimento direto, por vapor (infusão), e a esterilização com equipamentos de aquecimento indireto, por meio de trocadores de calor (GAVA, 2007).

Quadro 1 – Tipos de leite e suas características.

Tipos de leite	Características
Cru	Sem tratamento térmico, obtido e comercializado sem controle sanitário
Pasteurizado	É submetido à temperatura de 72 a 75 °C por 15 a 20 s, com refrigeração à temperatura entre 2 e 5 °C e envasado em seguida.
Longa Vida, UHT ou ultrapasteurizado	Leite Homogeneizado, submetido a uma temperatura entre 130 e 150 °C por 2 a 4 s, mediante um processo térmico de fluxo contínuo; imediatamente resfriado a uma temperatura inferior a 32 °C e envasado assepticamente.
B	Leite obtido da ordenha completa e ininterrupta, refrigerado na propriedade rural leiteira a 4 °C. É transportado para o estabelecimento industrial e submetido à pasteurização. O teor de gordura pode ser integral, padronizado, semidesnatado ou desnatado.
C	Obtido da ordenha completa e ininterrupta, não sendo resfriado na propriedade rural leiteira, e entregue à indústria. É transportado para o estabelecimento industrial e submetido à pasteurização. O teor de gordura pode ser integral, padronizado, semidesnatado ou desnatado.
Esterilizado	É pré-aquecido a 70 °C em fluxo contínuo, embalado e, em seguida, esterilizado na própria embalagem à temperatura de 109 a 120 °C por 20 a 40 min, sofrendo resfriamento numa temperatura de 20 a 35 °C.
Homogeneizado	Indica que o leite passou pelo processo chamado homogeneização, onde a gordura do leite é uniformemente distribuída, evitando a formação da nata e a separação da gordura.
Evaporado	Passa por um processo de redução de água de sua composição e resulta em um leite concentrado e rico em nutrientes.
Integral	Contém no mínimo um teor de gordura de 3 %.
Semidesnatado	Contém teor de gordura de 2,9 a 0,6 %.
Desnatado	Contém no máximo um teor de gordura de 0,5 %.
Enriquecido com vitaminas	Pode conter as vitaminas A, D, B ₆ , B ₁₂ , C, E, além de elementos como ácido fólico e a nicotinamida.
Enriquecido com ferro	Enriquecido com ferro a fim de proporcionar ao consumidor um alimento que seja fonte de ferro. Esta quantidade pode variar de 0,8 a 3 mg por 100 mL.
Enriquecido com Cálcio	Enriquecido com cálcio, além do que já está presente.
Com ômega	Ômega são ácidos graxos poliinsaturados e não são produzidos pelo organismo.
Com lactose reduzida	É o leite que contém todos os nutrientes, porém com teor reduzido de lactose.

Fonte: Centro de Inteligência do Leite (2008).

Pelo sistema direto, o leite é pré-aquecido em temperatura entre 70 e 80 °C e aquecido à temperatura de 130 a 150 °C, durante 2 a 4 segundos pela injeção de vapor quente e homogeneizado. Depois passa pela câmara de vácuo a fim de reduzir a temperatura e eliminar a água do vapor condensado, e as substâncias presentes que podem causar odores indesejáveis ao produto. Em seguida, o leite é acondicionado assepticamente em embalagens estéreis e hermeticamente fechado (SÁ; BARBOSA, 1990).

O sistema indireto, o leite é aquecido pelo calor proveniente de dispositivos metálicos (placas ou tubos) condutores de energia calorífica. Como na pasteurização, o aquecimento destes dispositivos se dá por meio de água quente ou vapor (SÁ; BARBOSA, 1990).

O sistema funciona em pressões positivas de maneira a evitar que o leite ferva nas altas temperaturas aplicadas.

2.2.1 Influência do tratamento térmico sobre os constituintes do leite

Segundo Walstra e Jenness (1984), as principais mudanças ocorridas durante o aquecimento do leite são:

1. Perda de gases, inclusive o dióxido de carbono. Isto ocorre com qualquer aumento da temperatura, mas depende, em grande parte, da pressão exercida no leite durante o aquecimento. A perda de oxigênio, nitrogênio e grande parte do dióxido de carbono é reversível, mas, na prática, não ocorre assim, dado que o leite é muitas vezes mantido em grandes recipientes com espaços com ar;
2. Deslocamento de parte do cálcio e do fosfato solúvel para a fase coloidal. Essas mudanças afetam o tamanho e as propriedades das micelas de caseína;
3. Inativação de enzimas a temperaturas superiores a 50 °C;
4. Diminuição da solubilidade da maioria das proteínas do soro como consequência da desnaturação térmica, o que, em grande parte, está relacionado com sua compacta estrutura tridimensional. Isto é

- observado a temperaturas superiores a 60 °C, com efeitos que diferem em razão das sensibilidades específicas das soro proteínas ao calor;
5. Desnaturação da β -lactoglobulina a 80 °C e formação do complexo α -lactoglobulina/ κ -caseína, o qual é estabilizado a 90 °C;
 6. Modificações da superfície micelar a 100 °C, que irão comprometer a estabilidade térmica do leite; por isso, recomenda-se que o pré-aquecimento para produtos UHT não deve ultrapassar 90 °C;
 7. Decomposição da lactose formando ácidos orgânicos, principalmente os ácidos fórmico e láctico. Esta reação é observada a temperaturas acima de 100 °C;
 8. Começo da agregação das micelas de caseína acima de 110 °C;
 9. Diminuição da estabilidade durante a estocagem após o tratamento térmico acima de 140 °C, devido à atividade de proteases e formação incompleta dos complexos estabilizadores.

Os componentes da gordura são pouco sensíveis aos tratamentos térmicos moderados. É necessário realizar um aquecimento prolongado durante várias horas a 70-80 °C para se detectar uma degradação dos glicerídeos (VEISSEYRE, 1988).

O aquecimento de dissoluções de lactose acarreta consequências tecnológicas importantes, sobretudo quando o açúcar está em presença de proteína. Isto é a origem do escurecimento não enzimático observado durante a fabricação e armazenamento dos diversos produtos lácteos. Quando os cristais de lactose são aquecidos a temperaturas mais elevadas, observa-se, primeiramente, a perda da água de cristalização a 110-130 °C, seguido de amarelamento a 150 °C, e escurecimento (marrom) a 170 °C, devido à caramelização (VEISSEYRE, 1988).

A variedade de produtos das indústrias de laticínios é grande, abrangendo desde os diferentes tipos de processamento do leite (pasteurização, ultrapasteurização) até a elaboração de produtos mais trabalhados, tais como o iogurte. Em função disso, a composição dos efluentes gerados pelas diversas indústrias laticinistas são diferentes, o que implica em alterações nas concentrações das variáveis dos processos de tratamento.

2.3 Cia de Alimentos Glória e a produção de leite Longa Vida

O laticínio está localizado na região do Vale do Paraíba, cidade de Guaratinguetá, São Paulo, conforme a Figura 4.

Figura 4 – Indústria de Laticínio Cia de Alimentos Glória.



Fonte: GOOGLE EARTH (2014)

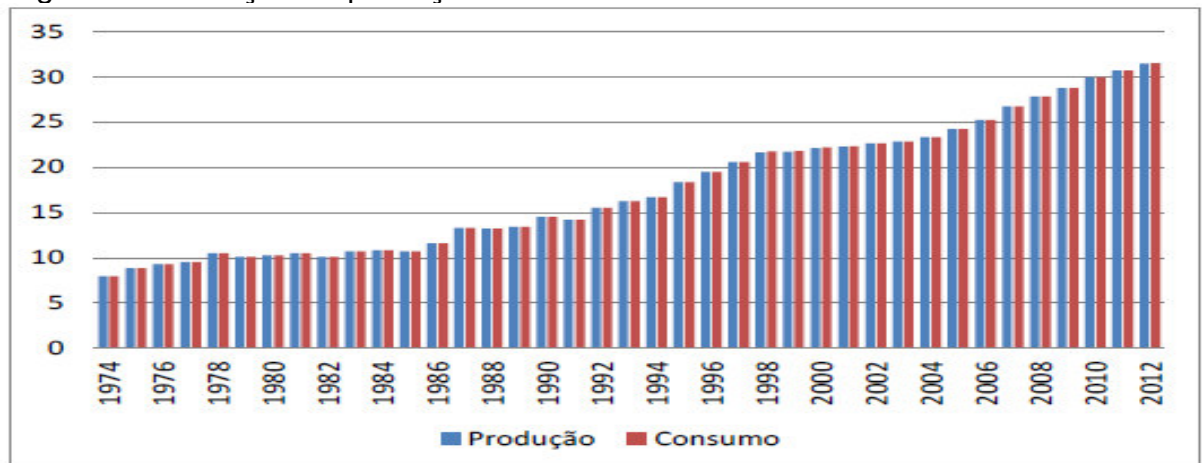
Tradicional fabricante de Leite Longa Vida (UHT), possui uma planta moderna totalmente automática.

De uma forma geral, o processamento do leite consiste em: o leite entra gelado a 5 °C pelo tanque de equilíbrio, e é bombeado para um aquecedor tubular para atingir a temperatura de 85 °C. Em seguida, o leite passa por uma injeção direta de vapor, o qual atinge a temperatura de 145 °C e, logo após, passa por um retardador de 3 segundos. Nessa etapa é adicionada água (vapor) ao leite, a qual é retirada na câmara de vácuo e encaminhada ao tratamento de água. Depois, o leite é bombeado ao homogeneizador, onde as moléculas de gordura serão quebradas para formar um aspecto homogêneo. Logo em seguida, o leite é resfriado a temperatura ambiente e encaminhado à máquina de envase, para ser embalado em embalagens de um litro. Uma vez que a pressão tem que ser positiva para evitar contaminação, então é bombeado excesso de leite na máquina, este é novamente resfriado a 5 °C e bombeado ao tanque de equilíbrio, o qual completa o ciclo produtivo do Leite Longa Vida.

2.3.1 Laticínios

Conforme os dados disponibilizados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), apresentados no gráfico da Figura 5, há dois momentos marcantes na evolução da produção brasileira, considerando o leite fluido, já que este representa mais de 70 % do total. Sendo o primeiro evidenciado de 1987 a 1998, o qual elevou a produção em 62,63 %, de seus 13,3 milhões de litros produzidos para os 20,6 milhões de litros. Já quanto ao seu consumo interno, há números um tanto quanto mais elevados, cerca de 63,65 % de crescimento. Ocorrido um espaço de tempo em que a oferta e a demanda interna mantiveram-se estáveis, seguiu-se um segundo período de elevação, anotado de 2004 até 2012, com alta de 35,05 % na produção do período, e 35,12 % no consumo.

Figura 5 – Evolução da produção e consumo de leite no Brasil de 1974 a 2012.



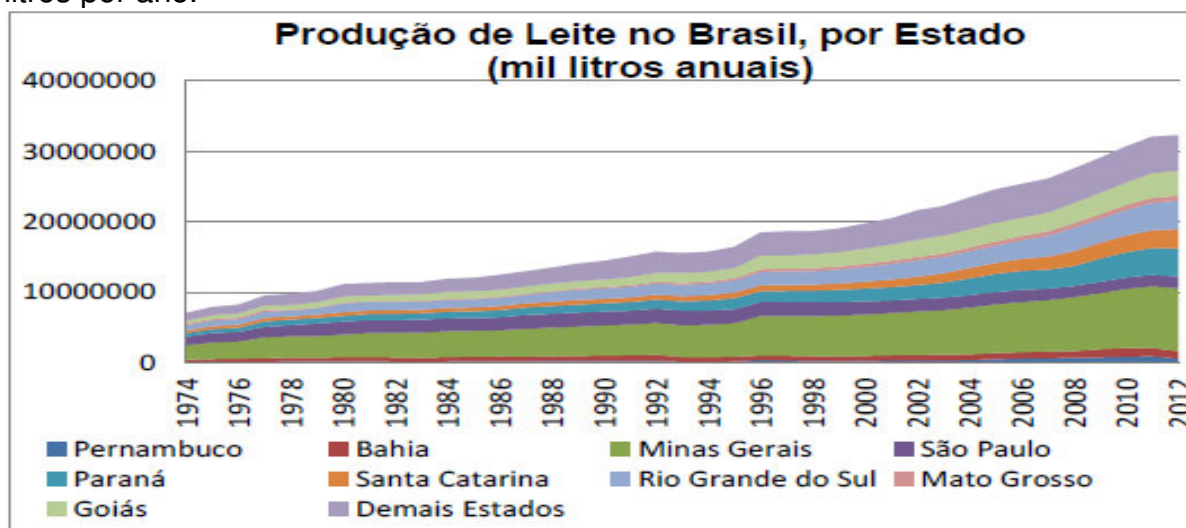
Fonte: USDA.

As indústrias de laticínios são bastante heterogêneas em relação aos produtos gerados, às tecnologias empregadas e ao tamanho, desde pequenos laticínios particulares até multinacionais e grandes cooperativas (MACHADO et al., 2002). Aproximadamente 55 % dos laticínios existentes no Brasil têm capacidade de processamento menor que 10000 litros de leite processado por dia, e apenas 5,5 % dos laticínios têm capacidade superior a 100000 litros/dia.

Destes, 28,8 % estão em Minas Gerais e 20,2 % em São Paulo (NEVES, 2005).

Conforme o gráfico apresentado na Figura 6, o grande produtor de leite brasileiro é o Estado de Minas Gerais com 27,57 % do total, seguido pelo Rio Grande do Sul (12,54 %), Paraná (12,28 %), Goiás (10,98 %), Santa Catarina (8,41 %), São Paulo (5,23 %), sendo o restante distribuído entre os demais estados. Fato relevante é o avanço de toda a região sul, com importante ganho de produção ao longo dos anos, no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, contrariamente aos estados de Minas Gerais e principalmente de São Paulo, com bruscas reduções em suas produções.

Figura 6 – Evolução da produção de leite no Brasil, por Estado, em milhões de litros por ano.



Fonte: IBGE - Pesquisa da Pecuária Municipal (2012).

O Brasil é um país com potencial exportador de produtos lácteos, apesar do crescente consumo no mercado interno. Os dados do destino do leite disponível no Brasil estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Participação estimada no destino de leite disponível no Brasil.

Produto	Porcentagem (%)
Queijos	33,7
Leite Longa Vida	18,8
Leite em Pó	14,4
Leite in natura	11,3
Leite Pasteurizado	7,5
Outros	14,39

Fonte: (NEVES, 2005).

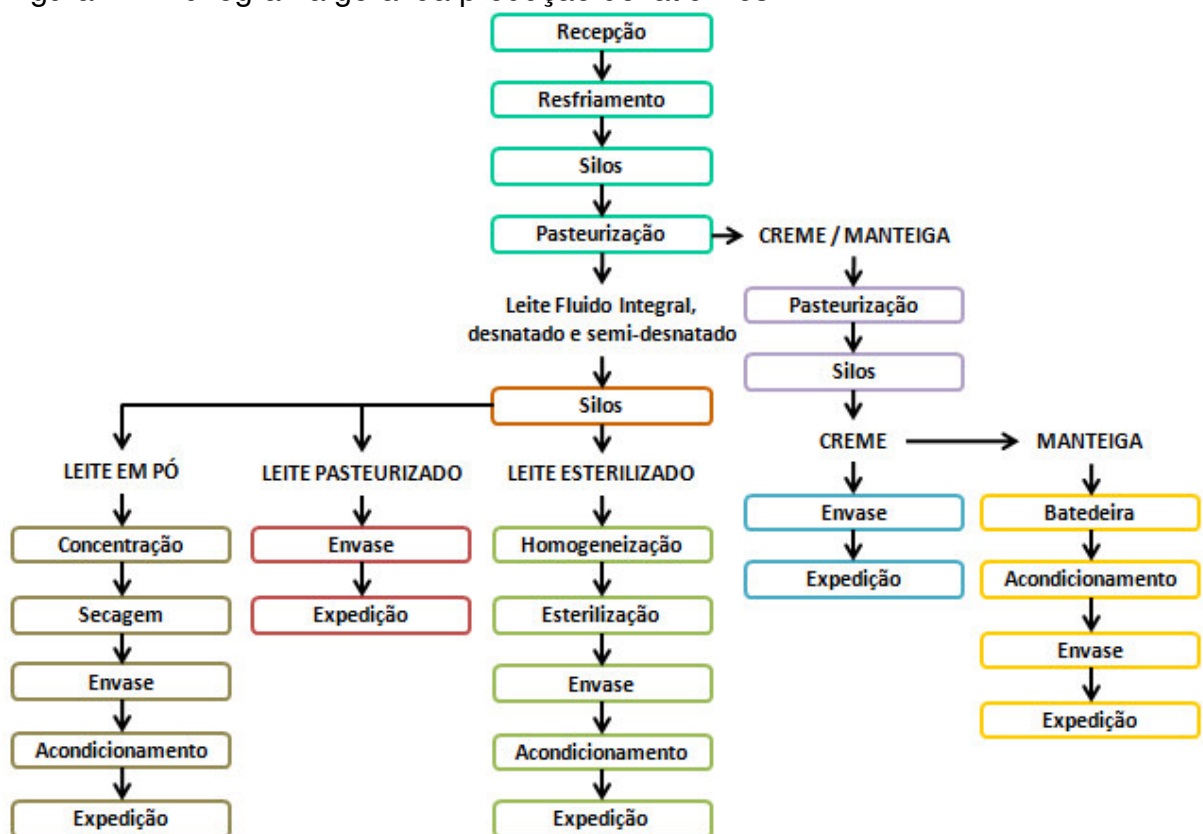
O queijo é o derivado que mais utiliza leite em sua produção, demandando um total médio de 10 litros de leite por quilograma produzido, com a participação de 33,7 % da produção nacional de leite.

2.3.2 Processos produtivos das indústrias de laticínios

Andrade (2011) explica que apesar das indústrias de laticínios englobarem um grande número de operações e atividades, que variam em razão dos produtos fabricados, algumas operações fundamentais são comuns a todos os processos produtivos, como: recepção, processamento, elaboração de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição.

Em cada unidade de beneficiamento de leite apresenta detalhes e diferenças entre processos, procedimentos e produtos. A Figura 7 apresenta o fluxograma geral da produção de laticínios.

Figura 7 – Fluxograma geral da produção de laticínios.



Fonte: Adaptado (BRIÃO, 2007).

Segundo o processamento do fluxograma, o leite que chega à plataforma de recepção, em caminhões-tanque, passa pelo controle de qualidade. Este é então descarregado via bomba, passando por um resfriamento, sendo armazenado em silo. O leite segue do silo para a etapa de pasteurização (eliminação de patógenos) e padronização (ajuste do teor de gordura), separando a gordura para a produção de creme de leite pasteurizado e manteiga, e, posteriormente, o leite é distribuído para os diferentes produtos a serem elaborados, como leite longa vida (esterilizado), leite pasteurizado ou leite em pó.

2.4 Geração de efluentes

2.4.1 Sistema *Clean in Place*

Os efluentes das indústrias de laticínios são oriundos principalmente dos sistemas de lavagens do processo de produção de leite. Após o término da fabricação, todos os equipamentos são lavados internamente por sistema *Clean in Place* (CIP- sistema onde a lavagem é realizada no local), externamente por espuma e também manualmente quando se trata de pequenas peças desmontáveis.

O Sistema CIP, é um conjunto geralmente de três tanques verticais de aço inoxidável, com capacidade de 1000 a 10000 litros, conforme o volume de leite trabalhado no laticínio como mostrado na Figura 8. Os tanques são destinados a armazenamento de solução de detergente alcalino com concentração de 2 % m/v de NaOH, à temperatura de 75 a 85 °C. Em outro tanque é armazenado solução de detergente ácido com concentração de 1,5 % em m/v de HNO₃, à temperatura menor que 65 °C. E ainda em outro, onde se armazena uma solução de ácido peracético (sanitizante), com concentração de 1,0 % em m/v à temperatura ambiente.

Figura 8 – Sistema CIP de limpeza.



Fonte: Tetra Pak Processing Systems AB (1995).

O sistema geralmente é automatizado com válvulas eletrônicas acionadas por um controlador (denominado de supervisório), que é operado por um funcionário para realizar a limpeza nos pasteurizadores, resfriadores, tanques de estocagens e canos de interligações.

2.4.1.1 Vazão dos efluentes líquidos em indústrias de laticínios

A vazão dos efluentes líquidos de uma indústria de laticínios depende das operações do processo e limpeza que estejam em curso. Existe também uma relação entre o volume de água consumido pelo laticínio. Segundo Strydom, Britz e Mostert (1997), o valor da relação entre a vazão de efluentes líquidos e a vazão de água consumida pelos laticínios costuma situar-se entre 0,75 e 0,95. Há flutuações sazonais devido às modificações introduzidas no perfil qualitativo e/ou quantitativo de produção.

A vazão diária (m^3 /dia) dos efluentes lácteos costuma ser avaliada por meio do denominado coeficiente de volume de efluente líquido (expresso em termos da razão volumétrica de efluente gerado por leite recebido), pois é bastante prático ao possibilitar uma estimativa da vazão de água residuária (MACHADO et al., 2002). Em média, produz-se cerca de 3 litros de água

residuária para cada litro de leite processado. Tem-se, em média, a geração de 2,0 kg ou mais de DBO por cada 1000 kg de leite processado. A vazão diária de efluentes da Cia de alimentos Glória é aproximadamente 30 m³/h.

2.4.1.2 Características físico-químicas dos efluentes lácteos

As indústrias de laticínios são consideradas, dentre as indústrias alimentícias, as mais poluentes, devido ao seu elevado consumo de água e geração de efluentes líquidos, que por sua vez, constituem a principal fonte de poluição dessa tipologia de indústria (VOURCH et al., 2008).

O efluente dessas indústrias consiste, principalmente, de quantidades variáveis de leite diluído, materiais sólidos flutuantes (principalmente substâncias graxas) de uma variedade de fontes, detergentes usados nas operações de lavagem e sanitização, lubrificantes utilizados na manutenção de equipamentos, areia e poeira removidos nas operações de lavagem de pisos e latões de leite (FARIA; RODRIGUES; BORGES, 2004; SALAZAR, 2009). A indústria de laticínios gera efluentes caracterizados por altas concentrações de nutrientes, substâncias orgânicas e patogênicas. A composição de águas residuárias é significativamente influenciada pela gestão de resíduos, clima, condições operacionais e demais fatores (PATTNAIK et al., 2008).

Os sólidos suspensos são derivados de coágulos de leite, finos de queijo ou outros aditivos. A perda de gorduras proveniente do leite, que correspondem a 90 % da quantidade de gorduras totais do efluente (HANSEN et al., 1977), também contribui para elevada concentração de sólidos.

A presença de nitrogênio está relacionada com a alta concentração de proteínas, enquanto o fósforo é proveniente de ácido fosfórico, detergente usados na lavagem de instalações e das micelas de caseína.

Em relação aos compostos inorgânicos, estudos relatam a presença de, principalmente, sódio, potássio, magnésio, cobalto, ferro e cálcio, além de cobre, níquel e zinco em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos. É observado que concentrações particularmente altas de sódio, indicam o uso de grandes

quantidades de NaOH como agente de limpeza (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005).

A lactose e as proteínas são consideradas facilmente biodegradáveis, embora algumas proteínas presentes no leite, como a caseína, sejam mais resistentes ao tratamento biológico (ORHON et al., 1992). Entretanto, estudos reportam que a presença de carboidratos pode suprimir a síntese de exopeptidases, um grupo de enzimas que facilita a hidrólise de proteínas (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005). Em contrapartida, a degradação das gorduras é mais lenta, e pode ser considerado um fator limitante nos tratamentos biológicos (CHIPASA; MECHZYKA, 2006).

As águas residuárias podem conter também diversas substâncias usadas para limpeza de equipamentos e utensílios de fábrica, como alcalinos, os fosfatos, os ácidos, os tensoativos e os complexantes. Entre os principais agentes alcalinos utilizados, destaca-se o hidróxido de sódio, que apresenta um pH próximo a 13 quando em solução a 1 %. Já entre os ácidos inorgânicos estão os ácido nítrico, fosfórico e clorídrico. Dentre os sanitizantes químicos mais usados em laticínios estão os compostos a base de cloro, iodo, amônia quaternária, peróxido de hidrogênio e outros.

O pH do efluente sofre alterações, dependendo dos agentes de limpeza (ácidos e/ou alcalinos) e desinfetantes usados nas operações de limpeza. Os ácidos são usados para a remoção de depósitos minerais e sanitização, enquanto os detergentes básicos atuam na saponificação de gorduras e remoção de substâncias proteicas (BRITZ; ROBINSON, 2008). O uso de dessalinizantes também contribui para o aumento da DQO e DBO do efluente, porém normalmente essa contribuição não ultrapassa 10 % (BRITZ; VAN SCHALKWYK; HUNG, 2006).

A cor é variável e o odor é provocado por gases produzidos pela decomposição da matéria orgânica, já a turbidez é causada por sólidos em suspensão. Como as tecnologias de tratamento fundamentam-se na escolha de métodos de separação, torna-se imprescindível identificar que tipo (característica química) e forma (tamanho) estes sólidos apresentam. A Tabela 6 apresenta faixa de valores de alguns parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios, pela *Environment Agency of England and Wales* (EAEW) e Machado et al. (2002).

Tabela 6 – Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes lácteos.

Parâmetros	Faixa de variação	
	EAEW	Machado et al.
Sólidos suspensos voláteis (mg L ⁻¹)	24 – 5700	100 – 1000
Demanda Química de oxigênio (DQO) (mg L ⁻¹)	500 – 4500	6000
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅) (mg L ⁻¹)	450 – 4790	4000
Proteína (mg L ⁻¹)	210 – 560	-
Gorduras/ Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	35 – 500	95 – 550
Carboidratos (mg L ⁻¹)	252 – 931	-
Amônia (mg L ⁻¹)	10 – 100	-
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	15 – 180	116
Fósforo (mg L ⁻¹)	20 – 250	0,1 – 46
Sódio (mg L ⁻¹)	60 – 807	-
Cloretos (mg L ⁻¹)	48 – 469	-
Cálcio (mg L ⁻¹)	57 – 112	-
Magnésio (mg L ⁻¹)	22 – 49	-
Potássio (mg L ⁻¹)	11 – 160	-
pH	5,3 – 9,4	1 – 12
Temperatura (°C)	12 – 40	20 – 30

Fontes: (EAEW, 2000); (MACHADO et al., 2002).

É importante ressaltar que as faixas apresentadas para concentrações de poluentes são bastante amplas, uma vez que esses valores podem variar muito de acordo com os produtos produzidos, a época do ano e as práticas de gestão de águas e efluentes aplicadas em cada indústria. As principais características químicas das águas residuárias são: matéria orgânica, nitrogênio total, fósforo, pH, alcalinidade, cloretos, substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) e inorgânicos. Devido às dificuldades analíticas para determinar a composição da matéria orgânica de um efluente, tem-se como procedimento já consolidado a utilização de métodos indiretos, que indicam o “potencial poluidor” do despejo, dentre os quais se destacam o da DBO e a DQO (LIMA, 2005).

2.5 Legislação ambiental e qualidade das águas

Merten e Minella (2002) aludem que o termo “qualidade de água” não se refere necessariamente ao estado de pureza da mesma, mas simplesmente às características físico-químicas e biológicas e, dependendo destas, são determinados diversos destinos para a água.

No Brasil, os mananciais são classificados segundo a Resolução CONAMA 357/05. O artigo 4º considera ser a classificação das águas doces, salobras e salinas como essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliada por parâmetros e indicadores específicos. Em função dos usos preponderantes destas categorias foram estabelecidas cinco classes (Classe especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4), destinadas para águas doces, conforme o Quadro 2 e quatro classes (Classe especial, Classe 1, Classe 2 e Classe 3) para águas salobras e para águas salinas.

Quadro 2 – Normas e padrões para a qualidade das águas e lançamento de efluentes nas coleções de água.

Uso	Classes das Águas Doces				
	Especial	1	2	3	4
Abastecimento para consumo humano	x (a)	x (b)	x (c)	x (d)	
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.	x				
Preservação do ambiente aquático em unidades de conservação de proteção integral.	x				
Irrigação		x (e)	x (f)	x (g)	
Proteção das comunidades aquáticas		x (h)	x		
Recreação de contato primário		x			
Aquicultura e atividade de pesca			x		
Pesca amadora				x	
Dessedentação de animais				x	
Recreação de contato secundário				x	
Navegação					x
Harmonia paisagística					x

Fonte: (FONTENELE, 2006).

Legenda:

(a) Com desinfecção.

(Continua)

(Conclusão)

- (b) Após tratamento simplificado.
- (c) Após tratamento convencional.
- (d) Após tratamento convencional ou avançado.
- (e) Hortaliças consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e sejam ingeridas cruas sem remoção da película.
- (f) Hortaliças, plantas frutíferas, jardins, campos de esporte e lazer, com contato público.
- (g) Culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.
- (h) De forma geral e em comunidades indígenas.

Na Tabela 7 estão apresentados os Padrões da Resolução CONAMA 430/11 de algumas variáveis para as classes de água doce.

Tabela 7 – Padrões da Resolução CONAMA 430/11 de algumas variáveis para as classes de água doce.

Variáveis	Classes de Qualidade			
	1	2	3	4
pH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹ O ₂)	≥ 6,0	≥ 5,0	≥ 4,0	≥ 2,0
DBO (mg L ⁻¹ O ₂)	3,0	5,0	10,0	-
Turbidez (UNT)	40	100	100	-

A Resolução CONAMA 430/11 não faz referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos. A DQO é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais, e bastante utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos.

A DBO₅ é o parâmetro padrão usado para avaliar o potencial poluidor de efluentes líquidos, em que é predominante a matéria orgânica biodegradável, a exemplo do que ocorre no caso das indústrias de laticínios.

A razão DBO₅/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2002; REUSCHENBACH; PAGGA; STORMANN, 2003; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle da Poluição das Águas (CETESB) são responsáveis pelas atividades de operação e manutenção de sistemas esgoto e resíduos industriais, desde 1973 nos estados

de São Paulo. Neste controle utiliza-se somente a DBO como parâmetro, sendo exigida a redução de carga orgânica de 80 % ou ainda que a DBO apresente concentração máxima de $60 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

2.5.1 Parâmetros de controle para a qualidade das águas

A DBO_5 é o parâmetro mais utilizado para medidas de poluentes orgânicos. A determinação baseia-se na medição de oxigênio dissolvido consumido por microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica, o que poderá trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo do necessário à sobrevivência para os peixes, levando-os à morte, bem como, à biota como um todo (PIVELI; MORITA, 1996; RASTOGI et al., 2003; LIMA; IZÁRIO FILHO; CHAVES, 2006).

A DQO é uma medida da concentração de matéria orgânica em resíduos domésticos ou industriais. Esta análise permite a medida de um resíduo orgânico, em termos da quantidade de oxigênio requerida para oxidação até dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). O método se baseia no fato de que a matéria orgânica pode ser oxidada por meio da ação de um agente oxidante em condições ácidas, com poucas exceções (ZIYANG et al., 2009). Desta forma, os resultados da DQO, que utiliza o dicromato de potássio como agente de oxidação, de uma amostra são superiores aos de DBO (a cinética para a oxidação química é bem maior a da oxidação bioquímica).

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; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

Nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, as determinações das concentrações das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral de distribuição das partículas, com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos). No controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, como os sistemas de lodos ativados e de

lagoas aeradas, bem como, em processos anaeróbios, os sólidos em suspensão voláteis são utilizados para se estimar a concentração de microrganismos decompositores da matéria orgânica. Isto porque as células vivas são, em última análise, compostos orgânicos e estão presentes em grandes quantidades relativamente às células inativas nos tanques de aeração (PIVELI; MORITA, 1998).

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica, incluindo-se os metais pesados, são previstas em lei, principalmente, para valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme a Resolução do CONAMA 430/11 e o artigo 18 da CETESB. Muitos estudos e metodologias foram desenvolvidos, padronizados e tomados como referência para a análise de águas residuárias e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998).

Nas águas naturais, os metais podem se apresentar na forma de íons solubilizados e de partículas inorgânicas que, em função das características químicas, podem formar produtos pouco solúveis. Desta forma, as águas que recebem efluentes contendo contaminantes inorgânicos podem apresentar concentrações elevadas destes no sedimento de fundo. Quando lamas insolúveis contendo metais são lançadas em grandes quantidades, estes podem sofrer transformações químicas, inclusive sob ações biológicas, sendo lançados lentamente nas correntes líquidas (PIVELI; MORITA, 1996).

Os compostos de nitrogênio constituem-se em nutrientes para os microrganismos dos processos biológicos. São tidos como macronutrientes, pois, depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células. Quando descarregados nas águas naturais, juntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio, tornando-o mais fértil e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas. Estas grandes concentrações de algas podem trazer prejuízo aos usos dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição por morte e decomposição (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PIVELI; MORITA, 1996; ROUSSEAU; VANROLLEGHEM; PAWN, 2004).

Alguns efluentes industriais, como os fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conserva alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e

urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos chamados macronutrientes, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células.

Nesta qualidade, torna-se parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais, que se pretende tratar por processo biológico (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PIVELI; MORITA, 1996; ROUSSEAU; VANROLLEGHEM; PAWN, 2004). Em processos aeróbios, como informado anteriormente, exige-se uma relação DBO_5 : N: P mínima de 100: 5: 1, enquanto que em processos anaeróbios tem-se exigido a relação DBO_5 : N: P mínima de 350: 7: 1 (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PIVELI; MORITA, 1996; ROSSEAU; VANROLLEGHEM; PAWN, 2004).

2.6 Tratamento de efluentes líquidos

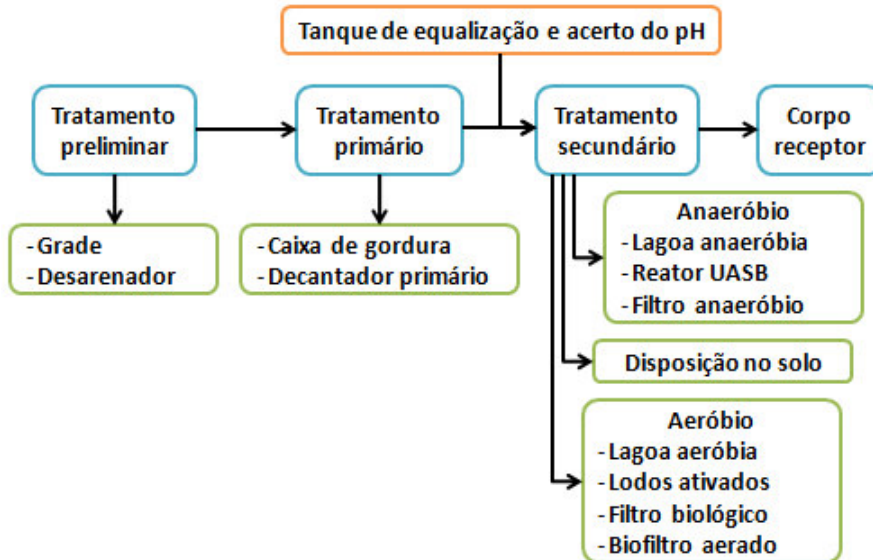
O tratamento de efluentes industriais envolve processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (FREIRE et al., 2000).

O tratamento convencional de efluentes de indústria de laticínios envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras presentes no efluente, tratamento secundário para remoção da matéria orgânica e nutriente (nitrogênio e fósforo) e, em alguns poucos casos, tratamento terciário como polimento. A Figura 9 apresenta o fluxograma geral de um sistema típico de tratamento de efluentes líquidos para indústria de laticínios.

Como pré-tratamento dos efluentes de laticínios, geralmente é empregado gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, tais como resíduos de embalagens, pequenos fragmentos de pedras e coágulos de leite. No caso de fábricas onde o período de trabalho não é integral ou onde os efluentes são gerados apenas em alguns momentos do dia, os tanques de equalização também são adotados. Nesses tanques também podem ocorrer a correção de pH, que

dependendo das estratégias de limpeza aplicadas, pode variar de 1,6 a 14,0 (BRITZ et al., 2008).

Figura 9 – Fluxograma geral de um sistema de tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado (GOMES, 2006).

O pré-tratamento é seguido normalmente de tratamento primário com decantação, filtração, coagulação/floculação e/ou flotação com ar comprimido ou com ar dissolvido, sendo a flotação talvez o processo mais usual (BRAILE; CAVALCANTI, 1993; BRITZ et al., 2008). Essa etapa requer operação cuidadosa e um controle rigoroso das condições operacionais, para garantir a eficiência de remoção de gordura, haja vista que altos níveis de gordura (acima de 150 mg L^{-1}) causam vários problemas nos sistemas de tratamento biológico. As substâncias graxas e gorduras, além de apresentarem baixas taxas de biodegradação, se acumulam no sistema de tratamento, levando à colmatação de filtros em reatores anaeróbio e aeróbio e à inibição do metabolismo microbiano (VIDAL et al., 2000; PEREIRA; CASTRO; FURIGO JR., 2003). Nos sistemas aeróbios, o alto teor de gordura afeta principalmente a eficiência de transferência de oxigênio, dificultando as trocas gasosas no tanque de aeração e ocasionando o desenvolvimento de bactérias filamentosas, que dificultam a sedimentação do lodo e reduzem o desempenho do sistema em termos de redução de matéria orgânica (CAMMAROTA; FREIRE, 2006).

Como tratamento secundário, por se tratar de efluentes com elevada concentração de matéria orgânica biodegradável, o tratamento biológico é o mais

utilizado e os processos aeróbios são os mais frequentes, destacando-se os lodos ativados, filtros biológicos e lagoas aeradas (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PEIRANO, 1995), embora ultimamente o uso de processos anaeróbios venha aumentando (CAMMAROTA; FREIRE, 2006).

A literatura reporta eficiências de remoção de DBO, em sistemas de lodos ativados tratando efluentes de laticínios, entre 73 e 99 %. Entretanto, alguns problemas são típicos, como dificuldades na partida, produção de espuma, baixa sedimentabilidade do lodo e geração de grande quantidade de lodo em excesso (MACHADO et al., 2002; CARTA-ESCOBAR et al., 2004).

As lagoas aeradas geralmente operam com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 3 a 6 dias e, embora a variação de carga e algum grau de toxicidade do efluente possam ser minimizados pelo grande volume da lagoa, os parâmetros de lançamento nem sempre são atendidos; ademais, existem problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização, controle de odores, proliferação de insetos, crescimento de vegetais e elevada concentração de algas. Outra dificuldade desse processo é a necessidade da retirada periódica do lodo do fundo da lagoa ou, ainda, a instalação de um decantador secundário para melhorar a clarificação do efluente final (MORAIS, 2005).

Os sistemas anaeróbios apresentam vantagens como baixos requisitos energéticos devido à dispensa de aeração, baixos custos de implantação, baixa produção de sólidos, produção de biogás que pode ser utilizado como fonte para geração de energia e aplicabilidade em pequena e grande escala (DEMIREL et al., 2005; MENDES; PEREIRA; CASTRO, 2006).

Nesses sistemas anaeróbios, apesar de apresentarem diversas vantagens, a presença de gorduras no efluente de alimentação também é crítica, pois pode causar flotação do lodo, formação de espuma na superfície do reator e acúmulo de compostos intermediários (MENDES; PEREIRA; CASTRO, 2006). Além disso, em baixas temperaturas, as gorduras podem se solidificar, causando problemas operacionais como a colmatação e o desenvolvimento de odores desagradáveis (CAMMAROTA; TEIXEIRA; FREIRE, 2001).

Dentre as técnicas de tratamento de efluentes consagrados no setor laticinista, pode-se destacar àquelas baseadas em sistemas de tratamento biológicos (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005; LANSING; MARTIN, 2006; VYMAZAL, 2009), procedimentos de tratamento físico-químico classificado como

Processos Oxidativos Avançados (POAs) (ALMEIDA et al., 2004; PAN et al., 2006; VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007; BANU et al., 2008) e processos integrados (POAs e Biológico).

2.6.1 Tratamentos Biológicos

Os processos biológicos reproduzem, de certa maneira, os processos naturais que ocorrem em um corpo d'água após o lançamento de despejos. Nos corpos d'água, a matéria orgânica é convertida em produtos mineralizados inertes por mecanismos puramente naturais, caracterizando o assim chamado fenômeno da autodepuração. Em uma estação de tratamento de águas residuárias, os mesmos fenômenos básicos ocorrem, mas a diferença é que há em paralelo a introdução de tecnologia. Essa tecnologia tem como objetivo fazer com que o processo de depuração se desenvolva em condições controladas (controle da eficiência), e em taxas mais elevadas (solução mais compacta).

No tratamento de efluentes há uma interação de diversos mecanismos, alguns ocorrendo simultaneamente e outros sequencialmente. A atuação microbiana principia-se no próprio sistema de coleta e interceptação de efluentes, e atinge seu máximo na estação de tratamento. Nas estações de tratamento de efluentes, ocorre a remoção da matéria orgânica e, eventualmente, também a oxidação da matéria nitrogenada. A degradação da matéria orgânica carbonácea constitui o principal objetivo de todos os processos de tratamento de efluentes.

Segundo Hoffmann e Platzler (2000), o princípio do processo biológico, denominado lodos ativados, baseia-se na oxidação bioquímica dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes, mediada por uma população microbiana diversificada e mantida em suspensão num meio aeróbio. A eficiência do processo depende, dentre outros fatores, da capacidade de floculação da biomassa ativa e da composição dos flocos formados. Os flocos biológicos constituem um microssistema complexo formado por bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários. As bactérias são as principais responsáveis pela depuração da matéria carbonácea e pela estruturação dos flocos. Entretanto, os componentes da microfauna (protozoários e micrometazoários) também têm

importante papel na manutenção de uma comunidade bacteriana equilibrada, na remoção de *Escherichia coli*, na redução da DBO₅ e na floculação. Por serem extremamente sensíveis às alterações no processo, os componentes da microfauna alternam-se no sistema em resposta às mudanças nas condições físico-químicas e ambientais.

2.6.1.1 Tratamento de efluentes por Lodos Ativados

É um processo de tratamento biológico aeróbio de crescimento disperso, no qual microrganismos crescem e removem a matéria orgânica solúvel.

A matéria orgânica biodegradável no efluente é removida pelo processo de lodos ativados, via metabolismo microbiológico em presença de oxigênio no tanque de aeração, seguida de uma fase de separação de microrganismos no decantador secundário.

Os sistemas de lodos ativados são amplamente utilizados a nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em uma operação mais sofisticada e em maiores consumos de energia elétrica. São partes integrantes da etapa biológica do sistema de lodos ativados as seguintes unidades: Tanque de aeração (reator) e Leito de secagem de lodo.

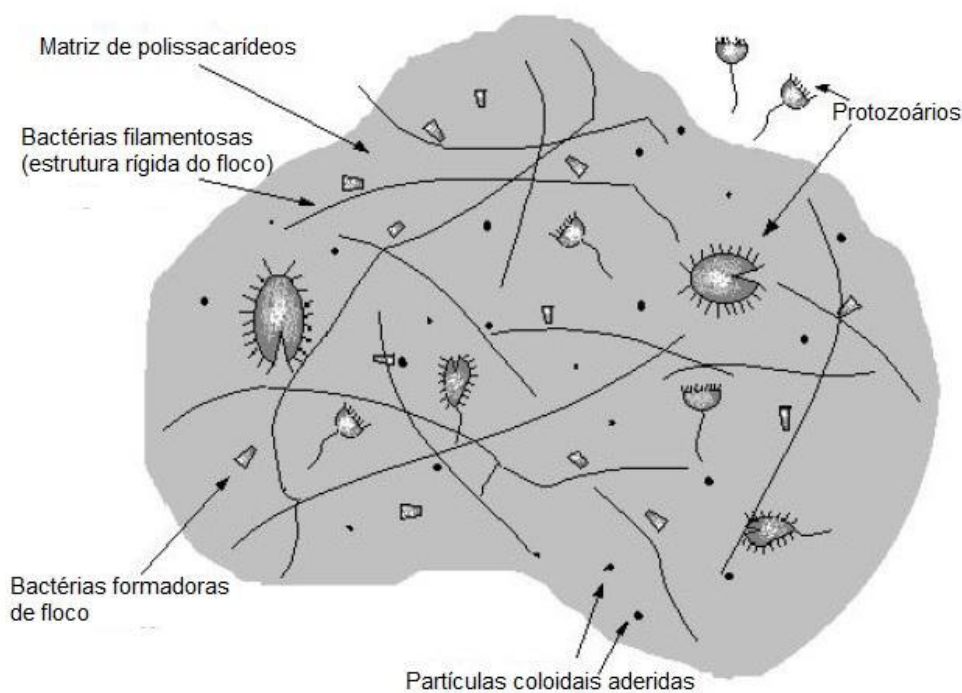
No sistema de lodos ativados, o afluente ao tanque de aeração é inoculado com lodo contendo uma cultura mista de microrganismos, principalmente bactérias, protozoários, rotíferos e fungos, capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos em condições aeróbias. A aeração da mistura lodo/efluente é realizada através de difusores de ar, posicionados no fundo do reator, ou por aeradores mecânicos de superfície. O princípio básico do sistema de lodos ativados consiste na recirculação da biomassa, para manter uma elevada concentração de microrganismos ativos no reator aerado, e assim acelerar a remoção dos substratos orgânicos dos efluentes. (VON SPERLING, 1997).

A variante básica do sistema de lodos ativados é constituída de um tanque de equalização, reator ou tanque de aeração e de um tanque de decantação (decantador secundário), integrado ao um sistema de recirculação de lodo.

No reator acontece a remoção da matéria orgânica carbonácea, podendo haver também a remoção da matéria nitrogenada. O metabolismo dos substratos orgânicos leva ao desenvolvimento dos microrganismos, que se aglutinam, formando uma unidade estrutural denominada floco, posteriormente separado do efluente tratado na etapa de sedimentação.

O processo de sedimentação da biomassa só é possível graças à propriedade dos microrganismos presentes no lodo ativado de se agruparem em flocos, a partir de uma matriz gelatinosa, facilitando a decantação. A Figura 10 apresenta um esquema de um floco de lodo ativado.

Figura 10 – Esquema de um floco de lodo ativado.



Fonte: (VON SPERLING, M.,1997).

Em um sistema com recirculação de sólidos, como o de lodos ativados, a biomassa permanece mais tempo no sistema do que o líquido, o que torna necessário distinguir os conceitos de idade do lodo e tempo de detenção hidráulica (TDH).

A idade do lodo é definida como o tempo médio em que a biomassa permanece no sistema. Em termos práticos (considerando o sistema no estado estacionário), a idade do lodo é obtida ao dividir a massa total de microrganismos presentes no tanque de aeração pela massa total de microrganismos descartados do sistema por unidade de tempo). O controle da idade do lodo é feito retirando-se parte do lodo em excesso e, conseqüentemente, células velhas que o compõem. Com isso, mantém-se um lodo com idade ideal ao tratamento do efluente.

O tempo de detenção hidráulica é definido como o tempo médio de permanência de um líquido no tanque de aeração. Em um sistema contínuo, o valor de TDH é determinado quando se divide o volume do reator pela vazão do efluente.

A unidade de massa das células constituintes dos flocos do lodo ativado é normalmente expressa em termos de sólidos em suspensão (SS), uma vez que a biomassa é constituída de sólidos que ficam suspensos no reator. A sedimentação destes sólidos é determinada através do índice volumétrico de lodo (IVL), que é o volume ocupado por um grama de lodo, após decantação de 60 minutos (VON SPERLING, 1997).

Um lodo é considerado de boa sedimentabilidade quando o IVL varia de 40 a 150 mL g⁻¹ (ALMEIDA, 2004).

Para que a biomassa presente no lodo tenha uma boa eficiência de remoção de matéria orgânica e boa sedimentabilidade são necessárias algumas condições, podendo destacar a quantidade de substrato e nutrientes disponíveis, a concentração de oxigênio dissolvido e a intensidade de agitação no reator, o pH, a temperatura e a ausência de substâncias tóxicas aos microrganismos. Portanto, a alta concentração de substâncias tóxicas e variações de temperatura e pH do efluente inibem o tratamento biológico.

Os flocos dos lodos ativados são formados por dois níveis de estrutura: a micro e a macroestrutura. A microestrutura é formada pelos processos de adesão microbiana e biofloculação. A macroestrutura é formada pelos organismos filamentosos, os quais formam uma espécie de rede dentro dos flocos sobre a qual as bactérias aderem, Figura 10. Portanto, os insucessos na separação do lodo ativado podem estar relacionados a problemas da micro e/ou da macroestrutura dos flocos.

A morfologia e a presença de certos organismos no floco indicam uma boa “saúde” do lodo. A presença de rotíferos – protozoários de grande importância na composição dos lodos ativados, os quais se encontram no topo da cadeia trófica dos reatores biológicos, e são altamente suscetíveis a substâncias tóxicas e com tendência à bioacumulação – por exemplo, indica que o lodo encontra-se em equilíbrio. Portanto, a microscopia dos lodos ativados é útil para determinar a natureza física e a abundância e tipos de organismos filamentosos presentes. Este tipo de observação pode render informações relativas ao comportamento do processo e à separação de sólidos, pois, a partir das propriedades físicas do lodo ativado, revelado durante a microscopia, pode-se determinar as características de compactação do lodo.

Alguns dos problemas apresentados no Quadro 3 podem ser detectados a partir da observação microscópica do lodo. A microscopia do lodo pode determinar a natureza física e a abundância e tipos de organismos filamentosos presentes no floco.

Quadro 3 – Problemas comuns nos lodos ativados e suas possíveis causas.

Problema	Deteção	Causa
Lodo ascendente	Grumos de lodo no decantador secundário; bolhas de gás envolvidas no floco; baixa turbidez; IVL possivelmente elevado; presença não significativa de bactérias filamentosas em exame ao microscópio.	Desnitrificação do decantador secundário com liberação de nitrogênio gasoso que se adere aos flocos, arrastando-os para a superfície ou presença de óleos e graxas.
Lodo intumescido	Massa nebulosa no decantador secundário; alto valor de IVL; baixa concentração de Sólidos suspensos no lodo de retorno; manta de lodo em elevação; sobrenadante claro; bactérias filamentosas presentes no exame por microscópio.	Baixas concentrações de OD no reator; pH inferior a 6,5; baixa carga de floco na entrada do reator; deficiência de nutrientes;
Lodo pulverizado	Baixo IVL; flocos pequenos, esféricos, discretos; efluente turvo; presença não significativa de bactérias filamentosas, no exame ao microscópio.	Número insuficiente de organismos filamentosos; aeração excessiva; desbalanceamento de nutrientes; carga excessiva de flocos na entrada do reator.
Lodo disperso	Efluente turvo; zona de sedimentação não definida; IVL variável.	Cisalhamento excessivo causado por turbulência hidráulica; incapacidade das bactérias de se agregar em flocos; utilização de bombas centrífugas no bombeamento do lodo.
Escuma e espuma	Observação visual dos reatores e/ou decantadores secundários	Aeração intensa; organismos filamentosos, presença de detergentes não biodegradáveis.

2.6.1.2 Filtros Biológicos

O filtro biológico configura-se em um reator denominado de leito fixo ou de filme fixo. Nestes reatores os microrganismos são aderidos a um material suporte (pedra brita, cascalhos, suportes plásticos, concreto triturado, cascas de árvore) que constitui o recheio da unidade.

O filtro biológico aeróbio mais simples é composto por um leito de pedras ou de materiais inertes, com forma, tamanho e interstícios adequados, que permitam a livre circulação natural do ar, através de dispositivos de distribuição das águas residuárias percolarem entre as peças do referido recheio. Quando o líquido percola o leito, ocorre o contato direto do substrato e do oxigênio presente no ar com os microrganismos, que se encontram aderido à superfície de um meio suporte (METCALF et al., 2003).

2.6.1.3 Lagoas Aeradas

As lagoas aeradas são normalmente construídas com taludes de terra e funcionam como reatores biológicos de crescimento suspenso, sem recirculação do lodo. São normalmente usados aeradores mecânicos para a mistura e aeração da massa líquida (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000). Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcio de organismo, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a variação de carga e algum grau de toxicidade do efluente podem ser atenuados graças ao grande volume da lagoa (METCALF et al., 2003).

No entanto, os parâmetros de descarga (DQO, DBO, por exemplo) nem sempre são atendidos, e também existem os problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração). Outra dificuldade desse processo é a necessidade da retirada periódica do lodo do fundo da lagoa, ou ainda a instalação de um decantador secundário para melhorar a clarificação do efluente final.

2.7 Tratamento de efluentes na indústria de Laticínios Cia de Alimentos Glória

A primeira etapa do tratamento do efluente da indústria de laticínio Cia de Alimentos Glória é o gradeamento, no qual ocorre a remoção de sólidos

grosseiros e separação da gordura. As principais finalidades desta etapa são: proteção dos dispositivos de transporte (bombas e tubulações), proteção das unidades de tratamento subsequentes e dos corpos receptores.

Após passar pela etapa anterior, o efluente segue para um tanque de equalização, conforme a Figura 11, onde é completamente homogeneizado através de agitadores mecânicos.

Figura 11 – Tanque de equalização da indústria de Laticínios Cia de Alimentos Glória.



Fonte: Próprio autor.

A sua implantação se justifica por diversas razões:

- Minimização de problemas operacionais causados pela variação das características do efluente;
- Melhora no tratamento biológico;
- Minimização de choques causados por sobrecargas no sistema;
- Diluição de substâncias inibidoras;
- Estabilização do pH;
- Melhora da qualidade final do efluente tratado.

Seguidamente, ocorre a separação de partículas sólidas através de processo de floculação e sedimentação, utilizando floculadores e decantador. Os sólidos sedimentados são denominados lodo primário bruto, que são enviados para os adensadores.

Desta forma, o efluente está adequado para o tratamento biológico. Nesta etapa, o efluente segue para os tanques de aeração, onde ocorre a remoção da matéria orgânica, por meio de reações bioquímicas, realizadas por microrganismos aeróbios (bactérias, protozoários e fungos). Os processos aeróbios simulam o processo natural de decomposição, com eficiência no tratamento de partículas finas em suspensão. O oxigênio é obtido por aeração mecânica (agitação) promovendo alta turbulência no efluente, conforme mostra a Figura 12.

A base de todo processo biológico é o contato efetivo entre os esses organismos e o material orgânico contido nos efluentes, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Estes convertem a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos).

Figura 12 – Tanque de aeração da indústria de Laticínios Cia de Alimentos Glória.



Fonte: Próprio autor

O efluente do tanque de aeração segue para o tanque secundário de decantação, onde ocorre a clarificação do efluente (Figura 13) e a separação do lodo ativado, que retorna para o tanque de aeração. O retorno do lodo é necessário para suprir o tanque de aeração com uma quantidade suficiente de

microrganismos, e manter uma relação alimento/microrganismo capaz de decompor com maior eficiência o material orgânico.

Figura 13 – Tanque secundário de decantação da indústria de Laticínios Cia de Alimentos Glória.



Fonte: Próprio autor.

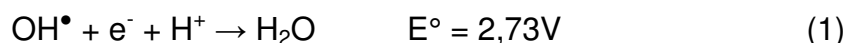
O efluente líquido, oriundo do decantador secundário, é então descartado diretamente para o corpo receptor. O lodo “morto” é acumulado em um lugar adequado e enviado para um aterro sanitário próximo (custo alto para seu específico descarte).

2.8 Novas alternativas para tratamento de efluentes

As técnicas de tratamento para efluente de laticínio, geralmente estão associadas aos processos tradicionais que combinam tratamento físico e/ou químico com tratamento biológico.

O emprego de Processos Oxidativos Avançados – POAs, de forma isolada, combinada ou preliminar a outros tratamentos, tem apresentado boas perspectivas para a depuração efetiva de uma série de espécies químicas poluentes (FREIRE et al., 2000; KUNZ et al., 2002). Os POAs surgem como uma alternativa para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes (BRIÃO; TAVARES, 2007). São baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), de

elevado poder oxidante ($E_{\text{PH}_{\text{HO}}/\text{HO}^{\cdot}} \sim +2,8\text{V}$, 25 °C), conforme mostra a Equação 1, capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes à formas não tóxicas como CO_2 e H_2O .



A elevada eficiência destes processos, para uma grande variedade de compostos e famílias orgânicas, pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila comparado a outros agentes oxidantes, conforme mostra a Tabela 8, e de constantes cinéticas favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares.

Tabela 8 – Potenciais de redução de algumas espécies.

Espécie	Potencial de redução (V, 25 °C) Referência Eletrodo Normal de Hidrogênio
F	3,06
$\cdot\text{OH}$	2,80
O (oxigênio atômico)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
KMnO_4	1,67
Cl_2	1,36

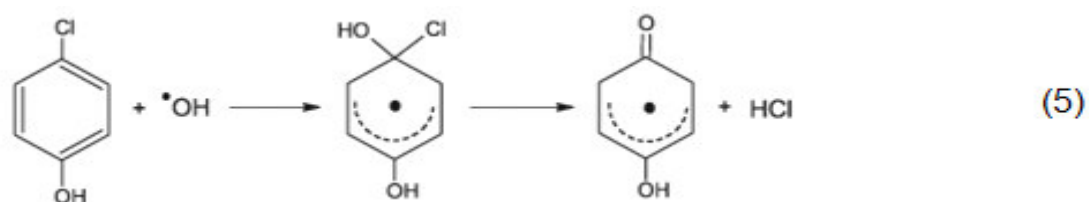
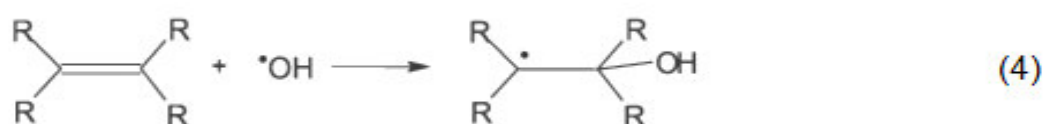
Fonte: (DOMÉNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

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

A oxidação de compostos orgânicos por radicais hidroxilas promove a abstração de hidrogênio e geram radicais orgânicos, conforme mostra Equação 2. Estes radicais orgânicos reagem com o oxigênio molecular para formar radicais peróxido (Equação 3), intermediários que provocam reações térmicas em cadeia para a completa mineralização da carga orgânica presente. Esta via reacional ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007).



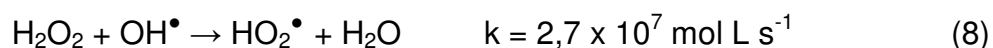
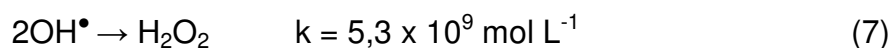
A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos, geralmente hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, que contêm ligações π , resulta na formação de radicais orgânicos, conforme Equação 4. A rápida descloração de clorofenóis também corresponde à adição eletrofílica pela geração de íons cloreto, conforme Equação 5 (NOGUEIRA et al., 2007).



As reações de transferência eletrônica predominam para compostos orgânicos como os hidrocarbonetos clorados; assim, a ocorrência de adição eletrofílica ou abstração de hidrogênio é desfavorecida, conforme mostra a Equação 6 (NOGUEIRA et al., 2007).



Há possibilidade de reações entre radicais e outros agentes oxidantes, conforme mostram as Equações 7 e 8; porém, não são desejáveis, pois consomem os radicais hidroxilas, o que prejudica a eficiência de oxidação dos compostos orgânicos pelo processo de fotodegradação.



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

Os vários POAs encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros (Homogêneos) 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 Heterogêneos 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.

2.8.1. Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

2.8.1.1. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

As principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados são (TEIXEIRA; JARDIM, 2002; MORAIS, 2005):

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados como pré-tratamento para os tratamentos biológicos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia;
- Possibilitam tratamento *in situ*;
- Elimina efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde, como o cloro.

2.8.1.2 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Existem condições e certos cuidados que limitam a aplicabilidade dos POAs, podendo destacar (DOMÉNECH; JARDIM; LITTER, 2001; MORAIS, 2005):

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia e ao custo de reagentes;
- Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos, o que torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade (PARRA, 2001);
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes.

Os POAs são indicados para concentrações de DQO de até 5 g O₂ L⁻¹, uma vez que valores mais elevados requerem quantidades muito grandes de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (ANDREOZZI et al., 1999; PERATITUS et al., 2004).

Embora nem todos os POAs estejam disponíveis em escalas apropriadas, grandes avanços tecnológicos dos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento. Dentro deste contexto, destacam os processos que envolvem o uso de peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta, reagente Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálise e processos com ozônio (ozonização catalítica), que serão explorados no decorrer do trabalho.

2.9 Sistemas Heterogêneos

2.9.1 Fotocatálise

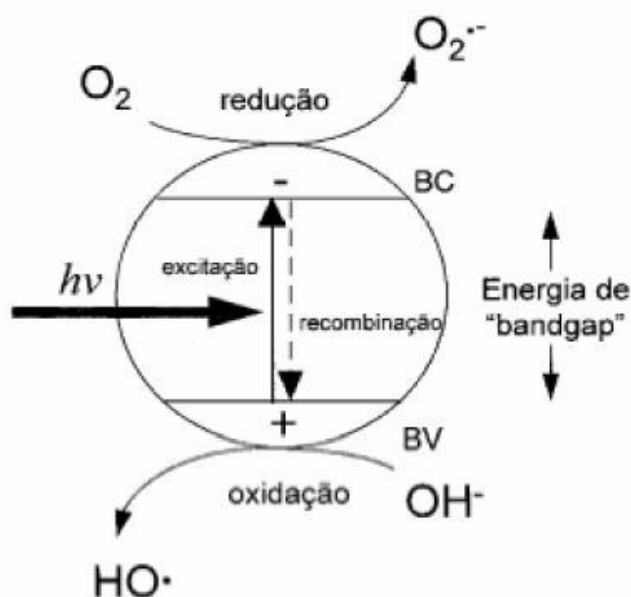
Fotocatálise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser foto-excitado para formar

sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo grande extensão de reação. O processo é heterogêneo porque há duas fases ativas, sólido e líquido.

Os orbitais moleculares de semicondutores podem ser representados por uma estrutura de bandas. As bandas de interesse para a fotocatalise heterogênea são: banda de valência ocupada (BV) e banda de condução desocupada (BC), separadas por uma diferença de energia chamada de energia de *band gap* (E_{bg}).

Quando o semiconductor é irradiado e absorve fótons com energia igual ou superior ao *band gap*, um elétron é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva na banda de valência, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema eletrônico do processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea.



Fonte: Adaptado (KUNZ et al.,2002).

Depois de separação, o elétron (e^-) e a lacuna (h^+) podem recombinar gerando calor ou podem ser envolvidos em reações de transferência de elétron com outras espécies em solução, como por exemplo, a oxidação ou redução de elétron-doador (D) ou elétron-aceptor (A), respectivamente.

Para ocorrer reações de oxidação, a banda de valência tem que ter um potencial de oxidação mais alto que os compostos ou espécies químicas consideradas. O potencial de redução da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC) para diferentes semicondutores varia +4,0 e -1,5 V, em relação

ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), respectivamente. Então, uma seleção cuidadosa de fotocatalisadores permitirá que uma grande faixa de espécies químicas possa ser tratada através desses processos.

Óxidos metálicos e sulfetos, listados na Tabela 9, representam a maior classe de materiais empregados como fotocatalisadores (PARRA, 2001). O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve igual ou inferior ao calculado pela Equação 9 (equação de Planck).

$$\lambda = hc/E_{bg} \quad (9)$$

Onde: E_{bg} : energia de *band gap*;
 h é a constante de Planck;
 c é a velocidade da luz;
 λ é o comprimento de onda.

Tabela 9 – Posição das bandas para algumas espécies semicondutoras empregadas como fotocatalisadores em solução aquosa, com pH igual a 1.

Espécie	Potencial de redução	Potencial de redução	Band gap	Band gap
	BV (V)	BC (V)	E (eV)	λ (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Fonte: (MORAIS, 2005).

Entre os semicondutores listados, o óxido de titânio é o semicondutor mais difundido para aplicações ambientais. O TiO₂ é biológica e quimicamente inerte, estável frente à fotocorrosão e apresenta custo reduzido em relação aos demais. Dióxido de titânio Degussa P-25 tornou-se referência para aplicações ambientais (PERALTA-ZAMORA et al., 1998).

Os fotocatalisadores mais empregados para estudos de fotocatalise heterogênea (como por exemplo, TiO₂ e ZnO) necessitam de radiação ultravioleta

para sua ativação. Essa radiação pode ser proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão, ou também através de radiação solar (PARRA, 2001).

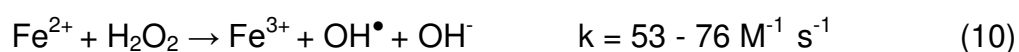
Salazar e Izário Filho (2009) avaliaram um sistema de pré-tratamento de efluente lácteo, baseado em fotocatalise heterogênea com radiação solar, utilizando como semicondutor o dióxido de titânio (TiO₂). Verificaram a influência do pH, tempo de reação, atividade fotocatalítica em dois tipos de TiO₂ (anatase e rutilo), tendo como resposta a porcentagem de redução da demanda química de oxigênio (DQO). Obtiveram uma redução de 54,77 % de DQO, para um tempo de reação de 180 min, TiO₂ do tipo anatase e pH 5,0.

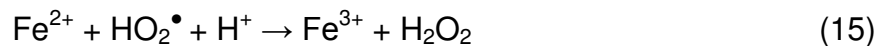
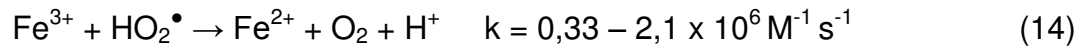
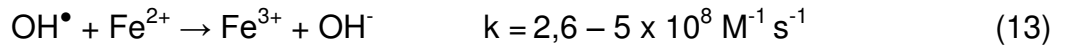
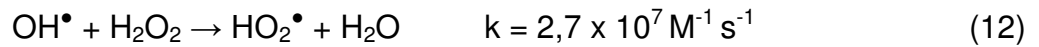
Samanamud et al. (2012) avaliaram a eficiência da degradação de efluente de laticínio, baseado no processo fotocatalise heterogênea com radiação solar, utilizando uma chapa metálica imobilizada com tinta baseada de ZnO. As variáveis estudadas foram pH, tempo de reação e a espessura do revestimento de ZnO, tendo como resposta a porcentagem de redução do carbono orgânico total. Obtiveram uma redução de 14,23 % de COT, em pH 8,0, tempo de reação 180 min e espessura do revestimento de 100 micrômetros (µm).

2.9.2 Sistemas Homogêneos

2.9.2.1 Processos Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) e Foto-Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂/UV ou visível)

O sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. O mecanismo envolvido na geração de radicais hidroxila livres no processo clássico de Fenton, na ausência de compostos orgânicos, é mostrado pela sequência de reações dada pelas Equações de 10 a 16 (DENG; ENGLEHARDT, 2006).





Os radicais hidroxila OH^\bullet são prontamente gerados, conforme Equação 10. De acordo com as Equações de 10 a 16, o ciclo existente entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} mostra a função de catalisador exercida por esses íons. Uma avaliação geral entre essas equações, principalmente as enumeradas 13 a 15, pode ser observado que o catalisador em excesso pode atuar como “veneno” de reação, em determinadas condições de pH, pois consomem os radicais hidroxila e seu respectivo radical hidroperoxila (HO_2^\bullet). Também, observa-se um consumo alto de peróxido e/ou sua decomposição química em água e oxigênio ou formando hidroperoxila em catálise com constante de reação menores à oxidação catalisada pelo ferro. A Equação 17 mostra a degradação total do peróxido de hidrogênio.

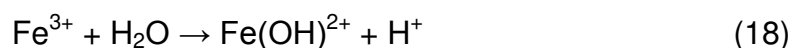


Embora o íon Fe^{3+} possa ser reduzido a Fe^{2+} por meio da Equação 11, a taxa de reação é de várias ordens de grandeza mais lenta do que a conversão $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ por meio da Equação 10. Além disso, a forma Fe^{3+} pode precipitar sob a forma de ferro oxi-hidróxido, particularmente com o aumento do pH (> 5). Conseqüentemente, um lodo indesejado de ferro é gerado, necessitando de um tratamento apropriado ou disposição adequada, além da diminuição da velocidade da reação, dada pela alteração do tipo da catálise, passando a ser heterogênea (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Na presença de compostos orgânicos, os radicais hidroxila podem atacar a carga orgânica por quatro vias: adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétron e a combinação de radicais. O carbono radicalar $\cdot R$, formado na reação dos radicais hidroxila e compostos orgânicos, pode reagir rapidamente (e usualmente o fazem) com o oxigênio da água, de maneira irreversível (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Estes radicais orgânicos $\cdot R$, $R-OO\cdot$ e $R-O\cdot$ podem formar, com seus pares ou aleatoriamente, moléculas relativamente estáveis ou reagir com íons de ferro. Essa produção de radicais orgânicos pode continuar a reagir com os radicais hidroxila e O_2 , até decomposição adicional ou mineralização completa em água e gás carbônico.

A oxidação de compostos orgânicos, sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido, foi verificada na década de 1950, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\cdot OH$, responsável pelas reações de oxidação. A geração de $\cdot OH$ a partir da fotólise de espécies de Fe^{3+} , foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerada responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo o $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. A Equação 18 mostra equilíbrio de hidrólise, em que para maior simplicidade omitiram-se as águas de hidratação (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Quando complexos de Fe^{3+} (Equação 18) são irradiados (região UV), ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (*ligand to metal charge transfer*), promovendo a formação extra de radicais hidroxila, se comparado ao processo Fenton tradicional (DENG; ENGLEHARDT, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O reagente Fenton é atualmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não respondem aos tratamentos biológicos.

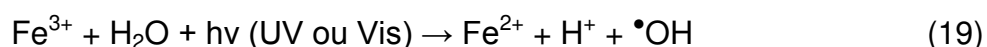
Pode ser aplicado a uma grande variedade de águas residuais ou mesmo na remediação de solos contaminados, sendo vários os seus efeitos (OLIVEIRA, 2009).

Tanto a otimização da dosagem de peróxido de hidrogênio como a determinação da concentração de íons ferrosos são fundamentais, uma vez que para cada efluente vai existir um conjunto mais adequado dos parâmetros mencionados (YOON et al., 1998). Outra questão é o tempo de reação, sendo que Yoo, Cho e Ko, (2001) consideram que mais de 90 % da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação e, ainda, que o aumento da temperatura melhora sensivelmente a eficiência de remoção de DQO.

Uma vez que a principal dificuldade de trabalhar com reativo de Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de complexos (como exemplo, Fe(III)-oxalato, entre outros) como uma alternativa ao processo tradicional, podendo, assim, ser empregado em valores de pH mais próximos da neutralidade (NEYENS; BAYENS, 2003).

O objetivo do estudo realizado por Loures et al. (2013) foi o de avaliar a efetividade dos Processos Fenton e Foto-Fenton na redução da matéria orgânica. O efluente empregado era proveniente de uma indústria de laticínios localizada na região do Vale do Paraíba, cidade de Guaratinguetá, São Paulo, com as seguintes características físico-químicas: pH 6,0 - 6,4; DQO de 9000 a 10000 mg O₂ L⁻¹; DBO de 2300 a 2500 mg O₂ L⁻¹; COT de 1513 mg C L⁻¹ e N-NH₃ de 158 mg L⁻¹. A avaliação do processo foi realizada para determinar as condições ótimas de pH, temperatura, concentração do reagente Fenton e radiação UV. Para um tempo de 60 min, temperatura 35 °C, concentração de 0,0215 mol L⁻¹ de Fe²⁺, 0,343 mol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e pH 3, houve uma redução de carbono orgânico total de 91 %.

A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe³⁺ previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a mostra a Equação 19.



O Fe^{2+} gerado durante a 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.

A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois este influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite que a irradiação solar seja utilizada na reação foto-Fenton (CARDEÑA, 2009).

Certamente, uma das principais vantagens do processo foto-Fenton está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de H_2O_2 requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema foto-Fenton pode se processar com radiação da faixa de 410 a 550 nm (NEYENS; BAYENS, 2003; PACHECO, 2004). Tal fato tem motivado grande número de estudos no sentido de implementar sistemas de tratamento utilizando o sistema foto-Fenton com irradiação solar.

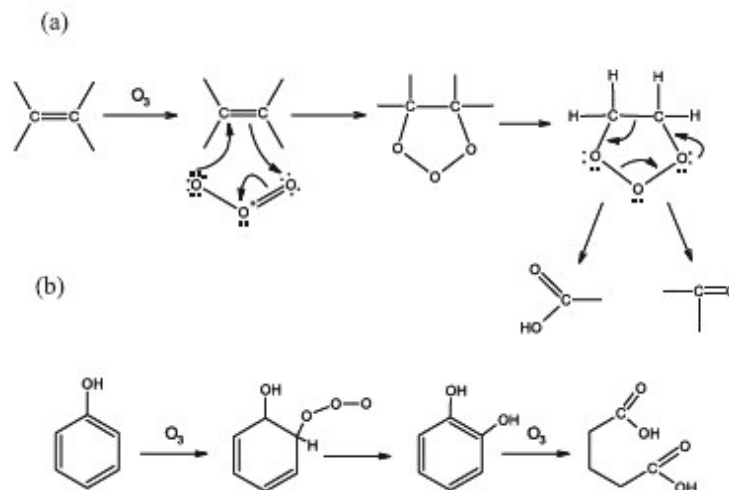
2.9.3 Sistemas Fundamentados em Ozônio

Desde o início do século XX, o ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas. Podem-se destacar duas características importantes do ozônio: é um forte agente oxidante ($E^0 \sim 2,8 \text{ V}$) e não é uma fonte intrínseca de poluição. A primeira propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor possui um potencial de redução maior que o ozônio ($E^0 \sim 3,0 \text{ V}$). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como KMnO_4 ($E^0 \sim 1,7 \text{ V}$) e Cl_2 ($E^0 \sim 1,4 \text{ V}$), costumam levar à formação de sub-produtos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente), que podem ser inclusive mais tóxicos que os compostos poluentes originais. A segunda propriedade vantajosa do ozônio, é que seu produto preferencial de degradação é o oxigênio,

um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos (MANAHAN, 2005).

Devido à geometria da molécula de ozônio e sendo dipolar, pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, dentre outros), que pode ser verificado pelo mecanismo de Criegee ou ozonólise, conforme apresentado na Figura 15, em que as ligações duplas carbono-carbono são quebradas pelo ozônio (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

Figura 15 – Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: (a) mecanismo de Criegee e (b) o exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.



Fonte: (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

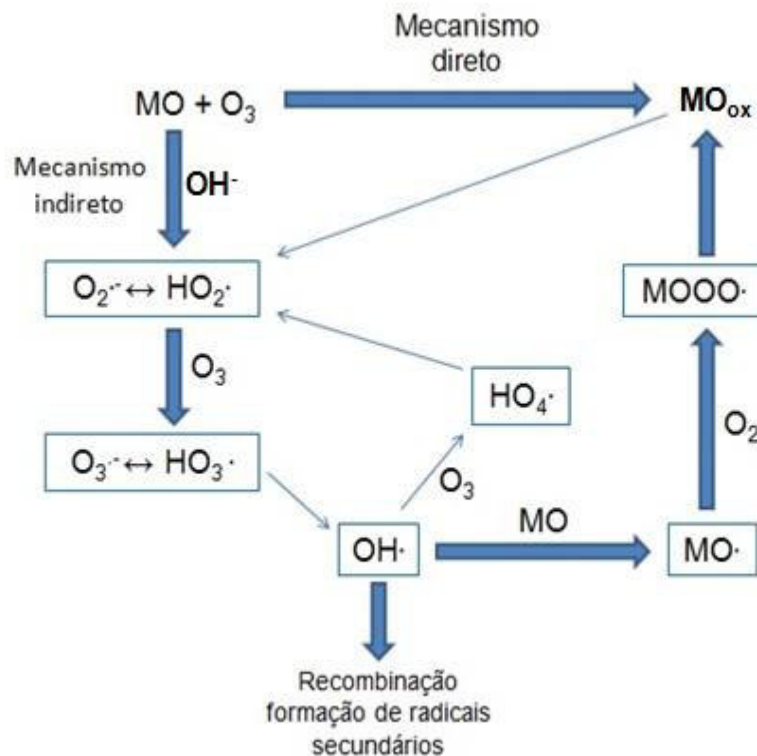
Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes suas constantes cinéticas são relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e 10^3 M s^{-1} , dependendo das espécies envolvidas (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxila.

Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos,

ketonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

A limitação cinética, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso. O O_3 é termodinamicamente instável, sendo sua decomposição catalisada por vários materiais (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003). Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion (OH^-), pois promove uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes. A Figura 16 esquematiza de maneira simplificada, as duas vias reacionais do ozônio com poluentes orgânicos.

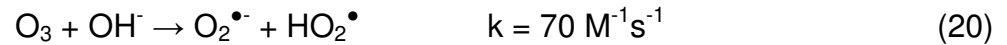
Figura 16 – Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso.



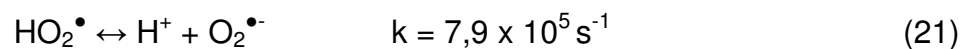
Fonte: Adaptado (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Iniciação

A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ e do radical hidroperoxila HO_2^{\bullet} , conforme a Equação 20.

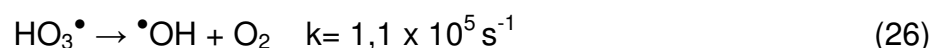
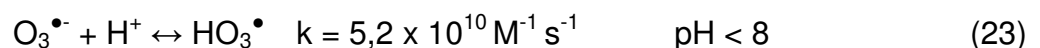
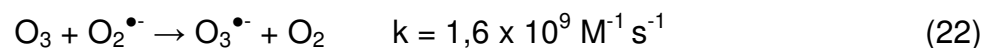


O radical hidroperoxila apresenta equilíbrio ácido-base:

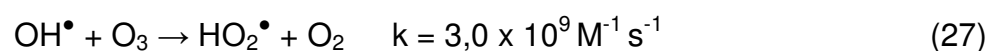


Propagação

O anion radical ozonóide ($O_3^{\bullet-}$) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila. As reações do O_3 mostrando esses mecanismos estão representadas nas Equações 22 a 26.



O $\bullet OH$ pode reagir com o ozônio conforme a Equação 27:



Substâncias que convertem OH^{\bullet} para radicais superóxidos $O_2^{\bullet-}$ e/ou HO_2^{\bullet} promovem a reação em cadeia e devido a isto, são chamadas de promotoras.

Moléculas orgânicas (R) também podem agir como promotoras, tal como mostrado na Equação 28.



Se oxigênio está presente, radicais orgânicos peroxi $\text{ROO}\cdot$ podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando $\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$ e entrando na reação em cadeia, representada pela Equação 29, 30 e 31.



Terminação

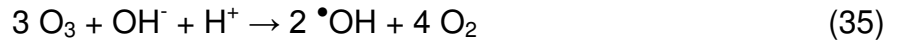
Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários, que não produzem $\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$, atuando como inibidores das reações em cadeia, conforme mostram as Equações 32 e 33.



Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais, tal como mostra a Equação 34.



A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxila, conforme a Equação 35.



O radical hidroxila além de ser um dos agentes oxidantes mais fortes, possui outra característica, sua rápida cinética de reação. Para compostos orgânicos observam-se constantes entre 10^6 e $10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ou seja, atingem valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do $\cdot\text{OH}$ em meio aquoso, k_{dif} igual a $7 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Além disso, esta espécie é bem menos seletiva que o ozônio, sendo capaz de oxidar uma ampla gama de compostos (FREIRE; KUNS; DURÁN, 2000). Devido a estas vantagens, o emprego do ozônio visando à formação de radical hidroxila (ou seja, atuando como um Processo Oxidativo Avançado - POA) é muito mais versátil e costuma ser a forma mais empregada, principalmente por ser muito eficiente para promover a completa oxidação (mineralização) dos compostos orgânicos poluentes.

Várias abordagens podem ser utilizadas com este intuito, dentre elas destacam-se o uso combinado do ozônio com OH^- , radiação UV, H_2O_2 , ultra-som, catalisadores, dentre outros. A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente, em condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, e acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH ao redor de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

Após a ozonização, é de fundamental importância a destruição do ozônio remanescente, porque é um gás extremamente irritante e tóxico. Além disso, a presença de ozônio na fase líquida pode aumentar a corrosão de um sistema de distribuição de água (METCALF et al., 2003). A Tabela 10 apresenta as principais propriedades do ozônio.

Tabela 10 – Propriedades do ozônio.

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	g/mol	48
Ponto de ebulição	°C	-111,9 ± 0,3
Ponto de fusão	°C	-192,5 ± 0,4
Densidade a 0 °C e 1atm	g/mL	2,154
Solubilidade em água a 20 °C	mg/mL	12,07

Fonte: (METCALF; EDDY, 1991).

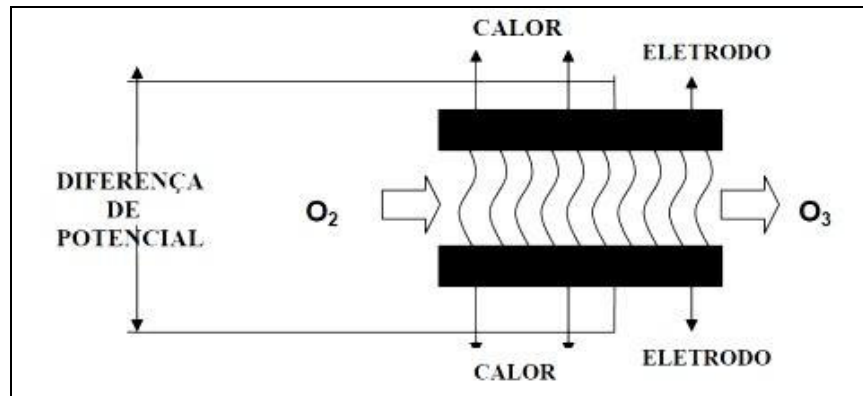
Os principais métodos para a síntese do ozônio consistem na exposição do O₂ à luz ultravioleta a 185 nm, e pela descarga eletroquímica (ALMEIDA et al., 2004). Na formação do ozônio, o oxigênio molecular é dissociado e o oxigênio livre resultante reage com outro oxigênio diatômico para formar a molécula triatômica de ozônio. Portanto, para quebrar a ligação O-O requer-se uma grande energia. Na síntese de ozônio pelo método da luz ultravioleta, os átomos de oxigênio formados na fotodissociação do O₂, pela baixa radiação ultravioleta, reagem com o O₂ para formar a molécula de ozônio.

O método de descarga eletroquímica, conhecido como efeito corona, é o mais utilizado, pois gera uma quantidade maior de ozônio com menor custo (ALMEIDA et al., 2004). No efeito corona, o ozônio é gerado quando uma corrente alternada de alta voltagem é descarregada na presença de oxigênio (GUZEL-SEYDIM; GREENE; SEYDIM, 2004), conforme as Equações 36 e 37:



A Figura 17 apresenta a representação esquemática do efeito corona.

Figura 17 – Síntese de ozônio pelo método de descarga elétrica.



Fonte: (MORAIS, 2005).

Vários exemplos mostram que o ozônio, quer reagindo de forma direta ou indireta (como um POA), apresenta bons resultados na desinfecção de águas para consumo humano e na degradação de uma série de compostos poluentes presentes em águas naturais e/ou efluentes (principalmente os oriundos das indústrias têxteis, farmacêuticas, químicas e de papel e celulose) (PEREIRA; FREIRE, 2005). Além da esterilização de uma série de organismos patogênicos, os efeitos depuradores do ozônio são mais pronunciados na remoção de cor (devido à degradação/oxidação de grupos cromóforos) e formação de moléculas menores, com maior hidrofiliabilidade e menor toxicidade, pois as etapas oxidativas tendem a fragmentar macromoléculas poluentes (FREIRE; KUBOTA; DURÁN, 2001). Geralmente tais transformações contribuem para aumentar a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes aos tratamentos biológicos (transformação/oxidação dos poluentes a produtos mais facilmente metabolizados pelos microrganismos). Embora alguns estudos mostrem que os processos de ozonização também podem promover certa redução na DQO e no COT, geralmente os níveis de redução de matéria orgânica são menores que os obtidos com outros POAs, ou necessitam de um dispêndio maior de reagentes e/ou energia (PEREIRA; FREIRE, 2005), tornando-os desfavoráveis do ponto de vista econômico.

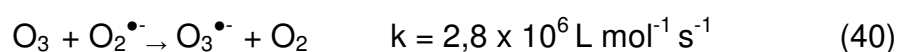
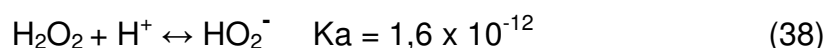
Devido a estas limitações, vários estudos estão sendo realizados buscando-se aumentar a eficiência dos processos de ozonização, principalmente com relação às taxas de mineralização dos compostos orgânicos poluentes. Neste sentido, o uso do ozônio combinado com metais de transição em solução

ou na forma sólida (suportes/sítios ativos heterogêneos) está sendo avaliado por diferentes grupos de pesquisa (LEBUGE; LEITNER, 1999; KASPRZYK-HORDERN et al., 2003; ASSALIN; DURAN, 2006; MAHMOUD; FREIRE, 2007) e com significativo crescimento em publicações científicas

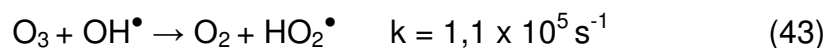
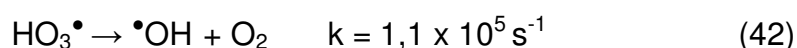
2.9.3.1 Processos O₃/H₂O₂

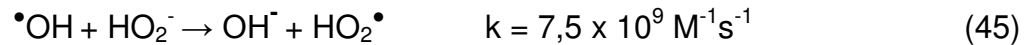
A capacidade do ozônio em oxidar poluentes orgânicos, utilizando o ataque eletrofílico direto nas ligações duplas como C=C ou anéis aromáticos, pode ser potencializada na presença de H₂O₂ com a geração de OH•. Como em outros POAs, a decomposição do ozônio nesse processo é controlado por reações radicalares em cadeia, como descrito no mecanismo seguinte (Equações de 38 a 46) (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Iniciação



Propagação





Terminação



Sendo P o agente sequestrante dos radicais hidroxilas.

De uma forma geral, o mecanismo mostra que a ação do ozônio é cineticamente rápida na formação do radical hidroxila. Tanto no início, com a formação dos superóxidos (Equações 38 a 40), como na propagação na formação dos radicais hidroperoxila (Equação 41) e hidroxila (Equação 42), as constantes cinéticas são altas, o que mostra que nesta condição de pH ácido a reação é muito rápida, mesmo com baixa ionização dos radicais. Outro importante mecanismo pode ser observado nas Equações 43 a 45 que o descontrole na formação de O_3 pode ser desfavorável na cinética de degradação, pois há consumo maior do radical hidroxila com formação do radical de menor eficiência.

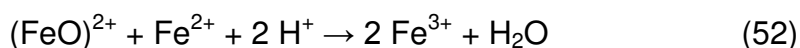
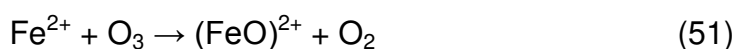
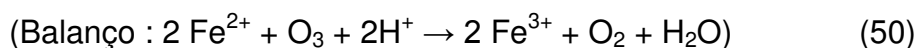
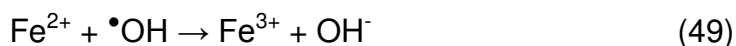
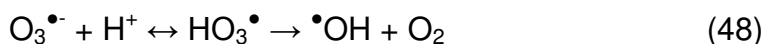
O fator mais importante que rege o tratamento de efluentes, por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é o ajuste adequado do pH. Diferentemente do processo de oxidação por reagente de Fenton em que o H_2O_2 reage imediatamente com o Fe^{2+} em condições ácidas, no tratamento por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; no entanto, o H_2O_2 reage lentamente com o O_3 sob as mesmas condições, resultando numa baixa taxa de remoção da DQO de efluentes recalcitrantes como o de laticínios.

Em condições de pH acima de 7, o H_2O_2 dissocia-se em HO_2^- como sua base conjugada. Em condições básicas, ambas as espécies OH^- e HO_2^- iniciam a decomposição do ozônio mais rapidamente e efetivamente em radicais $\text{OH}\bullet$ que o OH^- sozinha. (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). A utilização conjugada de radiação UV com o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, torna o processo de mineralização de poluentes orgânicos ainda mais eficiente (CARNEIRO, 2007).

2.9.3.2 Ozonização catalítica

Em primeiro momento, ozonização catalítica pode ser considerada como um processo homogêneo, que é baseado na ativação do ozônio por íons metálicos presentes em solução aquosa; e, em um segundo momento, como um processo heterogêneo na presença de óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados. O uso de ozônio, combinado a catalisadores metálicos, tem sido investigado como uma alternativa para aumentar a eficiência na geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Vários metais de transição podem ser usados, dentre eles destacam-se Fe, Mn, Ni, Co, Cd, Ag, Cr e Zn. O tipo de metal e a matriz estudada influem na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, na taxa de degradação/mineralização e no mecanismo de reação (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

Alguns mecanismos mostrando a decomposição do ozônio em radicais $\bullet\text{OH}$, pelo processo de ozonização catalítica homogênea, têm sido propostos na literatura. As Equações 47 a 53 ilustram propostas de mecanismos de reação do Fe(II) com ozônio (LEGUBE; LEITNER, 1999). Vale ressaltar que a utilização de íons Fe^{2+} em processos de ozonização catalítica é restringida a meios ácidos (catálise homogênea), uma vez que em valores de pH superiores ocorre a precipitação desses íons (ASSALIN; DURÁN, 2007).

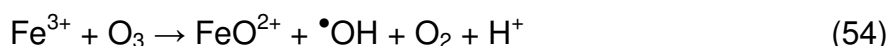




Conforme as Equações 47 a 53, o mecanismo de reação consiste na transferência de elétrons do metal reduzido para o ozônio, formando Fe^{3+} e o íon radicalar O_3^{\bullet} e a partir deste um radical intermediário, que, em seguida, produz o radical hidroxila. Na presença de excesso do Fe^{2+} , o radical hidroxila pode oxidar um segundo Fe^{2+} , proporcionando uma razão estequiométrica de 0,5 mol de ozônio por mol de íon ferroso (LEGUBE; LEITNER, 1999). Mas, observa-se também que o excesso do catalisador também pode interferir na velocidade da oxidação, com o consumo do radical hidroxila (Equação 49).

Nem sempre as taxas de remoção da carga orgânica obtida em pH alcalino são satisfatória, pois devido à complexidade da matriz ambiental, inúmeros compostos considerados sequestradores do radical hidroxila, tais como HCO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- e substâncias húmicas podem estar presentes, resultando numa diminuição na eficiência do processo (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓTEK; NAWROCKI, 2003).

Beltran, Rivas e Montero-de-Espinosa (2005) propuseram mecanismo de reação entre Fe^{3+} e O_3 com subsequente formação de radical hidroxila, conforme mostra a Equação 54.



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, dentre outros. Entretanto, o consumo de ozônio, a toxicidade do metal, possibilidade de reaproveitamento catalítico e o custo também devem ser considerados na avaliação do processo.

Arslan (2001) estudou os processos de coagulação, ozonização e a ozonização catalisada por íons Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que variaram de 0,25 a 5 g L^{-1} , em corantes têxteis comerciais em diferentes valores de pH (3 a 13), com as variáveis resposta % de redução de cor e DQO. As maiores reduções foram obtidas em pH 11, utilizando 2,5 g L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tendo obtido 96,9 % de redução de cor e 54 % de redução de DQO, e, em pH 3, a redução de cor foi 72,9 % e DQO 6,5 %, o que é atribuído ao fato de que os corantes tendem a agregar

em valores de pH alcalinos e, como consequência, a redução da solubilidade e ionização. No processo de ozonização e ozonização catalítica, a vazão mássica de ozônio aplicada foi de $3,5 \text{ g h}^{-1}$. Após 10 minutos de ozonização e em diferentes pHs (3, 5, 8 e 11), em contradição com os experimentos de coagulação, as maiores reduções de cor e DQO foram obtidas em pH 3, com 77 % de redução de cor e 11 % de redução de DQO. Deve salientar que em pH alcalino, ocorre a decomposição do ozônio, resultando na formação de radicais $\bullet\text{OH}$, sendo esperado que se aumente a oxidação dos poluentes. No entanto, os corantes orgânicos tendo estruturas poliaromáticos e duplas ligações em seus grupos cromóforos, podem reagir tanto por via molecular (pH ácido) como radical $\bullet\text{OH}$ (pH alcalino). Considerando a presença de ácido acético presente na formulação do corante, este possivelmente irá concorrer com $\bullet\text{OH}$ em pH alcalino, onde menos $\bullet\text{OH}$ estarão disponíveis para oxidação do corante. Também, testes de ozonização com íons Fe^{2+} em concentrações que variam de $0,025$ a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e em diferentes pH (3 a 11), apresentaram uma eficiência de remoção de cor e DQO ligeiramente maiores que na ausência de Fe^{2+} , exibindo também a mesma tendência de diminuição com o aumento do pH. Aumentando a concentração de Fe^{2+} para $0,5$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em pH 3, houve um aumento na porcentagem de redução de cor e DQO, sendo que na concentração de Fe^{2+} em $0,5 \text{ g L}^{-1}$, houve uma redução de 76,2 % de cor e 25,2 % de DQO. Aumentando a concentração de Fe^{2+} para $1,0 \text{ g L}^{-1}$, uma redução de 94,6 % de cor e 47,8 % de DQO foi obtida.

Desta forma, os resultados obtidos por Arslan (2001) mostram que é possível trabalhar em pH alcalino utilizando íons Fe^{2+} . O que implicará nas taxas de remoção de DQO e COT não dependerá apenas do catalisador e do pH, mas também da matriz a ser tratada.

Brillas, Calpe e Cabot (2003) estudaram a degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio dos sistemas O_3 , O_3/UVA , $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$. Todas as soluções de herbicida tiveram um ajuste inicial de pH em 3 e os métodos de tratamento foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com o volume de 100 mL e tempo máximo de reação de 2 h. Os autores usaram como variável resposta a porcentagem de redução COT. Com concentração inicial igual a 608 mg L^{-1} , conseguiu-se remoção da carga orgânica após 1 h de reação, de 41 % (O_3), 64 % (O_3/UVA), 52 % ($\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$) e de 93 % ($\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$).

Piera et al. (2000) relataram que a aplicação do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$, bem como, o sistema Fe^{2+}/UV na degradação do ácido 2,4-diclorofenoacético (2,4-D) em pH 3, resultou numa degradação significativa do composto analisado. No entanto, apenas a aplicação do sistema de $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ favoreceu degradação completa de 2,4-D em solução aquosa. O sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3/\text{UV}$ também demonstrou ser eficaz para a remoção de anilina e 2,4-clorofenol em água.

Gracia' et al. (1996) examinaram a atividade catalítica do Mn (II), Fe (II), Fe (III), Cr (III), de Ag (I), Cu (II), Zn (II), Co (II) e Cd (II) no processo de ozonização de substâncias húmicas presentes na água. Observou-se que para doses muito elevadas de ozônio (4,5 g O_3 / 1 g de COT), a ozonização apenas fornece 33 % de redução de COT da água. A aplicação de ozonização catalítica com metais de transição melhora significativamente a eficiência da remoção de substâncias húmicas, sob as mesmas condições experimentais. Os melhores resultados foram obtidos para Mn (II) (62 %) e Ag (I) (61 %) de redução de COT. Em presença de outros metais como Fe (II), Cd (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II), Co (II), Cr (II) foi ligeiramente menos eficaz. A aplicação de ozonização catalítica resultou em uma diminuição significativa do consumo de ozônio.

Gracia et al. (1996) estudaram também o uso de catalisadores como Mn (II) e Fe (II) no processo de ozonização de derivados clorados de benzeno em pH neutro, com dosagem de ozônio de 1,5 g O_3 /1 g de COT. Depois de 20 minutos, a percentagem de redução de DQO foi de 18 % para ozonização sem catalisador, 55 % para o sistema O_3/Fe (II), 66 % para o sistema de O_3/Mn (II) e apenas 12 % para O_3/Fe (III). A ozonização com Fe (III), bem como a ozonização sem catalisador, em pH acima de 8 resultou em apenas 5 % de redução de COT. No entanto, a ozonização com Fe (II) ou Mn (II) resultou em 40 % de redução de COT neste mesmo valor de pH.

Pillai, Kwon e Moon (2008), estudaram o tratamento por ozonização catalisada por Fe^{2+} , H_2O_2 e Luz UV em águas residuais contendo ácido tereftálico. O sistema combinado de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ em pH 4, apresentou maior porcentagem de redução de DQO (90 %) em 240 min de reação, e a menor porcentagem de redução utilizando apenas ozonização (69 %) em valores de pH 4,9 a 8,5. Para o sistema O_3/UV (71 %) em pH de 6,9 a 8,5, $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ (82 %) em pH 4 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (85 %) em pH de 7,6 a 8,5.

Ni, Chen e Yang (2002) estudaram a degradação de uma solução de 2-clorofenol com diferentes tipos de íons metálicos como catalisadores. A velocidade de reação de oxidação do composto organoclorado aumentou em todos os casos. O melhor resultado, considerando a taxa de mineralização, foi obtido pelo manganês e, em seguida, por ferro e titânio. Na remoção do carbono orgânico total, a velocidade de reação aumentou três vezes, sendo que houve um aumento de 12,6 para 98 % em apenas 60 min de reação, utilizando 1 mg L^{-1} de Mn^{2+} em pH 3,0.

Peixoto (2008) estudou o efeito dos metais Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} na ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro sanitário da cidade de Guaratinguetá-SP. Além das concentrações dos metais, o pH do meio reacional, a vazão de ozônio, a presença e ausência de fonte de radiação UV (254 nm) também foram os fatores estudados. Obteve uma degradação máxima da DQO da ordem de 50 %. Neste Processo de ozonização, os fatores que melhor se apresentaram foram a vazão de O_3 igual a $589,9 \text{ mg L}^{-1}$ de O_3 , as concentrações de Fe^{2+} igual a 10 mg L^{-1} e de Fe^{3+} igual a 5 mg L^{-1} e pH 5.

Skoumal et al. (2006) estudaram a mineralização do paracetamol por ozonização catalítica, utilizando Fe (II) e Cu (II) como catalisadores e luz UV-A. Comparou a degradação de uma solução contendo 157 mg L^{-1} de paracetamol em pH 3,0 pelos sistemas O_3 , $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$, $\text{O}_3/\text{UV-A}$, $\text{O}_3/\text{Cu(II)/UV-A}$ e $\text{O}_3/\text{Fe (II)/UV-A}$. A comparação da porcentagem de redução de COT, permitiu uma conclusão de que o poder oxidante de sistemas catalisadores aumentou sempre na ordem $\text{O}_3 < \text{O}_3/\text{UV-A} < \text{O}_3/\text{Fe(II)/UV-A} < \text{O}_3/\text{Fe(II)} < \text{Cu(II)/UV-A}$.

Cortés et al. (2000) investigaram o uso de processos oxidativos avançados, baseados em ozonização catalítica homogênea, em efluentes industriais contendo benzeno. O autor constatou que os íons Mn (II) e Fe (II) nas concentrações de $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foram eficazes como catalisadores no processo de ozonização do sistema proposto, realizado sob pH neutro e dosagens de ozônio de $1,5 \text{ g} / 1 \text{ g}$ de COT. Após 20 min de reação, a frequência de redução da DQO foi de 18 % para ozonização sozinha, 55 % para $\text{O}_3/\text{Fe (II)}$, 63 % para $\text{O}_3/\text{Mn (II)}$, e apenas 12 % para $\text{O}_3/\text{Fe (III)}$. A ozonização com Fe (III) e a ozonização sem catalisador em pH 8,4 resultaram apenas 5 % de remoção de TOC, enquanto que os sistemas $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$ e $\text{O}_3/\text{Mn(II)}$ apresentaram uma redução de 40 %. Para águas residuárias

de produção de pesticidas organoclorados (dicofol e tetradifon) contendo derivados de benzeno, o percentual de redução de DQO foi de 38 e 35 % para os sistemas envolvendo $O_3/Fe(II)$ e $O_3/Mn(II)$, respectivamente.

Canton, Espulgas e Casado (2003) estudaram a eficiência de degradação de uma determinada concentração de fenol (1.000 mg L^{-1}), pelo processo de ozonização catalisado com $Fe(II)$ e $Cu(II)$, na presença e ausência de luz. A remoção de COT pelo processo de ozonização convencional, após 50 min de tratamento, atingiu 30 %. Enquanto que para os processos baseados no uso do $Fe(II)$, a remoção de COT foi igual a 60 % para o mesmo período de tratamento. Após 120 min, a eficiência de degradação de ambos os processos foram similares, sendo obtidos 62 e 66 %, respectivamente. Ao comparar a eficiência dos processos $O_3/Cu(I)/pH 7,0$; $O_3/Cu(I)/pH 11$; $O_3/Fe(II)/pH 3,0$ com aplicação de luz UV na degradação do fenol (100 mg L^{-1}), os mesmos autores constataram que, após 1 h de tratamento, a eficiência para remoção de COT foi de respectivamente 75 e 52 % para os processos envolvendo ozônio e Cobre. Comparando-se os processos realizados na presença de $Cu(I)$ e $Fe(II)$, este apresentou maior efeito catalítico, resultando em 97 % da remoção de COT.

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.

No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio racional; 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; DURÁN, 2006).

2.9.4 Processos integrados

Com o objetivo de remediar completamente os efluentes mais complexos, uma série de combinações envolvendo dois ou mais processos de tratamento

estão sendo intensivamente estudados nos últimos anos (SCOTT; OLLIS, 1995; KARRER; RYHINER; HINZLE, 1997; MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997; LIN; CHANG, 2000; GOGATE; PANDIT, 2004). Os processos combinados têm sido aplicados para matrizes de diversas naturezas, com destaque para: herbicidas (MALATO et al., 2002; SARRIA et al., 2003; PARRA, 2001), efluentes têxteis (KUNZ, 2002; MORAES, 1999), efluentes de polpa e papel (PAIVA, 1999; AMAT et al., 2005) e nitroaromáticos.

A proposta da integração entre Processos Oxidativos Avançados e processos biológicos, nesta ordem, está baseada na premissa que essas novas tecnologias possibilitam a eliminação ou transformação de produtos resistentes à biodegradação (refratários) em produtos com maior potencial de biodegradabilidade.

Quando o POA é empregado com etapa final, denominado polimento final, de um conjunto de um sistema de tratamento (exemplo: POA, biológico, POA) deve ser capaz de proporcionar alteração nos parâmetros físico-químicos e biológicos do efluente, de modo a fazê-lo compatível com os limites de descarga estabelecidos.

No entanto, a estratégia de acoplar tratamentos físico-químicos avançados com sistema biológico não é necessariamente uma solução universal. Para cada matriz devem ser realizados estudos visando sua caracterização química e biológica e para a aplicação dos processos devem ser avaliadas algumas condições mínimas.

2.9.4.1 Integração de POAs com Processos Biológicos

O tratamento biológico não é capaz de remover compostos biorecalcitrantes. A recalcitrância de um composto, natural ou sintético, depende de uma série de fatores, como concentração e estrutura química, incluindo os tipos de ligações e grupos funcionais e graus de condensação e halogenação. O pH ou a presença de compostos inibitórios (por exemplo, agentes bactericidas como cloro utilizado em limpezas, etc.) podem afetar a degradação biológica.

Desta forma, uma combinação da ozonização com um processo biológico pode ser uma maneira interessante e menos onerosa (se os parâmetros físicos e químicos forem otimizados e proporcionarem alta eficiência) para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes em águas residuárias (MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997; BIJAN, MOHSENI, 2005).

A maioria das tecnologias de oxidação não degrada completamente compostos complexos nos efluentes. Conseqüentemente, a oxidação pode ser usada para degradar o resíduo complexo até certo nível, após o qual processos biológicos podem ser usados para completar a degradação dos produtos formados e os não oxidados na primeira etapa (RACHAWAL; FOSTER; HOLMES, 1992; BELTRAN et al., 1999; KITIS ; ADAMS; DAIGGER, 1999; MASTIN et al., 2001). Deve-se notar que a eficácia dos processos biológicos convencionais também depende do nível de degradação alcançado na etapa de oxidação química (GOGATE; PANDIT, 2004).

Os tratamentos químicos oxidativos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos biológicos convencionais. No caso do efluente da indústria de laticínios, o ozônio é capaz de remover significativa fração da cor deste efluente, em tempo reduzido de tratamento. Por outro lado, o tratamento biológico, como o sistema de lodos ativados, apresenta elevada capacidade de remoção de DQO e DBO, mas baixa eficiência para descoloração e remoção de compostos refratários. Desta forma, a combinação destes processos é uma das alternativas viáveis para a redução do impacto ambiental deste e de outros efluentes (ALMEIDA et al., 2004).

A alta eficiência do ozônio como um pós-tratamento para remoção de cor é bem conhecida (ZHOU; SMITH, 1997), mas estudos recentes mostraram que o pré-tratamento com ozônio pode ser mais eficiente que o pós-tratamento para remoção de DQO (MOUNTEER; MOKFIENSKI, 2005; RUAS et al., 2007), e, desta forma, o ponto de aplicação de ozônio dependerá da melhoria da qualidade desejada para o efluente.

A pós-ozonização pode alterar a estrutura química de um composto bioresistente, com o aumento concomitante de sua biodegradabilidade (DI IACONI et al., 2003). Após a ozonização, o efluente poderia ser retornado ao tratamento biológico. A primeira etapa biológica reduz a concentração de

compostos que podem competir pelo oxidante químico, assim aumentando a eficiência de remoção global e diminuindo os custos de tratamento (SCOTT; OLLIS, 1995). Neste sentido, na pós-ozonização, parte da matéria orgânica recalcitrante é normalmente convertida em uma forma mais biodegradável. Porém, se este tratamento for combinado com o pós-tratamento biológico, no qual os compostos degradáveis recentemente formados são efetivamente removidos, o processo global é altamente benéfico ao meio ambiente. Um constituinte de água residuária, altamente ou completamente resistente ao tratamento biológico convencional, pode ser totalmente mineralizado usando um sistema químico-biológico combinado (ALVARES; DIAPER; PARSONS 2001). Além disso, há várias opções para incluir um tratamento químico-oxidativo em um processo biológico multi-estágio (MÖBIUS; CORDES-TOLLE, 1997).

Beltrán-Heredia et al. (2000) estudaram aplicação do processo biológico aeróbio e da ozonização, no tratamento do efluente da fabricação de azeitona preta (DQO 6700 mg L⁻¹ e fenóis totais 120 mg L⁻¹). Com a aplicação do processo combinado, a eficiência do tratamento aumentou, sendo que as taxas de remoção de DQO e fenóis totais foram 98,6 e 97,6 %, respectivamente.

Mokfienski (2004) estudou a ozonização com pré e pós tratamento de filtrados de branqueamento de efluentes de celulose Kraft. O tratamento combinado apresentou maiores reduções percentuais em todos os parâmetros analisados, quando comparado ao tratamento biológico simples. O pré-tratamento com O₃ resultou em remoções de DQO, DBO e cor, porém, não aumentou a biodegradabilidade do efluente. O pós-tratamento com O₃ reduziu quase todos os parâmetros, porém não reduziu a DQO. A maior redução obtida foi para cor, conforme esperado, enquanto os carboidratos apresentaram-se recalcitrantes ao pós-tratamento com ozônio.

Nishijima et al. (2003) estudaram uma variação do processo combinado, o chamado tratamento multi-estágio ozônio-biológico, o qual consiste numa ozonização prévia, seguida pelo tratamento biológico, sendo esta sequência repetida mais uma vez. Maior eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido foi obtida quando comparado ao processo com uma única etapa, para um mesmo tempo de ozonização. Isto se deve ao fato de que os compostos refratários foram transformados em outros produtos, porém passíveis de

biodegradação, sendo eliminados pelo processo biológico, o que implica na redução de compostos que consumiriam ozônio na próxima etapa de ozonização.

Ruas (2005) avaliou a ozonização com pré e pós-tratamento, processando efluentes setoriais de alta carga e de filtrados da planta de branqueamento de uma fábrica de celulose Kraft. O tratamento químico/biológico combinado mostrou potencial para aumentar a remoção de matéria orgânica recalcitrante, resultando, na maioria das situações estudadas, em um bom aumento da biodegradabilidade dos efluentes. Porém, a variabilidade dos resultados, segundo o autor, indica a necessidade de otimizar as condições do tratamento para cada efluente. Neste trabalho, também, realizou testes a fim de se avaliar a influência do pH dos efluentes no processo de ozonização, verificando-se que não houve um aumento expressivo na eficiência de remoção da matéria orgânica devido à elevação de pH 7, para o tratamento biológico posterior.

De acordo com estudos realizados por Moraes (2006) e Silveira (2006), o pH e a temperatura não apresentaram influência na DQO, na DBO₅ e na biodegradabilidade de efluente no processo de ozonização, sendo sugerido que se trabalhe com os efluentes em suas condições originais, sem necessidade de correção de temperatura e pH. Estes autores avaliaram a aplicação de pré-tratamento com ozônio, seguido de tratamento biológico em filtrados de branqueamento de uma fábrica de celulose Kraft, conseguindo-se um aumento na remoção de DQO, COT e lignina. Moraes (2006) avaliou ainda a eficiência do pós-tratamento com ozônio, que foi eficiente para remoção de cor e lignina, mas apresentou potencial limitado na remoção de DQO e COT.

Inicialmente, interessa verificar se o efluente a ser tratado não é biodegradável, uma vez que para combinações biodegradáveis, os tratamentos biológicos clássicos são mais econômicos (PARRA, 2001). Caso a opção escolhida seja pré-tratamento empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) seguidos de processos biológicos, é importante considerar que os POAs, especialmente os que necessitam de radiação artificial, acabam tendo um custo elevado. Para a redução desses custos, estudos devem ser realizados no sentido de determinar o menor tempo necessário para o específico tratamento, para que o foto-tratamento promova a redução de espécies recalcitrantes e melhore as condições de biodegradabilidade do efluente.

Desta forma, o objetivo de redução da maior parte da carga orgânica passa a ser do sistema biológico estruturado como segunda etapa. Para uma correta determinação do tempo ótimo de tratamento deve ser realizada uma análise do melhor conjunto custo-eficiência. Na planilha de custos foi considerado o fornecimento de agentes oxidantes, adequações de pH e, principalmente, consumo de energia.

Segundo Parra, Malato e Pulgarin (2002), para os processos que empregam radiação artificial, o consumo de eletricidade representa aproximadamente 60 % do custo operacional, o que condiciona o sistema a um menor tempo de tratamento possível, a valorização do desenvolvimento de opções de POAs não irradiados e do emprego de radiação solar. O acompanhamento da transformação da matriz original não basta para poder adaptá-la a um tratamento biológico. É necessário avaliar se os produtos formados são compatíveis com o sistema biológico aplicado na sequência.

2.9.5 Condições de compatibilidade

Segundo Parra (2001), as condições de compatibilidade, para a integração POAs com biológico, são verificadas através de análises da matriz que recebeu o tratamento, quanto a: (a) redução e/ou transformação de compostos biorecalcitrantes; (b) inibição de intermediários não-biodegradáveis; (c) ausência de reagentes empregados na primeira etapa (peróxido de hidrogênio, por exemplo) que possam comprometer o tratamento biológico.

Em efluentes de composição complexa, a caracterização completa do efluente gerado demandaria um grande número de análises e, ainda assim, a interação de todas as substâncias presentes no efluente não estaria determinada com segurança. Para conhecer o efeito desse efluente sobre sistemas biológicos, deve-se proceder a realização de ensaios de biodegradabilidade, estudos de toxicidade e de tratabilidade biológica (SCOTT; OLLIS, 1995; KARRER; RYHINER; HINZLE, 1997; MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997).

2.9.6 Biodegradabilidade

Quando um composto orgânico ou um efluente é considerado biodegradável, entende-se que poderá ser transformado por microrganismos ou outros mecanismos biológicos, o que resultará em mudanças nas características e propriedades químicas originais. Nos últimos anos, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a investigação do parâmetro biodegradabilidade (REUSCHENBACH; PAGGA; STROTMANN, 2003).

A biodegradação de compostos químicos num ambiente natural ou num reator biológico pode ser classificada em primária, aeróbia final e aceitável, conforme descrito a seguir:

(1) Biodegradação primária é a alteração estrutural (transformação) de um composto químico por microrganismos, tendo por resultado a perda das suas propriedades iniciais;

(2) Biodegradação aeróbia final é o nível de biodegradação alcançado quando um composto é totalmente degradado por microrganismos na presença de oxigênio, tendo por resultado, formação de dióxido de carbono, água e sais minerais (mineralização);

(3) Biodegradação aceitável é quando as características de recalcitrância e de toxicidade de compostos orgânicos são reduzidas.

Também são produtos dos processos de biodegradação, a biomassa microbiana e os metabólitos orgânicos (REUSCHENBACH; PAGGA; STROTMANN, 2003). Em termos de biodegradabilidade de efluentes, uma importante aplicação do parâmetro DBO está associada à obtenção da razão DBO/DQO, que permite estimar a fração da DQO que poderia ser metabolizada pelos microrganismos presentes em um sistema aeróbio, nas condições do teste de DBO. Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes em função da carga orgânica. A biodegradabilidade pode ser avaliada na relação DBO₅/DQO, 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

2.9.7 Toxicidade

A toxicidade é a propriedade intrínseca de substâncias químicas de causar efeitos adversos a organismos quando este é exposto, durante um determinado tempo, a determinadas concentrações de meios tóxicos (APHA, 1995).

Os testes de toxicidade não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados de toxicidade obtidos para os organismos em laboratório, e até mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies (RIBO, 1997).

Os ensaios toxicológicos permitem detectar a toxicidade da amostra como um todo, avaliando os efeitos combinados dos diferentes constituintes da amostra, enquanto a análise química permite apenas quantificar as substâncias isoladas presentes numa amostra. Apesar disso, os testes de toxicidade não substituem as análises químicas tradicionais. Assim, as análises químicas e os testes de toxicidade se complementam. Em se tratando de amostras de natureza química complexa, como é o caso de efluentes industriais, os quais são constituídos por uma variedade de substâncias químicas, seria analítica e economicamente inviável detectar, identificar e quantificar todas as substâncias presentes, mesmo que os padrões de emissão fossem estabelecidos para cada uma delas.

Análises ecotoxicológicas vêm sendo cada vez mais empregadas no monitoramento de efluentes industriais, com o intuito de minimizar o impacto ambiental, avaliar a eficiência de estações de tratamento, bem como requisito para a obtenção e manutenção de licenças junto aos órgãos ambientais de alguns estados.

A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA-ZAMORRA et al., 1997). Compostos recalcitrantes ou refratários não são degradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados, sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir

concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando a ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos podem ser observados, eventualmente, em humanos, como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia (PIEADADE et al., 2003; ALMEIDA et al., 2004).

Existem testes de toxicidade aguda, definidos como uma forma de avaliar os efeitos sofridos pelos organismos após um curto período de exposição, e os teste de toxicidade crônica, que se caracterizam pela longa duração e proporcionam a avaliação dos efeitos não letais do agente como alterações no crescimento, na reprodução e de efeitos subletais, os quais incluem mudança no comportamento (dificuldade de movimentação, aumento na frequência de abertura do opérculo), alterações fisiológicas, bioquímicas e histológicas. Há também os testes de toxicidade crônica parcial, que utilizam uma parte do ciclo de vida dos organismos, de preferência a mais sensível, sendo feitas as mesmas avaliações (ADAMS, 1995; BURTON; MACPHERSON, 1995).

Até recentemente no Brasil, assim como na maioria dos países da América Latina, a avaliação da qualidade de um efluente baseava-se apenas em suas características físico-químicas. No entanto, em 2005 foi publicada a Resolução CONAMA Nº 357, que estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes industriais, inclusive quanto ao potencial para provocar efeitos tóxicos no corpo receptor. Ainda, a Resolução Nº 430 do CONAMA, publicada em maio de 2011, altera e complementa a Resolução Nº 357, estabelecendo critérios para a cobrança do atendimento aos parâmetros de toxicidade pelos órgãos ambientais estaduais. Com isto, estes órgãos já estão exigindo, por meio de Portarias e Resoluções, que as empresas atendam aos limites de toxicidade estabelecidos para efluentes.

2.9.7.1 Organismos-teste

Ensaio de ecotoxicidade são executados através de ensaios biológicos ou “biotestes” com organismos indicadores, que são normalizados e representativos dos ecossistemas, e especificadamente dos compartimentos dos ecossistemas.

Trata-se de métodos adequados para determinar os efeitos de agentes químicos e físicos sobre os organismos testes, em condições experimentais específicas e controladas (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Alguns tipos de bioensaios podem ser utilizados a campo, de forma natural ou simulado, utilizando-se parte do ecossistema (microcosmos) ou o ecossistema como um todo (ambientes lênticos ou lóticos), e outros são executados em laboratório, sob condições especiais de cultivo e manutenção (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Em geral, uma ampla gama de organismos são comumente utilizados em testes de toxicidade, conforme o Quadro 4.

Quadro 4 – Testes de toxicidade padronizados pela ABNT e CETESB.

Organismo	Efeito	Espécie	Normas brasileiras
Bactéria	Agudo	<i>Vibrio fischeri</i>	CETESB, L5.227
Bactéria	Agudo	<i>Spirillum volutans</i>	CETESB, L5.228
Alga	Crônico	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Pseudo kirchneriella subcapitata</i>	CETESB, L5.020 e ABNT, NBR 12648
Microcrustáceo	Agudo	<i>Daphnia similis</i> , <i>Daphnia magna</i>	CETESB, L5.018 e ABNT, NBR 12713
Microcrustáceo	Agudo	<i>Artemia salina</i>	CETESB, L5.021
Microcrustáceo	Crônico	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	CETESB, L5.022 e ABNT, NBR 13373
Peixe	Agudo	<i>Danio rerio</i> , <i>Pimephales promelas</i>	CETESB, L5.019 e ABNT, NBR 15088

Fonte: (COSTA; OLIVI, 2008).

Para o atendimento a tal exigência a CETESB adota, para a quantificação dos efeitos tóxicos do efluente, os métodos de ensaios ecotoxicológicos já normatizados pela ABNT como segue: NBR 15411-3 (Ensaio com *Vibrio fischeri* – ecotoxicidade aguda).

As características de sensibilidade dos biotestes são expressas através de respostas definidas em limites de tolerância ecológica, sendo que os efeitos podem se manifestar em diferentes níveis, partindo desde estruturas sub-celulares, como sistemas de enzimas, até estruturas celulares e organismos completos, como a exposição de populações e comunidades (MAGALHÃES; FILHO, 2008).

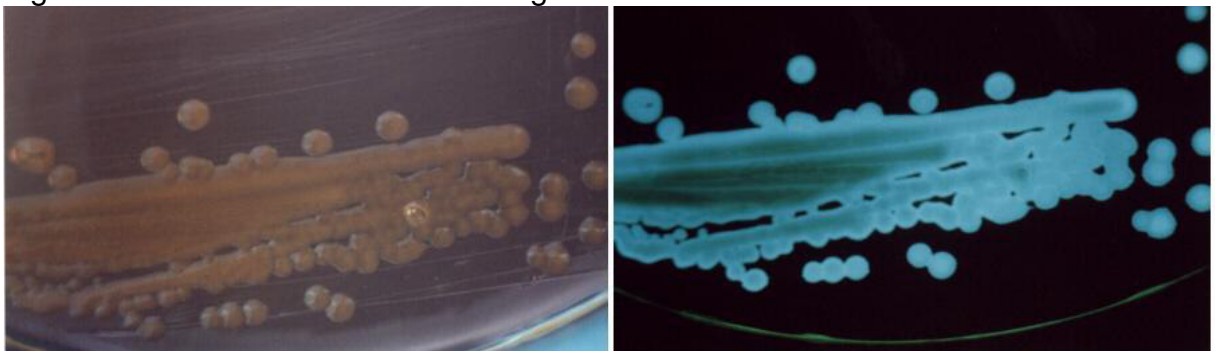
Estas respostas quantificáveis ocorrem quando o organismo é exposto a um determinado poluente ou grupos de substâncias químicas, cujo efeito é identificável e quantificável através de alterações fisiológica, morfológica ou comportamental. A exposição normalmente é feita em ambiente controlado, através de diluições das amostras em diferentes concentrações, por um determinado período de tempo (MAGALHÃES; FILHO, 2008), e, portanto, a toxicidade dependerá tanto das propriedades químicas do composto, como da sua concentração, conforme a duração e frequência de exposição ao agente tóxico, e sua relação com o ciclo de vida do organismo (MORALES, 2004).

Quanto à escolha de um organismo-teste, existem alguns critérios a serem considerados, tais como: sensibilidade a uma ampla gama de substâncias; abundância e disponibilidade; se possível, a espécie deve ser endógena para melhor representatividade dos ecossistemas; importância comercial, recreacional ou ecológica, cosmopolização da espécie; facilidade de cultivo em laboratório; grande quantidade de informações disponível na literatura a respeito da biologia da espécie; ciclo de vida relativamente curto (RAND; PETROCELLI, 1985).

2.9.7.2 Ensaios ecotoxicológicos envolvendo *Vibrio fischeri*

Vibrio fischeri é uma bactéria marinha, Gram negativa e anaeróbia facultativa que emite naturalmente uma luz azul-esverdeada, conforme mostrado na Figura 18, sob condições ambientais favoráveis e concentração de oxigênio superior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (KNIE; LOPES, 2004).

Figura 18– Colônias de *V. fischeri* fotografadas sob luz normal e no escuro.



Fonte: (MADANECKI, 2009).

Anteriormente, *V. fischeri* era citada como *Achromobacter fischeri*, e para destacar a distância filogenética em relação a outras espécies de vibrios, foi catalogada como *Photobacterium fischeri* (BLUM, 1997; GIROTTI et al., 2008). Uma reclassificação mais recente para o gênero *Aliivibrio* foi proposta, levando em consideração uma similaridade de sequências para 16S rRNA superior a 97,4% entre as espécies *V. fischeri*, *V. logei*, *V. salmonicida* and *V. wodanis*, em relação a outras espécies encontradas na família *Vibrionaceae* (URBANCZYK et al., 2007). Entretanto, poucos autores adotaram o novo nome, o que se comprova observando um grande número de publicações atuais que ainda usam a denominação *V. fischeri*.

No ensaio de toxicidade com *V. fischeri*, compara-se a medição de sua luminescência natural, antes e após um intervalo de exposição, a uma amostra de efluente ou de um produto químico. Na presença de substâncias tóxicas, a intensidade da luz diminui devido à inibição de processos metabólicos da célula (PARVEZ; VENKATARAMAN; MUKHERJI, 2006). Essa redução provocada por uma amostra deve ser comparada ao efeito sobre a luminescência produzido por um controle negativo (geralmente, solução de NaCl a 2 %), e opcionalmente por um controle positivo empregando substâncias de referência, como metais pesados. Em ensaios de toxicidade aguda, são empregados intervalos de exposição de 5, 15 e 30 minutos.

A diferença entre as intensidades de luz inicial e final corresponde a um valor de inibição, expressa em porcentagem, provocada por uma determinada concentração (no caso de substâncias conhecidas) ou diluição (para águas e efluentes) da amostra. Os resultados podem ser expressos em Fator de Toxicidade para Bactérias (FTB) ou em Concentração Efetiva (CE) (KNIE; LOPES, 2004). A Concentração Efetiva (CE) corresponde à concentração da amostra na qual se observa um determinado valor de inibição, ou seja, a concentração que causa o efeito tóxico (imobilidade) aos organismos-teste após o tempo estimado de exposição e é expresso como CEx, onde x é a porcentagem de efeito. Comumente, são determinados os valores de CE20, CE50 e CE80.

2.9.7.3 Fatores que afetam o ensaio com *V. fischeri*

Em condições experimentais apropriadas, o ensaio com *V. fischeri* apresenta maior acurácia em relação a bioensaios com *Daphnia* sp. e peixes, além de uma significância estatística satisfatória, alcançada por respostas produzidas a partir de um grande número de células, na ordem de 106 células por mililitro (NUNES-HALLDORSON; DURAN, 2003).

Uma vez que *V. fischeri* é uma bactéria marinha, a adição de cloreto de sódio (NaCl) à solução-teste para atingir uma concentração salina de aproximadamente 20 g L⁻¹ é necessária. Uma solução de sacarose a 20 % também promove proteção osmótica às células (HINWOOD; MCCORMICK, 1987). Concentração de sais inferior a 5 g L⁻¹ pode provocar a ruptura da membrana celular por diferença de pressão osmótica (NUNES-HALLDORSON; DURAN, 2003).

A temperatura e o pH também afetam os resultados do bioensaio, sendo recomendado o controle respectivamente nas faixas de 10-25 °C e 6,0-8,5, respectivamente (NUNES-HALLDORSON; DURAN, 2003; JOHNSON, 2005). A concentração de potássio (K⁺) intracelular estaria relacionada à atividade transcricional dos genes *lux* (NUNES-HALLDORSON; DURAN, 2003). Na concentração encontrada na água do mar, o magnésio (Mg²⁺) promove a formação de flagelos em *V. fischeri*, permitindo a sua mobilidade e colonização dos órgãos luminosos de seus hospedeiros (O'SHEA *et al.*, 2005). Portanto, as soluções empregadas durante o preparo de *V. fischeri* para os testes incluem K⁺ e Mg²⁺ em sua composição (NUNES-HALLDORSON; DURAN, 2003).

Anomalias no ensaio com *V. fischeri* normalmente estão relacionadas às características das amostras ambientais, como cor, turbidez, salinidade e presença de solventes orgânicos (JOHNSON, 2005). Amostras que apresentam elevada concentração de material particulado não-sedimentável devem ser clarificadas através de centrifugação ou filtração. Nesse último caso, não são recomendados filtros de acetato ou nitrato de celulose, os quais podem trazer toxicidade à amostra analisada. Para análises de água potável em que cloro foi utilizado como bactericida, este deve ser removido utilizando-se uma solução de

tiosulfato de sódio a 1 % (m/v), de modo a evitar o mascaramento da toxicidade proveniente de outras substâncias.

2.9.8 Planejamento de Experimentos

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; SCARMINIO; BARROS NETO, 2003).

A necessidade crescente da otimização de processos, minimizando custos e tempo e maximizando qualidade, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos.

Um planejamento experimental exige o investimento de tempo para estudo das variáveis envolvidas e para a coleta de informações na literatura, para a definição da estratégia de realização dos ensaios. Neste contexto tem-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos que é útil em investigações preliminares (delineatório), quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. O planejamento fatorial permite analisar as interações entre dois ou mais fatores e se eles têm efeito significativo sobre as respostas, dentro das faixas definidas estudadas de cada fator. No planejamento fatorial todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas (BARROS NETO et al., 2007).

O método do planejamento fatorial, associado à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.

Montgomery e Runger (2003) afirmam que planejamentos fatoriais são frequentemente usados nos experimentos envolvendo vários fatores, onde é necessário estudar o efeito conjunto desses fatores sobre uma determinada resposta. Esse método permite avaliar também qual é a condição de operação do processo que levará à obtenção de um valor ótimo para a variável resposta. A

sequência de etapas desse método inclui, segundo Werkema e Aguiar¹ (1996 apud ARAÚJO, 2008):

1. Relacionar os fatores que possam exercer efeitos significativos sobre a variável resposta de interesse;
2. Planejar um experimento que permita a identificação dos fatores influentes dentre aqueles relacionados no item anterior;
3. Eliminar os fatores detectados como não influentes na etapa anterior e avaliar a necessidade de inclusão de novos fatores na pesquisa;
4. Efetuar um experimento mais detalhado, envolvendo apenas os fatores que exercem efeitos significativos sobre a variável resposta;
5. Realizar a análise que permitirá a determinação da condição ótima de operação do processo, a partir do modelo ajustado no item anterior;
6. Caminhar sequencialmente para as proximidades do ótimo;
7. Ajustar um modelo de ordem mais elevada nas proximidades do ótimo que determinará as condições ótimas de operação do processo.

¹ WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. **Otimização estatística de processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhora**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais, v.9, 1996.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo central o estudo do tratamento do efluente bruto de laticínio gerado pela Cia de Alimentos Glória de Guaratinguetá, por meio do Processo Oxidativo Avançado, através da Ozonização catalítica, utilizando Fe^{2+} como catalisador, em processo semi-batelada com reciclo. Após avaliação da melhor condição experimental, o produto tratado químicamente e fisicamente foi analisado para verificação sob dois aspectos: se a sua qualidade atenderá ao descarte em corpo hídrico ou se deverá passar por um tratamento biológico, como lodo ativado.

Ainda como objetivos específicos, este trabalho pretende:

- Caracterizar o efluente antes e após as melhores condições experimentais por meios de métodos físico-químicos, espectrométricos e espectrofotométricos, segundo parâmetros do Artigo 18 da CETESB (Anexo A);
- Verificar a melhor condição do processo de Ozonização catalítica pelo planejamento estatístico fatorial do tipo fracionado 2^{4-1} , em duplicata com 3 pontos centrais, para o tratamento do efluente lácteo, utilizando-se as seguintes variáveis: potência do ozonizador, vazão de O_2 , concentrações de Fe^{2+} e pH, sendo analisada pelas ferramentas estatísticas (ANOVA e Minitab), em função da redução do Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) como fatores respostas.
- Este trabalho também propõe uma nova configuração de reator para um processo semi-batelada com reciclo, em função de uma espuma gerada durante o processo de tratamento, onde a tensão superficial da espuma pode ser rompida e o líquido retornado ao reator, sem comprometimento do volume e da cinética reacional.
- Avaliar a aplicação do processo de lodo ativado no tratamento do efluente com melhor eficiência na oxidação química;
- Avaliar os processos de tratamento combinado: ozonização catalítica / lodo ativado, em função do seu custo benefício, ao nível bancada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e preservação

O efluente utilizado é oriundo de uma empresa de laticínios localizada na região de Guaratinguetá-SP. As amostras foram coletadas diretamente do tanque equalizador da estação de tratamento da indústria (amostragem homogênea), armazenadas em recipientes de plástico e congeladas, a fim de minimizar alterações nas características físico-químicas do efluente.

Em todos os experimentos foram utilizados 2 L do efluente lácteo, condicionados naturalmente à temperatura ambiente em todos os experimentos. Em função de minimizar alguma alteração físico-química intrínseca para esse tipo de efluente, buscou-se sempre descongelar a quantidade suficiente de efluente para processar os experimentos possíveis em um dia.

Sempre que acabavam as amostras do efluente, novas amostragens eram feitas, seguindo o mesmo procedimento de coleta. Os experimentos foram realizados na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) nos laboratórios LOB (Departamento Básico e Ciências Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química).

4.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados

4.2.1 Reagentes

Para o processo de Ozonização Catalítica: solução de sulfato de ferro hepta-hidratado técnico ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 0,5; 0,75 e 1,0 g L⁻¹), solução de hidróxido de sódio técnico (NaOH a 50 % m/m) e solução de ácido sulfúrico técnico (H_2SO_4 98 % m/m).

Para as caracterizações analíticas do efluente tratado e *in natura*:

Determinação da DBO: soluções de tiosulfato de sódio PA ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,025 eq L^{-1}), cloreto férrico PA (FeCl_3 0,25 mg L^{-1}), cloreto de cálcio PA (CaCl_2 36,42 mg L^{-1}), sulfato de magnésio PA (MgSO_4 22,5 mg L^{-1}), tampão fosfato (NH_4Cl 1,7 g L^{-1} / KH_2PO_4 8,5 g L^{-1} / K_2HPO_4 21,7 g L^{-1} / Na_2HPO_4) 33,4 g L^{-1} , sendo todos PA, sulfato de manganês PA ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 364 g L^{-1}), azida sódica (NaOH / NaI / NaN_3 , 50:14:1 em proporção em massa e todos PA).

Determinação da DQO: biftalato de potássio PA ($\text{HOOC}_6\text{HCOOK}$), dicromato de potássio PA ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 0,1 e 1,0 eq L^{-1}), ácido sulfúrico concentrado PA (98 % m/m), solução de sulfato ácido de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 6 % m/m, ambos PA), sulfato de mercúrio PA (HgSO_4).

Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico: soluções de cloreto de amônio PA (NH_4Cl 319,8 mg L^{-1}), borato de sódio PA ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,025 mol L^{-1}), ácido bórico PA (H_3BO_3 20 g L^{-1}), hidróxido-tiosulfato de sódio (NaOH 500 g L^{-1} / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25 g L^{-1} , ambos PA), hidróxido de sódio PA (NaOH 5 eq L^{-1}), reagente de digestão ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ambos PA) e o reagente Nessler: Iodeto de Potássio (KI), cloreto de mercúrio (HgCl_2) e hidróxido de potássio (KOH), todos PA.

Determinação de metais: solução de água régia (HNO_3 65 % m/m, HCl 36,5 % m/m, proporção 1:3 v/v, ambos PA), ácido sulfúrico PA (H_2SO_4 98 % m/m) e peróxido de hidrogênio PA (H_2O_2 30 % m/m).

Determinação da Toxicidade utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*: Reagente Biológico (ampolas contendo culturas liofilizadas de *Vibrio fischeri*, mantidas congeladas); Cloreto de Sódio (NaCl) PA; Sulfato de Zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) PA; Solução de cloreto de sódio a 2 %, denominada diluente; solução de cloreto de sódio a 22 %, denominada solução de ajuste osmótico e solução de sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 100 mg L^{-1} , usada como controle positivo.

4.2.2 Equipamentos

- Balança analítica – Shimadzu, modelo AY220;
- Balança semi-analítica – Shimadzu, modelo BL3200H;
- Espectrofotômetro UV-Vis – Bel Photonics, modelo SP 1105;
- Placa de aquecimento com controle de temperatura, tempo e agitação magnética – LogenScientific, modelo LS59D;
- Bomba peristáltica – LogenScientific, modelo LS2400;
- PHmetro de bolso – Hanna Instruments, modelo 6M;
- Ozonizador – Ozone&Life, modelo O&L 3.0 RM;
- Forno digestor de DQO construído no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio;
- Bloco digestor de nitrogênio – Quimis, modelo Q327828EXM;
- Conjunto de placa de sebelin para Soxhlet – Quimis, modelo Q308;
- Incubadora – SP Labor, modelo SP-500 BOD;
- Estufa de esterilização e secagem – SP Labor, modelo SP-100/42/A;
- Forno mufla – SP Labor, modelo SP-1200;
- Analisador de carbono – Shimadzu, modelo TOC-V_{CPN};
- Espectrômetro de absorção atômica (EAA) – Perkin Elmer, modelo Aanalyst 800;
- Termômetro de infravermelho digital da INCOTERM, modelo MULTTEMP.
- Espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) – Perkin Elmer, modelo Optima 8000;
- Turbidímetro TECNOPON, modelo TB 1000.
- Compressor de ar Chiaperini, modelo MV6BPVRV 8Kgf / cm²
- Microtoxi Model 500 Analyser

4.2.3 Análise de Toxicidade

As análises de toxicidade foram realizadas no efluente “in natura” e após tratamento do melhor experimento, em um aparelho Microtox da marca Modern Water, modelo 500 Analyser, conforme mostra a Figura 19.

É um bioanalizador que utiliza bactérias luminescentes *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 como organismo-teste para ensaios de toxicidade. O sistema fornece de maneira rápida e eficaz resultados de contaminação de diversas substâncias em corpos d'água, análise de tratamento de águas residuárias, amostras de solo e em soluções onde há presença de substâncias nocivas. O M500 é um fotômetro, auto-calibrável, com controle de temperatura de bancada, que permite obter testes de toxicidade aguda e crônica, além de testes específicos de ATP e Mutatox. Todos os testes podem ser feitos através do Software Microtox Omni, que permite calcular, gerar dados estáticos e relatórios [ABNT NBR 15411-3, 2012].

Figura 19 – Aparelho Microtox Model 500 Analyser.

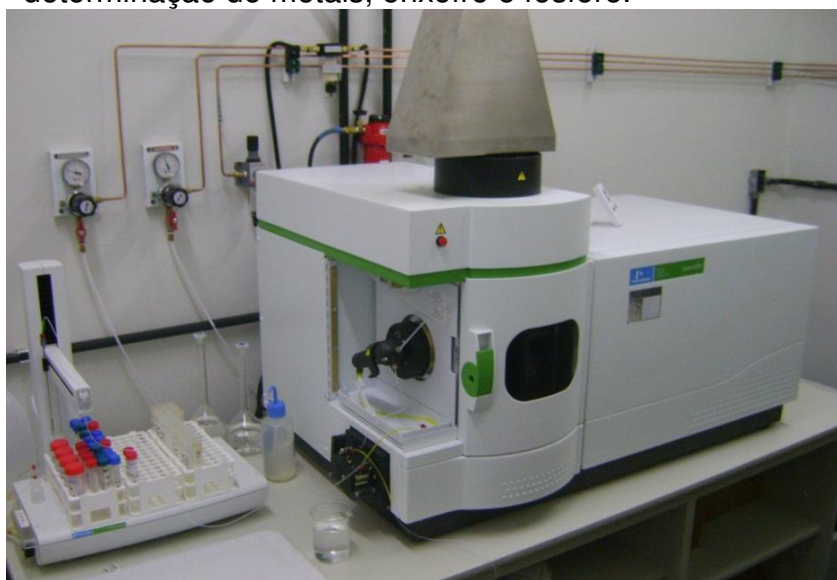


Fonte: Próprio autor

4.2.4 Análise de metais

As determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse no efluente “in natura” e pós-tratamento foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), marca PerkinElmer, modelo Optima 8000, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizado para determinação de metais, enxofre e fósforo.



Fonte: Próprio autor

O equipamento possui um sistema integrado com quatro tipos de nebulizadores:

- 1) *Cross flow* – para matrizes complexas ou digestão em HF;
- 2) *Mira mist* – para alto teor de sólidos ou digestão em HF;
- 3) *Gemconelowflow* – para alto teor de sólidos;
- 4) *Meinhard C1* – maior sensibilidade, não indicada para alto teor de sólidos nem digestão em HF.

Contém três tipos de câmaras de nebulização:

- 1) *Scott* – resistente a HF e indicado matrizes em geral;
- 2) *Unbaffledcyclone* – não resistente à HF;
- 3) *Baffledcyclone* – não resistentes à HF, sendo específica para alto teor de sólidos.

Apresenta diversos componentes de tocha para chama em amostras inorgânicas ou orgânicas, além de um amostrador automático S10. O equipamento apresenta sistema ótico de feixe radial e axial, com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Internamente, possui uma câmera acoplada dentro da câmara de combustão, cuja temperatura atinge 10000 K. Possui sistema de correção de background e programação de métodos definidos para interferências. Ainda existe a possibilidade de uma coluna ser acoplada para identificação das espécies de ferro presentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Possui um sistema de gerador de hidretos para análises de mercúrio (Hg), arsênio (As), bismuto (Bi), germânio (Ge), selênio (Se) e telúrio (Te). Alguns elementos não metálicos tais como cloro (Cl), nitrogênio (N), carbono (C), fósforo (P), enxofre (S) e os demais metais, inclusive, o silício (Si) e o bismuto (Bi) podem ser analisados sem o gerador de hidretos. Apresenta controle automático via software, que permite um programa analítico, com ajuste de vazões de gases (Ar e N_2) e da introdução de analito pela bomba.

4.3 Processos de Ozonização catalítica para o efluente lácteo

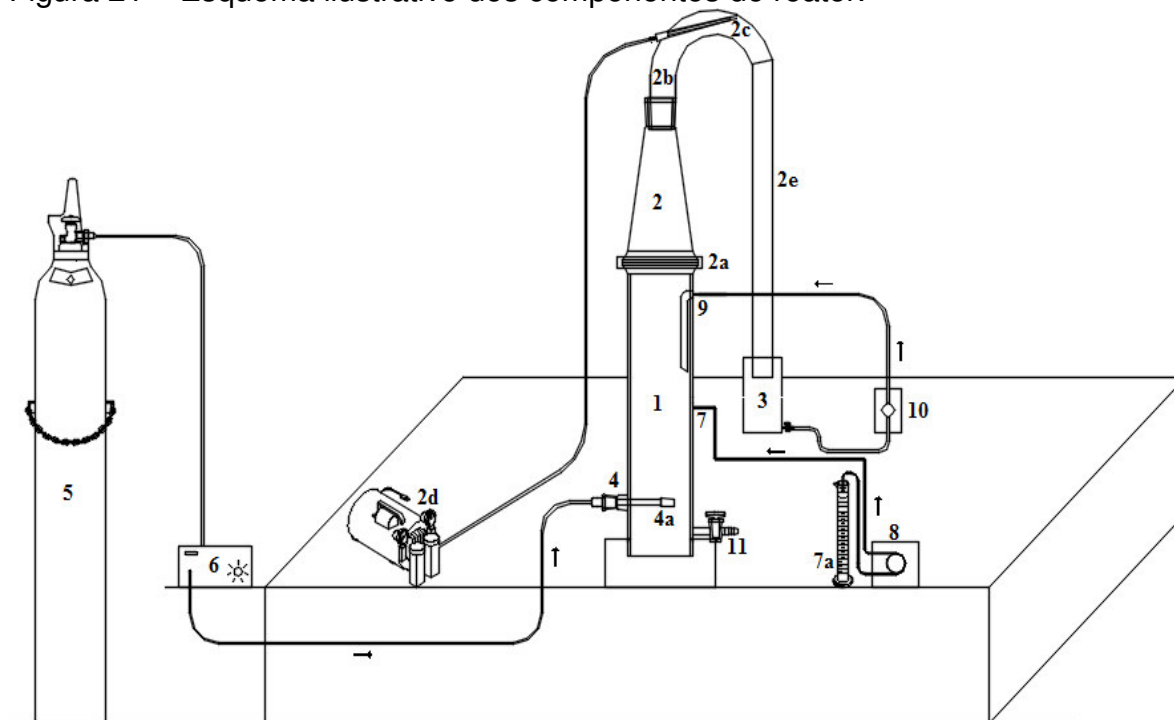
A concepção inicial da nova configuração do reator proposto foi idealizada visando o tratamento de efluentes, promovendo a oxidação da matéria orgânica juntamente com a eliminação de uma espuma formada durante o processo.

A oxidação química, ao mineralizar os poluentes orgânicos, produzem CO_2 e H_2O , além de produtos surfactantes intrínsecos neste tipo de efluente, e, em muitos casos, há a formação de espumas durante o tratamento. Com o objetivo de eliminar esta espuma, sem descaracterizar o processo e influenciar a cinética de degradação, construiu-se uma nova configuração de reator. Diante desta interferência no processo, foi proposto a construção de um reator de vidro borossilicato que pode operar em processo batelada ou contínuo. A seguir é apresentada uma descrição detalhada dos componentes do reator, processo e metodologia.

A Figura 21 mostra cada componente detalhado do reator. Esse possui três módulos principais: reator (1), cone (separador da espuma) (2) e reservatório (3).

A parte inferior do reator possui 42 cm de altura e 4 polegadas de diâmetro interno, com capacidade volumétrica de 4,0 litros, suportado por uma base de madeira.

Figura 21 – Esquema ilustrativo dos componentes do reator.



Fonte: Próprio autor.

É no reator (1) que ocorre o processo de oxidação da matéria orgânica. Em toda sua parte possui formato cilíndrico, e é onde ocorre a entrada de $O_2 + O_3$ (4), proveniente do ozonizador (6); introdução da solução catalítica (7), alimentação de efluente (9) e coleta de amostras (11).

A entrada de $O_2 + O_3$ é pela base do reator (4) na forma de micro-bolhas, utilizando uma pedra porosa de aquário (4a), para melhor adsorção de $O_2 + O_3$ e homogeneização do sistema oxidativo. O fluxo é ascendente, onde o oxigênio do cilindro (5) de O_2 (ou de uma bomba centrífuga de ar) é convertido em ozônio pelo método de descarga elétrica que ocorre no ozonizador (6).

A entrada da solução catalítica (7) se faz 17 cm acima da entrada de $O_2 + O_3$, porém em lado oposto. A solução (7a) é previamente preparada em meio sulfúrico e introduzida ao reator por meio de uma bomba peristáltica (8), que é acionada 10 segundos após a entrada do ozônio e permanece por 20 minutos do tempo total de reação, que é 30 minutos.

A entrada do reciclo do efluente, após quebra da espuma, se processa pela entrada (9) através de uma bomba de pulso (10).

A coleta de amostras (11) é realizada manualmente através de uma válvula de vidro tipo abre/fecha que permite coletar a amostra rapidamente e fechar o sistema, sem interferir no mesmo.

O módulo (2) tem o formato de um cone e é preso ao reator por uma presilha metálica (2a). Ele é constituído por um tubo de vidro (2b) com curvatura de 180°. Este tubo possui em seu interior uma agulha (2c) projetada em favor do fluxo, onde é introduzido ar atmosférico, através de uma bomba centrífuga, com a função de romper a tensão superficial da espuma (2d), cuja saída permite o encaixe de uma mangueira (2e) para o transporte do efluente até o terceiro módulo (3) (reservatório), que está ligado a uma bomba de pulso (10). Esta impulsiona o líquido de volta ao sistema reacional pela entrada (9) como um reciclo, não comprometendo o volume e a cinética reacional, completando o ciclo da configuração do reator.

A metodologia adotada, em todos os experimentos da planilha, foi idêntica e assim adotada: inicialmente mediram-se 2 L do efluente lácteo em uma proveta, previamente condicionado naturalmente à temperatura ambiente (23 ± 1 °C) e homogeneizado em um béquer. Conforme cada condição experimental, o pH do efluente foi ajustado por meio de um pHmetro de bancada, com soluções comerciais de H_2SO_4 98 % m/m e NaOH 50 % m/m.

Em seguida, o efluente foi introduzido no reator e, após montagem de todos os módulos e adaptações de bombas e mangueiras, a vazão de O_2 (99,50 % de pureza) do cilindro foi ajustada através de uma válvula, de acordo com cada experimento. Nesta etapa, somente com o O_2 sendo injetado, todo o sistema era verificado previamente. Em seguida e concomitantemente, ligou-se o ozonizador na potência específica e iniciou a adição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, solubilizada previamente com H_2SO_4 98 % m/m, sendo introduzida ao reator por uma bomba peristáltica durante 20 minutos do tempo de reação total, ambos conforme níveis do experimento no planejamento.

Em todos os experimentos da planilha, observou-se que somente nos 10 minutos iniciais da reação de oxidação do efluente lácteo, ocorria a formação intensa de uma espuma, possivelmente em função da rápida degradação e respectiva mineralização do efluente a CO_2 . Desta forma, injetou-se o ar

atmosférico através de uma mangueira de silicone acoplada à agulha, possibilitando o rompimento da tensão superficial da espuma. O líquido proveniente da espuma era escoado em um barrilete, que pôde ser retornado ao processo oxidativo por uma bomba peristáltica de pulso (ligada no início do processo), sem comprometer o volume inicial do reator. Com uma diminuição gradual da formação da espuma no restante da reação, a bomba de ar era desligada nos 10 minutos finais da reação.

Previamente, em reações testes, observou-se que a reação de ozonização, a partir de 30 minutos de reação, a redução de COT e DQO permaneciam constantes. Por esse motivo, esse foi o tempo estabelecido para o tratamento em todos os experimentos. Procedeu-se a retirada da alíquota (30 mL) após 30 minutos de reação para análises de COT e DQO.

O anexo I apresenta a figura do sistema reacional, mostrando a formação da espuma no processo de ozonização catalítica do efluente em estudo e posterior quebra da tensão superficial da espuma, com o retorno do líquido ao sistema reacional (reciclo).

Pereira (2014) e Brito (2014), utilizaram este reator em seus trabalhos de tratamentos oxidativos em efluentes industriais, sendo este operado como processo oxidativo contínuo, obtendo-se bons resultados de degradação, inclusive com controle de todas as variáveis de processo. Desta forma, o reator projetado para o tratamento contínuo foi adaptado para o processo batelada com reciclo.

4.4 Metodologias analíticas

Para a caracterização físico-química do efluente “*in natura*” utilizou-se os métodos definidos pelo *Standard Methods* e APHA-AWWA, conforme aos parâmetros descritos no Artigo 18 da CETESB (ANEXO A).

4.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseou-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 para alto teor e de 420 nm para baixo teor (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é introduzida em um bloco digestor por 1 hora e 30 minutos, na presença de um forte agente oxidante (dicromato de potássio), em um 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. O catalisador do sistema é a prata, enquanto o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Os procedimentos de preparo dos reagentes, amostras e curvas analíticas são apresentadas no ANEXO E.

4.4.2 Demanda Biológica 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 DBO 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 foram baseados no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Conforme descritos no ANEXO F.

4.4.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito. Neste projeto foram determinadas as formas reduzidas, que correspondem ao nitrogênio orgânico e amoniacal. A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se uso de uma solução tampão de borato e de hidróxido de sódio para a elevação do pH para 9,5. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, a amostra inserida no tubo de borossilicato é colocada no bloco digestor para provocar o seu desprendimento, que foi transferido para um condensador através de um sistema de sifão e rolhas de silicone. Em seguida, a amônia condensada foi recolhida em um balão volumétrico de 100,0 mL com solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal é determinada na amostra.

Para o nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio foi convertido em sulfato de amônio por digestão com solução de sulfato ácido de cobre. Ao produto digerido foi adicionada fenolftaleína e, em seguida, solução alcalina de hidróxido-tiosulfato de sódio até coloração rósea, então a amônia resultante foi destilada conforme método anterior. Ambas as formas originais presentes na amostra foram convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada e as leituras foram realizadas em 420 nm, após 15 minutos da adição do complexante. Os procedimentos e dados da curva analítica estão no ANEXO G.

4.4.4 Determinação de fósforo

A determinação de fósforo pode ser por meio de método colorimétrico em espectrofotômetro, através de cromatografia de cátions e ânions ou ainda por espectro de emissão atômica acoplado de plasma induzido. A partir de 2014, a determinação de fósforo foi realizada através do equipamento de ICP-OES, bem como para caracterização deste elemento no efluente lácteo in natura e tratado.

4.4.5 Determinação de carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e para determinação de amostras que contenham apenas compostos orgânicos pode-se determinar o carbono orgânico total (COT) pelo método de carbono orgânico não purgável (*Non-Purgeable Organic Carbon* – NPOC) por espectroscopia no infravermelho. Enquanto para amostras com teores de carbono tanto orgânicos quanto inorgânicos deve-se determinar o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) pelo método do carbono orgânico total (*Total Organic Carbon* – TOC).

Para determinação do carbono orgânico total, a curva analítica de NPOC foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 - 1000 mg L⁻¹. Para a determinação de carbono total, a curva analítica de COT foi preparada com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 0 e 1000 mg L⁻¹. O limite de detecção do método é de 2 mg L⁻¹ e o coeficiente de variação estabelecido para análises de COT, TC e CI foi de 3 %.

A amostra foi preparada entre pH 2,9 a 3,1, sem presença de precipitados, a qual após homogeneização, foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono orgânico total (COT), através do método de NPOC.

4.4.6 Determinação de sólidos

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

4.4.6.1 Sólidos totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante (APHA-AWWA, 1998). Para determinação do teor de sólidos totais, utilizou-se a seguinte equação:

$$ST = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V}$$

Em que:

ST – sólidos totais (mg L^{-1});

M – massa da cápsula de porcelana com amostra após secam a $105\text{ }^\circ\text{C}$ (g);

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

f – fator de conversão de unidades (10^6);

V – volume de amostra (mg L^{-1}).

4.4.6.2 Sólidos totais fixos (STF)

Representam a porção que permaneceu na cápsula após a calcinação dos sólidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (APHA-AWWA, 1998). Para a determinação do teor de sólidos totais fixos, utilizou-se a seguinte equação:

$$STF = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V}$$

Em que:

STF – sólidos totais fixos (mg L^{-1});

M – massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

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

f – fator de conversão de unidades (10^6);

V – volume de amostra (mg L^{-1}).

4.4.6.3 Sólidos totais voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula, contendo o resíduo seco, e o peso da cápsula após calcinação equivale ao peso dos sólidos totais voláteis (APHA-AWWA, 1998). Para a determinação do teor de sólidos totais voláteis, utilizou-se a seguinte equação:

$$STV = (ST - STF).f$$

Em que:

STV – sólidos totais voláteis (mg L^{-1});

ST – sólidos totais (mg L^{-1});

STF – sólidos totais fixos (mg L^{-1});

f – fator de conversão de unidades (10^6);

4.4.7 Determinação 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 curva analítica do equipamento utilizaram-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. A amostra foi filtrada com papel qualitativo para garantir a eliminação de suspensão.

4.4.8 Determinação de cor

O termo “cor” é usado para representar a cor verdadeira, que é a cor quando a turbidez é removida. O termo cor “aparente” inclui não somente as substâncias dissolvidas, mas também aquela que envolve a matéria orgânica

suspensa. A cor é medida em uH, unidade de escala de Hanzen- platina/cobalto e a cor aparente em NTU - unidade nefelométrica de turbidez (APHA, 1998).

A cor verdadeira é determinada através de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 455 nm, o qual apresenta máxima absorvância. As amostras são filtradas por membranas com porosidade de 0,45 a 0,90 μm , manualmente com o auxílio de uma seringa. As concentrações dos padrões de platina-cobalto são expressas em mg L^{-1} Pt-Co (APHA, 1998).

4.4.9 Determinação de óleos e graxas

O método mais indicado para a determinação de óleo e graxa é pelo método da 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 em refluxo, em 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 evaporação do solvente para que o balão permaneça com o óleo retido e, então, seja pesado em balança analítica. A diferença entre a massa do balão com o óleo impregnado e do balão vazio, relativo ao volume de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. Para a determinação de óleos e graxas utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{OG} = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 10^6}{V}$$

Em que:

m_1 – massa do balão de destilação com óleo retido seco a 105 °C (g);

m_0 – massa do balão de destilação, previamente tarada (g);

V – volume de amostra inicial (mL);

4.4.10 Determinação de surfactante aniônico

A determinação de surfactante aniônico é realizada por espectrofotometria no visível. A metodologia adotada consiste na extração de substâncias surfactantes com clorofórmio e azul de metileno em um funil de separação. Em seguida, a medida de absorvância é realizada em 655 nm.

4.4.11 Determinação de metais

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme prevê o artigo 18 da CETESB. Desta forma, estudos e metodologias foram desenvolvidas, padronizadas e adotadas como referência para a análise de águas residuais e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998).

Para amostras de efluente lácteo in natura e pós-tratadas, alíquotas de 20,0 mL foram digeridas com 3 mL de ácido nítrico (HNO_3), sob aquecimento em chapa de aquecimento por 30 minutos. Após digestão, as soluções límpidas resultantes foram transferidas para balão volumétrico de 50,0 mL, sendo levadas à análise em ICP-OES. Apenas a análise de mercúrio foi feita através da geração de vapor frio, adaptada ao módulo de gerador de hidretos, utilizando-se como agente redutor solução de cloreto de estanho (II).

4.4.12 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Amostras do resíduo foram submetidas a uma análise em um cromatógrafo equipado com coluna Bio Rad Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm) acoplado a

detectores de ultravioleta (UV) Waters 2487, nos comprimentos de onda de 210 e 276 nm.

A temperatura da coluna foi de 45 °C; O eluente utilizado foi o H₂SO₄ 0,01N a um fluxo de 0,6 mL min⁻¹, sendo o volume de amostra injetada de 20 µL.

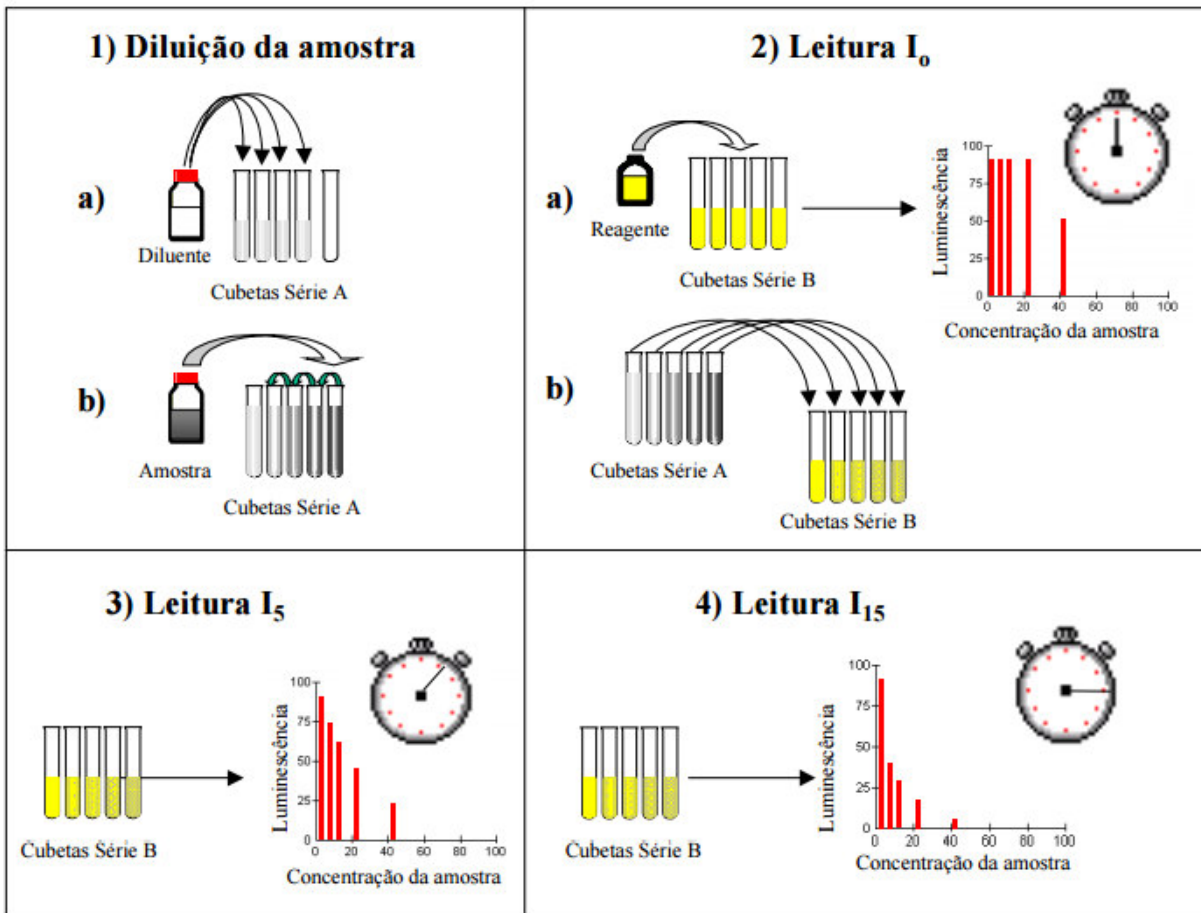
Antes de se efetuar as leituras as amostras foram centrifugadas a 6000 RPM, a fase intermediária foi coletada e filtrada em membrana de corte de 0,45 µm.

O eluente, antes do uso, foi filtrado a vácuo em membrana de éster de celulose, 0,45 µm de poro, 47 mm de diâmetro (Millipore) e simultaneamente foi degaseificado em banho de ultra-som (Thornton) por 25 minutos.

4.4.13 Determinação de Toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri*

O teste permite utilizar diferentes esquemas de diluição. Os testes deverão ser realizados de forma a se obter uma curva dose-resposta estatisticamente aceitável, que permita a interpolação dos valores de CE50. A diluição da amostra é feita com diluente (solução de NaCl 2 %) em uma série de cubetas aqui denominadas série A. Para uma segunda série de cubetas B são transferidos volumes adequados de diluente e reagente. É feita uma primeira medida da luminescência das cubetas da série B. Em seguida, completa-se o volume dessas cubetas com o conteúdo das cubetas da série A. Após períodos específicos de tempo são realizadas novas medidas da luminescência. O procedimento geral está resumido na Figura 22.

Figura 22– Esquema do procedimento geral do teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente *V. fischeri*.



Fonte: (CETESB, 2001).

A metodologia utilizada para a amostra de efluente lácteo foi realizada pelas seguintes etapas:

- Reativou a bactéria *V.fischeri*, que encontrava congelada. Adicionou-se 1000 μL de solução de reconstituição em uma cubeta, posicionando-a no aparelho microtox, deixando no mínimo 10 min para estabilizar a temperatura. Feito isso, abriu-se a ampola de bactéria e adicionou-se a solução com a temperatura já estabilizada, homogeneizando a mistura por 30 seg. Em seguida transferiu-se a mistura de volta para a cubeta, retornando-a ao mesmo local no aparelho. Aguardou-se 15 min. para a completa reativação da bactéria.

Procedimento com a amostra:

- Colocou-se cubetas nas posições F3, A, B, C e D. Para fazer a diluição da bactéria, adicionou-se 1500 μL de diluente (solução de NaCl 2 %) na cubeta F3, e aguardou 10 min. para estabilização da temperatura.

- Adicionou-se 1000 μL de diluente nas cubetas da fileira A e C1 a C4 e aguardou 5 min.
- Em F3, adicionou-se 150 μL de bactéria e homogeneizou-se com cuidado. Em seguida, transferiu-se 100 μL da solução de F3 para B1. Cronometrou-se 15 min. a partir deste momento. Repetiu-se a transferência para o restante da fileira B e D.
- Na cubeta C5, adicionou-se 250 μL de ajuste osmótico (NaCl 22 %) e 2500 μL da amostra. Homogeneizou-se a mistura 5 vezes, e descartou ao final 750 μL . Então transferiu-se 1000 μL para C4 e homogeneizou-se. Fez-se o mesmo procedimento de C4→C3, C3→C2, C2→C1, C1→A5, A5→A4, A4→A3, A3→A2 e descartou-se 1000 μL da solução final de A2.

Para fazer a medição, colocou-se a cubeta B1 no leitor e apertou-se a tecla set (pois esta cubeta é o controle), depois a tecla read e anotou-se o valor. Realizou o mesmo procedimento para o restante da fileira B e a fileira D.

- Após as leituras, transferiu-se com jato leve, 900 μL de amostra A1 para B1, sem homogeneização ou agitação. Cronometrou-se a partir deste momento 15 min. Fez-se o mesmo procedimento para as demais amostras de A→B e de C→D.

Após os 15 min. fizeram-se as leituras de cada amostra, como foi dito anteriormente.

Os dados foram inseridos no software a fim de obter a curva e o grau de toxicidade da amostra.

4.5 Delineamento experimental para o efluente lácteo por POA

4.5.1 Aplicação do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} com 3 pontos centrais e duplicata

Testes iniciais para a verificação do sistema operacional e reacional foram realizados, com variação do pH (4, 7 e 10), concentração de Fe^{2+} (0, 1 e 2) g L^{-1} ,

potência do ozonizador (30, 33, 35 e 86) W, vazão de O₂ (1/8, 1/4 e 1/2) L min⁻¹ e o tempo (30, 60 e 90) min.

Após estes testes iniciais, um planejamento fatorial fracionado, composto de quatro fatores em dois níveis e com três pontos centrais, todos em duplicata, foi utilizado como delineamento para avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento de efluente de laticínio por POA.

A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização catalítica é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, dose de ozônio aplicada (potência), vazão de oxigênio, concentração do catalisador e principalmente pelo pH. Desta forma, as variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foram: potência do ozonizador, vazão de O₂ (99,50 % de pureza), concentração de Fe²⁺ (solução de FeSO₄·7H₂O) e pH.

As Tabelas 11 e 12 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e a matriz exploratória fatorial fracionada 2⁴⁻¹ (aleatorizada), com 3 pontos centrais e em duplicatas, para tratamento do efluente lácteo por ozonização catalítica.

Tabela 11 – Fatores e níveis para o estudo exploratório do tratamento de 2 L de efluente no tempo de 30 minutos.

Fator	Simbologia	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (1)
Potência (W)	A	30	33	35
Vazão O ₂ (L min ⁻¹)	B	1/2	1/4	1/8
[Fe ²⁺] (g L ⁻¹ de efluente)	C	0,5	0,75	1,0
pH	D	4,0	7,0	10,0

O equipamento gerador de ozônio possui posições de dosagem que variam de 0 a 10. Os valores estimados das potências do ozonizador foram determinados por medição experimental, utilizando-se o equipamento Medidor de potência e consumo de energia da marca ICEL, modelo ME-2500 (220 V e 60 Hz), com Certificado de Conformidade nº 201111011512.

A alimentação do gerador de ozônio foi feita por gás oxigênio com pureza nominal de 99,50 %, por meio de uma válvula adaptada ao cilindro com ajuste de 0 a 2 L min⁻¹. As concentrações de Fe²⁺ de 0,5 g L⁻¹, 0,75 g L⁻¹ e 1,0 g L⁻¹ correspondem a 5,03; 7,55 e 10,06 g de FeSO₄·7H₂O (99,0 % m/m), para 2 L de efluente.

Tabela 12 – Matriz experimental exploratória fatorial fracionada 2^{4-1} , em duplicatas aleatórias, com triplicata no ponto central, no estudo de tratamento de efluente lácteo por ozonização catalítica.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
1	1	1	-1	-1
2	1	-1	1	-1
3	0	0	0	0
4	-1	1	-1	1
5	1	1	1	1
6	-1	-1	1	1
7	-1	-1	1	1
8	0	0	0	0
9	-1	-1	-1	-1
10	1	1	1	1
11	1	-1	-1	1
12	-1	-1	-1	-1
13	1	-1	1	-1
14	-1	1	1	-1
15	0	0	0	0
16	1	-1	-1	1
17	-1	1	-1	1
18	-1	1	1	-1
19	1	1	-1	-1

Como discutido nos mecanismos da ozonização catalítica anteriormente, por estar relacionado com a concentração dos íons hidroxila (OH^-), o pH influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular. Em situações que uma pequena concentração do íon hidroxila está presente ($\text{pH} \leq 4,0$), a decomposição do ozônio é pouco afetada. Nestas condições, a reação ocorre predominantemente via ozônio molecular (reação direta). Em contrapartida, em pH alcalino, a presença do íon hidroxila, em concentração considerável, pode iniciar a decomposição do ozônio molecular, levando à formação do radical hidroxila (reação indireta).

Para este trabalho optou-se em trabalhar em meio ácido (pH 4,0), meio neutro (pH 7) e em meio alcalino (pH 10,0).

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, utilizou-se catalisador no processo.

Para este trabalho optou-se em trabalhar com íons ferrosos como catalisador. Portanto, não há uma definição do tipo de catálise do processo, pois em pH ácido os íons ferrosos estão solúveis (homogêneo), mas em pH 7 e 10, há uma formação de um produto pouco solúvel com o íon Fe^{2+} (heterogêneo).

Desta forma, para processos em que íons Fe são utilizados como catalisadores, o meio deve ser essencialmente ácido devido à baixa solubilidade destes íons em meio alcalino, bem como, a concentração deve ser avaliada experimentalmente. A concentração máxima de Fe^{2+} neste trabalho foi $1,0 \text{ g L}^{-1}$, pois em concentrações maiores verificou-se experimentalmente uma diminuição na porcentagem de redução de COT e DQO, possivelmente pelo excesso de catalisador e os experimentos realizados sem Fe, as porcentagens de redução de COT e DQO foram mínimas. Assim, trabalhou-se no nível alto para concentração de Fe^{2+} $1,0 \text{ g L}^{-1}$, nível baixo $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e um intermediário (central) de $0,75 \text{ g L}^{-1}$.

A potência máxima do ozonizador para este trabalho foi de 35 W, pois utilizando oxigênio puro (cilindro comercial com 10 m^3), o odor característico de ozônio era notório, capaz de ser determinado qualitativamente por papel indicador iodeto-amido (O_3 que oxida o iodeto a iodo molecular, na qual é complexado pelo amido produzindo manchas azuladas a preto, função da concentração de I_2), que escurecia rapidamente em potências maiores que 35 W. Assim, trabalhou-se no nível baixo em 30 W, no nível central em 33 W e no nível alto em 35 W, que correspondem às posições do ozonizador 3, 4 e 5, respectivamente.

As vazões de Oxigênio do cilindro para este trabalho foram: $1/2$, $1/4$ e $1/8 \text{ L min}^{-1}$. As vazões máxima e mínima foram invertidas durante o tratamento, sendo a vazão no nível baixo $1/2 \text{ L min}^{-1}$ e nível alto $1/8 \text{ L min}^{-1}$, o que não compromete a avaliação estatística do processo.

Para as análises estatísticas foram utilizados os *softwares*, Minitab 16 e Origin 6.0 (RIBEIRO; FERREIRA, 2008).

4.5.2 Aferição do Ozonizador

Para verificar a estabilidade da corrente de O_2 alimentada ao ozonizador e determinar a vazão mássica real de O_3 utilizada nas reações de oxidação do efluente lácteo, foi montado um sistema com uma proveta de 2000 mL e um kitassato de 2000 mL em série, ambos com tampas plásticas ajustadas manualmente, para impedir a perda de O_3+O_2 do sistema de medida.

A metodologia utilizada para a quantificação de O_3 foi a seguinte:

- Colocou-se na proveta 90 g de KI e adicionou-se 100 mL de H_2SO_4 a 10 % v/v e completou-se com água deionizada até o volume final de 2000 mL. Repetiu-se o mesmo procedimento para o kitassato, porém, usando-se a metade dos reagentes na proveta. (Obs.: Foram utilizadas uma proveta e um kitassato em série, caso a solução de KI da proveta saturasse, e o ozônio passasse sem reduzir-se para o kitassato).
- Após adaptação dos tubos de polipropileno (mangueiras) e vedação da proveta, deu-se início à quantificação. Primeiramente ajustou-se a vazão de entrada de oxigênio, controlada por uma válvula adaptada ao cilindro de oxigênio, e posicionou o dosador de O_3 de acordo com a vazão do planejamento de experimentos adotados.
- Durante um cronometrado período de 15 min (tempo estipulado para a reação de oxidação-redução), borbulhou-se à solução ácida de KI a mistura gasosa de $O_2 + O_3$, sendo observada a acentuada oxidação do íon iodeto, dado pela alteração da coloração inicial levemente amarela para um intermediário amarelo intenso, e, posteriormente, uma coloração castanho.
- Após o tempo exato de 15 minutos do processo de oxidação-redução reacional, coletaram-se duas alíquotas de 100 mL cada, tanto da proveta quanto do kitassato.
- Cada alíquota foi titulada (dosada) com uma solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio a $0,025 \text{ eq L}^{-1}$, empregando a titrimetria pelo processo indireto por iodimetria (VOGEL, 1981).

Para cada mudança na vazão de O_2 e potência do ozonizador, foram preparadas novas soluções, repetindo o mesmo processo anterior. Utilizou-se a vazão de oxigênio em $1/8$, $1/4$ e $1/2 \text{ L min}^{-1}$ e foram investigadas a produção de

ozônio com as potências 30, 33 e 35 W (respectivamente, selecionando a posição do ozonizador nas posições 3, 4 e 5).

Em função da avaliação de custo operacional concomitante à eficiência reacional na etapa de otimização do processo de ozonização, foram avaliadas, também, alternativas com o uso de ar comprimido de compressor. Para esta etapa, foram dosadas outras potências do ozonizador e vazões de ar, selecionando-se as posições do ozonizador em 5, 7 e 10, que correspondem as potências 35, 53 e 86 W, respectivamente, para vazão de ar atmosférico comprimido (compressor) $0,5 \text{ L min}^{-1}$ com pressão de 8 Kgf / cm^2 .

A Figura 23 apresenta a solução de iodeto (tanto da proveta quanto do kitassato) antes e após a quantificação por iodimetria.

Figura 23 – Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de O_2 e potência do ozonizador: (A) antes da aferição, com solução levemente amarela e (B) após 15 minutos de reação, com solução amarela intensa ou castanha.

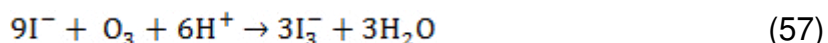
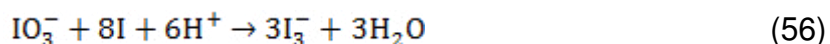


Fonte: Próprio autor

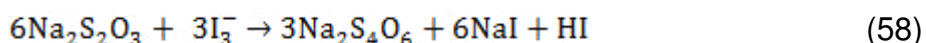
4.5.2.1 Quantificação da concentração de O_3

Para quantificação da vazão mássica de O_3 borbulhado em uma solução de KI em meio ácido, a metodologia aplicada na determinação de ozônio gerado foi a iodimetria clássica (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). O triiodeto (I^3), produto

estável e solúvel, que possui mesmo número de equivalentes do ozônio, é obtido conforme as reações da Equação 55, 56 e 57.



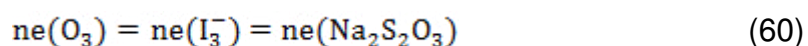
Como pode ser observado na Equação 55, o ozônio é transformado em íon iodato, que simultaneamente é reduzido ao íon triiodeto, tal como na Equação 56. A Equação 57 apresenta de uma forma global, o processo de oxidação-redução entre o ozônio (reduzido) e o íon iodeto (oxidado). Após a reação se processar, a concentração do íon triiodeto foi dosada pela solução padrão de tiosulfato de sódio, segundo a reação da Equação 58.



O cálculo teórico da vazão mássica de Ozônio, em cada potência do ozonizador, foi realizado através da estequiometria das reações entre a solução de iodeto e o ozônio produzido, segundo as relações estequiométricas mostrada na Equação 59.



Conseqüentemente, pela equivalência química das reações, pode-se igualar os respectivos números de equivalentes de cada reagente e padrão, como mostra a Equação 60.



Sendo o número de equivalência função da massa reagida de ozônio sobre seu respectivo equivalente-grama, pode-se, através do volume consumido da solução padrão de tiosulfato de sódio (Equação 61), determinar o valor real da

massa de O_3 produzido, em função do tempo (15 min) e da alíquota titulada (100,0 mL).

$$(NVf)Na_2S_2O_3 = (m/E)O_3 \quad (61)$$

Onde: N = concentração normal da solução de tiosulfato de sódio (eq L^{-1});

V = volume consumido de tiosulfato de sódio (L);

m = massa de ozônio (g);

E = equivalente-grama do ozônio (48/6).

Com a massa obtida pela Equação 61, pode-se calcular a vazão de ozônio pela relação da Equação 62.

$$Q_m(O_3) = (m \cdot 10^3)/t \quad (62)$$

Onde: Q_m = vazão mássica de ozônio ($mg \text{ min}^{-1}$);

t = tempo (min) de ozonização.

A metodologia detalhada para realizar a aferição do ozonizador, encontra-se no ANEXO H.

4.6 Tratamento com lodo ativado

As amostras da biomassa do lodo ativado foram coletadas na Estação de Tratamento de Efluentes da indústria Cia de Alimentos Glória, da cidade de Guaratinguetá, SP. As amostras foram colocadas em frascos de polietileno, que foram preenchidos até a metade de seu volume de modo a manter o oxigênio em sua parte superior, necessário à sobrevivência da microfauna durante o transporte.

No laboratório de Ciências Ambientais (LOB), a biomassa de lodo ativado foi submetida ao processo de aclimação, ou adaptação, com o efluente de

laticínio. Esta etapa consistiu em alimentar a biomassa no reator com o efluente e aeração do mesmo, através de uma bomba de ar atmosférico conectada a um difusor de ar, necessária para promover a oxigenação no sistema (que também possibilita a agitação da biomassa), sendo, posteriormente, realizado o monitoramento da qualidade do lodo ativado analiticamente. A alimentação foi feita com efluente do próprio laticínio e o pH ajustado para 7.

4.6.1 Monitoramento do processo de lodo ativado

O acompanhamento do processo do lodo ativado foi realizado determinando os parâmetros: pH, Sólidos Suspensos (SS) e Índice Volumétrico de Lodo (IVL). Também foi realizada uma avaliação da microbiota do lodo ativado, através de observações microscópicas.

4.6.1.1 Determinação de sólidos em suspensão no reator de lodo ativado

A metodologia utilizada para a determinação de sólidos suspensos no lodo ativado foi realizada pelas seguintes etapas:

- Pesou-se o papel de filtro quantitativo.
- Coletou-se uma alíquota de 100 ml da mistura homogênea de biomassa e efluente no reator de lodo ativado.
- A alíquota foi filtrada no papel de filtro quantitativo previamente pesado.
- Após a filtração, o papel de filtro foi deixado em estufa a 100 °C por 1 hora e, decorrido este tempo, pesou-se novamente.

O valor de SS é calculado pela fórmula:

$$SS \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(m_2 - m_1) \times f}{V}$$

Em que:

m_1 = peso do filtro

m_2 = peso do filtro + lodo após secagem

V = volume da amostra homogênea filtrada (mL)

f = fator de ajuste de unidade (10^6)

4.6.1.2 Determinação do índice volumétrico de lodo

A metodologia utilizada para a determinação do índice volumétrico de lodo foi realizada pelas seguintes etapas:

- Colocou-se uma alíquota de 1 L da mistura homogênea de biomassa e efluente do reator de lodo ativado em um cone de Lmhoff (Figura 24).

Figura 24 – Cone de Lmhoff



Fonte: Próprio autor

- Deixou-se decantar os sólidos suspensos por 60 minutos e leu-se o volume decantado, o qual é chamado de RS_{60} . O IVL é calculado pela fórmula:

$$IVL \text{ (mL g}^{-1}\text{)} = RS_{60} / SS$$

O valor de IVL quando o sistema apresenta boa qualidade de depuração situa-se na faixa entre 40 – 150 mL g⁻¹, acima de 200 mL g⁻¹ o lodo já se

apresenta intumescido e a clarificação do efluente tratado é prejudicada (ALMEIDA, 2004).

4.6.2 Avaliação da microbiota do lodo ativado

A avaliação dos microrganismos no lodo ativado testado foi baseada em função da metodologia proposta pela CETESB (2000), que consiste em observar em amostras da mistura homogênea de biomassa e efluente do reator os seguintes aspectos: a presença de protozoários e de micrometazoários, se estes estão vivos ou não, os quais gêneros e os respectivos grupos que estão representados, se existe predominância de determinado grupo sobre os demais componentes da comunidade de lodo. A formação dos flocos do lodo e o grau de compactação dos flocos, bem como a presença de filamentos nestes, também são observados.

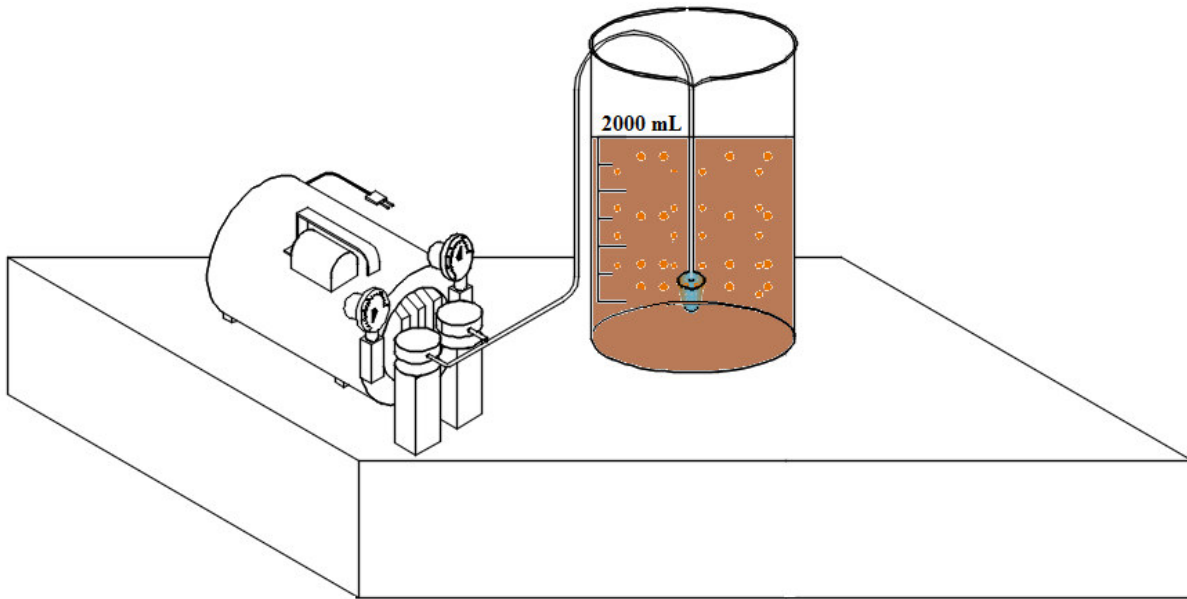
A análise qualitativa de protozoários e de micrometazoários foi feita microscopicamente com Microscópio da marca Colenan, e os organismos foram separados em Filo Protozoa (ciliados, flagelados e rizópodes) e Micrometazoários (rotífera, nemátoda, tardigrada e anélida).

Uma amostra do conteúdo do reator contendo efluente in natura e lodo foi coletada, antes da decantação do lodo. Uma gota desta amostra foi colocada sobre uma lâmina e coberta com uma lamínula. As observações foram realizadas utilizando-se um microscópio óptico, com aumento de 400 e 1000 vezes.

4.7 Tratamento biológico do efluente de laticínio

Nesta etapa foram utilizados 2 reatores de vidro com capacidade de 2 L e operados em batelada. A Figura 25 ilustra o esquema de um dos reatores utilizados no processo.

Figura 25 – Esquema do sistema usado no tratamento biológico em batelada



Fonte: Próprio autor

Antes de iniciar o tratamento biológico, o pH do efluente foi ajustado para 7,0 . O percentual volumétrico do lodo biológico utilizado em um dos reatores foi de 20 %, sendo 400 mL de lodo e 1600 mL de efluente *in natura*. Para o outro reator, utilizou-se 1000 mL de lodo e 1000 mL de efluente pré-tratado por ozonização catalítica com $3,10 \text{ mg min}^{-1}$ de O_3 , $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} e pH 4,0. O efluente de cada reator foi aerado através de difusores alimentados com ar comprimido por um período de 8 h, em ambos os reatores.

Após homogeneização do sistema, imediatamente uma alíquota foi coletada e deixada em repouso para a sedimentação do lodo, sendo esta a amostra inicial (tempo zero) ou amostra de referência de cada teste (concentração inicial). Em tempos de 1 em 1 h (total de reação biológica de 8 h), uma alíquota de aproximadamente 50 mL era retirada do reator e, após a sedimentação do lodo, o líquido (sobrenadante) foi retirado para a análise de DQO e COT.

Todos os ensaios deste estudo foram realizados em temperatura ambiente. Ressalta-se que em temperaturas mais baixas, o tratamento biológico perde sua eficiência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização analítica do efluente “in natura”

Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização do efluente lácteo incluiu-se: pH, cor verdadeira, turbidez, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), nitrogênio amoniacal (N-NH₃) e orgânico (N-org), fósforo, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), óleos e graxas, surfactante aniônico e metais. Porém, destacam-se a DBO₅, DQO e o COT, principalmente pela avaliação da degradação química e biológica. A Figura 26 apresenta o aspecto do efluente *in natura* usado nesse processo, de coloração branca e turva, com precipitados floculados.

Figura 26 – Efluente de laticínio *in natura* utilizado na ozonização catalítica.



Fonte: Próprio autor

Os resultados da caracterização físico-química do efluente *in natura* da indústria em estudo são apresentados na Tabela 13. Verifica-se grande variação nos parâmetros analisados, que pode ser explicada em função dos diferentes processos de higienização, as características físico-químicas das matérias-primas e tipo de processamento dos produtos. Esta variação também ocorre, pois não foi

feita com amostragem única, sendo relatados os valores mínimo e máximo de cada parâmetro de interesse.

Tabela 13 – Características físico-químicas do efluente lácteo *in natura* com os valores das legislações para descarte.

Parâmetros	Efluente <i>in natura</i>	CETESB Artigo 18	CONAMA 357/05 e 430/11
Cor verdadeira (Pt-Co)	39,0 – 46,0		75
pH	5,0 – 11,0	5,0 – 9,0	5,0 – 9,0
Turbidez (UNT)	39,23 – 45,7	-	100
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2100 – 2800	-	-
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	1800 – 2300	Até 60 ou remoção mínima de 80 %	Remoção mínima de 60%
COT (mg L ⁻¹)	470 – 790	-	-
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	4,56 – 6,30	-	20,0
N-org (mg L ⁻¹)	6,78 – 7,36	-	-
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	7,15 – 11,05	-	0,02
ST (mg L ⁻¹)	2700 – 2910	-	-
STF (mg L ⁻¹)	1900 – 2105	-	-
STV (mg L ⁻¹)	800 – 805	-	-
Surfactante (mg L ⁻¹)	0,71 – 1,58	-	-
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	2100 – 2290	100	50

Legenda: (-) Não especificado.

A determinação das faixas de variações diárias que ocorrem nas características dos efluentes é de fundamental importância para uma estação de tratamento de efluentes, principalmente por processos biológicos, na qual o seu controle cinético é dependente dessas variações.

O leite, dentro de suas características, possui um pH próximo do neutro a levemente ácido (aproximadamente de 6,70). O esperado seria, portanto, que os rejeitos das indústrias de laticínios possuíssem um pH próximo do neutro. No entanto, o sistema de limpeza “*Clean In Place*” (CIP), o qual é realizado com soluções ácidas e alcalinas, despeja estas águas de limpeza na estação de tratamento, resultando em um pH que pode variar de 2,0 a 12,0 no tanque equalizador (BYYLUND, 1995).

A cor dos efluentes é outra característica confusamente controlada pela legislação. O lançamento de efluentes coloridos atrai a atenção de quem estiver observando um corpo hídrico. O efluente lácteo é caracterizado como um efluente de coloração branca, e o resíduo da Cia de Alimentos Glória apresenta essa característica.

O odor é provocado por gases produzidos pela decomposição da matéria orgânica e é intrínseco da própria fonte das etapas operacionais, já a turbidez é causada por sólidos em suspensão e/ou emulsionados. Os sólidos suspensos são derivados de coágulos de leite. A perda de gorduras provenientes do leite, que correspondem a 90% da quantidade de gorduras totais do efluente (HANSEN et al., 1977), também contribui para elevada concentração de sólidos.

A presença de nitrogênio está relacionada com a alta concentração de proteínas, mas como o leite é diluído nas águas de lavagem, este valor encontra-se abaixo da legislação para descarte em corpos hídricos.

O parâmetro fósforo não está determinado pelo artigo 18 da CETESB e sim pelo artigo 15 do CONAMA 430/11, sendo sua concentração no efluente lácteo explicado pelo uso de ácido fosfórico e detergente na lavagem de instalações dos processos. Em altos teores pode influenciar significativamente em processos de eutrofização da biota aquática (PEIXOTO et al., 2008). Segundo Sperling (2005), o fósforo é o principal elemento químico utilizado no controle de eutrofização, uma vez que as cianobactérias possuem a capacidade de fixar o nitrogênio atmosférico, não permitindo a diminuição da concentração do nitrogênio com a diminuição de carga efluente.

Observa-se que o valor da DQO, no ponto de coleta do efluente bruto variou de 2100 mg L⁻¹ a 2800 mg L⁻¹, sendo o valor máximo bem próximo aos valores encontrados por Andrade (2011), que obteve valor médio de 2835 mg L⁻¹ na caracterização físico-química convencional do efluente de um laticínio. De acordo com a Lei Federal e do Estado de São Paulo, não há um valor específico de DQO para descartes nos corpos receptores.

Apesar da DQO não constar nos parâmetros de descarte em águas, é um fator de extrema importância, por auxiliar na determinação do grau de recalcitrância de um composto em função da relação com a DBO, indicando a sua biodegradabilidade. Os valores altos de DQO são devido à presença de substâncias presentes no leite; os derramamentos, vazamentos, operações

deficientes de equipamentos, transbordamento de tanques e perdas no processo, também contribuem para o aumento da concentração de matéria orgânica e alguns compostos inorgânicos no efluente (TOMMASO et al., 2011).

Para o parâmetro DBO_5 , a média do efluente lácteo bruto foi de 2050 $mg L^{-1}$, concentração próxima, também, ao valor médio encontrado por Andrade (2011), sendo de 1914 $mg L^{-1}$.

O parâmetro surfactante aniônico não está determinado pelo Artigo 18 da CETESB e Resolução CONAMA 357 e 430. Para o parâmetro surfactantes, tratando-se de efluente bruto, este possui concentração relativamente baixa, aproximadamente 1,60 $mg L^{-1}$. Possivelmente, deve-se essa concentração baixa às sucessivas lavagens empregadas durante as higienizações do processo produtivo que podem agregar a diluição de detergentes.

Para o parâmetro óleos e graxas, percebe-se que a sua concentração é elevada pela grande quantidade de gordura presente no efluente bruto, oriunda da matéria-prima processada e do processo produtivo adotado pela indústria.

Outro parâmetro importante a ser analisado é a relação DBO_5/DQO , que, de certa forma, pode dar um indicativo de biodegradabilidade. De acordo com a Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB), esta relação é diferente para diversos resíduos, que podem ser alterados, em especial, por meio de tratamento biológico. A razão DBO_5/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental, servindo de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. De acordo com os resultados do efluente bruto, a média da relação DBO_5/DQO foi de 0,85. Os efluentes líquidos brutos de laticínios apresentam valores médios de DBO_5/DQO na faixa de 0,50 a 0,70 (MACHADO et al., 2002).

O valor obtido é maior aos relatados na literatura, em função da grande quantidade de água utilizada nos procedimentos de lavagens (informação dos operadores). Este valor demonstra que o tratamento mais indicado é por processos biológicos, o que já é feito pela Empresa em questão. Embora o processo com lodo ativado seja o atualmente utilizado, observa-se claramente, nas diversas visitas à estação de tratamento da Empresa, um forte cheiro característico, grande geração de lodo, muito consumo de insumos e alto tempo de retenção hidráulica para o tratamento do efluente. Desta forma, um pré-tratamento com POA, buscando-se um melhor custo-benefício, poderá reduzir o

tempo de retenção hidráulica, menor risco de sobrecarga e oscilações da concentração da matéria orgânica do efluente para um tratamento biológico. Mesmo com todas essas características evidenciadas, o gerente da estação da especificada Empresa garante que a qualidade do efluente tratado está atendendo a legislação de descarte, mas deixou escapar que há um alto custo operacional.

As determinações espectrométricas dos elementos metálicos presentes no efluente estudado, em comparação com a legislação estadual Artigo 18 (CETESB), estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Caracterização dos metais presentes no efluente lácteo.

Metais	Efluente <i>in natura</i> (mg L⁻¹)	CETESB Artigo 18 (mg L⁻¹)
Ag	< 0,01	0,02
As	< 0,005	0,2
B	< 0,05	5,0
Ba	0,237	5,0
Cd	< 0,005	0,2
Cr	0,022	5,0
Cu	0,104	1,0
Fe	1,284	15,0
Hg	< 0,001	0,01
Mn	0,032	1,0
Ni	< 0,005	2,0
Pb	0,016	0,5
Se	< 0,01	0,02
Sn	< 0,01	4,0
Zn	0,359	5,0

Todos os metais referentes ao Artigo 18 da CETESB se encontram em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos e para o descarte em corpos receptores. A resolução CONAMA apresenta somente os limites de concentração de elementos que possuem efeitos deletérios à saúde humana e que tragam prejuízos ao corpo d'água receptor.

Realizou-se também análise para determinação de sódio, o qual não se encontra nos parâmetros de descarte da legislação estadual. O valor encontrado foi de 304,3 mg L⁻¹, o que indica grandes quantidades de NaOH como agente de limpeza (DEMIREL et al., 2005).

Esses resultados eram previsíveis em função do tipo de atividade exercida pela empresa e por ser do setor alimentício e de caráter transnacional, deve obedecer a uma série de normas e sanções nacionais (ANVISA, CETESB, CONAMA, dentre outros) e internacionais (FDA, EPA, etc.), sendo ainda mais restritivas que de outros setores, para exercer suas atividades sem o prejuízo da saúde humana.

5.2 Vazão Mássica de O₃ do Ozonizador

5.2.1 Aferição do Ozonizador em função da potência e da vazão de O₂, utilizando-se oxigênio puro

A concentração mássica de cada conjunto das variáveis avaliada, em função da potência do ozonizador e vazão de oxigênio puro (99,50 % m/m) estão mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores para a vazão média de O₃ em função de cada potência e vazão de O₂ puro no ozonizador.

Potência (W)	Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	Tempo (min)	Alíquota	Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Massa de O ₃ (mg)	Vazão de O ₃ (mg min ⁻¹)	Vazão média de ozônio (mg min ⁻¹)
35	1/2	15	2000/100	27,20	108,74	7,25	7,26
35	1/2	15	2000/100	27,30	109,14	7,28	
35	1/8	15	2000/100	14,45	57,77	3,85	3,85
35	1/8	15	2000/100	14,40	57,57	3,84	
30	1/2	15	2000/100	16,40	65,56	4,37	4,38
30	1/2	15	2000/100	16,50	65,96	4,40	
30	1/8	15	2000/100	8,80	35,18	2,34	2,36
30	1/8	15	2000/100	8,90	35,58	2,37	
33	1/4	15	2000/100	16,20	64,76	4,32	4,32
33	1/4	15	2000/100	16,20	64,76	4,32	

Durante a quantificação do O₃, observou-se que mesmo alterando a coloração levemente a solução de KI no kitassato (reservatório de segurança à

concentração excedente de O_3), o consumo de solução padrão de $Na_2S_2O_3$ foi de 1 gota para uma alíquota de 100,0 mL. Portanto, a concentração de KI na proveta não saturou e foi suficiente para a dosagem das potências em diferentes vazões de O_2 , para o tempo de 15 min.

Os resultados médios apresentaram baixo desvio entre as duplicatas, mostrando-se a precisão analítica da medida titrimétrica, garantindo a confiança do sistema de medida da quantificação do O_3 em função da potência do ozonizador e vazão de O_2 . Os resultados das vazões de O_3 mostraram-se pertinentes à medida de cada conjunto experimental, uma vez que quanto maior a potência do dielétrico do ozonizador e da quantidade de O_2 , maior é a geração de ozônio.

5.2.2 Aferição do Ozonizador em função da potência e da vazão de O_2 , utilizando-se oxigênio do ar atmosférico

Realizou-se a aferição do ozonizador utilizando ar comprimido como fonte de oxigênio, proveniente de um compressor de ar da marca Chiaperini, modelo MV6BPVRV, que opera a uma pressão de 8 Kgf/cm².

Evidentemente, visando trabalhar com vazões mássicas de O_3 similares às geradas com a utilização de O_2 puro, era necessário aumentar a potência do ozonizador e a vazão do ar atmosférico.

Não houve reação no volume do kitassato (1000 mL) em nenhum dos testes, ou seja, a concentração de KI foi suficiente para a dosagem das três potências testadas no ozonizador, para o tempo experimental de reação de 15 min.

A Tabela 16 apresenta os valores da aferição em função da potência do ozonizador e vazão de O_2 do compressor de ar.

Tabela 16 – Valores para a vazão média de O₃ em função de cada potência e vazão de O₂ proveniente do ar atmosférico no ozonizador.

Potência (W)	Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	Tempo (min)	Alíquota	Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Massa de O ₃ (mg)	Vazão de O ₃ (mg min ⁻¹)	Vazão média de ozônio (mg min ⁻¹)
35	1/2	15	2000/100	4,75	18,94	1,26	1,28
35	1/2	15	2000/100	4,85	19,34	1,29	
53	1/2	15	2000/100	6,80	27,12	1,80	1,80
53	1/2	15	2000/100	6,80	27,12	1,80	
86	1/2	15	2000/100	11,65	46,46	3,10	3,10
86	1/2	15	2000/100	11,65	46,46	3,10	

Conforme pode ser verificado nos resultados da Tabela 15, as vazões mássicas de ozônio geradas pela utilização de gás de oxigênio puro como fonte de oxigênio é superior às vazões obtidas quando se utiliza ar comprimido. Para a mesma potência de 35 W e vazão de 1/2 L min⁻¹, a geração de O₃ com O₂ puro é 5,67 vezes maior comparada ao O₂ do ar atmosférico.

Entretanto, os valores das vazões mássicas de ozônio são próximos para a potência de 35 W e vazão 1/8 L min⁻¹ (oxigênio puro) comparado à potência 86 W e vazão 1/2 L min⁻¹ (oxigênio do ar comprimido), sendo de 3,85 e 3,10 mg min⁻¹, respectivamente.

Para as etapas exploratórias, o planejamento de experimentos do tipo fatorial fracionado utilizou o gás de oxigênio puro como fonte de oxigênio no ozonizador, para melhor avaliar as variáveis e respectivos níveis. Porém, mesmo com a evidente diminuição da vazão mássica de ozônio com o uso do ar comprimido, esse sistema foi utilizado para o melhor experimento realizado com fonte de oxigênio puro, de modo a avaliar o efeito sobre as variáveis respostas e seu respectivo custo e benefício no processo bancada.

5.3 Avaliação Preliminar do Tempo de degradação do POA

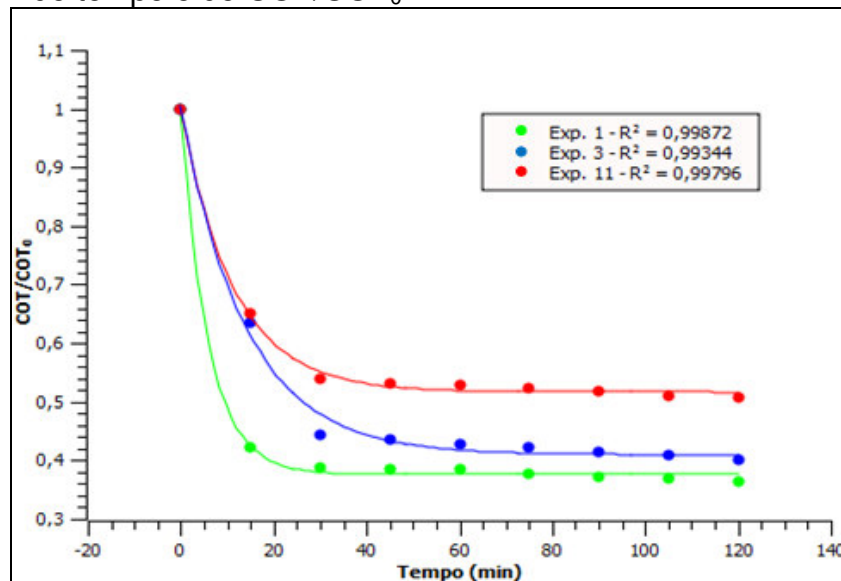
Para avaliar o comportamento de decaimento da concentração dos COT médios entre as réplicas experimentais do planejamento Fatorial do tipo fracionado 2^{4-1} , em duplicata com 3 pontos centrais, utilizou-se o ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem, apresentado na Equação 63.

$$Y = Y_0 + A_1 e^{(-x/\tau)} \quad (63)$$

A Figura 27 ilustra a razão de COT/COT_0 em função do tempo para a maior, a intermediária e a menor redução de COT.

Desta forma, obtiveram-se correlações de 0,99872; 0,993444 e 0,99796, o que representa um bom ajuste entre seus pontos médios. Pode ser observado que a partir de 30 min de reação, praticamente a redução de COT se mantém constante para os três conjuntos experimentais. Por esse motivo, o tempo estabelecido para todos os experimentos foi de 30 minutos.

Figura 27 – Perfis experimentais de ozonização catalítica do efluente lácteo dos experimentos 1, 3 e 11, em função do tempo e de COT/COT_0 .



Fonte: Origin 6.0
Próprio autor.

5.4 Avaliação da redução de COT segundo o planejamento fatorial na ozonização catalítica em processo semi-batelada com reciclo, utilizando oxigênio puro

Para melhor avaliar os resultados, a Tabela 17 apresenta os percentuais de redução do COT, juntamente com a razão mássica de ozônio por carbono oxidado e os percentuais de redução da DQO, em duplicatas não aleatorizadas das condições experimentais na planilha fatorial 2^{4-1} , no tratamento do efluente lácteo por ozonização catalítica em processo semi-batelada com reciclo. Também apresenta os fatores e níveis estudados para cada experimento.

Tabela 17 – Percentuais de redução de COT, DQO e razão mássica de ozônio por carbono oxidado, na planilha de experimentos 2^{4-1} na sequência das duplicatas e dos 3 pontos centrais, no tratamento do efluente lácteo por ozonização catalítica em processo semi-batelada com reciclo.

Ensaio	Potência	Fatores			% Red. COT	% Red. DQO	mgO ₃ /mgC _{oxid.}
		Vazão de O ₂	[Fe ²⁺]	pH			
1	1	1	-1	-1	61,26	70,10	0,09
19	1	1	-1	-1	61,32	70,20	0,09
2	1	-1	1	-1	56,91	69,66	0,23
13	1	-1	1	-1	55,89	69,48	0,24
3	0	0	0	0	55,70	67,09	0,12
8	0	0	0	0	56,36	67,46	0,13
15	0	0	0	0	56,31	67,55	0,12
4	-1	1	-1	1	45,97	63,44	0,08
17	-1	1	-1	1	46,26	62,78	0,08
5	1	1	1	1	55,84	68,71	0,11
10	1	1	1	1	55,28	67,93	0,12
6	-1	-1	1	1	49,37	61,27	0,15
7	-1	-1	1	1	50,20	62,44	0,14
9	-1	-1	-1	-1	55,55	68,54	0,14
12	-1	-1	-1	-1	56,01	69,76	0,14
11	1	-1	-1	1	44,90	67,29	0,28
16	1	-1	-1	1	44,56	68,33	0,28
14	-1	1	1	-1	51,07	64,80	0,08
18	-1	1	1	-1	51,46	66,20	0,08

De uma forma geral, com os resultados do percentual de redução média de COT e DQO mostrados na Tabela 17, obteve-se uma variação mínima de 44,56 % (ensaio 16) e máxima de 61,32 % (ensaio 19) para COT, e variação mínima de 61,27 % (ensaio 6) e máxima de 70,20 % (ensaio 19) para DQO. Pode ser observado também que as réplicas experimentais apresentaram baixo desvio (máximo de 0,72 para COT e 0,98 para DQO), o que mostra uma boa repetitividade e um bom controle dos erros aleatórios.

A relação mássica de ozônio por carbono oxidado é pequena, sendo a mínima de 0,08 e a máxima de 0,28, sendo evidenciado que os níveis selecionados para as potências do ozonizador e vazões de O_2 foram pertinentes ao processo proposto. Isso é importante do ponto de vista econômico e de segurança, pois O_3 em excesso pode comprometer o processo (operacional e cinético).

Para uma análise apenas em função dos resultados, o melhor resultado médio, tanto para a redução média de COT (61,29 %) como de DQO (70,15 %), foi obtido com os experimentos da duplicata 1 e 19, mostrando que a potência do ozonizador (A) deve trabalhar no maior nível (35 W), a vazão de O_2 (B) deve ser de $1/8 \text{ L min}^{-1}$, a concentração de Fe^{2+} (C) em $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de efluente e o pH (D) em 4,0. A relação mássica de O_3 por carbono degradado (COT) foi de $0,09 \text{ mg } O_3 / \text{mg } C_{oxid}$, mostrando um baixo consumo de ozônio. Para esse processo, o custo, considerando-se as variáveis e respectivos níveis, fica em aproximadamente R\$ 0,08 / L de efluente (detalhes do custo operacional do processo, em toda a planilha experimental, foi melhor discutido posteriormente).

O segundo melhor resultado médio, sendo a redução de COT (56,40 %) como de DQO (69,57 %), foi obtido com os experimentos da duplicata (2 e 13), mostrando que a potência do ozonizador (A) deve trabalhar em 35 W, a vazão de O_2 (B) deve ser de $1/2 \text{ L min}^{-1}$, a concentração de Fe^{2+} (C) em $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de efluente e o pH (D) em 4. A relação mássica de O_3 por carbono degradado (COT) foi de $0,24 \text{ mg } O_3 / \text{mg } C_{oxid}$, mostrando um baixo consumo de ozônio, porém maior que o melhor ensaio. Para esse processo, considerando-se as variáveis e respectivos níveis, fica em aproximadamente R\$ $0,26 \text{ L}^{-1}$ de efluente, três vezes mais caro que o melhor experimento (1 e 19).

Apenas pelos resultados obtidos a partir da Tabela 17 não é possível avaliar e otimizar as melhores condições experimentais, e, desta forma, o

conjunto das respostas de redução de COT e DQO foram avaliadas em função das análises estatísticas geradas pelo programa Minitab 16. Em função dos valores experimentais obtidos e fatores respostas para o planejamento proposto de ozonização catalítica do efluente de laticínio, primeiramente foi apresentado a análise estatística de cada um dos fatores e posteriormente a discussão técnica dos resultados.

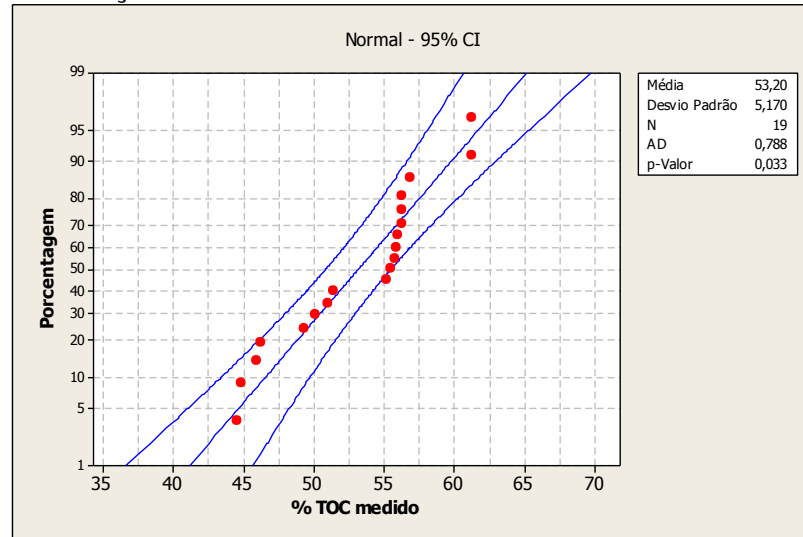
Primeiramente construiu-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída (COT e DQO), para verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento. Isto deve ser feito, pois o princípio fundamental da análise estatística baseia-se em uma distribuição normal, convalidando os dados experimentais e avaliando-se os respectivos erros. Os gráficos de distribuição normal apresentam uma análise qualitativa do comportamento normal ou não do processo em estudo.

Quando não existem desvios acentuados de normalidade, os pontos devem estar distribuídos de forma satisfatória ou próxima ao longo da reta de distribuição normal ou também, se os pontos estiverem desalinhados, estes devem estar dentro do intervalo de confiança.

As respostas numéricas foram obtidas pelo método de Ryan-Joiner (RJ), no qual os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor $> 0,05$. Todavia, quando os pontos estão desalinhados em relação à reta normal, temos uma suposição de não normalidade, mas essa também deve ser avaliada em função do intervalo de confiança experimental.

Observa-se na Figura 28, gráfico da probabilidade normal relativa à redução de COT, resultados referentes a planilha de experimentos 2^{4-1} do tratamento do efluente lácteo por ozonização catalítica em processo semi-batelada com reciclo, que a distribuição dos dados não segue um comportamento normal, com p-valor igual a 0,03, sendo este menor que o critério de normalidade estabelecido (p-valor $> 0,05$), para 95 % de confiança.

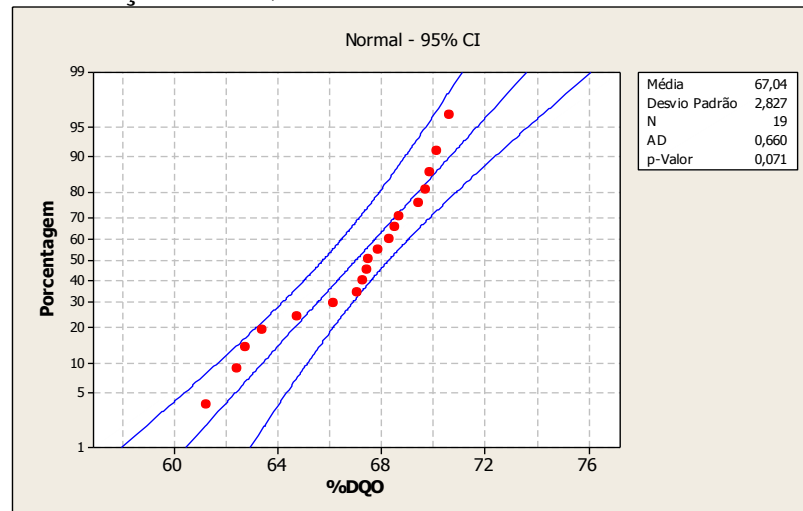
Figura 28 – Gráfico da probabilidade normal relativa à % de redução de COT.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

Em contrapartida, para a % de redução de DQO da mesma planilha experimental, observa-se na Figura 29 que a distribuição dos dados seguem um comportamento normal, com p-valor igual a 0,07, maior que 0,05, conforme estabelecido pelo método de Ryan-Joiner.

Figura 29 – Gráfico da probabilidade normal relativa à % de redução de DQO.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

De uma forma geral, analisando a probabilidade normal do conjunto experimental da ozonização catalítica, verifica-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 19), para COT e DQO, provenientes da matriz

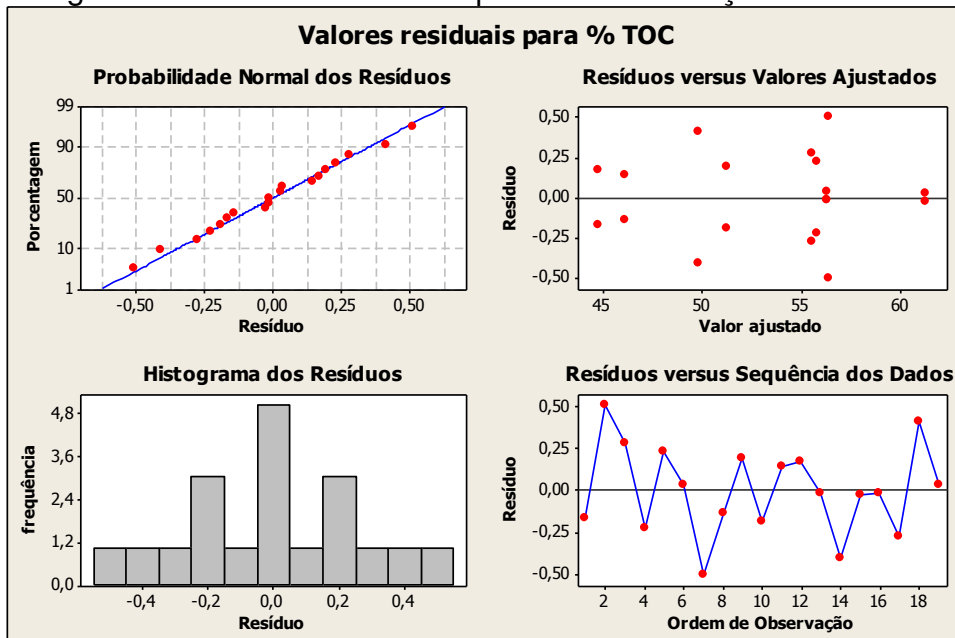
fatorial 2^{4-1} , apesar de desalinhados sobre a reta normal, encontram-se distribuídos dentro do limite de erro experimental (intervalo de confiança), para o nível de 95 %, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais.

Avaliaram-se também os valores residuais para cada experimento, em função das variáveis respostas de % de redução COT e % de redução DQO.

O gráfico de resíduos contra os valores ajustados detecta as variâncias inconstantes, termos de maiores ordens faltantes ou ainda pontos anômalos, pois deve apresentar valores dispersos aleatoriamente em torno de zero, igualmente distribuídos. Portanto, a não ocorrência deste fato pode sugerir que ocorreu influência de algum parâmetro externo que não foi estudado. A probabilidade normal dos resíduos verifica a normalidade do conjunto de dados, referente ao modelo estatístico ajustado em relação aos valores de dados experimentais.

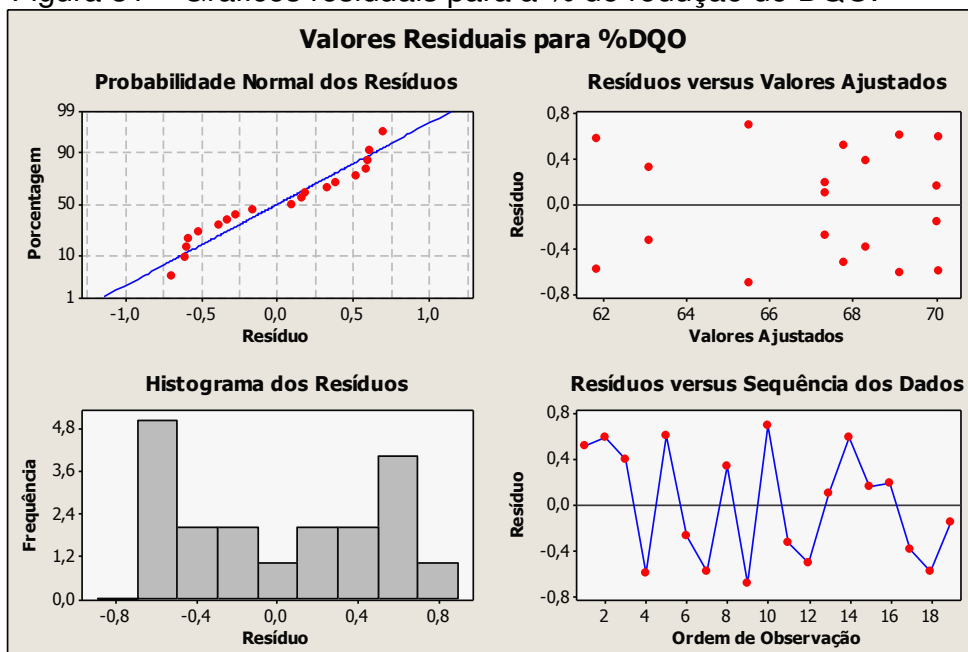
Em função dos valores experimentais e residuais obtidos para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a distribuição residual deste planejamento, conforme mostram as Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Gráficos residuais para a % de redução de COT.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*
Próprio autor.

Figura 31 – Gráficos residuais para a % de redução de DQO.



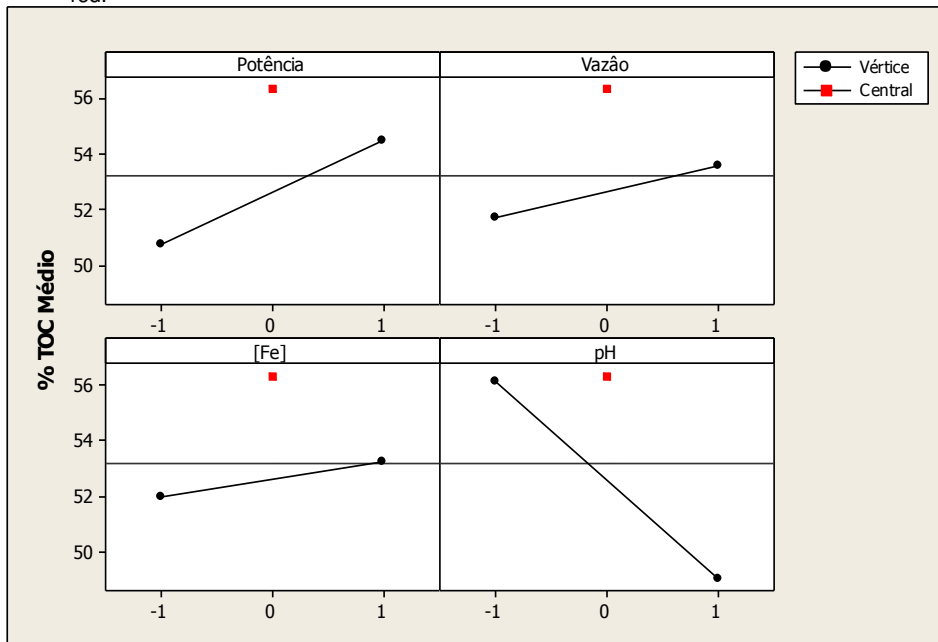
Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16.
Próprio autor.

Os gráficos residuais relativos à redução percentual de COT e de DQO, conforme mostrados nas Figuras 30 e 31, apresentam uma probabilidade normal dos resíduos bem distribuídos na reta.

Porém, os pontos se encontram melhores distribuídos em torno da reta para % COT, sendo que isto ocorre, possivelmente, por causa dos diversos interferentes intrínsecos ao método de DQO (PEIXOTO et al., 2008).

Em seguida, plotou-se os efeitos de 1ª ordem dos parâmetros empregados para a degradação do efluente lácteo para o percentual de redução do COT e da DQO, apresentado nas Figuras 32 e 33, respectivamente. Os gráficos de efeitos determinam visualmente, quais dentre os fatores potência (A), vazão de O₂ (B), concentração de Fe²⁺ (C) e pH (D) foram mais influentes no processo.

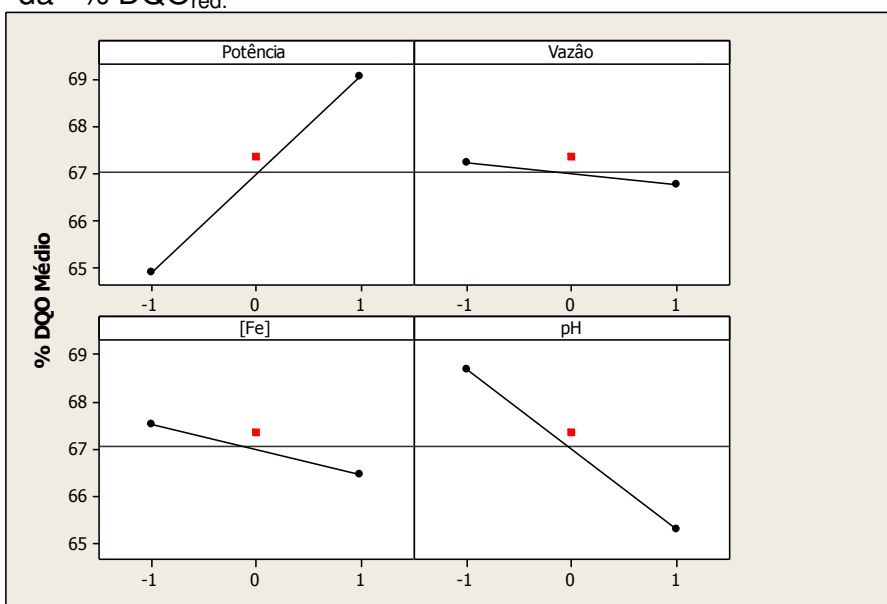
Figura 32 – Efeitos principais das medidas de variação
COT_{red.}



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

É possível verificar para a variável resposta COT, que a melhor condição é encontrada com os fatores A, B e C ajustados no ponto central, enquanto o fator D no nível baixo.

Figura 33 – Efeitos principais das medidas de variação
da % DQO_{red.}

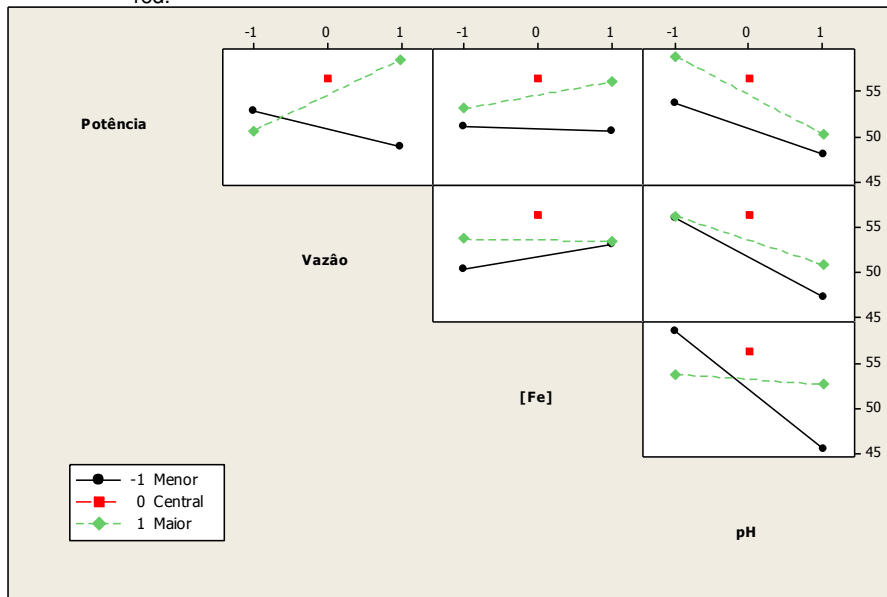


Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

Para a variável resposta DQO, a melhor condição é encontrada com o fator A ajustado no nível alto, B no ponto central, C e D no nível baixo.

Complementando a análise dos resultados obtidos, avaliaram-se os efeitos de 2ª ordem e os sinergismos sobre a eficiência da ozonização catalítica da matéria orgânica láctea sobre o sinal de resposta do % COT_{red} e da % DQO_{red}, conforme mostrado nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

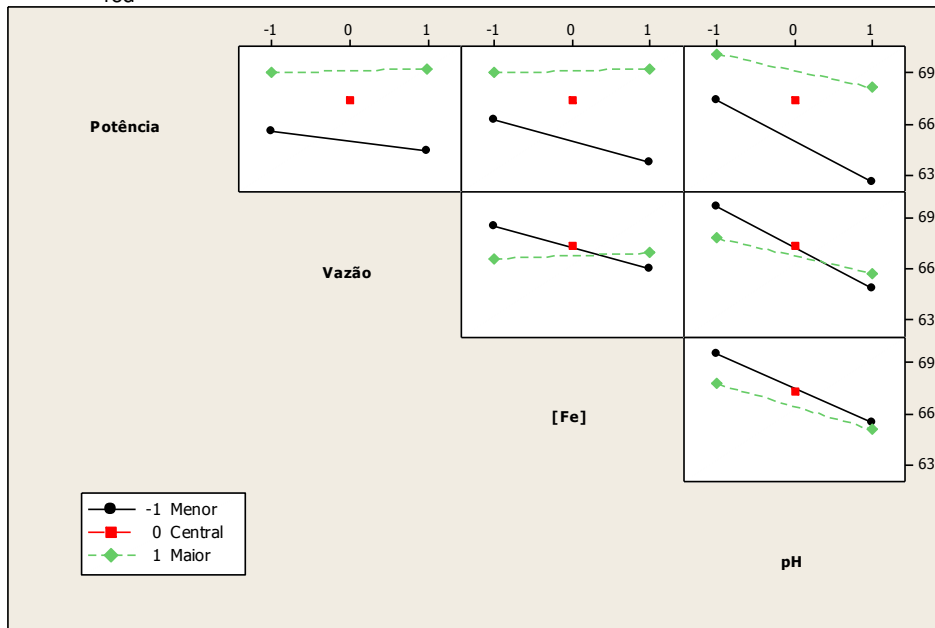
Figura 34 – Avaliação das interações de 2ª ordem sobre o %COT_{red}.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16.
Próprio autor.

Ao analisar as interações de 2ª ordem sobre a % de redução de COT, observa-se que os pares combinados: potência e vazão; concentração de Fe²⁺ e pH, apresentaram sinergismos.

Figura 35 – Avaliação das interações de 2ª ordem sobre o %DQO_{red.}



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16.
Próprio autor.

Para a % de redução de DQO, observa-se que houve sinergismo apenas entre os pares combinados: vazão de O₂ e concentração de Fe²⁺; vazão de O₂ e pH.

Porém, deve-se fazer uma análise estatística mais específica, que permita concluir o quanto significativo foram estas interações sobre o sinal de resposta. Assim, para melhor interpretação dos efeitos e das interações foi realizada a análise de variância dos efeitos principais e das interações e a análise de Pareto.

A análise de variância consiste em conjunto de modelos estatísticos, tais como os mínimos quadrados, para avaliação da variância amostral total, em partes que podem ser atribuídas a diferentes fatores ou ao erro experimental. Um fator é considerado significativo quando apresentar p-valor ou nível de significância abaixo de 0,05.

As Tabelas 18 e 19 apresentam a análise de variância (ANOVA) dos fatores envolvidos no tratamento do efluente de laticínio com o processo de Ozonização catalítica, para as respostas % COT_{red.} e % DQO_{red.}, respectivamente.

Tabela 18 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de COT da matriz 2^{4-1} para o tratamento do efluente lácteo por processo de ozonização catalítica.

Fatores	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Potência	56,513	1	56,513	432,51	0,000
Vazão O ₂ (L min ⁻¹)	14,194	1	14,194	108,63	0,000
FeSO ₄ .7H ₂ O	6,490	1	6,490	49,67	0,000
pH	203,704	1	203,704	1559,02	0,000
Erro residual	1,307	10	1,307		

De acordo com a análise de variância, para a resposta %COT_{red.}, todos os fatores apresentaram efeito significativo com valor de P menor que 0,05. O modelo ajustado será significativo se os coeficientes de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75 %. A correlação do modelo correspondeu a 99,73 % e 99,51 % de determinação e determinação ajustado, respectivamente.

Tabela 19 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de DQO da matriz 2^{4-1} para o tratamento do efluente lácteo por processo de ozonização catalítica.

Fatores	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Potência	69,139	1	69,1392	158,96	0,000
Vazão O ₂ (L min ⁻¹)	0,922	1	0,9216	2,12	0,176
FeSO ₄ .7H ₂ O	4,752	1	4,7524	10,93	0,008
pH	46,717	1	43,7172	107,41	0,000
Erro residual	4,350	10	0,4350		

Para a resposta %DQO_{red.}, apenas o fator vazão de O₂, não apresentou efeito significativo, com valor de P maior que 0,05. A correlação do modelo correspondeu a 96,98 % e 94,56 % de determinação e determinação ajustado, respectivamente.

Para melhor interpretação foi realizada também a análise de variância dos efeitos e das interações do processo de ozonização catalítica (Tabelas 20 e 21).

Em relação às interações dos fatores, observa-se que os efeitos principais foram analiticamente mais significativos sobre o sinal de resposta (COT e DQO), em relação aos efeitos das interações. As interações de 2ª ordem foram mais significativas para a % de redução COT quando comparadas com a % de redução DQO. Também, os níveis das variáveis para o % COT_{reduzido} otimizados foram mais evidenciados, com o valor da curvatura de $F = 266$.

Tabela 20– Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2^{4-1} para COT.

Fontes	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	280,901	4	70,225	537,46	0,000
Interações	164,153	3	54,718	418,77	0,000
Curvatura	34,792	1	34,792	266,28	0,000
Erro residual	1,307	10	0,131		
Total	481,152	18			

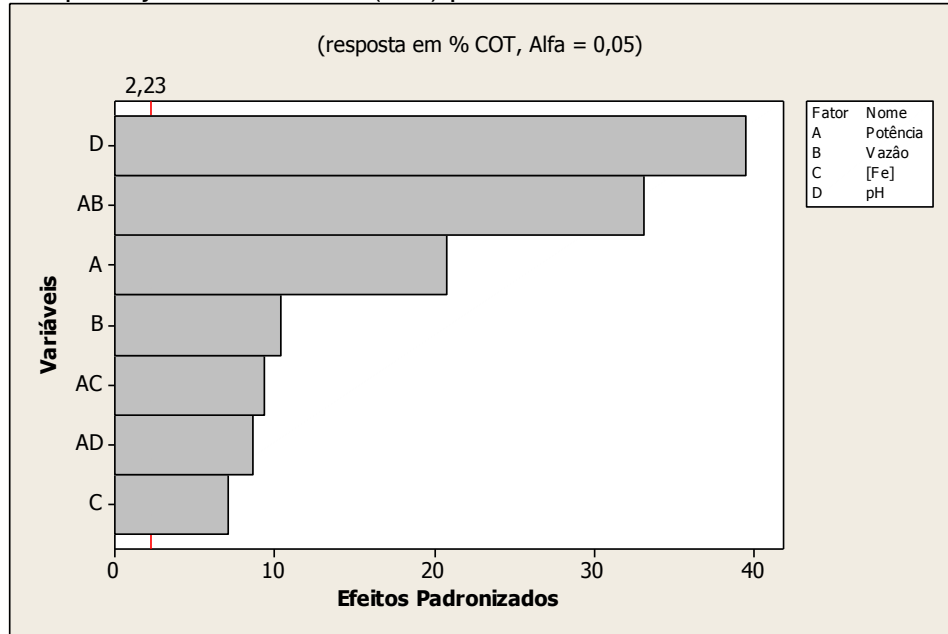
Tabela 21 – Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2^{4-1} para DQO.

Fontes	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	121,530	4	30,3826	69,85	0,000
Interações	17,607	3	5,8691	13,49	0,001
Curvatura	0,373	1	0,3728	0,86	0,376
Erro residual	4,350	10	0,4350		
Total	143,860	18			

No Diagrama de Pareto, quaisquer efeitos que se estendam além da linha de referência são significativos ao nível de significância de 95 %. Como mostra a Figura 36, todos os fatores e interações foram significativos para a variável resposta COT. Na Figura 37, a análise de Pareto da variável resposta DQO,

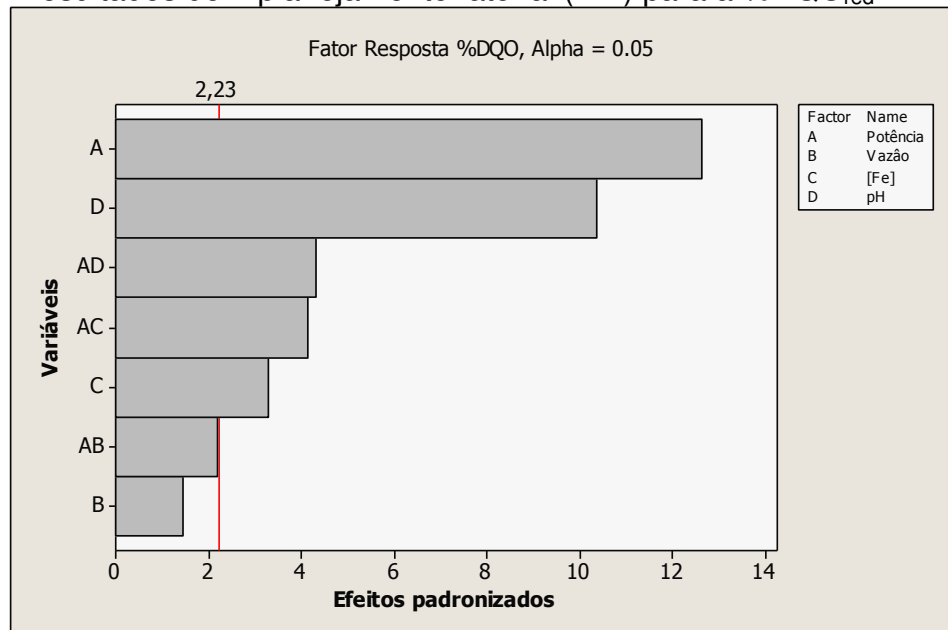
somente o fator vazão e a interação entre potência e vazão não foram significativos ao processo de oxidação por ozonização do efluente lácteo.

Figura 36 – Análise de Pareto para os efeitos sobre os resultados do planejamento fatorial (2^{4-1}) para a %COT_{red.}



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16. Próprio autor.

Figura 37 – Análise de Pareto para os efeitos sobre os resultados do planejamento fatorial (2^{4-1}) para a %DQO_{red.}



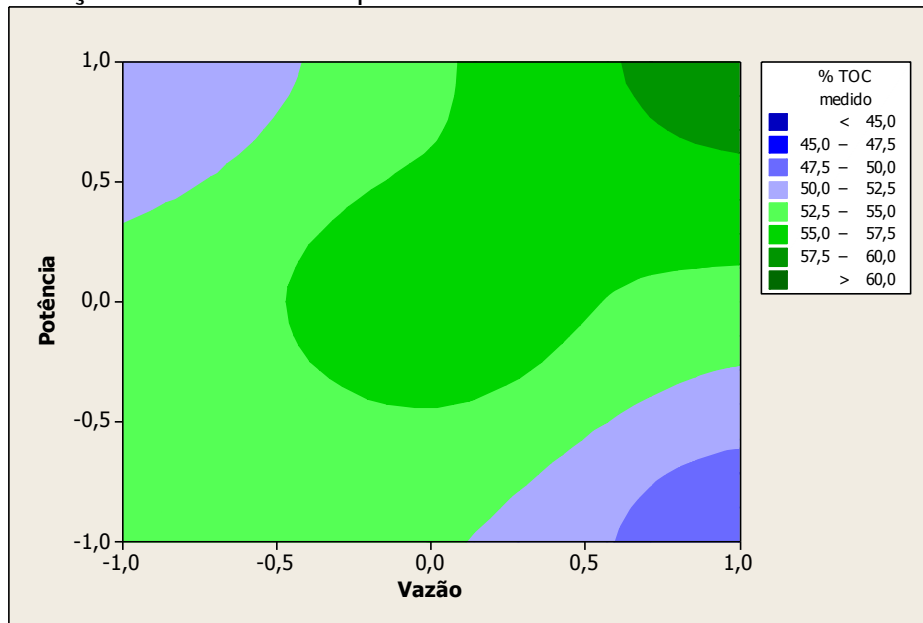
Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16. Próprio autor.

Para as variáveis respostas % COT e % DQO, o fator potência (A) apresentou-se mais significativo que a interação potência-ferro (AC), o que indica que ozonização direta ocorre mais acentuadamente. Essa reação direta ficou mais evidente na redução % de COT (Figura 35), pois individualmente as variáveis pH, potência e vazão e na forma combinada a potência e vazão foram as mais significativas, destacando-se diretamente à formação do ozônio influenciado pelo pH da reação. Evidentemente, como já mencionado anteriormente, na análise de DQO, onde o agente oxidante pode reagir não somente com a carga orgânica, torna-se mais complexo o entendimento da real tendência sobre os mecanismos das reações da ozonização sobre o efluente lácteo.

Par melhor visualizar a tendência dos efeitos e das interações das variáveis, foram gerados os gráficos de superfície de contorno somente para a resposta % de redução de COT em função das combinações entre os fatores avaliados (potência, vazão de O_2 , concentração de Fe^{2+} e pH) no processo de ozonização, pelo fato da análise de COT apresentar uma metodologia analítica com menor interferência. As Figuras 38 a 43 mostram os gráficos de superfície de contorno combinando as variáveis avaliadas na ozonização catalítica do efluente lácteo.

Os gráficos de superfície de contorno possibilitam a visualização da abrangência experimental, pois as regiões que apresentam maiores percentuais são aquelas de melhores resultados, de forma que essas regiões são chamadas de pontos de máximo. Entretanto, os pontos de máximo dos gráficos não necessariamente são absolutos, ou seja, pode tratar-se de máximos localizados (BRUNS et al., 2003).

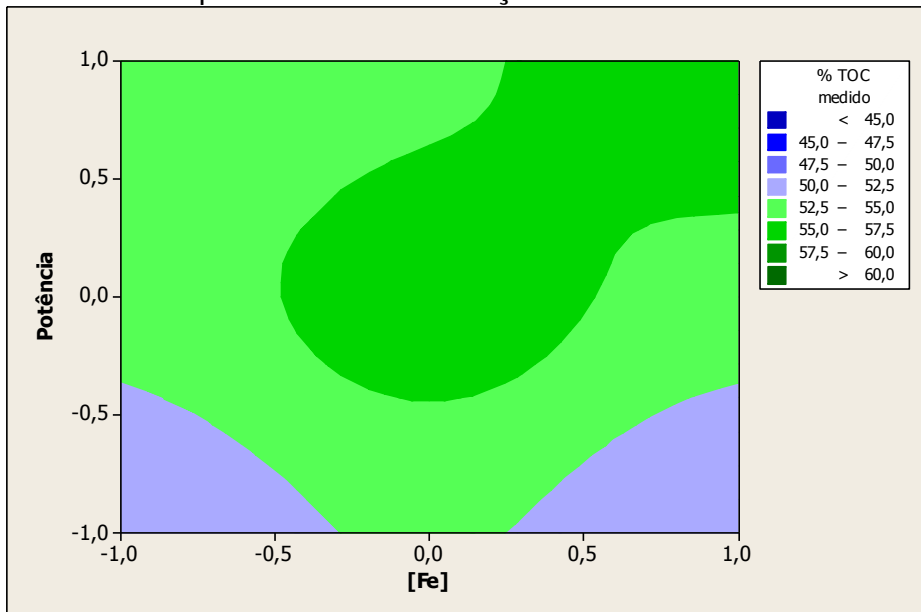
Figura 38 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus potência e vazão.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

Observa-se na Figura 38, percentual de redução de COT em função da potência e vazão, que quanto maior o valor da potência e maior vazão, maior será o percentual da redução de COT, podendo obter níveis acima de 60 %, comprovando-se o efeito da ozonização direta. Comparando-se os resultados mostrados nas Figuras 32 (Efeitos Principais) e 39 (superfície de Contorno) nas reduções % de COT, fica evidente que com o aumento da potência (O_3) e do catalisador (Fe^{2+}) há uma diminuição da redução do COT, o que corrobora que os níveis do ponto central de ambas as variáveis têm maiores significâncias.

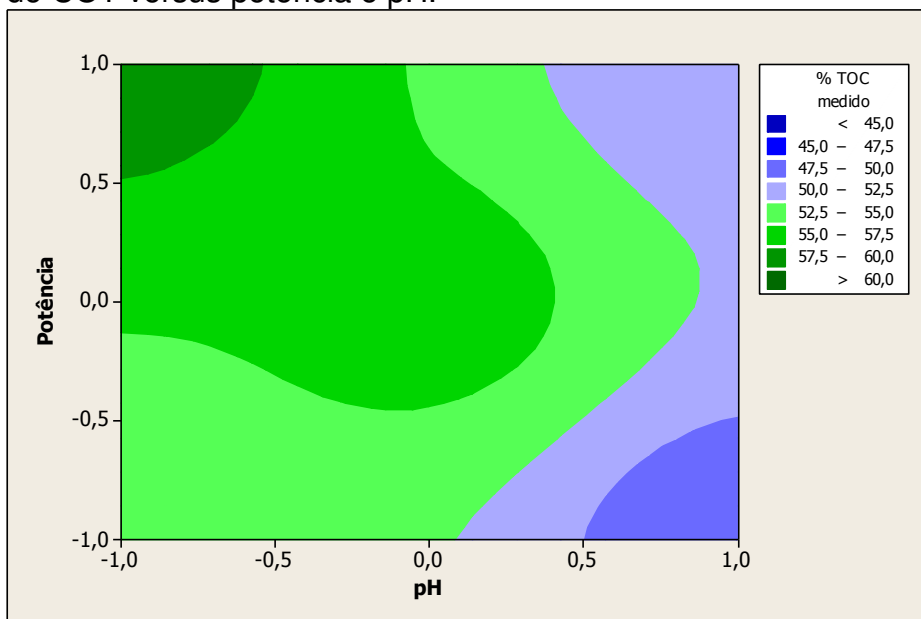
Figura 39 – Superfície de contorno para o percentual de redução COT versus potência e concentração de Fe^{2+} .



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

Observa-se na Figura 39, percentual de redução de COT em função da potência e concentração de Fe^{2+} , ambos em níveis altos obtém-se melhores reduções (> 60 %). Também pode ser observado na mesma Figura, uma maximização da redução no ponto central.

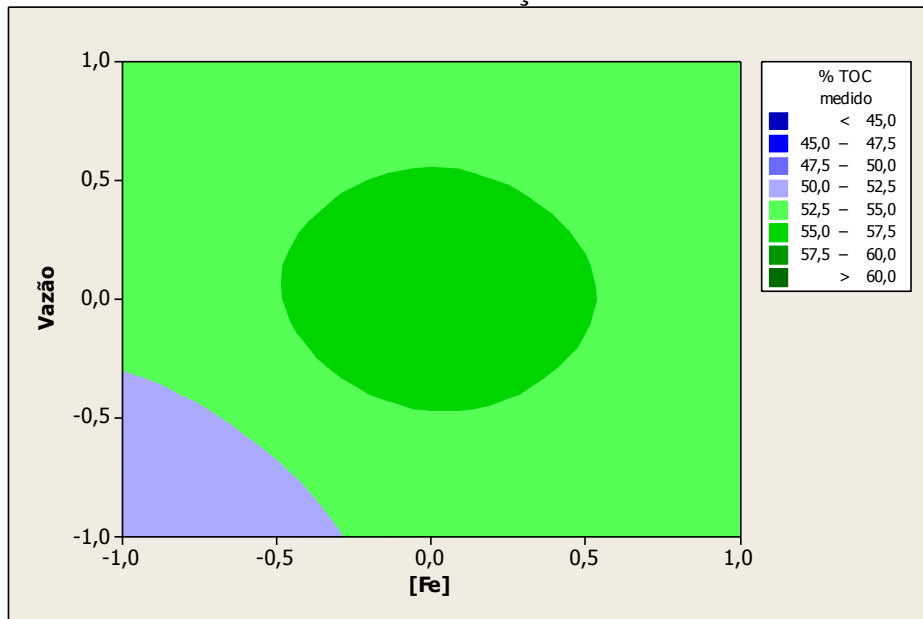
Figura 40 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus potência e pH.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software Minitab 16*.
Próprio autor.

Observa-se na Figura 40, o percentual de redução de COT em função da potência e pH, que quanto maior o valor da potência e menor pH, maior será o percentual da redução de COT, podendo obter níveis acima de 60 %. Esse resultado também comprova o efeito da ozonização direta, cujo pH ácido favorece a oxidação do efluente lácteo pelo ozônio.

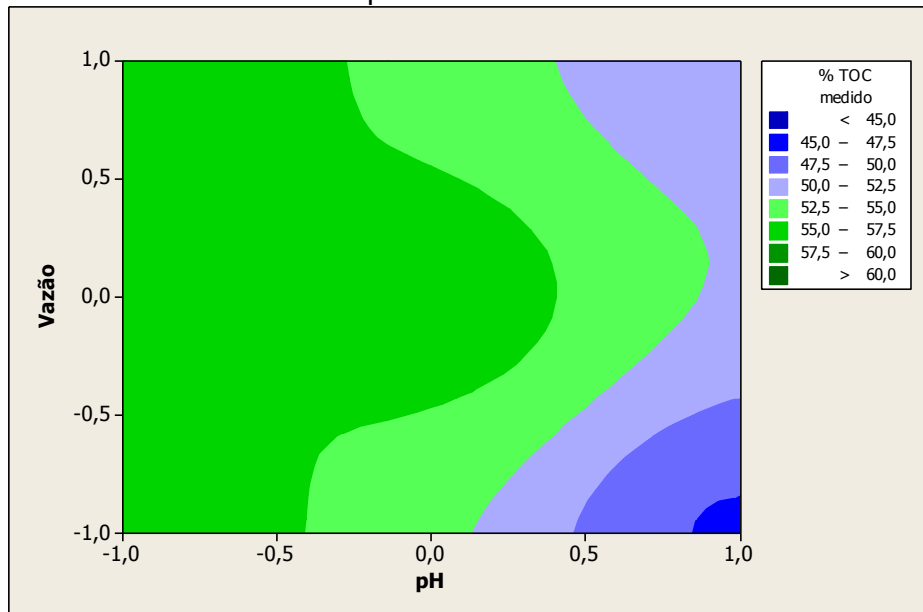
Figura 41 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus vazão e concentração de Fe^{2+} .



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16.
Próprio autor.

Observa-se na Figura 41, que o percentual de redução de COT, em função da vazão e concentração de Fe^{2+} , apresenta uma otimização nos níveis do ponto central, podendo obter níveis até 60 %. Como a formação de O_3 também depende da variável vazão de O_2 que passa pelo ozonizador, pode ser evidenciado a reação indireta, quando há a formação do radical hidroxila. Também, como justificado a concentração de Fe^{2+} otimizado na Figura 39, a mesma tendência é observada nesta figura.

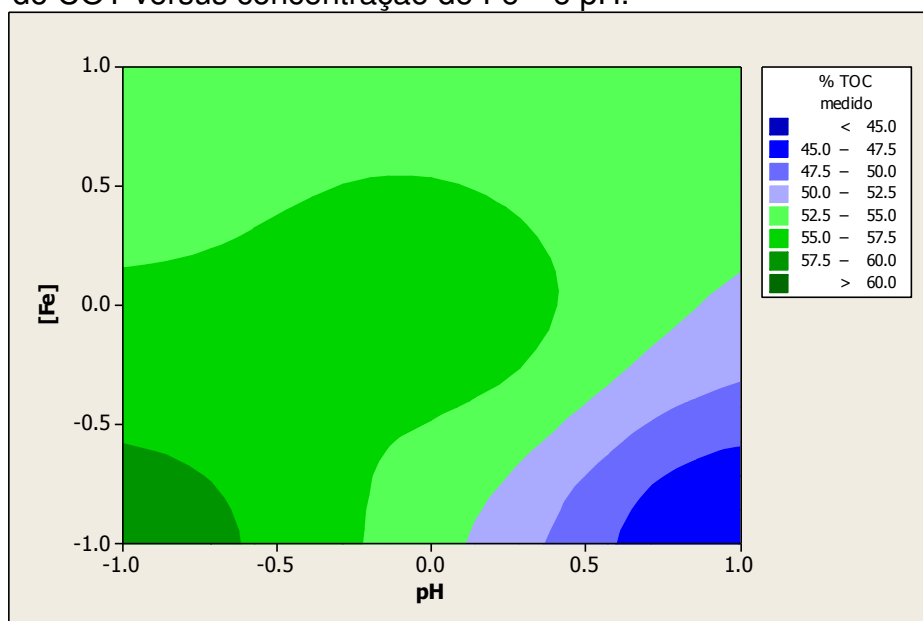
Figura 42 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus vazão e pH.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16.
Próprio autor.

Na Figura 42, onde o percentual de redução de COT em função das variáveis vazão e pH, que independente do nível da vazão e o pH em 4, bem como, os níveis no ponto central de ambas as variáveis, podem obter níveis maiores que 60 %.

Figura 43 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus concentração de Fe^{2+} e pH.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 16.
Próprio autor.

Observa-se na Figura 43, o percentual de redução de COT em função da concentração de Fe^{2+} e pH, que quanto menor o valor da concentração de Fe^{2+} e menor o pH, maior será o percentual da redução de COT, podendo obter níveis acima de 60 %, corroborando com o que foi observado anteriormente em relação à reação direta.

Com base no planejamento experimental empregado foi proposto um modelo estatístico, que predissesse o comportamento do processo de ozonização catalítica. A equação 64 representa a modelagem obtida, tendo como fator de resposta a % de redução COT.

(64)

$$\% \text{COT}_{\text{red.}} = 52,616 + 1,879 [A] + 0,942 [B] + 0,637 [C] + (-3,568) [D] + 2,988 [A \times B] + 0,848 [A \times C] + (-0,782) [A \times D]$$

Em que:

A: nível do fator A (potência);

B: nível do fator B (vazão de O_2);

C: nível do fator C (concentração de Fe^{2+});

D: nível do fator D (pH).

O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 igual 99,73% das variações em torno da média.

Portanto, a otimização das variáveis se faz nos níveis selecionados pela análise estatística: Potência (35 W), vazão de O_2 ($1/8 \text{ L min}^{-1}$), concentração de Fe^{2+} ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e pH (4,0), obtendo 64,26 % de redução de COT. Foi realizado o experimento com as variáveis do modelo matemático, obtendo 64,03 % de redução de COT, utilizando oxigênio puro e 63,95 % de redução de COT utilizando oxigênio comprimido a 8 Kgf/cm^2 , porém com potência (86 W) e vazão de O_2 ($1/2 \text{ L min}^{-1}$).

Desta forma, o resultado experimental comprova o significativo modelo matemático predito, confirmando a acurácia dos resultados obtidos para o processo de ozonização do efluente lácteo.

Em função do resultado experimental obtido para a máxima degradação do efluente pelo processo de ozonização catalítica, optou-se em combinar os

processos oxidativos químico e biológico, para que o efluente tratado possa atender as especificações da legislação de descarte.

Em função da alta correlação do modelo e de toda a análise estatística favorável aos fatores e seus respectivos níveis, não foi necessário realizar um novo planejamento de experimentos, ou seja, a seleção da faixa dos especificados níveis foi possível de ser otimizada estatisticamente com os resultados obtidos no planejamento exploratório.

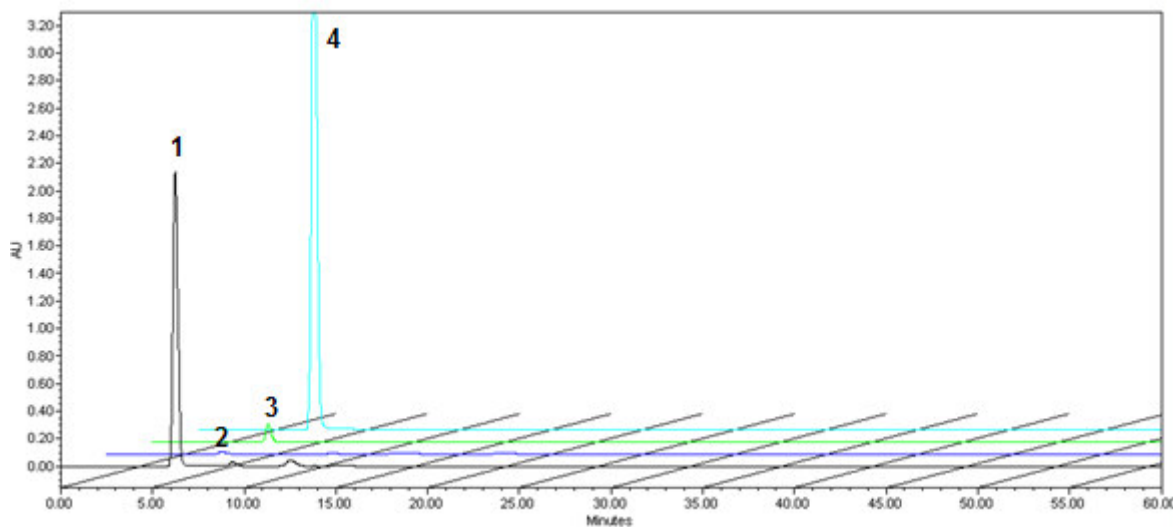
5.5 Resultados de análises por CLAE

As detecções dos compostos referentes ao tratamento do efluente de laticínios foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras do efluente *in natura* (1) e nos seguintes processos de tratamento: *in natura*/Biológico (2), *in natura*/POA/Biológico (3) e *in natura*/POA (4), foram analisadas utilizando uma coluna Aminex HPX-87H-Bio-rad acoplada a um detector UV em 210 nm e 276 nm (Figuras 44 e 45).

O detector mais utilizado para separações por CLAE é o detector de ultravioleta, sendo também empregados detectores de fluorescência, de índice de refração e eletroquímicos, entre outros (DEGANI et al., 1998). O detector UV-Visível tem como princípio a absorção de luz ultravioleta ou visível por parte da amostra, quando nela passa radiação eletromagnética. É um detector seletivo para moléculas que possuem grupos cromóforos. Os grupos cromóforos são os grupos funcionais da molécula responsável pela absorção (ligações duplas e triplas carbono-carbono, os sistemas aromáticos, grupo carbonilo, C = N, N = N, nitro e ligações CY onde Y é um átomo com pares isolados) (DEGANI et al, 1998).

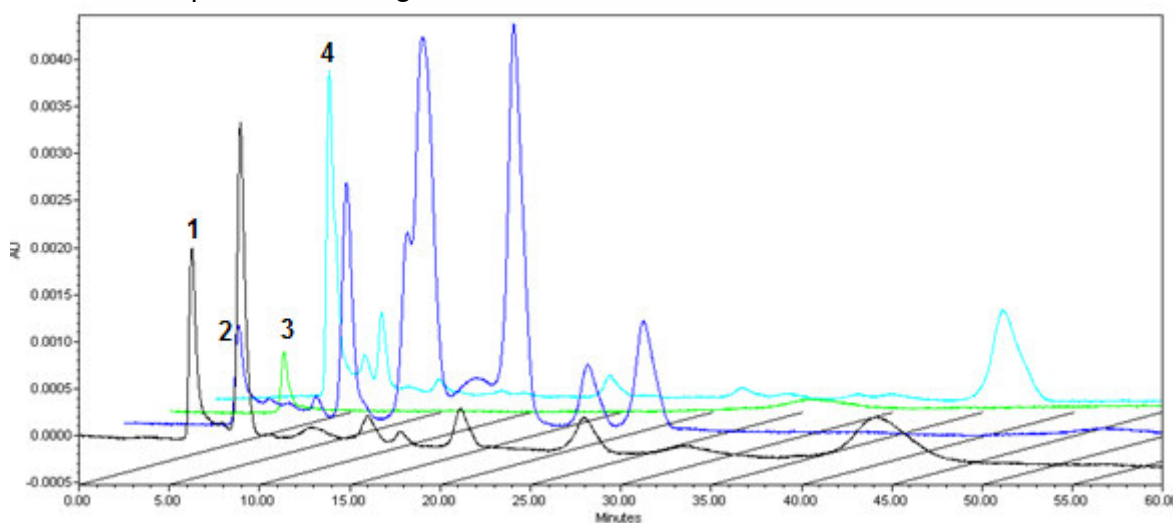
As Figuras 44 e 45 apresentam os cromatogramas dos efluentes tratados química e biologicamente, utilizando o detector UV a 210 nm e 276 nm.

Figura 44 – Cromatograma utilizando o detector UV a 210 nm dos efluentes tratados química e biologicamente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 45 – Cromatograma utilizando o detector UV a 276 nm dos efluentes tratados química e biologicamente.



Fonte: Próprio autor.

A amostra foi injetada pura no equipamento sem nenhuma diluição, para detecção de ácidos orgânicos que absorvem na região aproximada de 210 nm.

Em todos os detectores e em todas as amostras observa-se a presença de um pico no tempo de retenção 6,5 minutos. Este pico não representa um sinal do eluente (H_2SO_4), pois o mesmo não gera picos nem no UV e nem no IR, e também verifica-se nas Figuras 49 e 50 as diferenças no tamanho deste pico quando se utiliza uma mesma escala para diferentes amostras. A coluna Aminex só retém compostos com pontes de hidrogênio na molécula, como álcoois, glicóis, açúcares e ácidos orgânicos. O que se pode afirmar é que esta substância não

têm interação com a coluna, portanto, o que se pode garantir é que a mesma não pertence a nenhuma das classes citadas acima. Pode ser qualquer composto não-polar.

Observa-se no comprimento de onda 210 nm, Figura 44, a diminuição do primeiro pico nas amostras 2 e 3, que foram tratadas pelo processo biológico e híbrido, respectivamente. Já na amostra 4, ocorre um aumento deste pico, quase o dobro do tamanho. Em relação aos outros picos que aparecem na amostra 1, estes desaparecem nas amostras 2, 3 e 4.

Utilizando o detector Ultra-Violeta (UV), observa-se maiores absorções em comprimento de onda 276 nm, quando comparado ao 210 nm.

No comprimento de onda 276 nm, observa-se picos que não absorveram em 210 nm, para todas as amostras.

Na amostra 2, ocorre o desaparecimento do segundo pico presente na amostra 1 e também a formação de novos picos, característico de sub-produtos formados após o tratamento com lodo ativado.

Após o tratamento por POA (amostra 4), observa-se o aparecimento de novos picos, característico de sub-produtos formados após o tratamento por ozonização catalítica. São formados menos sub-produtos pelo tratamento com POA (o que caracteriza uma melhor mineralização), quando comparado com a quantidade de sub-produtos formados no tratamento do efluente *in natura* por lodo ativado. E os picos característicos dos sub-produtos formados no tratamento por POA não absorveram após tratamento com lodo ativado, ou seja, os sub-produtos formados no POA tornaram-se mais biodegradáveis.

Contudo, não foi possível obter um resultado conclusivo da composição do efluente por CLAE, devido à complexidade das amostras e possíveis produtos de oxidação dos compostos presentes no efluente *in natura* após os diferentes tratamentos (POA e biológico). Deve-se salientar que a cromatografia é um poderoso método de separação de compostos, mas não de confirmação da identidade.

5.6 Tratamento Biológico

5.6.1 Observações microscópicas do Lodo ativado

Observações microscópicas do lodo proveniente da ETE foram realizadas antes do início da aclimação, com o objetivo de assegurar a qualidade do lodo inicial, de modo que não houvesse interferência no desempenho do tratamento biológico. Nesta etapa procurou-se observar a qualidade do lodo ativado (tipos de microrganismos) e o seu comportamento (características físicas e biológicas) na presença do efluente testado nos ensaios de tratabilidade. A Figura 46 apresenta fotos com as micrografias do lodo ativado.

Figura 46 – Micrografia do lodo utilizado no tratamento biológico (ampliação de 400x para rotífero a 1000x para ciliados. Rotíferos semelhantes (A e B) *Philodina* sp, (C) e (D) Ciliado.



Fonte: Próprio autor

Foram observadas, conforme descrito na metodologia, as seguintes características: abundância de filamentos nos flocos, efeito dos filamentos na

estrutura do floco, morfologia do floco, presença e tipos de protozoários ou outros organismos presentes.

Nota-se a presença de bactérias filamentosas que são facilmente encontradas em lodo submetido a efluente com alta carga orgânica, ou em situações onde o oxigênio dissolvido no meio está abaixo do necessário, bem como, microrganismos ciliados livres e nadantes, e rotíferos.

Houve presença de ciliados *Vorticella* sp (Figura C e D). Segundo Vazollér et al. (1989), esses ciliados indicam operação estável de lodos ativados e a ocorrência de formas coloniais é verificada quando o lodo apresenta boas características.

A presença de rotíferos (Figura 46 A e B), associada ou não a nematóides, é indicadora de eficiência dos sistemas de tratamento. Os rotíferos (A e B) identificados foram pertencentes aos gêneros *Philodina* sp. Essa espécie de microrganismo prevaleceu durante todo o tratamento biológico do efluente lácteo.

De modo geral, pela análise morfológica do lodo condicionado, foi constatada uma excelente flora e fauna microbiológica, indicativa que o mesmo poderia ser usado para o processo biológico do efluente pré-tratado por Ozonização catalítica.

Pode-se observar que o floco do lodo apresentava boa qualidade, mostrando-se bastante denso e firme.

Segundo Sobrinho (1983), as águas residuárias que contêm grandes quantidades de carboidratos favorece o crescimento excessivo de microrganismos filamentosos, podendo produzir um lodo ativado altamente intumescido.

Segundo Donkin (1997) os rejeitos da indústria de laticínios, que são caracterizados por uma alta quantidade de matéria orgânica, pH variável e em alguns casos por altas concentrações de nitrogênio e fósforo, além de possuírem uma proporção significativa da fração de DQO solúvel (devido ao alto teor de lactose) prontamente degradáveis por microrganismos, são bem conhecidos por gerarem problemas de intumescimento do lodo.

O efluente estudado, sem dúvida alguma, possui uma quantidade muito grande de carboidrato (lactose); sendo assim, parece razoável que o sistema de lodo ativado alimentado unicamente com este efluente, seja susceptível ao intumescimento filamentosos.

Sendo assim, em uma estação de tratamento por lodos ativados que receba efluente de laticínios, a aclimação do lodo e os parâmetros de tratamento têm que ser cuidadosamente controlados para evitar problemas com a qualidade do efluente final.

5.6.2 Processo de aclimação do lodo

O processo de aclimação inicial do lodo utilizado para o tratamento biológico durou 24 horas. Após este período, houve um crescimento expressivo da biomassa de lodo ativado atingindo valores de SS e valor de IVL de 3488 mg L⁻¹ e 272 mL g⁻¹ respectivamente. O valor do IVL após aclimação apresentou-se fora dos padrões adequados, com isso foram realizados cálculos preliminares (relação de lodo com a quantidade de efluente) para que este valor se enquadrasse no valor ideal para o tratamento.

Após a aclimação da biomassa e ajuste do pH dos efluentes para 7,0, introduziu nos reatores biológicos a seguinte composição: no reator 1, o lodo (400 mL, após sedimentação) e o efluente *in natura* (1600 mL); no reator 2 foram introduzidos o lodo e o efluente pré-tratado pelo processo de ozonização catalítica (referente ao experimento do modelo matemático realizado com oxigênio do ar comprimido), na proporção 1:1 v/v. A Tabela 22 apresenta os valores de SS e IVL para a nova biomassa, em cada reator biológico.

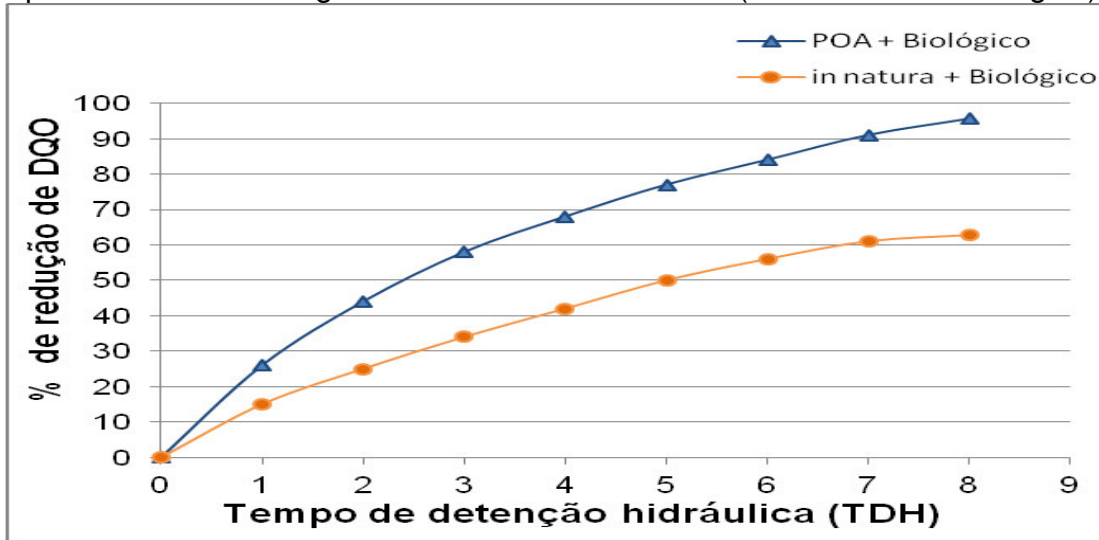
Tabela 22 – Valores de SS e IVL para a nova biomassa nos reatores biológicos aeróbios.

Reator	SS (mg L ⁻¹)	IVL (mL g ⁻¹)
1	8579	113,65
2	4597	134,67

O tempo de detenção hidráulica foi 8 horas de reação. Durante este tempo, as amostras foram coletadas de 1 em 1 h, e analisados os parâmetros DQO e COT. As Figura 47 e 48 mostram o processo de degradação do efluente *in natura*

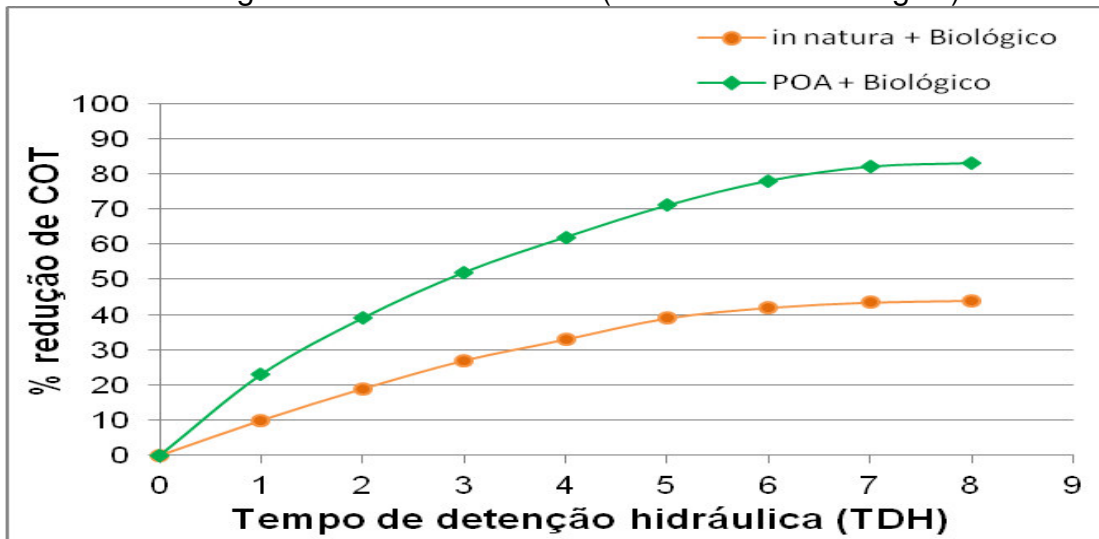
tratado pelo processo biológico e a degradação do efluente *in natura* em processo híbrido (POA - Biológico) para os parâmetros % de redução de DQO e COT.

Figura 47 – Porcentagem de redução de DQO do efluente *in natura* após tratamento biológico e tratamento combinado (*in natura*/POA/Biológico).



Fonte: Microsoft Excel
Próprio autor

Figura 48 – Porcentagem de redução de COT do efluente *in natura* após tratamento biológico e tratamento híbrido (*in natura*/POA/Biológico).



Fonte: Microsoft Excel
Próprio autor

Observa-se que tanto para COT quanto para DQO, o tratamento apenas Biológico do efluente *in natura* necessitaria de maior tempo de detenção hidráulica para atingir os valores conseguidos na degradação pelo processo híbrido (*in natura*/POA/Biológico). O processo de ozonização catalítico prévio foi

significativo para atingir o alto percentual de degradação da matéria orgânica do efluente lácteo em questão, após o tratamento com lodo ativado.

Desta forma, o processo híbrido de ozonização catalítica com o lodo ativado foi eficiente para que a qualidade do efluente tratado atingisse concentrações dos parâmetros de controle ambientais adequados para o descarte. Com esse incremento do processo químico de oxidação no efluente lácteo, uma avaliação mais específica no custo e benefício foi realizado, conforme discutido nos itens posteriores.

5.6.3 Avaliação dos parâmetros após os diferentes processos de tratamento do efluente de laticínio

Para as caracterizações analíticas após todos os tratamentos com diferentes processos, os experimentos foram avaliados em função do COT e DQO.

Para o tratamento combinado POA + biológico foi utilizado o efluente obtido com a melhor porcentagem de redução de COT realizado no processo de ozonização catalítica, ou seja, o efluente referente ao experimento do modelo matemático (realizado com ar atmosférico): pH 4, concentração de Fe^{2+} 1,0 g L⁻¹ e vazão mássica de O₃ 3,10 mg min⁻¹. Ressalta-se que todos os valores de redução (%) teve como referência a concentração inicial (C₀) de cada parâmetro (COT, DQO e DBO₅) do efluente *in natura*. A Tabela 23 apresenta os resultados do percentual de redução obtidos para COT, DQO e DBO₅, respectivamente.

Tabela 23 – Resultados de percentual de redução do COT, DQO e DBO₅, para o efluente lácteo tratado com os diferentes processos propostos.

Efluente lácteo	% de redução COT	% de redução DQO	% de redução DBO ₅	Relação DBO ₅ /DQO
<i>in natura</i>	-	-	-	0,52
<i>in natura</i> / Biológico	43,97	62,75	58,84	0,58
<i>in natura</i> / POA	63,95	70,50	63,33	0,65
<i>in natura</i> / POA / Biológico	82,95	95,60	93,09	0,82

Após o tratamento híbrido (POA + biológico) do efluente lácteo, houve um aumento significativo na relação DBO_5/DQO em torno de 41 %, quando comparado ao tratamento do efluente *in natura* somente com o processo biológico, na qual a relação DBO_5/DQO foi de 0,58. Isso retrata muito bem, como foi importante o processo químico (POA), como pré-tratamento, pois todos os parâmetros avaliados atingiram concentrações expressivas, mas deve-se destacar a redução porcentual da DBO_5 , na qual é a variável de controle ambiental.

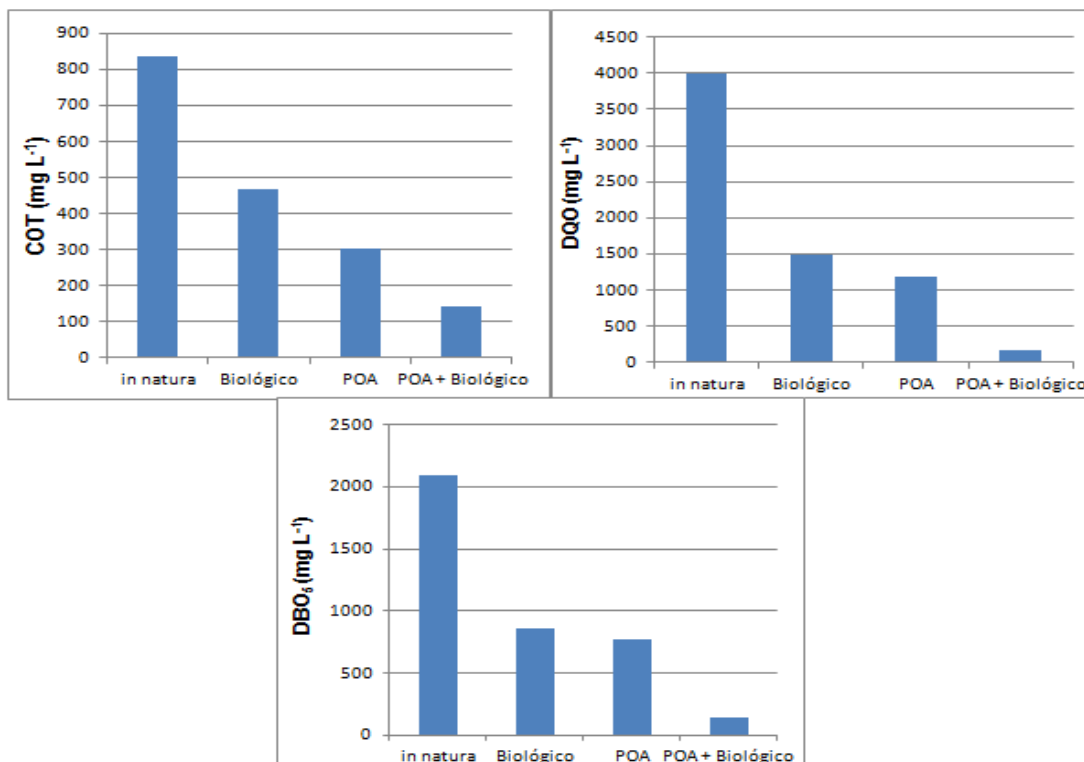
Analisando de uma forma geral os valores da Tabela 23, observa-se acentuada influência do pré-tratamento no percentual de redução tanto na concentração de COT, como nas de DQO e DBO_5 , sendo de 29,7; 35,6 e 47,0 %, respectivamente.

Como mostrado e discutido anteriormente, foi possível verificar reduções (%) significativas de COT, DQO e DBO_5 , nos dois tratamentos oxidativos (ozonização catalítica e biológica por lodo ativado). Mas os resultados após o tratamento biológico com o efluente pré-tratado com POA, ou seja, o processo oxidativo híbrido foi melhor, variando de 82,95; 95,60 e 93,09 %, respectivamente.

As reduções dos valores dos parâmetros analisados para o efluente *in natura* e após os tratamentos podem ser também visualizados pelos gráficos da Figura 49.

Ainda em relação aos valores da Tabela 23 e também nos perfis da Figura 49, é possível observar que o tratamento biológico foi capaz de reduzir o expressivo valor, após tratamento com POA, com um tempo de detenção hidráulica de 8 h (menor tempo maior custo e benefício). Isto demonstra que grande parte da carga orgânica ainda presente no efluente lácteo, após a ozonização catalítica, foi degradada pelos microrganismos presentes no lodo ativado, o que configura, também, a importante contribuição do POA (processo químico) na degradação do efluente lácteo.

Figura 49 – Valores dos parâmetros analisados no efluente *in natura* e após os tratamentos oxidativos químico e biológico.



Fonte: Próprio autor

Comparando-se os tipos de tratamento utilizados no efluente lácteo, observa-se pela Figura 49 que a contribuição do processo de ozonização catalítica foi maior quando comparado ao processo convencional (*in natura* + biológico), mostrando a eficiência do POA proposto nesse trabalho, e que o processo combinado (O_3/Fe^{2+} /Biológico) apresentou maior eficiência total (redução de 82,95 %), uma vez que utilizou-se o efluente pré-tratado quimicamente com a redução de 63,95 % de COT.

A Tabela 24 apresenta os resultados analíticos de parâmetros orgânicos e inorgânicos diversos, utilizados na caracterização do efluente de laticínio em estudo após submetido aos diferentes tratamentos propostos (Biológico, POA e POA/Biológico). Salienta-se que foi realizada uma amostragem única do efluente e este foi analisado e tratado pelos diferentes processos.

Tabela 24 – Resultados das análises físico-químicas no efluente lácteo após cada tratamento oxidativo.

Parâmetros	Resultados					
	<i>in natura</i>	Biológico	POA	POA + Biológico	CETESB Artigo 18	CONAMA 357/05 e 430/11
Cor verdadeira (Pt-Co)	62,0	25,2	12,4	4,96	-	75
pH	11,0	7,0	4,0	7,0	5,0 – 9,0	5,0 – 9,0
Turbidez (NTU)	1856	245	10,40	8,0	-	100
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	4000	1490	1180	176	-	-
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	2100	864,20	770	145	Até 60 ou remoção mínima de 80%	Remoção mínima de 60%
COT (mg O ₂ L ⁻¹)	838,8	470	302,4	143,00	-	-
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	6,20	3,90	1,80	0,38	-	20,0
N-org (mg L ⁻¹)	7,18	4,94	2,14	0,07	-	-
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	8,12	2,56	6,35	0,01	-	0,02
ST (mg L ⁻¹)	3709	1112	7047	2036	-	-
STF (mg L ⁻¹)	1490	998	4617	1947	-	-
STV (mg L ⁻¹)	2219	114	2430	89	-	-
Surfactante (mg L ⁻¹)	1,90	1,63	0,80	0,098	-	-
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	512	20,15	31,50	10,36	100	50

Legenda: (-) Não especificado

Como já destacado anteriormente, a legislação do Estado de São Paulo e Federal não apresenta um valor específico de DQO para descarte de efluentes nos corpos receptores. Entretanto, recomenda o valor de DBO < 60 mg L⁻¹ ou a eficiência mínima de redução nos processos de tratamento de no mínimo 80 %. De modo geral, em ambos os parâmetros (COT e DQO), o tratamento por ozonização catalítica não foi efetivo. Em relação a DBO₅, observa-se que o rendimento do tratamento híbrido (POA/Biológico) atingiu o limite para o descarte, ou seja, foi maior do que 80 %, sendo este valor de 93,09 %.

Outro parâmetro importante a ser analisado é a relação DBO_5/DQO . Segundo a CETESB, esta relação é diferente para os diversos resíduos, alterando-se mediante tratamento, especialmente biológico. A relação DBO_5/DQO diz muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição de determinada carga orgânica. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004), que citam que uma relação $DBO_5/DQO > 0,4$ é característica do efluente biodegradável. Desta forma, observa-se na Tabela 23 que o resultado alcançado somente por POA (Ozonização catalítica) atingiu a relação de 0,65, o que pode afirmar que somente este tratamento aumentou a biodegradabilidade do efluente lácteo (25 %). Após o tratamento híbrido (POA + Biológico) esta relação foi para 0,82, o que mostra a importância do processo de Ozonização catalítica, como pré-tratamento para o processo biológico convencional (lodo ativado), para este efluente específico.

Os resultados de cor e turbidez mostraram-se bastante satisfatórios, visto que apresentou 88,71 % de remoção da cor e 99,56 % para turbidez para o processo híbrido.

O nitrogênio amoniacal e orgânico teve um percentual de redução após o POA com valores de 70,96 e 70,19 %, respectivamente.

Os resultados de sólidos totais e voláteis apresentaram % de redução da ordem de 45 % e 95,99 % respectivamente para o sistema híbrido. Uma observação importante deve ser destacada em relação a esses parâmetros, em função da elevada concentração após o tratamento por POA. O aumento é função da alta concentração de ácido (H_2SO_4) e catalisador ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) adicionados no processo POA, na qual aumenta a concentração dos sólidos fixos. Mas, também deve-se destacar, que os reagentes utilizados no processo de ozonização catalítica não foram inibitórios para a cinética de oxidação biológica, comprovada pela alta degradação pelos microrganismos presentes na biota do lodo utilizado.

Os demais parâmetros como Fósforo Total, surfactantes e óleos e graxas apresentaram reduções maiores que 95 %.

As determinações espectrométricas dos elementos metálicos presentes no efluente *in natura* e após cada tratamento (químico e biológico), em comparação com a legislação estadual, estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Caracterização dos metais presentes no efluente in natura e após os respectivos tratamentos.

Metais	<i>in natura</i> (mg L⁻¹)	Biológico (mg L⁻¹)	POA (mg L⁻¹)	POA + Biológico (mg L⁻¹)	CETESB Artigo 18 (mg L⁻¹)
Ag	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
As	< 0,005	<0,01	< 0,01	< 0,01	0,2
B	0,005	0,034	< 0,05	0,485	5,0
Ba	< 0,01	< 0,01	0,007	< 0,01	5,0
Cd	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,2
Cr	< 0,01	< 0,01	0,003	0,018	5,0
Cu	0,024	0,015	< 0,01	0,006	1,0
Fe	1,533	0,907	879,862	1,373	15,0
Mn	0,011	0,006	0,030	0,124	1,0
Ni	0,008	0,013	0,056	0,040	2,0
Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,5
Se	0,005	0,004	< 0,005	< 0,005	0,02
Sn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	4,0
Zn	0,077	0,019	2,089	0,014	5,0
Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01

Como já discutido anteriormente, no efluente lácteo em questão, todos os metais referentes ao Artigo 18 da CETESB se encontram em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos e para descartes em corpos receptores. Após o processamento oxidativo catalítico ($O_3 + Fe^{2+}$), houve um acentuado aumento na concentração do Fe, após o tratamento com POA, onde o mesmo foi utilizado como catalisador, que em meio ácido, torna-se solúvel. O efluente após o tratamento com POA, tal qual, exceto no ajuste de pH (solução de NaOH), foi diretamente tratado com lodo ativado, e a concentração de Fe diminuiu 99,84 %, obtendo um valor de 1,373 mg L⁻¹, que se encontra dentro dos limites da legislação no estado de São Paulo.

Outros elementos, como Cu, Mn e Zn, apresentaram um pequeno aumento na concentração, após os processos oxidativos, mas nenhum atingiu o valor máximo permitido pelas legislações ambientais. Possivelmente, esses baixos aumentos nas concentrações podem ser do próprio lodo (lavagens dos tanques), e do ar atmosférico do laboratório (injeção do ar atmosférico no ozonizador e aeração do sistema biológico).

5.6.4 Resultados dos ensaios ecotoxicológicos com *Vibrio fischeri*

As amostras foram submetidas ao teste Microtox com a bactéria *Vibrio fischeri* utilizando o protocolo 81,9 % teste básico, conforme a Norma Técnica L5.227 da Cetesb e as CE_{50} – 15 min foram determinadas com auxílio do programa computacional Microtox Omni Windows Software.

A Tabela 26 mostra a diferença nos resultados obtidos nos testes de toxicidade para os diferentes processos oxidativo de tratamento estudados para a degradação do efluente lácteo em questão.

Tabela 26 – Valores de CE_{50} para *Vibrio fischeri* expostos aos diferentes tratamentos do efluente lácteo.

Efluente/ Tratamento	CE_{50} (%)	Toxicidade
<i>in natura</i>	2,514	Muito tóxica
<i>in natura</i> / Biológico	9,885	Muito tóxica
<i>in natura</i> / POA	7,632	Muito tóxica
<i>in natura</i> / POA / Biológico	11,63	Muito tóxica

Observa-se elevada toxicidade aguda para o efluente *in natura* e para todos os processos de tratamento.

O tratamento híbrido se mostrou mais eficaz. Esta toxicidade pode estar relacionada ao composto que absorve no tempo de retenção 6,5 min em CLAE. Embora tenha havido uma redução no tamanho do pico após o tratamento híbrido, este composto permanece no efluente, podendo ser um dos agentes passivos o causador da toxicidade do mesmo.

O processo de ozonização catalítica foi o que apresentou menos eficiência de diminuição do valor de toxicidade, com CE_{50} de 7,7632, possivelmente devido à formação de sub-produtos que são mais tóxicos à bactéria *V. fischeri*, que os sub-produtos formados no processo apenas por lodo ativado. De acordo com Morales (2004), a toxicidade dependerá tanto das propriedades químicas do composto, como da sua concentração, conforme a duração e frequência de exposição ao agente tóxico, e sua relação com o ciclo de vida do organismo.

A presença de agentes químicos nos ecossistemas aquáticos representa sempre um risco aos seres vivos, não existindo, na prática, o que se possa

chamar de risco zero, ou seja, 100 % de segurança de que não ocorram efeitos tóxicos quando da exposição dos organismos aos agentes químicos.

Nesse sentido, o risco que um agente químico impõe aos organismos aquáticos é avaliado por meio do julgamento científico da probabilidade de danos que suas concentrações ambientais, conhecidas ou estimadas, podem causar.

No caso de efluentes líquidos, a avaliação de risco também é pertinente, visto que esses despejos são constituídos por vários agentes químicos, lançados continuamente nos recursos hídricos. Assim, no processo de julgamento científico para avaliar o risco que um efluente impõe ao ambiente aquático são consideradas, inicialmente, sua ecotoxicidade e a sua diluição no corpo de água. Desse modo, o processo de julgamento baseia-se no conhecimento do efluente como um todo, ao invés dos agentes químicos isolados presentes na sua composição.

5.7 Avaliação econômica do processo semi-batelada com reciclo

A avaliação econômica (consumo de energia e de reagentes) do processo de tratamento do efluente lácteo, segundo a matriz fatorial fracionada 2^{4-1} , foi realizada levando-se em consideração somente o processo químico (ozonização catalítica), ou seja, não entrou nesta análise o processo físico-químico (ajuste do pH e precipitação) e o biológico.

Como detalhado anteriormente, no processo de ozonização catalítica foram utilizados os seguintes equipamentos que consomem energia: o ozonizador, uma bomba peristáltica para injeção do reagente catalítico e uma bomba de pulso utilizada para o reciclo do líquido após o rompimento da tensão superficial da espuma. O valor estimado do consumo energético destes equipamentos foi determinado por medição experimental, considerando todos os tempos otimizados de cada experimento da Tabela 17, utilizando-se o equipamento Medidor de potência e consumo da marca ICEL, modelo ME-2500 (220 V e 60 Hz), com Certificado de Conformidade nº 201111011512. A Tabela 27 apresenta os valores

determinados de energia para os equipamentos utilizados no processo batelada com reciclo, para o tempo de 30 min de reação.

Tabela 27 – Quantidade de energia consumida no processo de ozonização catalítica, para todos os experimentos, considerando o volume de 2 L de efluente lácteo e 30 min de reação.

Potência	Equipamentos (KWh)		
	Ozonizador	Bomba de pulso	Bomba peristáltica
30	0,030	0,00129	0,00134
33	0,035	0,00129	0,00134
35	0,040	0,00129	0,00134

Observando-se os valores da Tabela 27 (considerando 30 min de reação), o ozonizador é o equipamento de maior consumo energético, demandando o maior valor entre as outras variáveis (> 96 %). Desta forma, o custo do processo é significativamente dependente da potência utilizada do ozonizador.

Considerando também os insumos, tem-se uma estimativa de consumo dos seguintes reagentes, para todos os experimentos: H_2SO_4 (98 % m/m), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99 % m/m) e O_2 (99,50 %). A Tabela 28 mostra a quantidade dos reagentes, utilizados no tratamento do efluente lácteo para todos os experimentos, pelo processo ozonização catalítica, para 2 L de efluente com pH inicial 11,0 (efluente *in natura*) e tempo 30 min de reação.

Tabela 28 – Quantidade dos reagentes usados no processo de ozonização catalítica para todos os experimentos, considerando o volume de 2 L de efluente lácteo e 30 min de reação.

Experimento	H_2SO_4 98 % m/m (g)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99 % m/m (g)	O_2 (L)
1 e 19	4,50	5,03	3,75
2 e 13	4,50	10,06	15,0
3, 8 e 15	2,45	7,55	7,50
4 e 17	0,95	5,03	3,75
5 e 10	0,95	10,06	3,75
6 e 7	0,95	10,06	15,0
9 e 12	4,50	5,03	15,0
11 e 16	0,95	5,03	15,0
14 e 18	4,50	10,06	3,75

Para o cálculo final do consumo de energia e de reagentes, considerou proporcionalmente a relação custo/benefício (menor é melhor), para o tratamento de 2 L de efluente, como apresentado na Tabela 29.

Tabela 29 – Valores de consumo de energia e de reagentes por Litro de efluente lácteo tratado por processo de ozonização catalítica da duplicata dos experimentos.

Experimento	Consumo de Energia* R\$/L	Consumo de Reagentes R\$/L	Valor Total R\$/L	Redução de COT médio (%)	Relação R\$/% _{red} (10 ³)**
1 e 19	0,00651	0,07293	0,07944	61,29	1,30
2 e 13	0,00651	0,25612	0,26263	56,40	4,66
3, 8 e 15	0,00574	0,13540	0,14114	56,12	2,51
4 e 17	0,00498	0,07116	0,07614	46,11	1,65
5 e 10	0,00651	0,08560	0,09211	55,56	1,66
6 e 7	0,00498	0,25435	0,25933	49,78	5,21
9 e 12	0,00498	0,24169	0,24667	55,78	4,42
11 e 16	0,00651	0,23991	0,24642	44,73	5,51
14 e 18	0,00498	0,08737	0,09235	51,26	1,80

Legenda: *1 kWh = R\$ 0,30494 (ANEEL- Bandeirante Energia S/A); **fator para melhor avaliar a relação. Cotações: FeSO₄·7H₂O (1000 g = R\$ 5,74); Cilindro com 10000 L de O₂ = R\$ 300,00); (H₂SO₄ = 1000 g = R\$ 1,00).

Avaliando de uma forma geral os resultados da Tabela 29, observa-se que o melhor resultado do processo também é o que possui a menor relação custo/benefício. Como pode ser observado no experimento 1 e 19 da planilha de experimentos 2⁴⁻¹, que obteve 61,29 % de degradação da concentração de COT e o seu custo/benefício (1,30), é o menor dentre os outros experimentos. Outro fator relevante é que os custos dos insumos (reagentes) foram maiores em relação aos custos da energia, para todos os experimentos.

De acordo com a modelagem estatística predita com os dados obtidos no planejamento experimental fatorial, a otimização das variáveis obteve 64,03 % de redução de COT com um custo de R\$ 0,09386; visando esse melhor custo/benefício do processo, a otimização das variáveis se faz em Potência (35 W), vazão de O₂ puro (1/8 L min⁻¹), concentração de Fe²⁺ (1,0 g L⁻¹) e pH (4,0).

Em comparação, também calculou-se os custos equivalentes ao experimento do modelo matemático, com similar geração de O₃ pela alteração da potência e da vazão, sendo realizado em potência do ozonizador em 86 W, vazão

de O₂ do ar atmosférico (compressor com 8 Kgf / cm²) em 1/2 L min⁻¹, pH em 4,0 e concentração de Fe²⁺ com 1,0 g L⁻¹. As Tabelas 30 e 31 apresentam os valores gastos referentes aos reagentes e equipamentos, respectivamente.

Tabela 30 – Quantidade dos reagentes usados no processo de ozonização catalítica para o experimento modelo matemático, considerando o volume de 2 L de efluente lácteo e 30 min de reação.

Experimento	H₂SO₄ 98% m/m (g)	FeSO₄·7H₂O 99% m/m (g)
Modelo Matemático	4,50	10,06

Tabela 31 – Quantidade de energia consumida no processo de ozonização catalítica, para o experimento do modelo matemático, considerando o volume de 2 L de efluente lácteo e 30 min de reação.

Potência (W)	Ozonizador	Equipamentos (KWh)		
		Bomba de pulso	Bomba peristáltica	Compressor (8 Kgf / cm²)
86	0,08	0,00129	0,00134	0,0812

De acordo com a modelagem estatística, a otimização das variáveis obteve 63,95 % de redução de COT e 70,50 % de redução de DQO, com um custo/benefício melhor. A Tabela 32 mostra os respectivos custos da energia e reagentes do processo de ozonização catalítica no tratamento do efluente lácteo.

Tabela 32 – Valores de consumo de energia e de reagentes por Litro de efluente lácteo tratado por processo de ozonização catalítica do experimento Modelo Matemático.

Experimento	Consumo de Energia* R\$/L	Consumo de Reagentes R\$/L	Valor Total R\$/L	Redução de COT médio (%)	Relação R\$/%_{red} (10³)**
Modelo matemático	0,02495	0,0311	0,0560	63,95	0,87

Especificamente, o efluente tratado por ozonização catalítica com a utilização de ar atmosférico comprimido, ao invés de oxigênio puro do cilindro, com o similar valor de degradação (COT), gerou um custo do processo de R\$ 0,0560 / L de efluente, com um custo/benefício de 0,87. Desta forma, mesmo tendo o processo de ozonização catalítica realizado em bancada, houve uma

economia de 40,33 % no custo total do processo. Outro fator relevante é que o custo dos insumos (reagentes) foi maior (19,77 %) em relação ao custo da energia, para o experimento do modelo matemático.

Atualmente, o custo de um ozonizador industrial é de aproximadamente R\$ 48.750,00 sendo que pode produzir uma vazão mássica de 57 g h^{-1} de O_3 . Outro fator importante que esse equipamento já tem acoplado um concentrador de O_2 retirado do ar atmosférico. Segundo o fornecedor do equipamento, o consumo energético é de aproximadamente R\$ 0,98 / 500 L de efluente (incluindo o processador de oxigênio e sistema de refrigeração). Para o experimento realizado em escala de bancada, o custo energético para tratar 500 L de efluente seria de aproximadamente R\$ 12,47, aproximadamente 13 vezes mais caro quando comparado com um projeto a nível industrial.

Não é objeto do trabalho fazer uma previsão de *scale up* do processo, mas em função do custo e benefício obtido, aliado aos inúmeros benefícios mostrados com o pré-tratamento por ozonização catalítica para o processo biológico por lodo ativado, como diminuição do tempo de detenção hidráulico, menor geração de lodo, consumo de reagentes, qualidade do efluente final (eficiência e características físicas, químicas e biológicas), melhor controle das variáveis do processo biológico em função dos inúmeros e diferentes produtos, entre outros, o processo híbrido (ozonização catalítica com o biológico com lodo ativado) mostra ser viável e com qualidade do efluente final importantes para o meio ambiente.

6 CONCLUSÕES

O efluente lácteo possui uma complexidade na sua composição, que mesmo com características físicas e químicas de biodegradável, é um passivo muito tóxico.

Em função das características operacionais e químicas dos processos oxidativos, os tratamentos de efluentes possuem muitas variáveis de controle, com certa dificuldade para garantir a eficiência cinética de degradação da carga orgânica. Desta forma, o reator utilizado para a ozonização do efluente lácteo conseguiu, de uma certa forma, controlar e otimizar as variáveis utilizadas no processo batelada com reciclo, sem comprometer a eficiência do processo, em função da formação de grande quantidade de espuma como produto e seu respectivo retorno ao sistema reacional.

A ozonização catalítica do efluente lácteo obteve as maiores reduções nas % COT e DQO de 61,29 % e 70,15 %, respectivamente, para as seguintes variáveis: potência do ozonizador em 35 W, vazão de O₂ puro em 1/8 L min⁻¹, concentração de Fe²⁺ de 0,5 g L⁻¹ de efluente e pH em 4,0. Esses resultados foram obtidos e avaliados através do planejamento de experimentos fracionado de 2⁴⁻¹ e otimizados por análise estatística, cujo modelo matemático ajustado obteve 99,51 % para a variável resposta redução de COT, com todas as variáveis significativas para o processo, em destaque o pH e a potência do ozonizador.

Com o modelo matemático predito e ajustado para maximizar a redução da carga orgânica do efluente lácteo, com as variáveis potência do ozonizador (35 W), vazão de O₂ puro (1/8 L min⁻¹), concentração de Fe²⁺ (1,0 g L⁻¹ de efluente) e pH (4,0), obteve uma % de redução COT de 64,03 % com um custo de R\$ 0,09 / L de fluente.

No entanto, visando o custo/benefício do processo, utilizou-se o ar atmosférico (compressor com 8 Kgf/cm²) com similar geração de O₃ ao processo catalítico, alterando-se a potência do ozonizador em 86 W e a vazão em 1/2 L min⁻¹, obtendo 63,95 % de redução de COT e 70,50 % de redução de DQO com um custo de R\$ 0,056 / L de efluente (economia de aproximadamente 40 %).

Apenas o processo de ozonização não deu qualidade final ao efluente tratado para o descarte em água superficial. Desta forma, empregou-se o sistema

híbrido, ozonização catalítica e biológica com lodo ativado, cuja eficiência POA-SLA foi avaliada quanto a % de redução da matéria orgânica, sendo 82,95 % de COT, 95,60 % de DQO e 93,09 % DBO₅, sendo que a biodegradabilidade aumentou em 26 %.

Em função dos significativos resultados obtidos, aliando-se o tratamento por POA, baseado no processo de ozonização catalítica, com o sistema biológico (SLA), pode-se dizer que este sistema híbrido apresentou expressivo potencial de aplicação para o tratamento do efluente lácteo, concomitantemente sob os aspectos eficiência e custo, sendo o produto final adequado às características dos parâmetros de controle estabelecido pelo artigo 18 (CETESB), viabilizando, assim, o seu descarte.

Como abordagem geral, em função aos resultados de toxicidade, pode ser observado que mesmo com a alta taxa de degradação (DQO, DBO₅ e COT) para o efluente tratado quimicamente e biologicamente, os valores mostram ainda se enquadrar como muito tóxico. Ou seja, mesmo o efluente lácteo não pertencer ao grupo dos recalcitrantes ($DBO/DQO < 0,25$), pelo contrário, é facilmente oxidado química e biologicamente, há ainda substâncias tóxicas (nocivas ao ser vivo) no efluente, que deve ser investigado.

Desta forma, a conscientização dos órgãos fiscalizadores e toda a política da gestão ambiental (leis e respectivas sanções) dada ao controle dos descartes em água superficiais, no amplo aspecto estadual e federal, devem ser muito mais rigorosos e restritivos, e não somente se utilizar de um mero número de referência (redução de 80 % da DBO) para controlar o descarte que ocorrem diariamente nos rios e mares.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, W. J. Aquatic toxicology testing methods. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. (eds.). **Handbook of ecotoxicology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995.
- ALMEIDA, E. S. **Tratamento do efluente da indústria de queijos por processos biológicos e químicos**. 2004. 81f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewater – a review. **Environ. Technology**, v. 22, p.409-427. 2001.
- AMAT, A. M.; ARQUES, A.; LÓPEZ, F.; MIRANDA, M. A. Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. **Solar Energy**, v.79, n. 4, p. 393-401, 2005.
- ANDRADE, L. H. de. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nano filtração visando o reuso**. 2011. 214 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- APHA-AWWA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington, 1998.
- 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 térmica). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 295-304, 2006.
- ARAÚJO, A. L. **Tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel por processo combinado com reagente fenton e lodos ativados**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- ARSLAN, I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B85, p.229-241, 2001.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater** (APHA, AWWA), 19th ed., WPCF, New York, 1995.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th Edition. Washington. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington – DC, EUA. 2005.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v.26, p.76-86, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). BR12713: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphniaspp* (Crustacea, Cladocera), Rio de Janeiro, 2004a.

_____. **NBR15088**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes, 2^a. ed., Rio de Janeiro, 2004b.

_____. **NBR12648**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*), 2^a. ed., Rio de Janeiro, 2005a.

_____. **NBR13373**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphniaspp* (Crustacea, Cladocera), 2^a. ed., Rio de Janeiro, 2005b.

BANU, J. R.; ANADAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I. T. Treatment of dairy wastewater using anerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy**, v. 82, n. 9, p. 812-819, 2008. In press.

BARROS NETO, B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora UNICAMP: Campinas, 2007.

BELTRAN-HEREDIA, J. El al., Treatment of Black-olive wastewaters by ozonization and aerobic biological degradation, **Water Research**, v.34, n.14, p.3515-3522, 2000.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.

BRASIL. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n. 370, de 4 de setembro de 1997. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade do leite UHT (UAT). **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 172, 8 set. 1997. Seção I.

_____. Resolução CONAMA n° 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar.

2005. Seção I, p. 58-63. Disponível em: Disponível em: < www.mma.gov.br/port/conama/res05/res35705.pdf >. Acesso em: julho de 2014.

_____. Resolução CONAMA nº 430, 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 maio, 2011. Seção I, p. 89. Disponível em: Disponível em: < www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646pdf >. Acesso em: julho de 2014

BÉLTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. **Water Research**, v. 39, p. 3553-3564, 2005.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp Mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. **Water Research**, vol.39, p.3763-3772. 2005.

BLUM, J. L. **Bio- and chemi-luminescent sensors**. Cingapura: World Scientific, 1997.

BURTON, G. L.; MACPHERSON, C. Sediment toxicity testing issues and methods. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON Jr., G. A.; CAIRNS Jr., J. (eds.) *Handbook of Ecotoxicology*. Boca Raton. Lewis Publishers. London, 1995.

BRIÃO, V. B; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 134-138, 2007.

BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014, 219p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

BRITZ, T. J.; VAN SCHALKWYK C.; HUNG Y. Treatment of dairy processing wastewaters. **Waste Treatment on the food processing Industry**, p. 1-28, 2006.

BRITZ, T. J.; LAMPRECHT, C.; SIGGE, G. O. Dealing with environmental issues. In: BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. .K. (coord). **Advanced dairy science and technology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. cap. 2, p. 35-75.

BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. K. (coord). **Advanced dairy science and technology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. cap. 2, p. 35-75.

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

BYLUND, G. **Dairy Processing Handbook**. Sweden: Tetra Pak Processing System, 1995.

CAMMAROTA, M. C.; TEIXEIRA, G. A., FREIRE, D. M. G. Enzymatic pre-hydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high oil contents. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 1591-1595, 2001.

CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2195-2210, 2006.

CANTON, C.; ESPULGAS, S.; CASADO, J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.43, p.139–149, 2003.

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.

CARTA-ESCOBAR, F.; PEREDA-MARÍN, J.; ÁLVAREZ-MATEOS, P.; ROMERO-GUZMÁN, R.; DURÁN-BARRANTES, M. M.; BARRIGA-MATEOS, F. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, p. 183-191, 2004.

Centro de Inteligência do Leite, 2006. Disponível em: <<http://www.cileite.com.br/?q=node/28>> Acesso em: 10 ago. 2013.

CHIPASA, K. B.; MECHZYKA, K. Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes. **Industrial Microbiology Biotechnology**, v. 33, p. 635-645, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Norma técnica L5.228**. Teste de toxicidade aguda utilizando *Spirillumvolutans*: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1988.

_____. **Norma técnica L5.019**. Água – teste de toxicidade aguda em peixes; método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1990.

_____. **Norma técnica L5.020**. Água - teste de toxicidade com *Chlorellavulgaris*: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1991a.

_____. **Norma técnica L5.021.** Água do mar – teste de toxicidade aguda com *Artemia*: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1991b.

_____. **Norma técnica L5.018.** Água – teste de toxicidade aguda com *Daphniasimilis*Claus, (Cladocera, Crustacea): método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1994a.

_____. **Norma técnica L5.022.** Água – avaliação de toxicidade crônica, utilizando *Ceriodaphniadubia*Richard, (Cladocera, crustacea): método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1994b.

_____. **Norma técnica L5.227.** Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio*fischeri: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 2003.

_____. **Variáveis de Qualidade das Águas.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#dbo>>, Acesso em: 14 set. 2014.

CORTÉS, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; GRACIA, R.; OVELLEIRO, J. L. Comparative Efficiency of the Systems O₃/High pH And O₃/catalyst for the Oxidation of Chlorobenzenes in Water. **Ozone science & engineering**, n. 22, p. 415-426, 2000.

COSTA, E. N. **Influência do tratamento térmico sobre os ácidos graxos do leite bovino.** 2011. 47f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia, 2011.

D'ALMEIDA, M. L. O, VILHENA, A. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado.** São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000. 370 p.

DEGANI, A. L. G; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: breve ensaio. **Química Nova**, n.7, p.21-25,1998.

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

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DI IACONI, C.; LÓPEZ, A.; RAMADORI, R.; PASSINO, R. Tannery wastewater treatment by sequencing batch biofilm reactor. **Environ. Sci. Technology.**, v.37, p.3199-3205. 2003.

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

FARIA, E. A.; RODRIGUES, I. C.; BORGES, R. V. **Estudo do impacto ambiental gerado nos corpos d'água pelo efluente da indústria de laticínio em Minas**

Gerais. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente)- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

FARRELL JR, H. M.; MALIN, E. L.; BROWN, E. M.; QI, P. X. Casein micelle structure: What can be learned from milk synthesis and structural biology? **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 11, p. 135-147, 2006.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FOX, P. F.; BRODKORB, A. The casein micelle: Historical aspects, current concepts and significance. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 677-684, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FREIRE, R. S.; KUNS, A.; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone. **Environmental Technology**, v. 21, n. 6, p. 717-721, 2000.

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Remediation and Toxicity Removal from Kraft E1 Paper Mill Effluent by Ozonation, **Environmental Technology**, v. 22, n. 8, p. 897-904, 2001.

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 2007.

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, 2005.

GIROTTI, S. Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria. **Analytica Chimica Acta**, v. 608, p.2-29, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. . A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. **Advanced Environmental Research**. v.8, n. 3-4, p. 501-551, 2004a.

_____ A review of imperative technologies for wastewater treatment II. Hybrid methods. **Advanced Environmental Research**. v.8, n. 3-4, p. 553-597, 2004b.

GOMES, L. A. **Análise técnica e econômica de filtro anaeróbio utilizado para o tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de laticínios**- estudo de caso. 2006, 117f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water**, WILEY-VCH, 2000 p. 189.

GRACIA, R.; ARAGUES, J.L.; OVELLEIRO, J.L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their Ozonation by-products. **Ozone Sci. Eng.** V.18, p.195,1996.

GUZEL-SEYDIM, Z. B.; GREENE, A. K.; SEYDIM, A. C. Use of ozone in food industry. **Lebensm-Wiss.u.-Technology**, v. 37, p. 453-460, 2004.

HANSEN, A. P.; SAAD, S.; JONES, V. A.; CARAWAN, R. E. Analysis of lipids in dairy wastewaters. **Journal of Dairy Science**, v. 59, n. 7, p. 1222-1225, 1977.

HOFFMANN, H., PLATZER, C. Aplicação de imagens microscópicas do lodo ativado para a detecção de problemas de funcionamento das estações de tratamento de esgotos na Alemanha. In: SEMINÁRIO DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO SANEAMENTO, **Anais.**, 2000. Universidade Federal do Espírito Santo, p. 108-120.

HU, Z; GRASSO, D. Water analysis: chemical oxygen demand . In: P. WORSFOLD; C. POOLE (eds). *Encyclopedia of analytical science* 2.ed. New York: Elsevier Academic Press, p. 325-330, 2005.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. **Pesquisa pecuária municipal**. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br> >. Acesso em 23 de maio. 2015.

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.

JENNESS, J. Composition and characteristics of goat milk: review 1968-1979. **Journal of Dairy Science**.v. 63, n. 10, p. 1605-1630, 1980.

JOHNSON, B. T.. Microtox® Acute Toxicity Test. In: BLAISE, C.; FÉRARD, J.-F. **Small-scale freshwater toxicity investigations**. The Netherlands: Springer, 2005. p. 69-105.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, v. 31, p.1013-1020, 1997.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004. 289 p.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The effects on Fenton's reagent pre-treatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. **Water Res.**, v.33, p. 2561. 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KURNIAWAN; T. A.; LO, Wai-hung; CHAN, Gilbert Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 80-100, 2006.

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.

LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, p. 61-72, 1999.

LIMA, A. C. A. **Gerenciamento e controle de poluição**. Curso de Especialização em Gestão Ambiental, CEUCLAR, 2005.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação de demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. **Revista Analytica**, n. 25, p. 52-57, 2006.

LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

LIVNEY, Y. D. Milk proteins as vehicles for bioactives. **Current Opinion in Colloid & Interfaces Science**, Israel, v. 15, p. 73-83, 2010.

LOURES, C. C. A.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SAMANAMUD, G. R. L.; SOUZA, A. L.; SALAZAR, R. F. S.; PEIXOTO, A. L. C.; GUIMARÃES, O. L. C. Performance evaluation of photo-fenton and fenton processes for dairy effluent treatment. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 280-288, 2013.

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUERÊDO, D. V.; FERREIRA, P. E. **Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios**. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223 p.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MASTIN, B. J.; SHERRARD, R. M.; RODGERS Jr, J. H.; SHAH, Y. T. Hybrid cavitation/constructed wetland reactors for treatment of chlorinated and non-chlorinated organics. **Chem. Eng. Technology**, v.24, p.97. 2001.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**., v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, p. 160, 2002.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**., v. 37, p. 1-15, 2002.

MAGALHÃES, D. P.; FILHO, A. S. F. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. Oecol. Bras.**, v.12, n.3, p.355-381, 2008.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**, 8th ed. Boca Raton: CRC Press: 2005.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p.321-327.1997.

MARSILI, R. T.; OSTAPENKO, H.; SIMMONS, R. E.; GREEN, D. E. High performance liquid chromatographic determination of organic acids in dairy products. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 1, p. 52-57, 1981.

MENDES, A. A.; PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F. Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodegradation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 32, p. 185-190, 2006.

MERTEN, G. H. MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n.4, 2002.

METCALF; EDDY; STENSEL, H. D.; BURTON, F. L.; TCHOBANOGLOUS, G. **Waste Engineering**, New York: McGraw Hill, p. 1334, 2003.

MÖBIUS, C. H.; CORDES-TOLLE, M. Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.2-3, p. 245-250. 1997.

MOKFIENSKI, J. J. **Alternativas para remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de branqueamento**. Monografia apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, Brasil, 2004.

MONTGOMERY, C. D.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2.ed. São Paulo: LTC, 2003.

MORALES, G. C. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de águas estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. México **Centro internacional de investigaciones para el desarrollo**: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), 2004. 189p.

MOUNTEER, A. H.; MOKFIENSKI, J. J. Removal of recalcitrant organic matter in kraft pulp bleaching effluents by ozone (in Portuguese). **O Papel**, v. 66, n.3, p.64-70. 2005.

MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com processos biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. Campinas. 160 f. 1999. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP, Campinas, 1999.

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, Brasil, 2006.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MOREIRA, A. C. F., 2007. **Projeto experimentalista para sistemas de tratamento de águas residuárias provenientes de indústrias de Laticínios**. Modelo experimental aplicado à indústria de laticínio. UNICAMP, Campinas-SP (Tese de Doutorado).

NEVES, M. F. **Mapeamento do Sistema Agroindustrial do leite**. Projeto da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, Câmara Setorial de Leite e Derivados, 2005.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p.33-50, 2003.

NI, C. H.; CHEN, J. N.; YANG, Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. **Water Science Technology**, v. 47, n. 1, p. 77-82, 2002.

NISHIJIMA, W.; FAHMI, H.; MUKAIDANI, T.; OKADA, M. DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment. **Water Res.**, vol.37, p.150. 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; 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.

NUNES-HALLDORSON, V. S.; DURAN, N. L. Bioluminescent Bacteria: *Lux* Genes as Environmental Biosensors. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.34,

p.91-96, 2003.

OLIVEIRA, A. N. Características de composição do leite e métodos de análise. Escola de Veterinária da Universidade Federal de Goiás, 2004.

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)- Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT. São Paulo, 2009.

ORHON, D.; GÖRGÜN, E.; GERMIRLI, F.; ARTAN, N. Biological treatability of dairy wastewaters. **Water Research**, v. 27, n. 4, p. 625- 633, 1992.

O'SHEA, T. M. Magnesium Promotes Flagellation of *Vibrio fischeri*. **Journal of Bacteriology**, v. 187, n. 6, p.2058-2065, 2005.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR, Curitiba, 2004.

PAIVA, T. C. B. Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose. 1999. 198f. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP, Campinas, 1999.

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.

PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water:** catalytic and technological aspects. Lusane. Thesis (Docteurès sciences techniques) - École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL.2001

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 131-144, 2002.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environment International**, v. 32, p.265-268, 2006.

PATTNAK, 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.

PEIRANO, M. M. F. Tratamento de efluentes em laticínios. **Revista Leite e Derivados**, n. 21, 1995.

PEIXOTO, A. L. C. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}** . 2008. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 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.

PERA-TITUS, M. P.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B.**, v. 47, p.219-256, 2004.

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

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, H. D.; MANSILLA, H. D.; DURAN, N. Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. **Chemosphere**, v. 36, p. 2119-2133, 1998.

PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F.; FURIGO JR, A. **Hidrolise enzimática do efluente proveniente de frigorífico avícola utilizando lipase de *Candida rugosa***. SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES,14. 2003, Florianópolis, **Anais**, Florianópolis; Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

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

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S., Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PIEIDADE, A. L. F.; FURLEY, T. H.; FILHO, A. O. Avaliação da contaminação da região do entorno do emissário da Aracruz Celulose por compostos organoclorados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP, 36, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2003. 1 CD-ROM.

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. **Caracterização de Águas Residuárias / Medidas de Nitrogênio e Fósforo**. 1996, 29p. (apostila).

_____. **Caracterização de Águas Residuárias / Metais Pesados**. 1996, 15p. (apostila).

_____. **Caracterização de Águas Residuárias / Oxigênio Dissolvido e Medidas de Matéria Orgânica.** 1996, 52p. (apostila).

_____. **Caracterização de Águas Residuárias / Sólidos.** 1998, 11p. (apostila).

PRADO, M. C. do; CABANELLAS, C. F. G., 2008. **Eficiência do sistema alagado construído no tratamento de efluentes de laticínios em relação aultrafiltração e filtro biológico**, JORNADA CIENTÍFICA, 1 e FIPA do CEFET, 6. Bambuí, Bambuí-MG.

RACHWAL, A.J.; FOSTER, D. M.; HOLMES, M. Combining Ozone/Advanced Oxidation and Biological Filtration Processes for Organics Removal from Water. In: **PROCEEDINGS WATER QUALITY TECHNOLOGY**. Conference Toronto, 1992. Ontario.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology.** Washington, 1985. 665p.

RASTOGI, S.; RATHEE,P.; SAXENA, T. K.; MEHRA, N. K.; KUMAR, R. DBO analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min. **Current Applied Physics**, n. 3, p. 191-194, 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.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**,v. 86, n.1-2, p. 69-77, 2009.

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

RIBO, J. M.; Interlaboratory comparison studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay. **Environmental Toxicology and Water Quality**, v. 12, p. 283–294, 1997.

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.

RUAS, D. B. **Combinação de tratamentos químico e biológico para a remoção de DQO recalcitrante em efluentes industriais.** 2005. Relatório Final de Iniciação Científica PIBIC/CNPq apresentado à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, Brasil.

RUAS, D. B.; MOUNTEER, A. H.; LOPES, A. C.; GOMES, B. L.; BRANDÃO, F. D.; GIRONDOLI, L. M. Combined chemical biological treatment of bleached

eucalypt Kraft pulp Mill effluent. **Water Science and Technology**, v.55, n.6, p.143-150. 2007.

SÁ, F. V.; BARBOSA, M. **O leite e os seus produtos**. 5.ed. Lisboa, Portugal: Clássica, 1990. 519p.

SALAZAR, R. F. S; IZÁRIO FILHO, H. J. Aplicação de Processo Oxidativo baseado em Fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{solar}}$) para pré-tratamento de afluentes lácteo. **AUGM_DOMUS**, v. 1, p. 27-44, 2009.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. 2009, 210f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SAMANAMUD, G. L. R.; LOURES, C. C. A.; SOUZA, A. L.; SALAZAR, R. F. S.; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H. J. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dairy Wastewater Using Immobilized ZnO. **International Review of Chemical Engineering**, v. 2, p. 1-8, 2012.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PERINGER, P.; PULGARIN C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B. Environmental**, v. 40, n. 3, p.231-46, 2003.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**, v. 14, n. 2, p. 88-103, 1995.

SGARBIERI, V. C. Propriedades fisiológicas-funcionais das proteínas do soro de leite. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, p. 397-409, 2004.

_____.Revisão: Propriedades Estruturais e Físico Químicas das Proteínas do Leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, p. 43-56, 2005.

SILVEIRA, D. S. A. **Minimizando a matéria orgânica recalcitrante em efluentes industriais**. 2006. Relatório Final de Iniciação Científica PIBIC/CNPq apresentado à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, Brasil.

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

SPERLING, M.V. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias e lodos ativados**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- DESA. Universidade de Minas Gerais - UFMG, 1997.

STRYDOM, J. P.; Britz, T. J.; Mostert, J. F. Two-phase anaerobic digestion of three different dairy effluents using a hybrid bioreactor. **Water SA**, v. 23, n. 2, p. 151-155, 1997.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos Oxidativos Avançados**. 2002. (Tese de Doutorado em Engenharia Civil) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, 2002.

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.

TOMMASO G.; RIBEIRO R.; OLIVEIRA C.; STAMATELATOU K.; ANTONOPOULOU G.; LYBERATOS G. Clean strategies for the management of residues in dairy industries. In: Sobral PJAS, McElhatton A. **Novel technologies in food science: their impact on products, consumer trends and the environment**. New York: Springer; 2011, p.381-412

TORMO, M.; IZCO, J. M. Alternative reversed-phase high-performance liquid chromatography method to analyze organic acids in dairy products. **Journal of Chromatography A**, v. 1033, p. 305-310, 2004.

URBANCZYK, H. et al. Reclassification of *Vibrio fischeri*, *Vibrio logei*, *Vibrio salmonicida* and *Vibrio wodanis* as *Aliivibrio fischeri* gen. nov., comb. nov., *Aliivibrio logei* comb. nov., *Aliivibrio salmonicida* comb. nov. and *Aliivibrio wodanis* comb. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 57, p.2823-2829, 2007

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. **Foreign Agricultural Service**. Disponível em: < <http://www.fas.usda.gov>>. Acesso em 28 de abril. 2015.

VAZOLLÉR, R., F.; GARCIA, M, A., R.; GARCIA, A., D.; NETO, J. C. **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (Série Manuais), 1989

VEISSEYRE, R. **Lactologia técnica: composición, recogida, tratamiento y transformación de leche**. 2.ed. Zaragoza: Acribia, 629p., 1988.

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Influence of the content of fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewater. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 231-239, 2000.

VILLA, R. D.; 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.

VYMAZAL, J. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 1, p. 1-17, 2009.

VOGEL, A. I. **Química analítica quantitativa**. 5. ed.Sao Paulo: Guanabara Koogan, 1981.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**, 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. v.4.

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.

WALSTRA, P.; ENNESS, R. **Dairy chemistry and physics**. Nova York: John Wiley & Sons, 1984.

YOO, H.; CHO, S.; KO, S. Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. **Journal Environmental Science Health A**, v.36, p. 39-44, 2001.

YOON, J.; CHO, S.; CHO, Y.; KIM, S. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. **Water Science Technology**, v.38, p.209-211, 1998.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: RiMA: 2006.

ZIYANG, L.; YOUCAI, Z.; TAO, Y.; YU.S.; HUILI,C.; NANWEN, Z.; RENHUA, H. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of Total Environment**, v. 407, p. 3385-3391, 2009.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Process parameter development for ozonization of kraft pulp mill effluents. **Water Science and Technology**, v.35, n.2-3, p.251-259, 1997.

ANEXO A
ARTIGO 18 CETESB

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 e 9,0;

II - temperatura inferior a 40°C;

III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL/L, em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - substâncias solúveis em hexana até 100 mg/L;

V - DBO 5 dias, 20°C no máximo de 60 mg/L. 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%;

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

a) Arsênico - 0,2 mg/L;

b) Bário - 5,0 mg/L;

c) Boro - 5,0 mg/L;

d) Cádmio - 0,2 mg/L;

e) Chumbo - 0,5 mg/L;

f) Cianeto - 0,2 mg/L;

g) Cobre - 1,0 mg/L;

h) Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;

i) Cromo total - 5,0 mg/L;

j) Estanho - 4,0 mg/L;

k) Fenol - 0,5 mg/L;

l) Ferro solúvel - (Fe^{2+}) - 15,0 mg/L;

m) Fluoretos - 10,0 mg/L;

n) Manganês solúvel - (Mn^{2+}) - 1,0 mg/L;

o) Mercúrio - 0,01 mg/L;

p) Níquel - 2,0 mg/L;

q) Prata - 0,02 mg/L;

r) Selênio - 0,02 mg/L;

s) Zinco - 5,0 mg/L.

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

VIII - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média diária.

§ 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 individualizadas, 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.

§ 4º - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, a CETESB poderá autorizar o lançamento com base em estudos de impacto ambiental, realizada pela entidade responsável pela emissão, fixando o tipo de tratamento e as condições desse lançamento.

ANEXO B
Resolução CONAMA 357/05
Das Águas Doces - Classe 1

Art. 14. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.

b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

e) corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;

f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverão ser obedecidos os padrões de qualidade de balneabilidade, previstos na Resolução CONAMA no 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A E. Coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

h) DBO 5 dias a 20°C até 3 mg O₂/L;

i) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg O₂/L;

j) turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);

l) cor verdadeira: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/L; e

m) pH: 6,0 a 9,0.

II - Padrões de qualidade de água:

Parâmetros:

Clorofila α - 10 $\mu\text{g/L}$;

Densidade de cianobactérias - 20000 cel/mL ou 2 mm³/L;

Sólidos dissolvidos totais - 500 mg/L.

Parâmetros inorgânicos:

Alumínio dissolvido - 0,1 mg/L;

Antimônio - 0,005 mg/L;

Arsêno total - 0,01 mg/L;

Bário total - 0,7 mg/L;

Berílio total - 0,04 mg/L;

Boro total - 5,0 mg/L;

Cádmio total - 0,001 mg/L;

Chumbo total - 0,01 mg/L;

Cianeto livre - 0,005 mg/L;

Cloreto total - 250 mg/L;

Cloro residual total (combinado + livre) - 0,01 mg/L;

Cobalto total - 0,05 mg/L;

Cobre dissolvido - 0,009 mg/L;

Cromo total - 0,05 mg/L;

Ferro dissolvido - 0,3 mg/L;

Fluoreto total - 1,4 mg/L;

Fósforo total (ambiente lântico) - 0,02 mg/L;

Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 a 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico) - 0,025 mg/L;

Fósforo total (ambiente lótico e tributários diretos de ambientes intermediários) - 0,1 mg/L;

Lítio total - 2,5 mg/L;

Manganês total - 0,1 mg/L;

Mercúrio total - 0,0002 mg/L;

Níquel total - 0,025 mg/L;

Nitrato - 10 mg/L;

Nitrito - 1,0 mg/L;

Nitrogênio amoniacal total - 20,0 mg/L;

Prata total - 0,01 mg/L;

Selênio total - 0,01 mg/L;

Sulfato total - 250 mg/L;

Sulfeto (H₂S não dissociado) - 0,002 mg/L;

Urânio total - 0,02 mg/L;

Vanádio total - 0,1 mg/L;

Zinco - 5,0 mg/L.

Parâmetros Orgânicos:

Acrilamida - 0,5 µg/L;

Alaclaro - 20 µg/L;

Aldrin + Dieldrin - 0,005 µg/L;

Atrazina - 2µg/L;

Benzeno - 0,005 mg/L;

Benzo(a)antraceno - 0,05µg/L;

Benzo(a)pireno - 0,05µg/L;

Benzo(b)fluoranteno - 0,05µg/L;

Benzo(k)fluoranteno - 0,05µg/L;

Carbaril - 0,02µg/L;

Clordano (cis + trans) - 0,04µg/L;

2-Clorofenol - 0,1µg/L;

Criseno - 0,05µg/L;

2,4-D - 4,0µg/L;

Demeton (Demeton-O + Demeton-S) - 0,1µg/L;

Dibenzo(a,h)antraceno - 0,05µg/L;

1,2-Dicloroetano - 0,01mg/L;

1,1-Dicloroetano - 0,003mg/L;

2,4-Diclorofenol - 0,3µg/L;

Diclorometano - 0,02 mg/L;

DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD) - 0,002µg/L;

Dodecacloropentaciclodecano - 0,001µg/L;

Endossulfan - 0,056µg/L;

Endrin - 0,004µg/L;

Estireno - 0,02mg/L;

Etilbenzeno - 90,0µg/L;

Fenóis totais (reação com 4-aminoantipirina) - 0,003 mg/L;

Glifosato - 65µg/L;

Gution - 0,005µg/L;

Heptacloro epoxide + Heptacloro - 0,01 µg/L;
Hexaclorobenzeno - 0,0065 µg/L;
Indeno(1,2,3-cd)pireno - 0,05 µg/L;
Lindano - 0,02 µg/L;
Malation - 0,1 µg/L;
Metolacloro - 10 µg/L;
Metoxicloro - 0,03 µg/L;
Paration - 0,04 µg/L;
PCBs - Bifenilaspolicloradas - 0,001 µg/L;
Pentaclorofenol - 0,009 mg/L;
Simazina - 2,0 µg/L;
Substâncias tensoativas (LAS - reação com azul de metileno) - 0,5 mg/L;
2,4,5-T - 2,0 µg/L;
Tetracloroeto de carbono - 0,002 mg/L;
Tetracloroetano - 0,01 mg/L;
Tolueno - 2,0 µg/L;
Toxafeno - 0,01 µg/L;
2,4,5-TP - 10,0 µg/L;
Tributilestanho - 0,063 µg/L;
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB) - 0,02 mg/L;
Tricloroetano - 0,03 mg/L;
2,4,6-Triclorofenol - 0,01 mg/L;
Trifluralina - 0,2 µg/L;
Xileno - 300 µg/L.

III - Nas águas doces onde ocorrer pesca ou cultivo de organismos, para fins de consumo intensivo, além dos padrões estabelecidos no inciso II deste artigo, aplicam-se os seguintes padrões em substituição ou adicionalmente:

Parâmetros Inorgânicos:

Arsênio total - 0,14 µg/L.

Parâmetros Orgânicos:

Benzidina - 0,0002 µg/L;

Benzo(a)antraceno - 0,018 µg/L;

Benzo(a)pireno - 0,018 µg/L;

Benzo(b)fluoranteno - 0,018µg/L;
Benzo(k)fluoranteno - 0,018µg/L;
Criseno - 0,018µg/L;
Dibenzo(a,h)antraceno - 0,018µg/L;
3,30Diclorobenzidina - 0,028µg/L;
Heptacloroepóxido + Heptacloro - 0,000039µg/L;
Hexaclorobenzeno - 0,00029µg/L;
Indeno(1,2,3-cd)pireno - 0,018µg/L;
PCBs - Bifenilaspolicloradas - 0,000064µg/L;
Pentaclorofenol - 3,0µg/L;
Tetracloroeto de carbono - 1,6µg/L;
Tetracloroeteno - 3,3µg/L;
Toxafeno - 0,00028µg/L;
2,4,6-Triclorofenol - 2,4µg/L.

ANEXO C
Resolução CONAMA 357/05
Das Águas Doces - Classe 2

Art 15. Aplicam-se às águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1 previstos no artigo anterior, à exceção do seguinte:

I - não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

II - coliformes termotolerantes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecida a Resolução CONAMA no 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 (seis) amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A E. coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

III - cor verdadeira: até 75 mgPt/L;

IV - turbidez: até 100 UNT;

V - DBO 5 dias a 20°C até 5 mg O₂/L;

VI - OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg O₂/L;

VII - clorofila a: até 30 µg/L;

VIII - densidade de cianobactérias: até 50000 cel/mL ou 5 mm³/L;

IX - fósforo total:

a) até 0,030 mg/L, em ambientes lênticos;

b) até 0,050 mg/L, em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico.

ANEXO D
Resolução CONAMA 430/11
Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem 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 no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L 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 vez 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;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes;

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 efluentes:

Parâmetros inorgânicos:

Arsênico - 0,5 mg/L;

Bário - 5,0 mg/L;

Boro - 5,0 mg/L;

Cádmio - 0,2 mg/L;

Chumbo - 0,5 mg/L;

Cianeto total - 1,0 mg/L;

Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) - 0,2 mg/L;
Cobre - 1,0 mg/L;
Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;
Cromo trivalente - 1,0 mg/L;
Estanho - 4,0 mg/L;
Ferro dissolvido - 15,0 mg/L;
Fluoreto - 10,0 mg/L;
Manganês solúvel - (Mn²⁺) - 1,0 mg/L;
Mercúrio - 0,01 mg/L;
Níquel - 2,0 mg/L;
Nitrogênio amoniacal total - 20,0 mg/L;
Prata - 0,10 mg/L;
Selênio - 0,30 mg/L;
Sulfeto - 1,0 mg/L;
Zinco - 5,0 mg/L.

Parâmetros orgânicos:

Benzeno – 1,2 mg/L;
Clorofórmio - 1,0 mg/L;
Dicloroetano - 1,0 mg/L;
Estireno - 0,07 mg/L;
Etilbenzeno - 0,84 mg/L;
Fenóis (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) - 0,5 mg/L;
Tetracloroeto de carbono - 1,0 mg/L;
Tricloroetano - 1,0 mg/L;
Tolueno - 1,2 mg/L;
Xileno - 1,6 mg/L.

§ 1o Os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo.

§ 2o Os efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução.

§ 3o Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III desta Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo:

I - ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; e

II - ser lançados diretamente após tratamento especial.

ANEXO E
Demanda Química de Oxigênio (DQO)
Alto teor (200 – 2000 mgO₂/L)
(StandardMethods)

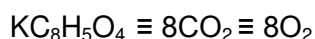
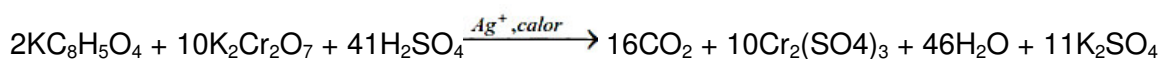
Preparação dos reagentes:

Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 2 horas, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 4,9139 g, para o preparo de K₂Cr₂O₇ 1,0 Eq/L. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 100 mL. As soluções foram homogeneizadas e estocadas em frasco âmbar, devido à fotodegradabilidade do dicromato.

Sulfato ácido de prata (H₂SO₄/Ag₂SO₄) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 6,8367 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄). A massa foi transferida para um frasco âmbar contendo 1,0 L ácido sulfúrico (H₂SO₄ 98 % m/m) e, como a dissolução é lenta, convêm deixar em repouso por no mínimo 24 horas para que ocorra a solubilização total do sal de prata. A solução foi estocada em frasco âmbar.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva analítica do método, foi utilizada uma solução padrão de biftalato de potássio (BFK). A reação química e o cálculo da massa do padrão estão descritos a seguir:



$$204,22 \text{ g} \text{ ----- } 256 \text{ g}$$

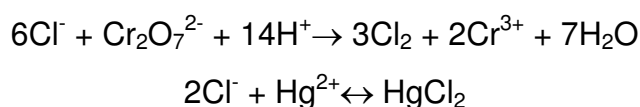
$$x \text{ ----- } 2000 \text{ mg/L O}_2$$

$$x = (2000 \text{ mg}) \cdot (204,22 \text{ g}) / (256 \text{ g}) = 1595,46 \text{ mg/L de BFK}$$

Solução padrão de biftalato de potássio (BFK) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 1 hora, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 1,5962 g do sal, proveniente do dessecador, para os padrão de 1596,2 mg/L de BFK. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Controle de interferentes:

Sulfato de mercúrio – Os íons mercúrio (Hg^{2+}) proveniente do sal foi utilizado para o controle das interferências do cloreto. A interferência dos íons cloreto e a eliminação da mesma estão descritas nas reações a seguir:



Procedimento de digestão:

A metodologia analítica para padrões ou amostras é realizada por uma adição sequencial de reagentes. Aos tubos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio (HgSO_4 PA), 2,5 mL da solução de sulfato ácido de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$), 0,5 mL da solução de dicromato de potássio 1,0 Eq/L, 0,3 mL de água deionizada e, por último, 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 °C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas espectrofotométricas de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

Dados para curva analítica:

Cálculo da diluição do BFK na amostra inserida ao tubo da DQO alto teor:

$$(CV)_{\text{reagente}} = (CV)_{\text{amostra}}$$

$$(2000,92 \text{ mg/L O}_2) \cdot (0,0002 \text{ L}) = C_{\text{amostra}} \cdot (0,002 \text{ L})$$

$$C_{\text{amostra}} = 200,092 \text{ mg/L O}_2$$

Assim, foi possível determinar as concentrações de O_2 a ser expressas de acordo com os volumes adicionados efetuando o cálculo das respectivas diluições amostrais com água, conforme a Tabela C1.

Tabela C1 – Volume adicionado de padrão de biftalato, concentração do padrão de biftalato de potássio e da equivalência química de oxigênio utilizados na curva analítica.

Volume adicionado ao tubo (mL)		Concentração		Absorbância
H ₂ O (deionizada)	BFK	BFK (mg/L)	O ₂ (mg/L)	
2,0	0,0	—	—	—
1,8	0,2	159,62	200,09	0,061
1,7	0,3	239,43	300,14	0,093
1,6	0,4	319,24	400,18	0,127
1,5	0,5	399,05	500,23	0,157
1,4	0,6	478,86	600,27	0,185
1,3	0,7	558,67	700,32	0,218
1,2	0,8	638,48	800,37	0,248
1,1	0,9	718,29	900,41	0,285
1,0	1,0	798,10	1000,46	0,322
0,9	1,1	877,91	1100,50	0,341
0,8	1,2	957,72	1200,55	0,370
0,7	1,3	1037,53	1300,60	0,401
0,6	1,4	1117,34	1400,64	0,438
0,5	1,5	1197,15	1500,69	0,460
0,4	1,6	1276,96	1600,73	0,488
0,3	1,7	1356,77	1700,78	0,518
0,2	1,8	1436,58	1800,82	0,548
0,1	1,9	1516,39	1900,87	0,578
0,0	2,0	1596,20	2000,92	0,620

Os dados da Tabela C1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura C1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

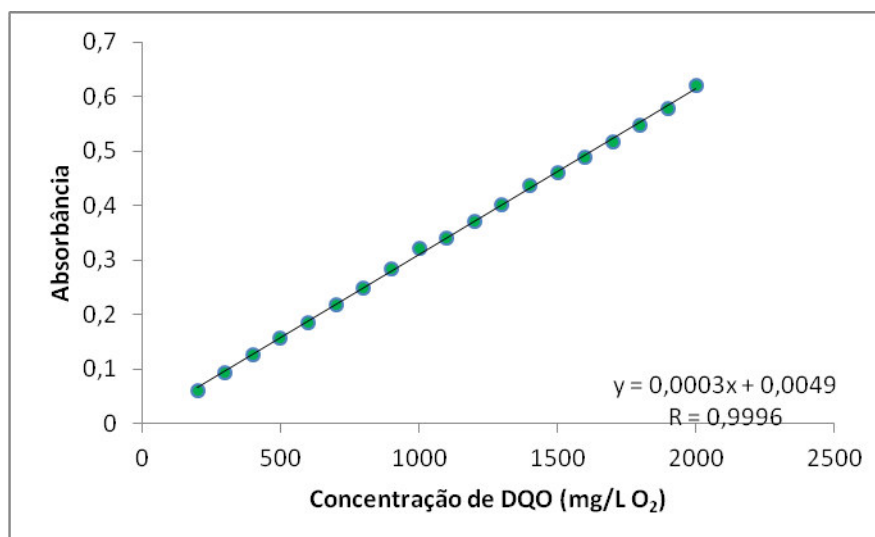


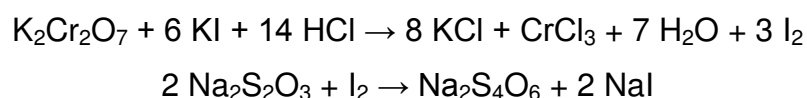
Figura C1– Curva analítica de DQO alto teor compreendido entre 0 a 2000 mg/L de O₂.

ANEXO F

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Aferição da solução padrão de Na₂S₂O₃ 0,025 Eq/L:

A padronização da solução de Tiosulfato pode ser feitas com iodato de potássio, dicromato de potássio, cobre e iodo como padrões primários, ou com permanganato de potássio ou sulfato de cério (IV) como padrões secundários. Dentre estas, o dicromato de potássio é reduzido facilmente por uma solução ácida de iodeto de potássio, liberando iodo quantitativamente. Desta forma, a aferição do padrão secundário Na₂S₂O₃ 0,025 Eq/L foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário K₂Cr₂O₇ 1,00 Eq/L, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações a seguir (VOGEL, 1981).



Procedimento de Aferição pelo processo indireto:

Em um erlenmeyer de vidro com boca esmerilhada e com tampa com capacidade para 500 mL, adicionou-se 20,0 mL da solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) – 1,0 Eq/L, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogenizou-se a solução e adicionou 5mL de ácido clorídrico concentrado, com uma pipeta graduada de vidro. Tampou o erlenmeyer, sendo o mesmo colocado na ausência de luz (dentro de um armário) por 10 minutos, de modo que a reação possa se processar adequadamente no escuro. Neste intervalo, pegou-se uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL e rinçou com a solução do padrão secundário de Na₂S₂O₃ ~ 0,025 Eq/L e completou e aferiu o menisco.

Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogenizando-se adequadamente. Em seguida, procedeu a titulação, sob vigorosa agitação, até

que a coloração da solução passou de castanho-escuro para levemente amarelo. Neste momento, interrompeu a titulação e adicionou 2mL de solução indicadora de goma de amido. Após a adição do indicador, a solução adquiriu uma tonalidade azul-escura, devido à formação do complexo solúvel $[I_2/\text{amilose}]$. Continuou a titulação, até que a coloração da solução passou de azul-escuro para levemente esverdeado, registrando, desta forma, o ponto final da titulação. Repetiu este mesmo experimento por mais duas vezes para melhor precisão do resultado. Pela equivalência química, determinou-se o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, como mostra a seguir.

$$\begin{aligned}(\text{Ne})_{\text{dicromato}} &= (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \\ (\text{N.V.f})_{\text{dicromato}} &= (\text{N.V.f})_{\text{tiosulfato}}\end{aligned}$$

Preparação e condicionamento da água de diluição:

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilhete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de 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 o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico (0,25 mg/L), cloreto de cálcio (36,42 mg/L), sulfato de magnésio (22,5 mg/L) e tampão fosfato pH 7,2 (KH_2PO_4 / K_2HPO_4 / Na_2HPO_4 / NH_4Cl) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de DBO_5 .

Preparação da solução SEED (micro-organismo):

Para a preparação do seed (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L 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 (sem amostra e sem SEED):

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução

contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO 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 ao 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-os de soluções seed (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras:

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra in natura, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 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. 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 de O₂ após 5 dias (Método Tickler Modificado):

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de MnSO₄.H₂O a 36,40 g L e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN₃, 50:14:1 proporção em massa), 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 marron. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado). Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio 0,025 Eq/L 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, adicionava-se 2mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (mg/L) utilizou-se a expressão abaixo.

$$DBO_5 = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \cdot V_{frasco} \cdot dil}{V_{aliquota}}$$

Onde:

DBO – demanda bioquímica de oxigênio (mg/L);

V₀ – volume titulado correspondente ao frasco de DBO não incubado (mL);

V_f – volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO incubados por 5 dias (mL);

B_c – volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s₂ e s₃ subtraído de s₁(mL);

V_{frasco} – volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil – fator de diluição;

V_{aliq} – volume de amostra utilizada para os testes (mL);

O teste com o branco é, de certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,3 mL de O₂ consumido (diferença da média dos incubados entre o sem incubar). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

ANEXO G
Nitrogênio Total (amoniacoal e orgânico)
(Standard Methods)

Preparo de reagentes:

Reagente de digestão: Em dois béqueres de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 134 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) e 7,3 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) ou 5,71 g para o sulfato de cobre hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Transferiram-se quantitativamente as massas pesadas para béquer de 1000 mL, até a graduação de 800 mL do próprio béquer, e com auxílio de bastão de vidro dissolveu-se totalmente os sais. Após a dissolução, foi adicionado 134 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98 % m/m) com uso de proveta de 250 mL em constante agitação com bastão de vidro, pois a reação é muito exotérmica com liberação de gases. Após refrigeração do béquer à temperatura ambiente, foi adicionada água deionizada com quantidade suficiente para a graduação de 1000 mL do béquer com agitação continua.

Solução alcalina de hidróxido: em dois béqueres de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 250 g hidróxido de sódio ($NaOH$) e 12,5 g de tiosulfato de sódio hidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Em seguida, as massas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de polietileno de 1000 mL.

Solução tampão de borato: em um béquer de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica deve-se pesou-se 2,4 g de tetraborato de sódio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Dissolveu-se com 250 mL de água deionizada e, em seguida, adicionou-se 44 mL de $NaOH$ 0,1 Eq/L com o uso de proveta de polietileno de 250 mL. Após a completa reação, transferiu-se para balão volumétrico de polietileno de 500 mL.

Reagente Nesler: em dois béqueres de vidro, de 400 mL e 250 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesaram-se 30,9 g de iodeto de potássio (KI) e 15 g de cloreto de mercúrio ($HgCl_2$), respectivamente. Dissolveu-se os béqueres com 100 mL e 200 mL de água deionizada, respectivamente, e devido a difícil dissolução completa do sal de mercúrio deve-se aquecer levemente a solução com agitação através de bastão de vidro. Em seguida, a solução do sal de mercúrio dissolvida foi adicionada lentamente à solução de

iodeto de potássio, até o início da formação de leves precipitados vermelhos. Em um béquer de polietileno, limpo e seco, pesou-se 70 g de hidróxido de potássio (KOH) e dentro da capela dissolveu-se com 125 mL de água deionizada, então após o resfriamento adicionou-se com agitação à solução obtida anterior, até a dissolução total dos precipitados vermelhos. Após, adicionou-se 0,35 g de iodeto de potássio sobre a solução, onde irá adquirir coloração levemente amarelada.

Ácido bórico 2 % m/v (H_3BO_3): em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 10 g de ácido bórico. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 500 mL.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva analítica do método, foi utilizada uma solução padrão de cloreto de amônio. O cálculo da massa do padrão está descrito a seguir:

$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{Cl} &\equiv \text{N} \\ 53,49 \text{ g} &\text{ --- } 14 \text{ g} \\ x &\text{ --- } 100 \text{ mg/L} \\ x &= (53,49 \text{ g}) \cdot (100 \text{ mg/L}) / (14 \text{ g}) = 0,3821 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Solução padrão de cloreto de amônio (NH_4Cl) – não é possível secar o sal em estufa ou dessecador, devido à volatilidade do mesmo, portanto deve-se usar direto do frasco. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica deve-se pesou-se 0,3821 g de NH_4Cl , o qual corresponde para um padrão de 100 mg/L de nitrogênio (N). A massa pesada foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Dados da curva analítica:

A curva analítica foi realizada em um balão volumétrico de 50 mL, o qual adicionou-se 7,5 mL de ácido bórico com pipeta graduada e alíquota de padrão, após avolumado, foi adicionado 1 gota de NaOH e 2 mL de reagente Nesler, complexante responsável pela coloração alaranjada da amostra. Imediatamente após 15 minutos, as medidas de absorvância foram coletadas em 425 nm. A Tabela E1 contém os dados da curva analítica.

Tabela E1 – Volume adicionado de padrão de cloreto de amônio e a concentração do padrão equivalente com a respectiva absorvância.

nº	Volume (mL)		Concentração (mg/L)	Absorvância
	NH ₄ Cl	Nesler		
0	0,00	2,0	—	—
1	0,25	2,0	0,5	0,107
2	0,50	2,0	1,0	0,191
3	0,75	2,0	1,5	0,291
4	1,00	2,0	2,0	0,382
5	1,25	2,0	2,5	0,456
6	1,50	2,0	3,0	0,559
7	1,75	2,0	3,5	0,646
8	2,00	2,0	4,0*	0,783*
9	2,25	2,0	4,5*	0,906*
10	2,50	2,0	5,0	0,925

Legenda: *excluído

Os dados da Tabela C1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura E1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

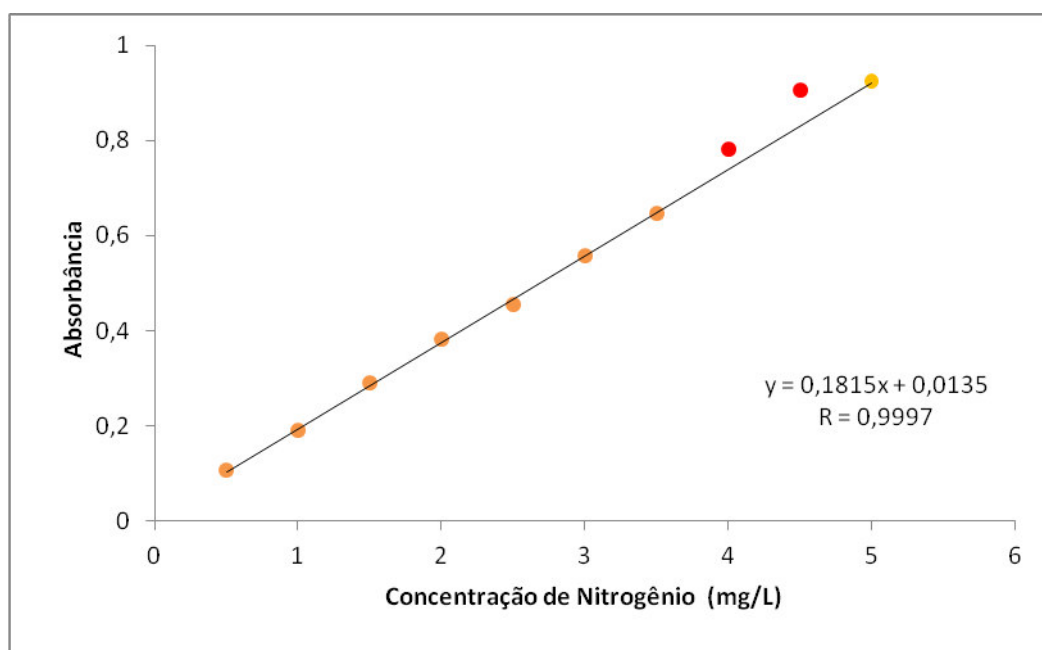


Figura E1 – Curva analítica de nitrogênio compreendido entre 0,5 a 5mg/L de N.

Limpeza do sistema de destilação:

Aos tubos de vidro de borossilicato já limpos e descontaminados, adicionaram-se 50 mL de água deionizada com uso de proveta e 5mL de solução

tampão de borato com pipeta graduada de 5 mL. Os tubos foram acoplados à condensadores de bola e introduzidos ao bloco digestor à 230 °C. Destilaram-se cerca de metade da solução de cada tubo apenas para garantir a devida limpeza sistema, antes de iniciar o procedimento para a determinação de nitrogênio amoniacal e orgânico. Após o resfriamento dos tubos, a solução restante do tubo foi descartada.

Procedimento para nitrogênio amoniacal:

Ao tubo de vidro, adicionou-se ao tubo 50 mL de amostra através de pipeta volumétrica, 5 mL de tampão de borato com pipeta graduada e ajustou-se o pH para 9,5 através de soluções NaOH 1 ou 5 Eq/L, porém se muito alcalinas corrigidas com ácido sulfúrico H₂SO₄ 1 ou 5 Eq/L. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico.

Em seguida, os tubos foram acoplados aos condensadores e as mangueiras de destilado, submersas no ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio destilado. Introduziu-se a mangueira de cada condensador ao seu respectivo balão volumétrico e certifique-se de que esteja submersa pelo ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio no destilado. Após realizada a digestão a 230 °C, uma solução residual ao tubo (cerca de 5 mL) é reservada para a determinação do nitrogênio orgânico, enquanto o balão volumétrico de 100 mL foi reservado para determinação espectrofotométrica.

Procedimento para nitrogênio orgânico:

Após o devido resfriamento da solução de destilação restante do procedimento de nitrogênio amoniacal, ao tubo adicionou-se 10 mL de reagente de digestão (sulfato ácido de cobre-potássio) através de pipeta graduada e foi introduzido ao bloco digestor a 230 °C em sistema aberto. Após a fervura, manter aquecimento durante cerca de 10 minutos, até a formação de fumos brancos (SO₃), responsável pela degradação da matéria orgânica pelo ácido sulfúrico.

Em seguida, foram retirados do bloco e, após o resfriamento, adicionou-se 50 mL de água através de proveta e uma gota de fenolftaleína. Então depois efetuou-se uma neutralização pela adição da solução alcalina com pipeta graduada de 5 mL, em agitação constante dos tubos, com um gasto em cerca de 3,8 mL, onde a

coloração passa de azul claro até a coloração violácea e com mais uma gota torna-se rosa. É possível notar a formação de precipitados marrons que representam a matéria orgânica queimada, pelo presença do ácido sulfúrico.

Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico, então os tubos foram acoplados digeridos a 230 °C com a mangueira do condensador submersa no ácido do balão volumétrico, até cerca de 10 mL de solução restante. A solução residual foi descartada, enquanto o balão volumétrico foi reservado para determinação espectrofotométrica.

Desenvolvimento de cor:

Ao balão volumétrico de 100 mL reservado com destilado retirou-se uma alíquota para um balão volumétrico de 50 mL, depois de avolumado, adicionou-se 1 gota de NaOH e 2 mL de Nesler (reagente complexante), em seguida, foi realizada medida em 425 nm imediatamente após 15 minutos.

ANEXO H

Aferição da efetiva vazão de O₃ do ozonizador **Aferição da solução padrão de Na₂S₂O₃ a 0,025 eq L⁻¹**

Primeiramente, fez-se a aferição da solução padrão de Tiosulfato de Sódio com uma solução padrão primário de dicromato de potássio 0,1 eq L⁻¹. Neste procedimento, adicionou-se uma alíquota de 25,0 mL do padrão primário em um erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 50 mL de solução de iodeto de potássio a 6% m/v, 50 mL de solução de bicarbonato de sódio a 4% m/v e 4 mL de ácido clorídrico concentrado. Tampou-se o erlenmeyer com vidro de relógio e deixou-se reagir em ambiente escuro por 10 min. Logo em seguida, titulou-se o triiodeto resultante contra a solução de Tiosulfato de Sódio a 0,025 eq L⁻¹, utilizando como indicador uma solução de goma de amido a 1% m/v.

Anexo I

Esquema ilustrativo do sistema reacional

